# CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI LUCIANO GARDINO

PRODUÇÃO DE ALUMINATO DE MAGNÉSIO DOPADO COM CÉRIO VIA COPRECIPITAÇÃO EM MEIO ALCOÓLICO E AQUOSO

#### LUCIANO GARDINO

# PRODUÇÃO DE ALUMINATO DE MAGNÉSIO DOPADO COM CÉRIO VIA COPRECIPITAÇÃO EM MEIO ALCOÓLICO E AQUOSO

Dissertação apresentada ao Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica. Orientado pelo Prof. Dr. Gilberto José Pereira.

Gardino, Luciano.

Produção de Aluminato de Magnésio Dopado com Cério via Coprecipitação em meio Alcoólico e Aquoso / Luciano Gardino. São Bernardo do Campo, 2017.

161 f.: il.

Dissertação - Centro Universitário FEI. Orientador: Prof. Dr. Gilberto José Pereira.

1. Espinélio. 2. Aluminato de Magnésio. 3. Cério. 4. Coprecipitação. 5. Sinterização Convencional. I. José Pereira, Gilberto, orient. II. Título.



Aluno: Luciano Gardino

# APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO ATA DA BANCA EXAMINADORA

Mestrado

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Mecânica

**PGM-10** 

**Matrícula:** 214314-7

<b>Título do Trabalho:</b> PRODUÇÃO DE ALUMI COPRECIPITAÇÃO EM MEIO ALCOÓLICO E AQUOS	NATO DE MAGNÉSIO DOPADO COM CÉRIO VIA O.				
Área de Concentração: Materiais e Processos					
Orientador: Prof. Dr. Gilberto José Pereira					
Data da realização da defesa: 28/04/2017	ORIGINAL ASSINADA				
Avaliação da Banca Examinadora:					
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				
São Bernardo do Campo, / / .					
MEMBROS DA BA	ANCA EXAMINADORA				
Prof. Dr. Gilberto José Pereira	Ass.:				
Prof. Dr. Fernando dos Santos Ortega	Ass.:				
Prof. <sup>a</sup> Dr. <sup>a</sup> Renata Ayres Rocha	Ass.:				
A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao alu	no o seguinte resultado:				
APROVADO ☐ REPROVADO ☐					
<u>VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO</u>					
APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA	Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação				
	Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco				

Este trabalho é dedicado a todos aqueles que tiveram participação nas atividades de estudos, organização do material e obtenção dos resultados, agregando grande valor à pesquisa científica.

#### **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus a oportunidade, a sabedoria, a paciência e o grande crescimento pessoal que este trabalho me proporcionou.

A certeza de que os ensinamentos e experiências adquiridas no período de desenvolvimento deste trabalho serão úteis para toda a vida é o que mais me motiva a continuar querendo aprender e crescer.

À minha família, minha esposa e meus filhos, pelo apoio incondicional e pela compreensão quando me ausentei para dedicar-me a este trabalho.

Aos meus pais, pela valorização e confiança depositados em todos os momentos.

Aos professores do mestrado, que contribuíram com os conhecimentos adquiridos ao longo destes trinta e um meses.

Ao meu orientador, prof. Dr. Gilberto José Pereira, pela oportunidade apresentada, pelo notável interesse e pela condução dedicados.

Agradeço especialmente ao professor Dr. Luís Humberto Avanci por sua inestimável ajuda com a utilização do software MAUD e à professora Dra. Eliane F. Chinaglia por fornecer as imagens AFM que foram utilizadas neste trabalho.

À empresa TESCAN do Brasil, que através dos srs. Rui Moreira e Daniel Richter, gentilmente cederam as imagens MEV utilizadas neste trabalho, meu especial agradecimento.

A todas as pessoas, funcionários da faculdade, colegas e demais participantes que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

"O único lugar aonde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário". Albert Einstein (EINSTEIN, 1905).

#### **RESUMO**

Espinélio de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, aluminato de magnésio, é um material cerâmico que tem várias aplicações, possuindo interesse comercial devido aos altos valores de propriedades mecânicas que pode atingir quando totalmente densificado. A alta densificação ainda pode propiciar ao material sua aplicação como cerâmica cristalina transparente, aliando propriedades de transparência e alta resistência. Contudo, as características ópticas deste material são fortemente dependentes da densificação alcançada com a sinterização, e frequentemente, aditivos de sinterização são utilizados com esta finalidade. Este trabalho se dedicou a preparação e caracterização de pós nanométricos de aluminato de magnésio dopados com diferentes proporções de cátions de Cério, assim como dos corpos sinterizados a partir destes pós. A preparação dos pós utilizou a síntese química via coprecipitação com o uso de aditivos de Cério, nas proporções de 0,1%, 0,2%, 0,5%, 1,0% e 2,0% em mol. A síntese foi realizada partindo de precursores dissolvidos em álcool etílico e água, para investigar esta variável de processo, assim como a quantidade de dopante. Os pós foram estudados por difração de raios X, área de superfície e densidade. Os ensaios de difração de raios X mostraram fase única em todas as situações, exceto na proporção de 2% de Cério, onde uma segunda fase foi evidenciada. As áreas específicas aumentaram proporcionalmente com a adição dos cátions de cério, atingindo valores de  $\sim 165 \text{m}^2/\text{g}$ , o que corresponde a um tamanho de partícula calculado em 10,2 nm. Importantes variações nos resultados foram obtidos com o uso de álcool como solvente dos precursores na sintese dos pós. A sinterização dos pós foi estudada por dilatometria, onde o valor de 1460°C foi definido como a temperatura ideal para a sinterização do aluminato de magnésio dopado com 1% Cério, tendo sido obtido retração linear da ordem de 23% com a mesma dopagem. Imagens obtidas por MEV e AFM em amostras sinterizadas revelaram tamanhos de grãos da ordem de 100 a 500nm. A sinterização convencional proporcionou a obtenção de pastilhas translúcidas. Técnicas de sinterização assistidas pelo uso de pressão podem proporcionar a obtenção da transparência.

Palavras-chave: Espinélio. Aluminato de magnésio. Cério. Coprecipitação. Sinterização convencional.

#### **ABSTRACT**

Magnesium Aluminate Spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) is a ceramic material that has several applications, having commercial interest due to the high values of mechanical properties that can be reached when completely densified. The high densification can still proportionate transparency to the material, so it can be used as a transparent crystalline ceramic, which combines transparency and high strength properties. However, the optical characteristics of this material are strongly dependent on the densification achieved with sintering, and frequently, sintering additives are used for this purpose. This paper is dedicated to the preparation and characterization of nanometric powders of magnesium aluminate doped with different proportions of cerium cations, as well as the study of the sintered bodies obtained from these powders. The powders were prepared by chemical synthesis via co-precipitation with Cerium additives, in 0.1%, 0.2%, 0.5%, 1.0% and 2.0% molar proportions. The synthesis was performed starting from precursors dissolved in ethylic alcohol and water, in order to investigate this process variable, as well as the amount of dopant. The powders were studied by X-ray diffraction, surface area and density. The XRD showed single phase in all situations, except in the proportion of 2% of Cerium. This doping proportion showed a second phase. The specific areas increased proportionally with the addition of cerium cations, and reached ~ 165m<sup>2</sup>/g, which corresponds to 10.2nm particle size. Results detected important variations when ethylic alcohol was used as solvent of precursors in the synthesis of powders. The sintering of the powders was studied by dilatometry. This technique revealed temperature of 1460°C as the ideal one for sintering magnesium aluminate doped with 1% Cerium, and also proportioned the maximum linear retraction of 23%. Images obtained by MEV and AFM in sintered samples revealed grain sizes from 100 to 500nm. Conventional sintering provided translucent pellets. Pressure-assisted sintering techniques are potential methods to provide transparency.

Keywords: Spinel. Magnesium aluminate. Cerium. Coprecipitation. Conventional sintering.

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Diagrama esquemático
Figura 2 – Tamanho de cristalito de pós de aluminato de magnésio em função da temperatura
de calcinação19
Figura 3 – Estrutura do Espinélio
Figura 4 – Oito "layers" (camadas) que representam as posições dos cátions octaédricos e
tetraédricos e do oxigênio
Figura 5 - Um domo de espinélio transparente moldado, sinterizado pelo Laboratório de
pesquisas navais dos EUA
Figura 6- Potencial aplicação de materiais cerâmicos transparentes em armaduras blindadas —
o destroyer USS Elmo Zumwalt
$Figura\ 7 - Diagrama\ de\ fases\ MgO\ /\ Al_2O_3 \ $
Figura 8 – Variação da densificação do espinélio de MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> em função da variação dos
teores do dopante (ZnO). Calcinação a 1500°C e a 1550°C
$Figura\ 9-Gr\'{a}fico\ que\ apresenta\ a\ varia\~{c}\~{a}o\ na\ energia\ superficial\ de\ MgAl_2O_4\ de\ acordo\ com$
os elementos dopantes utilizados
Figura $10-(a)$ Imagem ADF de nanopartículas de $MgAl_2O_4$ . (b) Imagem RGB composta, que
mostra íons de La (vermelho) segregados na superfície de O (verde)32
Figura 11 – Variação de energia de contornos de grão, em função do potencial químico de
aditivo
Figura 12 - Espécies de oxalato em solução aquosa em função do pH
Figura 13 – Curvas DTA e TG do precipitado de Nitrato de Mg
Figura 14 – Curvas DTA e TG do precipitado de nitrato de Al
Figura 15 – Curvas DTA e TG do coprecipitado de Al/Mg
Figura 16 - Padrões DRX do coprecipitado de Mg/Al aquecido a diferentes temperaturas $45$
Figura 17 - Distribuição de tamanhos de partículas
Figura 18 – Moléculas de Água e Álcool Etílico e suas diferenças em relação aos radicais
disponíveis
Figura 19 – Comparativo entre água e álcool etílico na formação de partículas esféricas por
nucleação homogênea
Figura 20 – Diferenciação de reshaping e coarsening
Figura 21 – Seis distintos mecanismos podem contribuir para a sinterização de uma massa
consolidada de partículas cristalinas54

Figura 22- Modelo geométrico do início da sinterização, retratando variação linear57
Figura 23 – Esquematização de modelos geométricos de sinterização
Figura 24 – Modelo geométrico de uma partícula esférica com íons de aditivos segregados na
sua superfície60
Figura 25 – Fluxograma da sequência operacional de obtenção dos pós de aluminato de
magnésio
Figura 26 – Representação esquemática de feixes de raios X difratando-se conforme a Lei de
Bragg69
Figura 27 – Tipos de distorção – esquema de representação em um plano, apenas7
Figura 28 – representação gráfica da equação 3 do método de BET
Figura 29 - Gráfico esquemático da curva (38) para diferentes valores de n
Figura 30 – Tipos de isoterma de adsorção física
Figura 31 – Curva de dilatometria, sua derivada e o desenvolvimento da estrutura, aplicada a
um processo de sinterização de material cerâmico
Figura 32 – método de determinação das temperaturas Onset e Offset no ensaio de
dilatometria8
Figura 33 – Esquema óptico típico utilizado em equipamentos AFM
Figura 34 – Diferentes resultados apresentados pela leitura /de uma mesma amostra com
diferentes tipos de pontas de escaneamento em uma análise AFM8
Figura 35 – Modelo do microscópio AFM utilizado para gerar as imagens AFM deste
trabalho
Figura 36 – Volume de interação: à esquerda, é apresentada a localização dos sinais emitidos
pela amostra. À direita, a relação da voltagem para elementos leves e pesados9
Figura 37 – Termogravimetria (TG) do gel de Aluminato de Magnésio dopado com 0,1% de
cério e coprecipitado em álcool
Figura 38 – Ensaios DRX. Pós obtidos a partir de precursores dissolvidos em álcool e
calcinados a 600°C9
Figura 39 – Ensaios DRX. Pós obtidos a partir de precursores dissolvidos em água e
calcinados a 600°C9
Figura 40 – Ensaios DRX. Pós obtidos a partir de precursores dissolvidos em álcool e
calcinados a 800°C90
Figura 41 – Ensaios DRX. Pós obtidos a partir de precursores dissolvidos em água e
calcinados a 800°C9

Figura 42 – Variação do tamanho de cristalito em função da concentração de cátions de cério,
para as amostras obtidas a partir do meio alcoólico de dissolução (-x-) ou meio
aquoso (-D-). As amostras foram calcinadas a 600°C
Figura 43 – Variação do tamanho de cristalito em função da concentração de cátions de cério,
para as amostras obtidas a partir do meio alcoólico de dissolução (-x-) ou meio
aquoso (-D-). As amostras foram calcinadas a 800°C
Figura 44 – Parâmetros de Rede calculados pelo software MAUD. Amostras calcinadas a
600°C100
Figura 45 – Parâmetros de Rede calculados pelo software MAUD. Amostras calcinadas a
800°C101
Figura 46 – Densidades teóricas referentes às amostras calcinadas a 600°C102
Figura 47 – Densidades teóricas referentes às amostras calcinadas a 800°C102
Figura 48 – Variação da área superficial em função da concentração de cátions de cério, para
as amostras obtidas a partir do meio alcoólico de dissolução (-x-) ou meio aquoso
(–□–). As amostras foram calcinadas a 600°C
Figura 49 – Variação dos tamanhos de partícula calculados a partir dos dados de área
superficial em função da concentração de cátions de cério, para as amostras obtidas
a partir do meio alcoólico de dissolução (-x-) ou meio aquoso (-□-). As amostras
foram calcinadas a 600°C
Figura 50 – Variação da área superficial em função da concentração de cátions de cério, para
as amostras obtidas a partir do meio alcoólico de dissolução (-x-) ou meio aquoso
(-•-). As amostras foram calcinadas a 800°C
Figura 51 – Gráfico de tamanho de partículas. Amostras coprecipitadas em água ou álcool,
calcinadas a 800°C
Figura 52 – Dilatometrias sem patamar. Calcinação a 600°C
Figura 53 - Dilatometrias sem patamar. Calcinação a 600°C. a) 0,5% Ce b) 1,0% Ce109
Figura 54 – Dilatometrias com patamar. Pós calcinados a 600°C. a) puro; b) 0,1%Ce; c) 0,2%
Ce; d) 2,0%Ce
Figura 55 – Dilatometrias com patamar. Pós calcinados a 600°C. a) 0,5% Ce b) 1,0% Ce111
Figura 56 – Dilatometrias com patamar. Pós calcinados a 800°C. a) puro; b) 0,1%Ce; c) 0,2%
Ce; d) 2,0%Ce

Figura 58	<ul> <li>Detalhamento dos estágios de sinterização para a amostra com 1% de Cério,</li> </ul>
	coprecipitada em álcool. Calcinação a 800°C
Figura 59	- Gráfico que demonstra a variação das temperaturas "Onset" e "Offset" obtidas 115
Figura 60	<ul> <li>Difratogramas obtidos das amostras sinterizadas de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a partir de pós</li> </ul>
	coprecipitados em álcool e calcinados a 600°C
Figura 61	<ul> <li>Difratogramas obtidos das amostras sinterizadas de MgAl2O4 a partir de pós</li> </ul>
	coprecipitados em álcool e calcinados a 600°C
Figura 62	- variação da densificação em função do teor de dopagem do aluminato de
	magnésio com Cério. Calcinados a 600°C
Figura 63	- Valores de densificação de amostras sinterizadas determinados a partir da
	avaliação da densidade pelo método de Arquimedes. Calcinados a 800°C119
Figura 64	<ul> <li>Amostra com 1% de Cério coprecipitada em álcool e calcinada a 800°C. A</li> </ul>
	sinterização foi realizada no dilatômetro
Figura 65	- Amostra com 1% de Cério, precursores dissolvidos em álcool, pó calcinado a
	800°C. A sinterização foi realizada no forno, à temperatura de 1460°C por 2 horas.
	121
Figura 66	– Amostra pura coprecipitada em álcool e calcinada a 800°C. Sinterização realizada
	no forno, à temperatura de 1460°C por 2 horas
Figura 67	- Amostra pura coprecipitada em álcool. Pó utilizado na sinterização foi calcinado a
	800°C123
Figura 68	– Amostra com 0,5% Ce. Pó utilizado na sinterização foi coprecipitado em álcool e
	calcinado a 800°C
Figura 69	- Amostra com 1,0% Ce. (a) região com maior evidência da presença de Cério. (b)
	região apresentada para evidenciar melhor o tamanho e formato dos grãos. Imagens
	da mesma amostra. O pó sinterizado foi coprecipitado em álcool e calcinado a
	800°C
Figura 70	- Ilustração esquemática do posicionamento dos íons de dopante nas partículas de
	pó de MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Figura 71	– Pastilhas sinterizadas submetidas à luz. (a) pastilha translúcida, MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> dopado
	com 1% de Cério. (b) pastilha opaca, material não identificado
Figura 72	- Carta ICDD 00-005-0672 - aluminato de magnésio
Figura 73	– Carta ICDD 00-004-0593 – Óxido de Cério
Figura 74	– Carta ICDD 00-004-0829 – Óxido de Magnésio
Figura 75	- Carta ICDD 00-005-0712 - alfa-Alumina 142

Figura 76 – 0,0% Ce – Álcool – calcinação a 600°C	144
Figura 77 – 0,0% Ce Água – Calcinação 600°C	144
Figura 78 – 0,1% Ce – Álcool – Calcinação 600°C	145
Figura 79– 0,1% Ce – Água – Calcinação 600°C	145
Figura 80– 0,2% Ce Álcool – Calcinação 600°C	145
Figura 81 – 0,2% Ce – Água – Calcinação 600°C	146
Figura 82– 0,5% Ce – Álcool – Calcinação 600°C	146
Figura 83 – 0,5% Ce – Água – Calcinação 600°C	146
Figura 84 – 1,0% Ce – Álcool – Calcinação 600°C	147
Figura 85– 1,0% Ce – Água – Calcinação 600°C	147
Figura 86– 2,0% Ce – Álcool – Calcinação 600°C	147
Figura 87– 2,0% Ce – Água – Calcinação 600°C	148
Figura 88 – Dilatometrias com patamar referentes às amostras com 0,0% de cério (puras),	
precursores dissolvidos em água ou álcool. Pós calcinados a 800°C	148
Figura 89- Dilatometrias com patamar referentes às amostras com 0,1% de cério (puras),	
precursores dissolvidos em água ou álcool. Pós calcinados a 800°C	149
Figura 90- Dilatometrias com patamar referentes às amostras com 0,2% de cério (puras),	
precursores dissolvidos em água ou álcool. Pós calcinados a 800°C	149
Figura 91- Dilatometrias com patamar referentes às amostras com 0,5% de cério (puras),	
precursores dissolvidos em água ou álcool. Pós calcinados a 800°C	150
Figura 92- Dilatometrias com patamar referentes às amostras com 1,0% de cério (puras),	
precursores dissolvidos em água ou álcool. Pós calcinados a 800°C	150
Figura 93- Dilatometrias com patamar referentes às amostras com 2,0% de cério (puras),	
precursores dissolvidos em água ou álcool. Pós calcinados a 800°C	151
Figura 94 – Diferenças entre as amostras de gel seco de acordo com o solvente utilizado pa	ara
lavagem. As massas de ambas as amostras são de aproximadamente 7 g	153
Figura 95 – Ilustração da técnica de Spark Plasma Sintering e da comparação das estrutura	ıs
obtidas a partir de dois diferentes tamanhos de partículas de pós	159
Figura 96 – Ilustração do modelo de transporte de massa que ocorre durante o processo de	
SPS – Spark Plasma Sintering	160

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparativo de raio iônico e massa atômica – Ce, Y, Gd, La, Al e Mg32
Tabela 2 – Mecanismos de Transporte que podem atuar durante a sinterização55
Tabela 3 – Dados referentes aos tamanhos de cristalitos dos pós calcinados a 600°C98
Tabela 4 – Dados referentes aos tamanhos de cristalitos dos pós calcinados a 800°C98
Tabela 5 – Dados do gráfico da figura 44. Parâmetros de Rede obtidos por refinamento
Rietveld. Amostras calcinadas a 600°C
Tabela 6 – Dados do gráfico da figura 45. Parâmetros de Rede obtidos por refinamento
Rietveld. Amostras calcinadas a 800°C
Tabela 7 – Densidades teóricas (g/cm³) obtidas para as amostras calcinadas a 600°C 102
Tabela 8 – Densidades teóricas (g/cm³) obtidas para as amostras calcinadas a 800°C 103
Tabela $9 - $ Área superficial das amostras cujos precursores foram dissolvidos em álcool ou em
água, pós calcinados a 600°C
Tabela 10 – Tamanhos de partículas referentes às amostras cujos precursores foram
dissolvidos em álcool ou em água, pós calcinados a 600°C
Tabela 11 – Área superficial das amostras cujos precursores foram dissolvidos em álcool ou
em água, pós calcinados a 800°C
Tabela 12 – Tamanhos de partículas referentes às amostras cujos precursores foram
dissolvidos em álcool ou em água, calcinadas a 800°C
Tabela 13 – Temperaturas Onset e Offset da figura 59
Tabela 14 – Valores de densificação de amostras sinterizadas determinados a partir da
avaliação da densidade pelo método de Arquimedes. Calcinação a 600°C118
Tabela 15 – Valores de densificação de amostras sinterizadas determinados a partir da
avaliação da densidade pelo método de Arquimedes. Calcinados 800°C119
Tabela 16 – Variação dos tamanhos de grãos das amostras analisadas por AFM122
Tabela 17 – Dados de análise e cálculos de tamanhos de interstícios tetraédricos e octaédricos
no aluminato de magnésio
Tabela 18 – Comparativo entre dimensões de tamanhos de cristalito e partículas obtidas no
trabalho e o parâmetro de rede do MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 129
Tabela 19- Principais abordagens asadas para análise teórica da sinterização

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	22
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1	O ESPINÉLIO	23
3.2	O CÉRIO COMO ADITIVO DE SINTERIZAÇÃO	31
3.3	A OBTENÇÃO DE PÓS PARA SINTERIZAÇÃO	34
3.3.1	Sínteses químicas na obtenção de pós cerâmicos	35
3.4	O MÉTODO DE SÍNTESE POR COPRECIPITAÇÃO	40
3.5	SOLUBILIDADE DE COMPOSTOS IÔNICOS	48
3.6	O ÁLCOOL ETÍLICO COMO SOLVENTE	48
3.7	A SINTERIZAÇÃO	52
3.7.1	A teoria clássica da sinterização no estado sólido e o transporte de matéria	54
3.7.2	Interfaces - onde começa o processo	56
4	MATERIAIS E MÉTODOS	61
4.1	PROCEDIMENTO DE OBTENÇÃO DO PÓ	61
4.2	DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS REALIZADOS	63
5	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS – MÉTODOS DE ENSAIOS	66
5.1	ANÁLISE DA TERMOGRAVIMETRIA (TG)	66
5.2	ENSAIOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	68
5.3	ÁREA SUPERFICIAL E TAMANHO DE PARTÍCULAS	73
5.4	ENSAIOS DE DILATOMETRIA	81
5.5	ENSAIOS DE DENSIDADE	84
5.6	MICROSCOPIA POR FORÇA ATÔMICA – AFM	85
5.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR VARREDURA – MEV	88
6	APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	93
6.1	ENSAIOS DE TERMOGRAVIMETRIA (TGA)	93
6.2	ENSAIOS DRX – DIFRAÇÃO DE RAIOS X	94
6.3	ÁREA SUPERFICIAL	. 103
6.4	ENSAIOS DE DILATOMETRIA	. 108
6.5	ESTUDO DA DENSIFICAÇÃO	.118
6.6	ANÁLISES DE MICROSCOPIA AFM	. 120
6.7	ANÁLISES DE IMAGENS MEV	. 122

6.8	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	126
6.8.1	Análise da estrutura	126
6.8.2	Sinterização	128
6.8.3	Efeitos dos meios de dissolução: água e alcool	129
7	CONCLUSÕES	131
7.1	OPORTUNIDADE DE TRABALHOS FUTUROS	132
	REFERÊNCIAS	133
	APÊNDICE A – CARTAS ICDD	140
	APÊNDICE B – DILATOMETRIAS	143
	APÊNDICE C – O USO DO ÁLCOOL – CONSIDERAÇÕES	152
	ANEXO A – ANÁLISE TEÓRICA DA SINTERIZAÇÃO	155
	ANEXO B – A TÉCNICA DE SPARK PLASMA SINTERING – SPS	158

# 1 INTRODUÇÃO

O interesse da ciência em materiais cerâmicos especiais tem crescido continuamente movido por interesses tecnológicos, em sua grande maioria, motivados por algumas importantes características e propriedades que tais materiais podem apresentar. Alguns materiais cerâmicos especiais têm sido estudados no sentido de se obter propriedades de alta resistência e transparência, em níveis que, em alguns casos, só podem ser atingidos com o uso de nanotecnologia. A nanociência apresenta uma grande variedade de abordagens interdisciplinares envolvendo ciência dos materiais, física de estado sólido, química supramolecular e biologia molecular. (MAGLIA; TREDICI; TAMBURINI, 2013)

Quando materiais cerâmicos estão envolvidos nesta temática destaca-se o grande avanço que é possível obter em propriedades específicas direcionadas às mais variadas aplicações, já que materiais cerâmicos obtidos a partir de partículas nanoestruturadas apresentam um ótimo potencial de obtenção de melhorias nas propriedades físicas, mecânicas e ópticas, dentre outras. Estas melhorias são, por exemplo, a obtenção de materiais com altos índices de densificação, com estruturas nanocristalinas obtidas a partir de processos de sinterização que podem propiciar a propriedade de transparência ao material.

Na linha de utilização de óxidos funcionais, este trabalho aborda a produção de pós nanoestruturados de aluminato de magnésio (MgAl₂O₄), um tipo de espinélio cujas características teóricas tabeladas pela literatura são ponto de fusão de 2135°C, dureza de 15 GPa, densidade de 3,58 g/cm³, ótima transmitância em comprimentos de onde entre 0,25 e 5,0 □m (ou seja, regiões de comprimentos de onda das faixas visíveis e Infra Vermelho), alta resistência mecânica à temperatura ambiente e a altas temperaturas (180 MPa), coeficiente de expansão térmica relativamente baixo (9x10⁻⁶/⁰C entre 30⁰ e 1400°C), alta resistência ao choque térmico e alta inércia química (GREEN; HASTERT; ROY, 1989; ZHANG; LEE, 2004). Essas propriedades tornam o aluminato de magnésio muito atrativo, por exemplo, para aplicações em sistemas de reconhecimento óptico por infravermelho e janelas de veículos blindados, se tornando potencialmente interessante para aplicações em indústrias de defesa e também comerciais, sobretudo se for atingida a característica de material cristalino transparente (PATEL; *et al.*, 2000; HARRIS, 1992; ROY; MARTIN, 1992).

As cerâmicas transparentes de alta qualidade têm sido produzidas a partir de variadas técnicas. Para a obtenção de aluminato de magnésio transparente, duas frentes de estudos são propostas. A primeira é produzir partículas nanométricas de espinélio de aluminato de magnésio de alta pureza. O principal motivo de conduzir a pesquisa a partir de um material

nanoestruturado é que o processo de sinterização com alta densificação, quando analisado pela visão termodinâmica, é governado pela redução de energia livre. Esta, por sua vez, é diretamente dependente da área superficial presente no sistema. Assim, quanto menor for o tamanho das partículas, maior área superficial presente no sistema, com uma grande quantidade de energia livre, o que faz com que a sinterização desse sistema possa ser conduzida a partir de temperaturas mais baixas do que se fosse conduzida a partir de materiais micrométricos, por exemplo. Outra característica que pode ser associada a pós nanoparticulados sob o ponto de vista de área superficial seria a maior densificação obtida em relação a materiais microparticulados.

Notavelmente, a sinterização de partículas nanométricas ocorre a temperaturas menores do que quando são sinterizadas partículas submicrométricas, que caracterizam a sinterização convencional.

A Figura 1 representa esquematicamente este conceito. A temperatura de sinterização é um conceito genérico, que se refere a toda uma gama de temperaturas de densificação. Mais especificamente, a temperatura de início é muitas vezes usada para comparação. No entanto, devido ao fato de que sinterização e densificação são processos cinéticos contínuos, rigorosamente falando, um único ponto de demarcação para a temperatura inicial de sinterização não existe.

Com base no comportamento típico experimental, a temperatura de partida pode ser definida como a temperatura à qual a fase de densificação rápida inicia. De um modo geral, o gráfico de densificação versus temperatura se desloca para a esquerda (temperatura mais baixa), quando são utilizados pós nanométricos em vez de pós de tamanhos micrométricos (FANG; WANG, 2008).

Uma dada temperatura
de sinterização de
pós nanométricos

Uma dada temperatura de
sinterização de pós
micrométricos

Temperatura

Figura 1 – Diagrama esquemático

Fonte: Autor, adaptado de Fang; Wang, 2008

Legenda: o diagrama ilustra diferentes temperaturas para sinterização de partículas micrométricas comparadas a partículas nanométricas

Pesquisas já foram conduzidas utilizando técnicas variadas de obtenção de pós nanométricos de aluminato de magnésio de alta pureza (KHALIL *et al.*, 2010). O objetivo se concentra na obtenção de homogeneidade química, controle de estequiometria, tamanhos de partículas muito finos (da ordem de 10 – 20 nm), estreita distribuição de tamanhos de partículas e mínima aglomeração, com alta área superficial. Técnicas de produção já reportadas:

- a) sínteses Hidrotérmicas (ANDEEN et al., 2003);
- b) coprecipitação (HESSIEN; RASHAD; EL-BARAWY, 2008; BOCANEGRA *et al.*, 2007; WAJLER *et al.*, 2008);
- c) técnicas de microemulsão (CHANDRADASS et al., 2009);
- d) processamento de combustão assistida por micro-ondas (GANESH et al., 2005);
- e) decomposição por spray de plasma (PAN et al., 2001; BICKMORE et al., 1996);
- f) processo orgânico gel assistido por citrato (MONTOUILLOUT, et al., 1999);
- g) liofilização ("freeze drying") (WANG; LIN; YANG, 1992);
- h) sínteses mecanoquímicas (DOMANSKI et al., 2004);
- i) processo de obtenção via sol-gel (HECK et al., 2005).

Mas a sinterização tradicional com altos índices de densificação também requer que o crescimento dos grãos seja controlado, pois a densificação está associada ao crescimento de grãos. Isso traz à tona a segunda frente de estudos, que se refere às técnicas empregadas para

conter o crescimento de grãos durante a sinterização. Uma das formas de controlar o crescimento dos grãos e aumentar a capacidade de densificação do material é o uso de aditivos de sinterização, que são adicionados como impurezas que promovem funções específicas, como por exemplo, reduzir a energia superficial em contornos de grãos durante o processo de sinterização.

Mas o uso dos aditivos com este fim ainda deve ser cuidadoso, já que um dos principais requisitos é a obtenção de um material com fase única, e se for adicionada uma quantidade de aditivo que promova a precipitação de outra(s) fase(s) na estrutura, a transparência pode ser comprometida. Faz-se necessário utilizar um aditivo que apresente forte tendência de segregação superficial nas partículas do pó, em concentrações adequadas, de forma a evitar a precipitação de outras fases e promover adequada redução de energia superficial das partículas (CASTRO; GOUVEA, 2016).

No caso da produção dos pós de aluminato de magnésio proposta neste trabalho, a técnica de coprecipitação utilizada proporciona a síntese de pós em condições que permitem a obtenção de pós nanométricos e estequiométricos, além de viabilizar a utilização de aditivos.

A obtenção de pós nanoestruturados, com grande área superficial e com cristalitos de tamanhos nanométricos é um importante fator de partida para este trabalho. Esta condição é diretamente proporcional à temperatura de calcinação do pó obtido logo após a operação de coprecipitação. Ewais e Besisa et al. reportaram o comportamento do tamanho de cristalitos em função da temperatura de calcinação de pós de aluminato de magnésio através do gráfico apresentado na Figura 2 (EWAIS *et al.*, 2015).

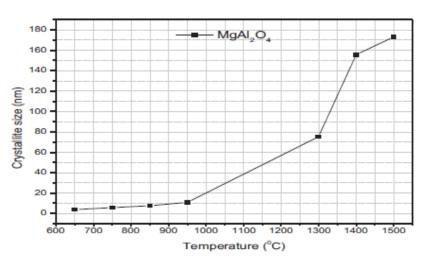


Figura 2 – Tamanho de cristalito de pós de aluminato de magnésio em função da temperatura de calcinação

Fonte: Autor "adaptado de" Ewais et al., 2015

Com base nisso, os pós de aluminato de magnésio produzidos neste trabalho foram calcinados a temperaturas de 600°C e 800°C, no intuito de estudar o comportamento do tamanho de cristalito dos pós nanométricos para avaliar os efeitos das variáveis propostas.

A técnica de produção dos pós que foi empregada neste trabalho, a síntese por coprecipitação com uso de Cério como aditivo de sinterização, foi escolhida pelo fato de propiciar que a dopagem seja realizada sob condições estequiométricas controladas. Estas condições podem ser atingidas a partir da adição adequada dos reagentes durante a coprecipitação.

Para a sinterização dos pós, várias técnicas de sinterização também têm sido exploradas. As técnicas assistidas pelo uso de pressão historicamente apresentam os melhores resultados. Quase todas as aplicações industriais têm aplicado Hot Isostatic Pressure (HIP), Hot Pressure (HP)<sup>2</sup> e, mais recentemente, Spark Plasma Sintering (SPS)<sup>3</sup>. Esta última consiste na sinterização sob alta pressão e baixa temperatura, a fim de reduzir os defeitos tais como porosidade e tensão interna. Por outro lado, uma abordagem utilizada para a realização de cerâmicas transparentes de alta qualidade é reduzir o tamanho de grão da cerâmica, a fim de obter tamanhos de grãos inferiores a 100 nm. Assim, sinterizando sob alta pressão e a baixas temperaturas (500 a 800 °C), seria viabilizado a obtenção de materiais com baixa porosidade residual (da ordem de menos de 0,01%) e tamanhos de grãos conforme relatado. Em um artigo recentemente publicado, Castro; Dey et al. reportaram o uso de sinterização por um método diferenciado de "spark plasma sintering" (Deformable Punch-SPS) que explora várias vantagens do SPS com o uso de um punção capaz de aplicar pressões da ordem de 2GPa e fazer isso a altas temperaturas. Neste trabalho, foi reportado o uso de temperaturas até 870°C, porém, melhores resultados foram obtidos a 720°C (CASTRO *et al.*, 2016).

A abordagem teórica de análise termodinâmica da sinterização proposta no presente trabalho é que o principal mecanismo de sinterização (ou a força motriz que governa o processo) se fundamenta no fato de que o sistema apresenta grande quantidade de área superficial.

A teoria clássica da sinterização, por outro lado, mostra que a densificação é governada principalmente pelo aumento do ângulo de diedro existente no modelo geométrico, que ocorre durante o transporte de massa na sinterização.

\_

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Pressão Isostática a Quente

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Pressão a Quente

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Sinterização por Spark Plasma

Assim, as abordagens serão confrontadas, com o intuito de demonstrar que a força motriz fundamentada em área superficial tem predominância, quando materiais nanoestruturados são sinterizados.

#### **2 OBJETIVOS**

Objetivos deste trabalho:

- a) Obtenção de pós de aluminato de magnésio puro e dopados com cátions de cério através da técnica de coprecipitação, com tamanhos de partículas nanométricos.
- b) Avaliar o comportamento dos cátions de cério durante a cristalização dos pós
- c) Avaliar o cério como aditivo de sinterização e quais os efeitos gerados pela sua utilização.
- d) Estudar o impacto causado pelos meios de dissolução dos reagentes precursores no processo de coprecipitação quando os precursores utilizados na síntese foram dissolvidos em água e em álcool.

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para descrever a revisão bibliográfica deste trabalho inicia-se com a abordagem do espinélio, sua estrutura e principais características.

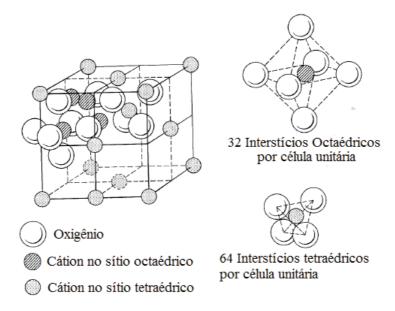
## 3.1 O ESPINÉLIO

A estrutura do espinélio é baseada em um reticulado de subrede CFC compacto onde uma fração dos sítios octaédricos e tetraédricos são preenchidos com oxigênio. Compostos de estequiometria AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> no qual os cátions A e B são divalentes e trivalentes, respectivamente, (AO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) formando, frequentemente, espinélios. A célula unitária do espinélio contém oito subcélulas CFC com oxigênio em um arranjo cúbico.

Metade dos sítios octaédricos e um oitavo dos sítios tetraédricos estão ocupados. Em um espinélio normal, como o MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (o espinélio mineral) os cátions B<sup>3+</sup> ocupam a metade dos sítios octaédricos e os cátions A<sup>2+</sup> ocupam um oitavo dos sítios tetraédricos. A força das ligações dos cátions A<sup>2+</sup> é portanto 2/4 e a dos cátions B<sup>3+</sup> é 3/6. Para garantir a neutralidade das cargas (segunda regra de Pauling) cada oxigênio deve estar coordenado por 3 cátions octaédricos e por um cátion tetraédrico (CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997).

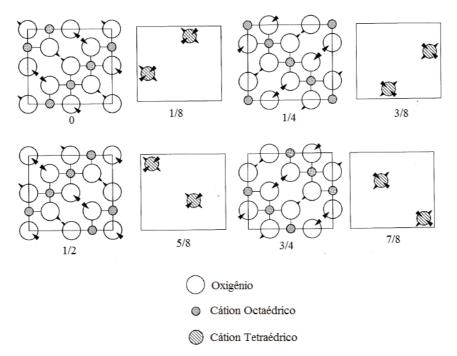
Esta estrutura é mostrada na Figura 4 – *Oito "layers" (camadas) que representam as posições dos cátions octaédricos e tetraédricos e do oxigênio*como "layers" (camadas) atômicas sequenciais paralelas ao plano (100) da célula unitária, em incrementos de altura de 1/8 da dimensão a<sub>0</sub>. A Figura 3 mostra uma visão tridimensional. Um espinélio inverso B(AB)O<sub>4</sub> tem uma leve diferença de ocupação, no qual a metade dos cátions B<sup>3+</sup> ocupam os sítios tetraédricos preenchidos com 1/8, e os íons A<sup>2+</sup> e a metade restante dos íons B<sup>3+</sup> ocupam posições octaédricas. Os sítios ocupados permanecem como mostrados na figura 3, mas os cátions são trocados. Na realidade, a maioria dos espinélios, sejam eles normais ou inversos, é desordenada em algum grau de permuta entre os cátions A<sup>2+</sup> e B<sup>3+</sup>. Estes podem ser tomados como uma solução sólida entre um membro normal final (normal ou inverso) e um espinélio desordenado no qual a ocupação dos sítios é completamente randômica (CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997).

Figura 3 – Estrutura do Espinélio



Fonte: Autor "adaptado de" Chiang; Birnie; Kingery, 1997

Figura 4 – Oito "layers" (camadas) que representam as posições dos cátions octaédricos e tetraédricos e do oxigênio



Fonte: Autor, "adaptado de" Chiang; Birnie; Kingery, 1997

### 3.1.1 O aluminato de magnésio

O aluminato de magnésio, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, forma a estrutura do espinélio mais altamente ordenada apenas em sua ocorrência mineral natural, na qual uma cristalização geológica lenta pode permitir que um alto grau de ordenação possa ocorrer. Este material, quando produzido sinteticamente em condições de laboratório, sempre apresenta em sua estrutura algum grau de desordem. O Espinélio de aluminato de magnésio é um composto altamente refratário com utilidade para aplicações estruturais e ópticas. Em sua formação os cátions Mg<sup>2+</sup> entram na posição A como cátion bivalente, os cátions Al<sup>3+</sup> entram na posição B como cátions trivalentes, e o Oxigênio como ânion. Na formação da célula unitária de 56 átomos, 32 são Oxigênio (ânions) e 24 são cátions, com 16 átomos de Alumínio, que entra na posição octaédrica e 8 de Magnésio, que entra na posição tetraédrica. Isto define a proporção 2:1 da fórmula e significa que metade dos sítios octaédricos e apenas 1/8 dos sítios tetraédricos estão ocupados.

A literatura apresenta o parâmetro de rede teórico do aluminato de magnésio como 8,0898 Å (ALPER, 1971).

### 3.1.2 Aplicações do Aluminato de Magnésio

Este material tem sido extensamente abordado na literatura. Suas interessantes propriedades já foram apresentadas neste trabalho, mas é importante salientar que a transparência é uma das mais interessantes. Para que possa ser possível atingir transparência visível ou para aplicações com infravermelho, devem-se obter materiais praticamente livres de poros, atingindo densidade relativa acima de 99%. A Figura 5 ilustra uma aplicação do aluminato de magnésio (GOCHA, 2015).

Figura 5 - Um domo de espinélio transparente moldado, sinterizado pelo Laboratório de pesquisas navais dos EUA



Fonte: Gocha, 2015

O aluminato de magnésio transparente foi apresentado como um material potencialmente viável para aplicações na indústria de defesa e também em aplicações civis (GOCHA, 2014). A Figura 6 ilustra uma potencial aplicação da indústria de defesa norte americana, em janelas dos "decks" na nova classe de "destroyers" da marinha dos Estados Unidos.



Figura 6- Potencial aplicação de materiais cerâmicos transparentes em armaduras blindadas — o destroyer USS Elmo Zumwalt

Fonte: Crédito da foto: US Navy, General Dynamics

#### 3.1.3 Aditivos de Sinterização no MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Para sinterizar MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> policristalino e obter a densificação desejada, minimizando ao máximo porosidades residuais, o uso de aditivos de sinterização tem sido reportado com frequência como uma técnica válida.

Aditivos de sinterização são substâncias que entram no composto do material a ser sinterizado como um tipo de soluto, e a partir da forma com que se combinam com o material base e cumprem uma função específica.

Geralmente, os aditivos são aplicados em baixas concentrações, podendo ou não formar precipitados, combinar-se com a massa do material e proporcionar alguma alteração no reticulado cristalino que seja favorável ao resultado esperado na sinterização, como por exemplo, aditivos que propiciam o aumento de concentração de vacâncias na rede cristalina. Podem ainda promover fases líquidas e "molhar" a rede cristalina para aumentar a densificação, dentre outras situações (MERAC *et al.*, 2013).

Pesquisas foram reportadas descrevendo a utilização de vários tipos de aditivos e seus efeitos, na intenção de melhorar a densificação do aluminato de magnésio durante a sinterização. Kim et al. estudaram o comportamento do uso de SiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>, relatando que, com o uso de SiO<sub>2</sub> e CaCO<sub>3</sub>, a densificação apresentou uma melhora significativa, formando fases vítreas nas regiões dos contornos (KIM; KIM; KANG, 2013). Já com o uso de TiO<sub>2</sub>, fases secundárias foram detectadas nos contornos e dentro dos grãos, além da melhoria da densificação. Porém este último proporcionou grandes mudanças na microestrutura, principalmente referente aos tamanhos de grãos, que ficaram muito maiores.

De acordo com o diagrama de binário de fases de MgO / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentado na Figura 7, existe solubilidade relativamente elevada de MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na fase espinélio. A solubilidade do MgO é muito maior em comparação com a de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A alta solubilidade mútua mostra que a fase espinélio pode acomodar defeitos relacionados, como vacâncias de cátions ou de oxigênio. Portanto, para os diferentes tipos de aditivos, a reação envolvendo esses defeitos é um dos principais fatores que determinam o processo de densificação e de crescimento de grãos.

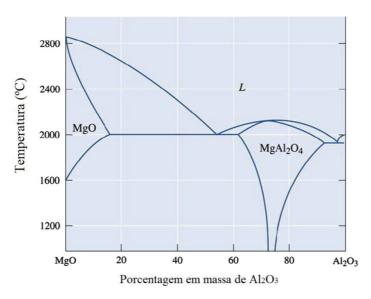


Figura 7 – Diagrama de fases MgO / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Fonte: Autor "adaptado de" KIM; KIM; KANG, 2013

Assim, a escolha do íon utilizado como dopante pode proporcionar mudanças físicas e microestruturais, influenciando nas propriedades do material sinterizado. Estas mudanças podem ser avaliadas e discutidas em termos de formação de fases e variações de composição.

Quando a propriedade de transparência é objetivada, a presença de fases extras na microestrutura poderia ser um fator complicador, devido aos requisitos necessários para atingir a transparência. No sentido de apresentar casos já reportados que conduziram pesquisas e seus respectivos mecanismos, foi reportado que a adição de Fluoreto de Lítio (LiF) ao aluminato de magnésio leva à formação de um eutético de baixa temperatura que "molha" o material, provavelmente auxiliando no rearranjo das partículas e na sinterização em fase líquida, criando melhorias no processo de difusão e facilitando a mobilidade iônica (MERAC *et al.*, 2013). Os níveis de transparência do material obtido também foram avaliados, e foi reportado que adições excessivas de LiF interferiram na transparência.

O trabalho de Bailey e Russel (BAILEY; RUSSEL, 1971) demonstrou que o excesso de magnésio é extremamente benéfico para a densificação do espinélio. A presença de MgO livre como uma segunda fase distinta restringe o movimento dos contornos de grãos e produz um corpo denso e com grãos finos e pequenos.

Outros aditivos, como Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SKOMOROVSKAYA, 1993) e MnO<sub>2</sub> (SARKAR; BANNERJEE, 2000), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, e B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ITATANI et al., 1989; TSUKUMA, 2006), foram reportados para melhorar a densificação e as propriedades do espinélio de aluminato de magnésio.

Estudos também foram conduzidos para avaliar o melhor teor de dopantes adicionados. Zawrah e Hammad et al. por exemplo, reportaram densificação de até 94% na produção de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pelo método de coprecipitação dopado com ZnO e avaliaram teores de dopagem em várias faixas, conforme apresentado no gráfico da Figura 8 (ZAWRAH; HAMAAD; MEKY, 2007). Aqui, os autores demonstram que aluminato de magnésio com alta densificação pode ser produzido a partir do método tradicional de coprecipitação, utilizando dopantes e avaliando seus teores ótimos.

- 1500oC ---- 1550oC 3.38 3.37 Densidade (g/cm<sup>3</sup> 3.36 3.35 3.34 3.33

1

Teor de ZnO (%)

2

3

Figura 8 – Variação da densificação do espinélio de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> em função da variação dos teores do dopante (ZnO). Calcinação a 1500°C e a 1550°C

Fonte: Autor "adaptado de" ZAWRAH; HAMMAD; MEKY, 2007

0.5

3.32 3.31 3.3 3.29

0

O trabalho de Castro *et* al. avaliou o uso de terras raras em uma abordagem que estudou a estabilidade termodinâmica do espinélio de aluminato de magnésio (CASTRO *et al.*, 2016). Neste trabalho, os autores demonstraram que o uso dos dopantes Ítrio, Gadolínio e Lantânio (terras raras) apresentaram uma forte tendência em segregação na superfície das nanopartículas de aluminato de magnésio.

A abordagem termodinâmica apresentada demonstrou que a adição dos dopantes iônicos proporcionou a estabilização das nanopartículas em uma base termodinâmica, com os íons tendendo à segregação na superfície das partículas, reduzindo sua energia superfícial e reduzindo a força motriz que conduz ao crescimento dos grãos.

O modelo termodinâmico utilizado chegou a uma expressão para a energia de segregação induzida em contornos de grãos que demonstra a redução da energia superficial à medida que a superfície se torna enriquecida com o dopante. A relação que trata este caso será descrita posteriormente, na seção 3.7.2.

A Figura 9 apresenta gráfico comparativo com as variações de energia superficial referentes aos tipos de dopantes avaliados no trabalho de (CASTRO *et al.*, 2016).

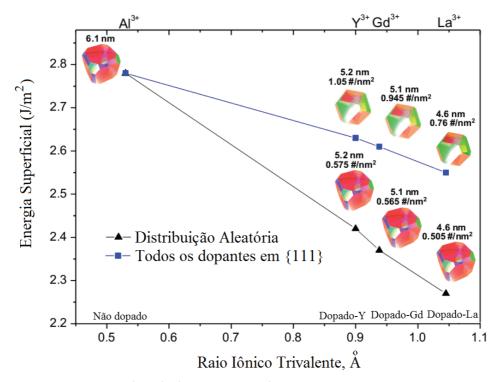


Figura 9 – Gráfico que apresenta a variação na energia superficial de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de acordo com os elementos dopantes utilizados

Fonte: Autor "adaptado de CASTRO et al., 2016

# 3.2 O CÉRIO COMO ADITIVO DE SINTERIZAÇÃO

O cério é um elemento químico metálico da série transição interna (terra rara, lantanídio). Devido à distribuição eletrônica no subnível 4f e de outros orbitais mais externos, o cério exibe características químicas interessantes. O seu óxido é usado como catalisador em algumas aplicações industriais. O cério natural é composto por 3 isótopos estáveis e um radioisótopo: Ce-136, Ce-138, Ce-140, e Ce-142, sendo o Ce-140 o mais abundante (88,5%). O cério é um forte agente redutor. Somente o európio é mais reativo entre os elementos nas terras raras. O cério pode apresentar os estados de oxidação, 3+ e 4+. O composto mais comum de cério é o óxido de cério IV (CeO<sub>2</sub>) (Periodic Elements Table).

Utilizando o Cério como dopante no processo, duas situações podem ser esperadas: 1) Caso seja incorporado à estrutura cristalina como substituto do Alumínio no estado de oxidação 3<sup>+</sup>, ao menos uma significante distorção do reticulado poderia ser detectada através de difratometria, devido ao fato de ser um íon de proporções diferenciadas. 2) Pode também ocorrer a formação de uma segunda fase. Se isso não ocorrer, há uma forte tendência de segregação do Cério na superfície das partículas, o que faz com que o mesmo atue como estabilizador de contornos de grãos na sinterização. Com isso, o crescimento de grãos durante a sinterização tende a ser inibido.

A aplicação do Cério como aditivo de sinterização do aluminato de magnésio é motivada, principalmente, por suas características de dimensão e massa atômicas. Conforme pode ser visualizado na Tabela 1, o Cério é da ordem de 5 vezes mais pesado e 2 vezes maior em seu raio iônico que o Alumínio e o Magnésio. Porém, se for considerada a sua substituição na cela cristalina, os raios iônicos devem ser comparados conforme os números de coordenação assumidos nesta condição.

Isso poderia viabilizar a substituição do alumínio pelo cério, no sítio octaédrico da cela. Se for feita uma comparação com o trabalho de CASTRO *et al*, 2016, onde os elementos Ítrio, Gadolínio e Lantânio foram utilizados como dopantes, verifica-se que o Cério é potencialmente candidato na obtenção de partículas de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com dopantes segregados na superfície, como forma de redução de energia livre superficial.

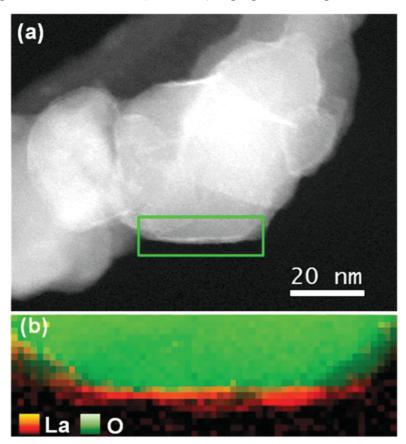
Tabela 1 – Comparativo de raio iônico e massa atômica – Ce, Y, Gd, La, Al e Mg

	Al	Mg	Ce	Y	Gd	La
Massa atômica (u)	26,98	24,3	140,1	88,9	157,25	138,9
Raio iônico (Â)	0,535	0,72	1,034	0,90	1,02	1,061
Relação (massa) Ce / Elem	5,2	5,8		1,57	0,89	1,01
Relação (raio) Ce / Elem	1,9	1,5		1,15	1,01	0,97

Fonte: Tabela periódica dos elementos

A Figura 10 apresenta uma imagem composta de Annular Dark Field (ADF)<sup>4</sup>. A imagem (a) mostra um contraste claro na superfície da partícula de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que indica a presença de um grande número de átomos, o que é confirmado na imagem Red Green Blue (RGB)<sup>5</sup> (b), demonstrando a presença de íons de Lantânio segregados na superfície do oxigênio.

Figura 10 – (a) Imagem ADF de nanopartículas de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. (b) Imagem RGB composta, que mostra íons de La (vermelho) segregados na superfície de O (verde)



Fonte: Autor "adaptado de" CASTRO et al, 2016

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Campo Escuro Anular

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Colorida artificialmente mediante a composição

O uso de aditivos de sinterização é motivado principalmente pela necessidade de estabilizar os contornos de grãos durante a sinterização. Assim, o Cério tende a segregar-se nos contornos de grãos, da mesma forma que o Lantânio de forma que seja alterado o balanço energético superficial das partículas.

A definição do teor ótimo de aditivo remete novamente à análise da diminuição na energia de contorno de grãos com uma consequente diminuição do crescimento dos grãos. Nesta visão, a redução de energia de contorno de grãos é limitada pela saturação das fronteiras dos grãos, ou seja, a ocupação de todos os sítios disponíveis para a segregação. A Figura 11 mostra um esquema de redução de energia, ilustrando a energia de contorno de grãos em relação ao potencial químico de dopante. É possível verificar que, após um determinado teor de dopante, a energia  $\Box_{GB}$  se estabiliza, e espera-se que uma segunda fase seja formada no sistema caso seja adicionado mais aditivo (ou dopante) (CASTRO; GOUVEA, 2016).

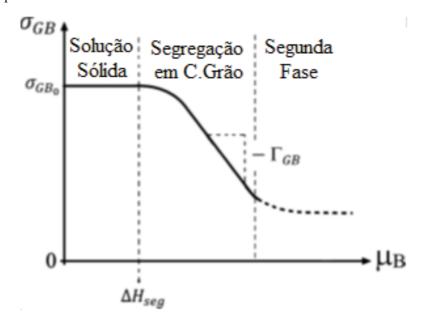


Figura 11 – Variação de energia de contornos de grão, em função do potencial químico de aditivo

Fonte: Autor, "adaptado de" CASTRO; GOUVEA, 2016

# 3.3 A OBTENÇÃO DE PÓS PARA SINTERIZAÇÃO

Em todo processo de sinterização de materiais cerâmicos a obtenção dos pós faz parte das fases do processo e, portanto, também requer cuidados específicos, de forma que o método de obtenção dos pós deve ser definido de forma a contemplar as necessidades do processo em quaisquer situações. Assim, as características dos pós têm efeitos notáveis nos processamentos subsequentes, tais como a consolidação do pó em um corpo ou peça "a verde" e posterior tratamento térmico para produzir a microestrutura desejada. Isso faz com que a etapa de obtenção dos pós assuma grande importância ao processo de fabricação de cerâmicas como um todo. É preciso, inicialmente, definir as características desejadas que o pó deva possuir. Na prática, a escolha de um método de preparação dos pós depende de alguns fatores, como custos e capacidade deste método em atender às características desejadas para o processo. A síntese de pós por métodos químicos é uma área de processamento de cerâmicas que tem recebido um alto grau de interesse e tem passado por consideráveis mudanças ao longo dos últimos anos (RAHAMAN, 2003).

Na produção de cerâmicas avançadas, requisitos muito específicos são frequentemente solicitados, levando à necessidade de rígido controle na composição química para a obtenção de microestruturas que atendam aos requisitos de propriedades também especiais dos materiais cerâmicos.

Para cerâmicas avançadas, as características importantes dos pós são:

- a) Tamanho;
- b) distribuição de tamanhos;
- c) formato;
- d) estado de aglomeração;
- e) composição química;
- f) composição de fases.

### 3.3.1 Sínteses Químicas na Obtenção de Pós Cerâmicos

As sínteses químicas são métodos utilizados para a produção artificial de pós cerâmicos, já que é muito raro que os materiais possam se apresentar na natureza de uma forma que atenda às necessidades de aplicação. Assim, precursores químicos são convertidos nos pós desejados através do uso de técnicas que utilizam alguma forma de tratamento térmico, que geralmente conduz a decomposições térmicas. Estas decomposições são comuns para a maioria dos métodos de síntese de pós (GALLAGHER, 2000).

O entendimento da natureza da decomposição térmica com certo detalhamento se torna, então, de grande importância, pois a calcinação (ou pré-reação) é uma etapa crítica na preparação dos pós. Nesta etapa, os componentes precursores são decompostos e os produtos resultantes são obtidos a partir de reações que estabelecem o tamanho das partículas e sua reatividade.

Assim, três quesitos gerais devem ser tratados. O primeiro é a estequiometria da decomposição, que é a identificação das etapas químicas que ocorrem e os intermediários que são formados em função da temperatura. O segundo quesito é a identificação dos mecanismos e suas taxas das decomposições e as etapas das reações subsequentes. O terceiro e último, é a identificação dos fatores que determinam o tamanho e a morfologia final das partículas. (GALLAGHER, 2000).

As principais vantagens de se iniciar o processo de obtenção de pós cerâmicos a partir de soluções é a homogeneidade e a melhoria da reatividade. Não há nenhum tipo de mistura de partículas sólidas capaz de atingir a homogeneidade obtida através de soluções. A maioria das vantagens é uma consequência direta desta mistura essencialmente em uma escala atômica. O desafio neste processo está em manter esta homogeneidade química para o produto sólido final.

O processo como um todo consiste em três passos principais:

- a) A preparação da solução;
- b) A remoção do solvente;
- c) A conversão do resíduo no produto desejado.

Apesar de que o primeiro processo possa parecer relativamente trivial, alguns pontos merecem considerações, e o mais óbvio deles é a solubilidade. É desejável que a solubilidade dos componentes seja alta, para que seja possível minimizar a quantidade de solvente a ser

removido, e também que os componentes sejam compatíveis quando em solução. Custo, pureza, toxicidade e facilidade de conversão são outros fatores a serem considerados.

A possível tendência de que os contra-íons, como os ânions, possam ser incorporados ao produto final, e os seus efeitos subsequentes no processamento podem variar notadamente. A quantidade de ânions presente no pó intermediário depende da técnica utilizada na remoção do solvente. Caso permaneçam quantidades significantivas de ânions, estes devem volatilizar ou decompor-se em espécies que não representem problemas durante o processo térmico subsequente.

O segundo estágio, que trata da remoção do solvente, é que realmente define o processo. As duas categorias básicas são alguma forma de precipitação e métodos térmicos, tais como evaporação, sublimação, combustão e outros.

O processo de precipitação pode tomar muitas formas. Uma delas é a precipitação de um único composto que tenha a estequiometria própria correspondente à do produto final desejado. A segunda é a precipitação de uma solução sólida de cátions, que pode não garantir a estequiometria propriamente dita, porém permite preservar a mistura em uma escala atômica. A terceira é a coprecipitação simples de uma mistura de componentes que não tem as vantagens dos dois primeiros, mas que estará mais intimamente misturado e reativo do que se fosse obtido por processamento convencional (GALLAGHER, 2000).

Diversas variáveis do processo de precipitação influenciam a pureza, a natureza química e o equilíbrio químico do precipitado. Algumas delas são:

- a) Temperatura;
- b) Concentração;
- c) Ordem de mistura;
- d) Tempo de digestão;
- e) Efeitos dos ânions;
- f) pH;
- g) Solvente;
- h) Taxa de mistura;
- i) Atmosfera;
- j) Lavagem.

Todas essas variáveis podem ser consideradas para um único sistema. Certos fatores influenciam as condições de equilíbrio e todos influenciam a extensão para que este equilíbrio seja atingido. Apesar de que os efeitos dessas variáveis são óbvios, alguns merecem

considerações. Os efeitos do pH são os mais complexos. Considerando-se a precipitação de hidróxido de alumínio em solução aquosa, a equação 1 é apresentada.

$$Al^{3+} + 3(OH)^{-} \rightarrow Al(OH)_{3}$$
 (1)

O produto de solubilidade, Ksp, é dado por Ksp =  $\square_{Al3+}$  .  $[Al]^{3+}$  .  $(\square_{OH-})^3$  .  $[OH^-]^3$ 

Onde  $\Box$  é o coeficiente de atividade das espécies e os colchetes representam a molaridade Entretanto, ainda há equilíbrios competindo dentro da solução, como por exemplo, o que é apresentado nas equações 2 e 3.

$$H^{+} + (OH)^{-} \rightarrow H_{2}O$$
 (2)

$$Al(OH)_3 + (OH)^{-} \rightarrow Al(OH)_4^{-}$$
(3)

Assim, a um pH baixo, o íon hidrogênio compete com o íon alumínio pelo íon hidróxido e o hidróxido de alumínio não precipita. Com um pH alto, o íon hidróxido reage com o hidróxido de alumínio anfótero para novamente prevenir a precipitação, desta vez, pela formação de um íon complexo solúvel, o Al(OH)<sub>4</sub>-.

O íon hidróxido aparece diretamente no produto da solubilidade, então o pH influencia fortemente na precipitação dos hidróxidos. Oxalato de amônio e ácido oxálico são comumente utilizados como agentes de precipitação (GALLAGHER, 2000).

A Figura 12 mostra as espécies presentes em uma solução aquosa de íon oxalato em função do pH. O pH tem uma influência maior, mas indireta, tanto nos produtos de solubilidade quanto na extensão da complexa formação através de seu efeito na concentração do íon oxalato na solução. Outro efeito indireto do pH é indicado pela instabilidade do íon ferroso em um meio alcalino, porque o equilíbrio de oxidação ao ar é trocado pela precipitação quase completa do hidróxido férrico da solução.

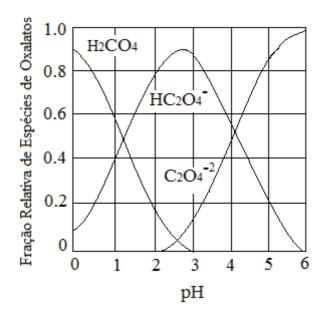


Figura 12 - Espécies de oxalato em solução aquosa em função do pH

Fonte: Autor "adaptado de" (GALLAGHER, 2000)

O hidróxido de amônio é uma escolha frequente utilizada para ajustar o pH porque tem custo relativamente baixo e a quantidade que é absorvida é prontamente removida durante a calcinação subsequente. Há duas potenciais desvantagens, entretanto, para o uso de hidróxido de amônio. Primeiro, a solução se torna rapidamente neutralizada pelos sais de amônio formados e, para manter valores de pH maiores que 9, é preciso trabalhar com controle e ajuste, se necessário. Segundo, complexos de aminas solúveis podem se formar com os íons de metais de transição. Há outras bases, por exemplo, hidróxido de tetrametil amônio (TMAH) ou várias aminas que podem ser substituídas a custos mais elevados. Mas, devido ao fato de que são mais dissociáveis, quantidades menores são necessárias quando se deseja atingir um dado valor de pH.

Por sua vez, o grau de supersaturação determina o número de núcleos formados e assim controla o tamanho das partículas do precipitado. Consequentemente, se um material muito fino é desejado, a precipitação deve ser realizada em baixas temperaturas com rápida agitação das soluções concentradas. Isto conduz a um material relativamente impuro, que é difícil de filtrar. Em contraste, a precipitação homogênea produz um pó mais grosso e puro.

A cinética da precipitação é muito lenta para alguns materiais. Oxalato de Magnésio, por exemplo, é notório pelo longo período de indução que precede a precipitação. Apesar de que isto poderia parecer um sério problema que conduziria a uma precipitação passo a passo ou a para a precipitação separada dos cátions misturados, isto raramente é um problema,

porque há uma forte tendência à coprecipitação. Os núcleos dos compostos mais rapidamente precipitados catalisam a formação de núcleos para as outras substâncias ou, servem por si só como núcleos (GALLAGHER, 2000).

A natureza da agitação não apenas influencia o grau de supersaturação local, mas pode também prover forças mecânicas que irão influenciar o grau de aglomeração e até o tamanho individual de partículas.

Aditivos podem ser incluídos com o precipitado em uma variedade de formas. O processo químico de coprecipitação trata este tema como impurezas. Mas, como está sendo tratado o tema de produção de pós para processos de sinterização de materiais cerâmicos, é conveniente que o termo "impurezas" seja apresentado como "aditivos", que são propositalmente adicionados para cumprir funções específicas. Caso a solubilidade seja excedida, os aditivos podem precipitar como uma segunda fase, ou, se seus tamanhos e cargas forem apropriados, eles podem ser substitucionalmente incorporados ao precipitado. Substituições aniônicas são provavelmente devidas à complexa formação de íons e substituição incompleta do agente de precipitação. Isto se torna particularmente verdadeiro quando hidróxidos são formados. Sais básicos estequiométricos podem existir, mas os não estequiométricos são mais comuns, em uma situação de não-equilíbrio. A ordem de estabilidade destes sais básicos é sulfato > cloreto > nitrato > perclorato (COETZEE; KOLTOFF; ELVING, 1959).

Os aditivos podem ainda ser adsorvidos na superfície. Se a precipitação for rápida, os íons podem ficar presos dentro da massa (bulk). A inclusão de pequenas quantidades de aditivos na fase da solução pode ter um interessante efeito no processamento subsequente (O'BRIAN *et al.*, 1969). Este efeito pode ser, por exemplo, a estabilização de contornos de grão durante a sinterização de óxidos complexos, como o aluminato de magnésio. Assim, a aplicação controlada de aditivos (que são tratados quimicamente como impurezas) é tratada como uma importante técnica de aprimoramento do processo de sinterização, podendo ser aplicada de acordo com os objetivos de cada trabalho.

A escolha de sais iniciais e dos agentes de precipitação pode gerar efeitos na densificação e no tamanho de grãos. Estes efeitos podem ocorrer durante as precipitações e também durante a sinterização, por exemplo, no preparo da ferrita de níquel. Nitratos, por exemplo, conduzem a pós que são pobremente sinterizados, e cloretos presos ou ocluídos produziram de-sinterização quando cloretos formados se volatilizaram após os poros terem sido fechados. A escolha do hidróxido específico afetou fortemente a extensão do crescimento

do grão durante a sinterização. Estes efeitos são difíceis de prever e são altamente específicos para sistemas particulares. No entanto, eles devem ser considerados (GALLAGHER, 2000).

No presente projeto, especificamente, o uso de sais de nitrato dos cátions envolvidos (Al, Mg e Ce) foi escolhido por apresentar solubilidades interessantes para o trabalho, além da facilidade e disponibilidade de obtenção. Como a etapa de lavagem teve a finalidade de remover completamente o hidróxido de amônio, proporcionando um gel que contém apenas os hidróxidos dos cátions, não houve efeitos indesejados, já que as condições de trabalho foram adequadamente conduzidas.

# 3.4 O MÉTODO DE SÍNTESE POR COPRECIPITAÇÃO

Quando é trabalhada a precipitação de óxidos complexos, tais como aluminatos que contém mais de um tipo de metal em sua fórmula química, ocorre uma reação de estado sólido entre uma mistura de pós óxidos. Esta reação pode apresentar dificuldades quando pós finos, estequiométricos e de alta pureza são requeridos. Algumas dessas dificuldades podem ser aliviadas pelo uso de coprecipitação a partir de uma solução de sais misturados. Um problema comum em coprecipitação é de que os diferentes reagentes na solução têm diferentes taxas de hidrólise (quando em solução aquosa), o que acaba resultando na segregação de material precipitado. Assim, para que seja possível atingir a nucleação homogênea, deve-se propiciar condições favoráveis ao sistema. Na descrição do método de produção dos pós deste trabalho, estas condições serão oportunamente abordadas.

O estudo do processamento de materiais cerâmicos avançados demonstra que, quando se deseja obter pós de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para aplicações que demandem a obtenção de peças ou materiais com altos níveis de densificação, seu processamento não é tarefa simples, e tipicamente requer a utilização de técnicas para promover o controle da porosidade e a retenção do crescimento do grão durante a sinterização (RUFNER *et al.*, 2013). A obtenção de pós com partículas nanométricas têm demonstrado que é uma das principais propriedades tecnicamente relevantes que os pós devem apresentar.

Independente do método de sinterização, o processo de síntese para a obtenção de pós com alta sinterabilidade é de importância crítica para esta situação. As vias de síntese de estado sólido convencionais para partículas de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> requerem altas temperaturas de calcinação e tempos de reação longos gerando pós que sofrem de aglomeração severa e

crescimento de grão, o que muitas vezes evita a geração de nanopós de grãos ultrafinos e não aglomerados (RAHAMAN, 2003).

Métodos químicos úmidos têm sido sugeridos como alternativas, tais como sol-gel (MEYER *et al.*, 1999; NASKAR; CHATTERJEE, 2005; TRACH, 2011), combustão (AUGUSTIN; SELVAN, 2003; PRABHAKARAN *et al.*, 2009; TORKIAN; AMINI; BAHRAMI, 2011), métodos hidrotérmicos (DING *et al.*, 2001; LIU *et al.*, 2004), método que utiliza um polímero precursor (também conhecido como método de Pechini) (PACURARIU *et al.*, 2007; LEE *et al.*, 2006; SABERI *et al.*, 2009; ALINEJAD *et al.*, 2008), coprecipitação (KHALIL *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2001; RASHAD; ZAKI; EL-SHALL, 2009), pirólise por pulverização de chamas (BICKMORE; *et al.*, 1996), e liofilização (MCHALE; NAVROTSKY; KIRKPATRICK, 1998).

Até o momento, nanopartículas de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com tamanhos de cristalitos tão pequenos como 4 nm foram sintetizadas com sucesso por alguns desses métodos, mas os tamanhos de partícula são frequentemente muito maiores do que isso, variando tipicamente de 20 a centenas de nanômetros (PACURARIU *et al.*, 2007; LEE *et al.*, 2006; SABERI *et al.*, 2009; ALINEJAD *et al.*, 2008). Poucos métodos geraram pós com tamanhos de partícula abaixo da faixa de 10 nm e, além disso, a maioria dos estudos sobre a sinterização de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanométricos fornecem caracterização limitada dos pós de partida para permitir a avaliação confiável de seus comportamentos de sinterização.

No processo de produção de pós de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pelo método de síntese por coprecipitação, sais de alumínio e magnésio são dissolvidos em água e são forçados a se precipitar pela alteração do pH da solução. Para induzir a formação de nanopartículas, é necessário gotejar os sais metálicos em uma solução que resulte em uma rápida e significante alteração de pH, gerando localmente uma solução altamente saturada, o que leva à polinucleação de precipitados. Para óxidos, isto pode ser obtido gotejando a solução dos sais em outra solução altamente alcalina, que causa a precipitação do íon metálico como um hidróxido que pode ser convertido na respectiva fase óxida. Uma dificuldade deste método reside em manter-se o pH da solução constante durante a precipitação. Assim, o método de coprecipitação pode facilmente levar à obtenção de óxidos estequiométricos durante a nucleação das partículas (LI *et al.*, 2006).

Um requisito importante para que a aglomeração das partículas seja reduzida é que a calcinação seja realizada em uma única etapa, a temperaturas mais baixas. Comparando com outros métodos de obtenção de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> já reportados, não há outras espécies químicas envolvidas no processo, evitando a contaminação do pó com impurezas. O fato de que o pó

obtido pode apresentar partículas com tamanhos da ordem de 5 a 10nm e ainda, baixa distribuição granulométrica elimina a necessidade de um posterior processamento de moagem, que também consiste em uma importante fonte de impurezas (LI *et al.*, 2006).

Para a síntese de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> por coprecipitação, quantidades estequiométricas de Nitrato de Magnésio e Nitrato de Alumínio devem ser dissolvidas em água destilada. Ao gotejar a mistura de nitratos em meio alcalino (hidróxido de amônio) com agitação, ocorre a precipitação. As reações que ocorrem durante a precipitação foram reportadas (LI *et al.*, 2006) nas equações 4 e 5.

$$Al(NO_3)_3 + 3NH_4OH \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow + 3NH_4NO_3$$
 (4)

$$4 Mg (NO_3)_2 + 2Al (NO_3)_3 + 14NH_4OH + 3H_2O \rightarrow Mg_4Al_2(OH)_{14} .3H_2O \downarrow + 14NH_4NO_3$$
 (5)

O precipitado é então lavado para eliminar a amônia. A seguir, na operação de secagem, a água em excesso é eliminada. Um gel dos hidróxidos dos metais precursores é obtido. Na calcinação em meio oxidante (ar atmosférico) ocorre decomposição térmica que vai conduzir à conversão dos hidróxidos nos respectivos óxidos, e a água é então eliminada. As equações 6 e 7 apresentam as reações.

$$Mg(OH)_2 + Al(OH)_3 \rightarrow MgO + Al_2O_3 + 3H_2O$$
 (eliminada). (6)

$$Mg(NO_3)_2 (Aq) + 2Al(NO_3)_3 (Aq) \rightarrow MgAl_2O_4 + nH_2O + yNOx$$
 (7)

O trabalho de Gusmano et al estudou o método de obtenção do MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizado por coprecipitação apresentando a descrição da decomposição térmica que ocorre durante a calcinação (GUSMANO; NUNZIANTE; TRAVERSA, 1991). A descrição detalhou a decomposição térmica em etapas distintas (uma descrição para a formação do óxido de Magnésio e outra para a formação do óxido de Alumínio) em estudos que contemplaram análises de Derivative Thermal Analysis (DTA)<sup>6</sup> e Termogravimetria (TG) para avaliar as decomposições térmicas e ensaios DRX para caracterizar os materiais obtidos.

.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Análise Térmica Derivativa

Primeiramente, a análise foi realizada sobre o precipitado de nitrato de Magnésio. Foi reportado que o precipitado mostrou apenas a presença de brucita – Mg(OH)<sub>2</sub>. As curvas DTA e TG são apresentadas na Figura 13. A curva DTA mostra um pico endotérmico com um máximo a 400°C. A decomposição começa a 330°C e termina a cerca de 750 ° C, como evidenciado pela curva TG.

0 DTA SE STATE OF STA

Figura 13 – Curvas DTA e TG do precipitado de Nitrato de Mg

Fonte: Autor "adaptado de" Gusmano et al, 1991

A seguir, analisando a precipitação a partir de nitrato de Al verifica-se que foi produzida uma mistura de □-Al(OH)<sub>3</sub> (gibsita) / □ Al(OH)<sub>3</sub> (bayerita) e pseudo boemita, um gel fracamente cristalino com uma estrutura de boemita (AlOOH). Os ensaios de TG / DTA dos hidróxidos de Al são apresentadas na Figura 14.

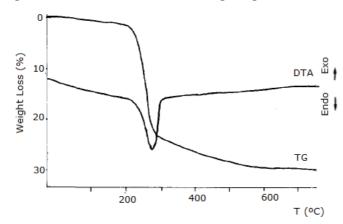


Figura 14 – Curvas DTA e TG do precipitado de nitrato de Al

Fonte: Autor, "adaptado de" Gusmano et al, 1991

A curva DTA mostra um pico endotérmico com um máximo a 260° C. A perda de água livre é muito pequena. A curva TG mostra que a decomposição de Al(OH)<sub>3</sub> ocorre através de uma perda de peso em duas etapas.

A primeira, até 260°C, corresponde a uma perda de massa de 22,8% da massa anidra, enquanto que o segundo corresponde a uma perda de massa de 7,2%. Os estudos também contemplaram a avaliação da decomposição completa do gel, ou seja, a decomposição de hidróxidos de Mg e Al em conjunto. A Figura 15 mostra os ensaios de DTA / TG.

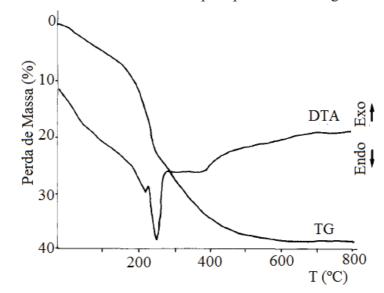


Figura 15 – Curvas DTA e TG do coprecipitado de Al/Mg

Fonte: Autor "adaptado de" Gusmano et al, 1991

Os ensaios de Difração de Raios-X (DRX) da Figura 16 caracterizaram os materiais detalhadamente, em pequenas variações de temperatura, para detalhar aos eventos durante a decomposição.

□ MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> o MgO 400°C 280°C ● Fase de Transição 240°C 230°C 220°C 100°C 10 20 30 40 50 2 Theta (Cu kα)

Figura 16 - Padrões DRX do coprecipitado de Mg/Al aquecido a diferentes temperaturas

Fonte: Autor, "adaptado de" Gusmano et al, 1991

Os seguintes resultados foram obtidos: na temperatura de 100°C o gel está apenas seco. A 220°C a única diferença é um alargamento dos picos da mistura de hidróxidos. A 230°C nota-se que os picos da mistura de hidróxidos desaparecem e os picos dos hidróxidos de Al, principalmente de gibsita, tem sua intensidade reduzida; além disso, três reflexões largas não identificadas (12,1° 19,5° e 61,0°) correspondentes a d=0,732, 0,455 e 0,152 Å foram detectadas. A 240°C os picos dos hidróxidos de Al quase desaparecem, além dos dois principais; os três picos desconhecidos detectados a 230°C aumentaram suas intensidades e dois outros picos largos não identificados a 37.5° e 45.3° foram verificados. A 280°C, que corresponde ao término do segundo pico endotérmico da curva de DTA, os picos do hidróxido de Al desaparecem completamente, mas os picos não identificados ainda estão presentes, apesar terem sua intensidade reduzida e pequena alteração. A 400°C, o padrão de DRX mostra apenas reflexões de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> muito pequenas e largas. Enfim, a 1100°C, o padrão DRX apresenta os picos completamente formados do espinélio, e também a presença de MgO (GUSMANO; NUNZIANTE; TRAVERSA, 1991).

Tendo em conta estes resultados, pode-se sugerir o seguinte mecanismo de decomposição: após a perda de água livre, a desidratação da mistura de hidróxidos começa a partir da água existente entre as camadas e continua a uma taxa mais lenta com a perda dos íons hidroxila da brucita, como mostrado pela brusca variação de inclinação da curva TG.

Parece provável que a perda dos íons hidroxila comece nos sítios de Al. A perda de água entre camadas termina a 240°C, temperatura à qual os hidróxidos de Al são parcialmente decompostos.

Os autores relatam que a decomposição térmica da mistura de hidróxidos coprecipitados pode ser resumida no seguinte: a decomposição se inicia com a perda de água presente entre as camadas de hidróxidos, e é completada a 220°C. Na mesma faixa de temperaturas, os hidróxidos de Al começam a se transformar em □-alumina, até aproximadamente 280°C. A □-alumina reage com a mistura de óxidos para formar uma fase de transição, provavelmente constituída de um espinélio hidratado. Este composto é então decomposto a MgAl₂O₄ a aproximadamente 400°C. A formação de espinélio a uma temperatura tão baixa quanto 400°C é então permitida pela reação entre □-alumina e a fase misturada, através da formação desta fase de transição, que contém Mg e Al em uma taxa estequiométrica atômica para a formação do espinélio.

Posteriormente, foi reportado a obtenção de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> por um método similar, utilizando ureia, com tamanhos de cristalito da ordem de 23nm. Os autores reportaram que a rede polimérica atuou prevenindo a formação de longas cadeias de aglomerados (LI *et al.*, 2006).

Ao utilizar um elemento dopante, o Cério, pressupõe-se que ocorra o mesmo processo de formação. Em sua configuração mais estável, o Cério apresenta valência 4+, mas na fórmula do precursor utilizado está com valência 3+. Assim como apresentado nas equações 8 e 9.

$$Ce(NO_3)_3.6H_2O+H_2O\rightarrow Ce(OH).(NO_3)_2+HNO_3$$
 (8)

$$Ce^{3+} + 5OH^{-} \rightarrow Ce(OH)_{3}$$
 (9)

E forma o óxido na mesma condição apresentada acima. Porém, devido ao seu tamanho, durante a calcinação é suposto que não seja incorporado na estrutura cristalina do aluminato de magnésio, e o óxido seria formado como descrito na equação 10, segregando então na superfície das partículas do MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (LI *et al.*, 2006).

$$Ce(OH)_3 \rightarrow Ce_2O_3 + 3H_2O$$
 (eliminada) (10)

O processo de preparação de pós de espinélio de aluminato de magnésio por coprecipitação é um método potencialmente capaz de produzir partículas ultrafinas e com distribuição de tamanhos como os reportados no trabalho de Rufner *et al.*, que obtiveram pós

de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com distribuições de tamanhos conforme Figura 17, com estudos comparativos realizados a partir de calcinações a 800° e a 900°C (RUFNER *et al.*, 2013). Neste trabalho, os autores realizaram um comparativo entre os métodos de síntese de pós de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pelos métodos de coprecipitação e de Pechini, onde foi apresentado que o método de coprecipitação permite obtenção de partículas com tamanhos menores e com distribuição de tamanhos mais homogênea do que o método de Pechini. Os autores ainda reportaram que a sinterização foi realizada a 1300°C isotermicamente em duas etapas de aquecimento e resfriamento, com a temperatura intermediária de 700° utilizada, tanto no preaquecimento quanto no resfriamento. Outras informações relatadas foram densificação de 95,5%, em um tempo de 2 horas de sinterização e a obtenção de tamanhos de grãos de 75 nm. Os autores utilizaram o valor de densidade teórico do MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de 3,58 g/cm<sup>3</sup>.

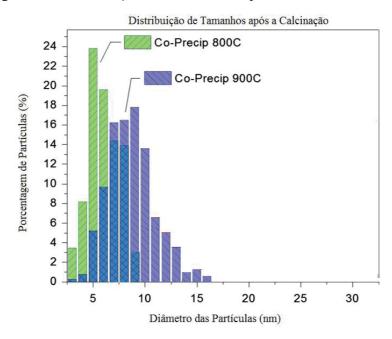


Figura 17 - Distribuição de tamanhos de partículas.

Fonte: Autor, "adaptado de" Rufner, 2013

Legenda: MgAl2O4 sintetizado por coprecipitação. As medições foram realizadas por micrografías TEM e apresentam os valores obtidos em amostras calcinadas a 800 e 900°C

#### 3.5 SOLUBILIDADE DE COMPOSTOS IÔNICOS

Define-se a dissolução de um soluto em um solvente como um processo que envolve os fenômenos: atração, dissociação e solvatação. Mas como condição fundamental para a solubilidade, deve existir inicialmente atração entre o soluto e o solvente.

No caso da água usada comumente como solvente, é uma molécula POLAR e pode exercer atração eletrostática sobre os solutos iônicos ou moleculares.

Ao dissolver compostos iônicos, como os Nitratos de Magnésio e Alumínio, a atração das moléculas do solvente sobre os íons deve ser maior que a atração entre os íons para iniciar a dissociação iônica e depois o solvente deve agir no sentido de evitar que estes íons se atraiam novamente. Este último processo é chamado solvatação, que é um fenômeno que mantém as partículas do soluto separadas. Isto pode envolver liberação ou absorção de energia. A dissolução endotérmica ocorre quando a energia absorvida para separar as partículas do soluto (dissociação) for maior que a energia liberada na sua solvatação. Neste caso, o meio externo sofrerá um resfriamento, pois perderá energia para o meio onde ocorre a dissolução. A dissolução exotérmica ocorre quando a energia absorvida para separar as partículas do soluto (dissociação) for menor que a energia liberada na sua solvatação. Neste caso acontece liberação de energia para o meio externo e este será aquecido (BRADY; RUSSEL; HOLUM, 2000).

O ponto de saturação depende do soluto, do solvente e das condições físicas (temperatura e pressão). A pressão só influi na solubilidade nos casos de soluções onde gases estão envolvidos. O ponto de solubilidade é definido pelo coeficiente ou grau de solubilidade, que pode ser definido também como a quantidade necessária de uma substância para saturar uma quantidade padrão de solvente, em determinada temperatura e pressão (BRADY; RUSSEL; HOLUM, 2000).

#### 3.6 O ÁLCOOL ETÍLICO COMO SOLVENTE

O etanol também é um solvente polar, mas a dissolução de compostos salinos iônicos, como os sais de Nitrato de Magnésio e Alumínio e Cério, apresentará um grau de solubilidade mais baixo que a dissolução em água. Como o álcool apresenta ponto de ebulição mais baixo que a água, os padrões de solubilidade entre os solventes são diferentes.

Foi analisado o trabalho de Pinho e Macedo como efeito comparativo de solubilidade de compostos iônicos em diferentes tipos de solventes (PINHO; MACEDO, 2004). Neste

trabalho, os autores mencionam as diferenças existentes entre a solubilidade de Cloreto de Sódio (NaCl), Brometo de Sódio (NaBr) e Cloreto de Potássio (KCl), em água, metanol, etanol e nas misturas desses solventes. Foi apresentada uma tabela que informa valores de solubilidade muito mais baixos para o etanol (da ordem de 500 vezes), quando comparados aos valores de solubilidade na mesma temperatura para a água. Isto é uma evidência clara de que a solubilidade em álcool é muito mais baixa que em água. Uma maneira de apresentar as diferenças de solubilidade entre os meios água e álcool etílico é a presença dos radicais disponíveis para dissociação. Na molécula do álcool etílico há apenas um radical, enquanto que na da água há dois (Figura 18).

Figura 18 – Moléculas de Água e Álcool Etílico e suas diferenças em relação aos radicais disponíveis



Fonte: Autor

Devido ao fato de que em álcool a solubilidade é mais baixa para os nitratos, o grau de supersaturação das duas soluções, quando comparadas, tende a favorecer a solução alcoólica como a que é mais potencialmente "supersaturável", de maneira que o limite de supersaturação para soluções que têm o álcool como solvente seja sempre mais baixo, quando comparadas a soluções que tenham a água como solvente.

As teorias clássicas para transformações vapor-para-líquido e vapor-para-sólido tem sido utilizadas com sucesso para descrever a nucleação homogênea de partículas sólidas em soluções. Para tal propósito, é necessário salientar os principais itens da teoria clássica da transformação vapor-para-líquido. Quando há flutuações térmicas aleatórias aplicadas a um vapor supersaturado consistente de átomos ou moléculas, a densidade e a energia livre do sistema flutuarão localmente. Flutuações de densidade criam aglomerados de átomos conhecidos como embriões, que podem crescer absorvendo átomos da fase vapor. Os embriões tem uma faixa de tamanhos no vapor com pressões de vapor que podem ser bem descritas pela equação de Kelvin (equação 11) (KONG *et al.*, 2015):

$$\ln\left(\frac{p}{p0}\right) = 2.\gamma.\frac{v1}{k.T.r} \tag{11}$$

Onde p é a pressão de supersaturação de vapor, p0 é a pressão de saturação do vapor, □é a energia superficial específica do aglomerado de átomos, □1 é o volume da molécula em uma gota que é formada pela condensação do vapor, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e r é o raio do embrião, que é assumido como esférico. Devido a pressões de vapor mais altas, pequenos embriões se evaporam novamente para a fase vapor. Neste caso, há um raio crítico rc para os embriões. Aqueles embriões cujos raios tem valores abaixo do valor de rc não podem crescer, enquanto que os que apresentam valores maiores que rc podem crescer continuamente. A formação de núcleos deve ultrapassar uma barreira energética que pode ser representada pela variação de energia livre devida à formação de núcleos esféricos com um raio r. Propõe-se que os núcleos sejam esféricos justamente por ser este modelo geométrico o que apresenta a condição de menor energia livre possível. A variação de energia livre de Gibbs pode ser descrita pela equação 12 (KONG *et al.*, 2015):

$$\Delta G n = 4.\pi r^2.\gamma - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G v \tag{12}$$

O primeiro termo à direita é a contribuição intrinsecamente positiva da energia livre superficial, enquanto que o segundo termo é devido à contribuição da alteração de energia livre da massa. Com o volume unitário do líquido, a alteração de energia livre Gv devida à transformação de vapor para líquido é dada pela equação 13:

$$\Box Gn = \frac{kT}{\Box 1} \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \tag{13}$$

Onde □1 é o volume por molécula no líquido. Substituindo por Gv, na equação 12 fica:

$$\Box Gn = 4.\pi r^2.\gamma - \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \frac{kT}{\Box 1} \cdot \ln\left(\frac{p}{p0}\right) \tag{14}$$

Concordantemente, se a taxa de supersaturação S = p/p0 = 1, a variação de energia livre de Gibbs aumenta monotonicamente como uma parábola, devido ao desaparecimento do

termo da massa (bulk). Para S<1, a curva □Gn aumenta mais rapidamente porque valores fracionais de S fazem o segundo termo à direita ser positivo, aumentando o efeito devido a presença da barreira energética de energia livre superficial. Para valores de S>1, o segundo termo é negativo, então há um valor máximo de □Gn a um dado raio crítico rc, como mostrado na figura 19. O raio crítico rc é obtido fazendo d(□Gn)/dr = 0. Isto chega à equação 15:

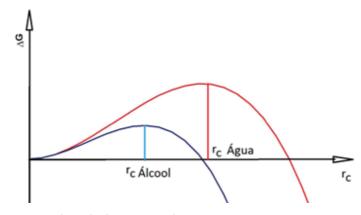
$$rc = 2.\gamma. \frac{v1}{kT ln\left(\frac{p}{p0}\right)}$$
 (15)

Colocando a equação 15 na equação 14, a altura da barreira de energia de ativação pode ser derivada, o que chega à equação 16 (KONG *et al.*, 2015):

$$\Delta Gc = \frac{16.\pi \cdot \gamma^3 \cdot \nu 1^2}{3. \left[ kT \cdot \ln \left( \frac{p}{p0} \right) \right]^2} = \frac{4}{3} \square rc^2 \cdot \square$$
 (16)

A Figura 1 ilustra ainda, que para o caso de soluções em solventes diferentes, como água e álcool etílico, as diferenças de supersaturação interferem diretamente no raio crítico, sendo que se o grau de supersaturação for menor (o caso do álcool como solvente) o raio critico também o será. Assim, pela análise sob o ponto de vista termodinâmico, exatamente na etapa de precipitação dos géis de hidróxidos sob condições de nucleação homogênea, verificase que para soluções alcoólicas o raio crítico de partículas pode ser menor do que para soluções aquosas, evidenciando que o meio de dissolução possa ter influência no tamanho das partículas.

Figura 19 – Comparativo entre água e álcool etílico na formação de partículas esféricas por nucleação homogênea



Fonte: Autor, adaptado de Kong et al, 2015

# 3.7 A SINTERIZAÇÃO

O processo chamado de sinterização ocorre quando partículas (cerâmicas, metálicas ou poliméricas) são aquecidas a uma temperatura abaixo de seu ponto de fusão (usualmente, a 2/3 da temperatura de fusão) para promover mobilidade de matéria e de superfícies, com o governo do processo sendo a redução da energia superfícial através da minimização da área de superfície. Assim, a partir de um material em pó, que pode ou não ser de origem cristalina, a compactação controlada proporciona uma forma (que pode ser uma peça moldada, por exemplo). Esta peça será transformada um corpo rígido a partir de um tratamento térmico, pelo transporte de matéria, que frequentemente ocorrem em escala atômica.

O mecanismo de sinterização de materiais cristalinos é a difusão de vacâncias. Existe ainda uma teoria que considera a densidade de discordâncias da rede como responsável pelo transporte de matéria. Regiões côncavas possuem concentrações de vacâncias mais elevadas que regiões convexas, resultando em um fluxo de material para regiões de maior concavidade. É assim que o pescoço entre as partículas é criado.

À medida que o raio do pescoço cresce, muda a gradiente de concentração de vacâncias e, com ela, muda a taxa de transporte de material para crescer o pescoço. Outro fator determinante da taxa com a qual o material é transportado é o caminho de difusão das vacâncias. As vacâncias podem percorrer o trajeto até o pescoço através da rede ("bulk"), dos contornos de grão e da superfície externa das partículas. Deve ser observado que a quantidade de material transportado através de cada um destes percursos, influindo na taxa de crescimento do pescoço, depende do coeficiente de difusão de cada trajeto e da extensão da área de cada um destes trajetos. O coeficiente de difusão, por sua vez, é dependente da temperatura.

Para a sinterização no estado sólido, a redução do excesso de energia que é associada com a superfície (RAHAMAN, 1995), é a governante dos eventos termodinâmicos do processo de sinterização. A redução de energia que ocorre no processo pode ser devida aos fatores (BARSOUM, 1997):

 a) O aumento no tamanho médio das partículas, levando ao fenômeno de "coarsening" (crescimento microestrutural). Isto conduz à queda da área superficial total, fazendo com que as partículas aumentem de tamanho. Aqui, não acontece "reshaping"; b) Redução e eliminação das interfaces sólido-vapor (poros), levando à formação de contornos de grãos. Isto promove a densificação da massa cerâmica, e também o crescimento dos grãos formados, com a ocorrência de "reshaping".

Na Figura 20 (a) a sinterização combina partículas individuais para uma massa com interfaces sólidas conectadas umas às outras. Caracteriza o "reshaping". Na Figura 20 (b) o "coarsening" é caracterizado em um processo onde duas ou mais partículas são ftransformadas em uma partícula maior, com suas superfícies (ou contornos) sendo eliminadas pelo transporte de massa e redução de energia livre do sistema. Neste caso, as partículas menores tendem a desaparecer e as partículas maiores tendem a crescer, caracterizando o "coarsening", que também é chamado de "Ostwald ripening". Ambos os processos reduzem a área superfícial sólido-gás e promovem densificação.

Figura 20 – Diferenciação de reshaping e coarsening

Fonte: Autor "adaptado de" CAO; WANG, 2004

Em geral, a sinterização pode ser considerada como um processo que substitui interfaces sólido-vapor por interfaces sólido-sólido através de um remodelamento (tradução livre de "reshaping") de nanoestruturas, sendo que nanoestruturas individuais estejam empilhadas de tal forma que não exista vazios em meio às nanoestruturas sólidas. Ostwald ripening toma uma abordagem radicalmente diferente, na qual duas nanoestruturas individuais se tornam apenas uma. A maior cresce em detrimento da menor, até que a menor desapareça completamente. O produto da sinterização é um material policristalino, enquanto que Ostwald ripening resulta em uma estrutura uniforme (CAO; WANG, 2004).

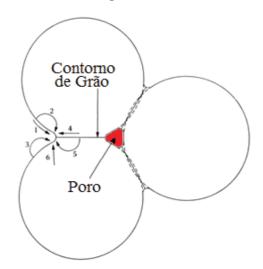
Os mecanismos de densificação e engrossamento microestruturais competem entre si durante a sinterização. Isto ocorre porque o aumento do tamanho das partículas iria levar a

uma diminuição na curvatura do grão e, dali, uma redução na força motriz para a densificação. Isso pode gerar alterações nos tamanhos de grãos e nas características dos poros, que podem ser eliminados totalmente, parcialmente ou não serem eliminados, de acordo com o que se deseja obter com a sinterização.

### 3.7.1 A teoria clássica da Sinterização no Estado Sólido e o Transporte de Matéria

O potencial termodinâmico da sinterização promove o fluxo de transporte de matéria, e isso faz com que a energia livre do sistema, que é associada à área superficial dos pós, seja reduzida. A Figura 21 apresenta um esquema dos mecanismos de transporte de matéria que são relatados como atuadores na sinterização no estado sólido. A Tabela 2 explica os mecanismos. Há uma contribuição que leva ao crescimento de pescoço gerado pelo contato entre as partículas (interfaces), mas apenas os mecanismos 4, 5 e 6 promovem a densificação, fazendo com que os centros dos grãos se aproximem. O mecanismo 6 é mais aplicável a materiais metálicos, quando comparado com materiais cerâmicos (RAHAMAN, 1995).

Figura 21 – Seis distintos mecanismos podem contribuir para a sinterização de uma massa consolidada de partículas cristalinas



Fonte: Autor, "adaptado de" RAHAMAN, 2003

Tabela 2 – Mecanismos de Transporte que podem atuar durante a sinterização

Item	Mecanismo de Transporte de massa
1	Difusão de superfície
2	Difusão de rede a partir da superfície
3	Transporte por vapor
4	Difusão por contorno de grão
5	Difusão de rede a partir do contorno de grão
6	Fluxo plástico por movimento e deslocamento

Fonte: Autor, "adaptado de" RAHAMAN, 2003

Portanto, na sinterização de materiais cerâmicos, os mecanismos 4 e 5 são considerados responsáveis pela densificação.

Quando o processo de sinterização se inicia, a difusão superficial entra em cena com a formação dos pescoços e dos contornos de grãos. A taxa de crescimento dos pescoços relaciona-se com a taxa de material transportado. As interfaces existentes no sistema partículas / vapor vão governar o processo de sinterização. Mas o sistema apresenta grande quantidade de energia livre inicial, atribuída à também elevada área superficial das partículas de tamanho nanométrico.

Pressupondo que os grãos de pó de espinélio de aluminato de magnésio tenham geometria próxima do formato esférico, e supondo ainda que um grão seja uma esfera de diâmetro 'd', o volume do grão ( $V_{grão}$ ) e a área superficial do grão ( $A_{grão}$ ) seriam dados pelas equações 17 e 18.

$$Vgr\tilde{a}o = \frac{\Box d^3}{6} \tag{17}$$

$$Agr\tilde{a}o = \Box d^2 \tag{18}$$

O número de grãos em um mol de espinélio de AM seria dado pela equação 19:

$$n. gr\tilde{a}os = \frac{Vm}{V gr\tilde{a}o} = 6 * \frac{Vm}{\pi d^3}$$
 (19)

Assim, a área total de contornos de grão em um mol de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> seria conforme a equação 20:

$$Acg = Agr\tilde{a}o * n. gr\tilde{a}os = 6\frac{Vm}{d}$$
 (20)

Assim, o acréscimo de energia livre devido à presença de contornos de grão pode ser estimado pela equação 21:

$$\Delta G = Acg. \Box cg = 6. \frac{Vm}{d}. \Box cg \tag{21}$$

Ou seja, a variação de energia livre do sistema é uma função do tamanho de grão. Quanto menor o tamanho de grão, maior o acréscimo de energia livre.

### 3.7.2 Interfaces – Onde Começa o Processo

Como na sinterização de partículas mais grossas, na fase final de sinterização de nanopartículas, o crescimento do grão será afetado por poros que ficam nas fronteiras de grão e reduzem a taxa de cinética de crescimento dos grãos.

Na fase final de sinterização, poros esféricos isolados tendem a se localizar nas fronteiras de grão e nas junções triplas. Por conseguinte, é esperado que exista um grande número de poros em um sistema com grãos nanométricos. Os poros são considerados como sendo uma segunda fase, como uma força de inibição contra o movimento do contorno. Devido à presença de grande número de poros do sistema no início da fase final de sinterização, o contorno de grão é em primeiro arrastado pelo poro e a taxa de crescimento dos grãos é lenta. Mas à medida que prossegue a sinterização, tanto o número e o tamanho dos poros diminuem, como resultado da densificação. Quando a densidade atinge o valor específico em que os contornos são capazes de se mover sem que haja poro para inibir este movimento, o crescimento de grãos vai acelerar dramaticamente.

Assim, faz-se necessário aplicar técnicas que inibem o crescimento dos grãos, com o objetivo de controlar seu crescimento durante a sinterização.

Uma das etapas do processo de sinterização é a compactação das partículas, que promove o contato superficial entre elas. Com este contato, interfaces são geradas. As superfícies em contato podem ser estudadas a partir de modelos geométricos esféricos, com interfaces sólido-gás. Durante a sinterização (aplicação de calor), trabalhando abaixo da temperatura de fusão, o aquecimento promove a movimentação atômica. Os átomos do interior do grão vêm para a superfície e o que faz isso acontecer é a minimização de energia, associado à presença de vacâncias ou defeitos internos.

Na fase inicial do processo de sinterização, ocorre a formação dos pescoços entre as partículas. A Figura 22 apresenta um modelo geométrico que expressa a retração linear e a variação das superfícies de contato (GOUVÊA, 2016).

Redução da área de contornos de grãos

Figura 22- Modelo geométrico do início da sinterização, retratando variação linear

Fonte: Autor "adaptado de" Gouvêa, 2016

Neste modelo geométrico duas interfaces sólido-gás vão desaparecer para criar uma interface sólido-sólido. O balanço de energias, então, pode ser expresso pela equação 22:

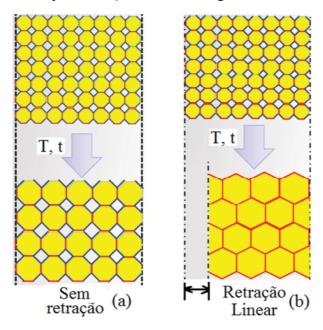
$$dG = \gamma p . dAp + \gamma gb . dAgb \tag{22}$$

Onde  $\Box_p$  é a energia de superfície do poro,  $A_p$  é a área do poro,  $\Box_{GB}$  é a energia de superfície do contorno de grão,  $A_{GB}$  é a área de contorno de grão.

Mas, no processo, à medida que o sistema caminha para a situação de menor energia, haverá a redução de interfaces sólido-gás e aumento de interfaces sólido-sólido, que por sua vez, pode gerar duas situações possíveis ao sistema, conforme ilustrado na Figura 23(a) e (b).

- a) Crescimento de grãos sem densificação (estabilização dos poros) sem retração linear da massa sinterizada.
- b) Densificação com crescimento de grãos (eliminação dos poros) com retração linear da massa sinterizada.

Figura 23 – Esquematização de modelos geométricos de sinterização



Fonte: Autor "adaptado de" Gouvêa, 2016

Legenda: a) estabilização de poros, sem densificação. Grãos coalescem, poros coalescem, volume total do sistema fica constante. (b) eliminação dos poros com densificação, crescimento de grãos e retração linear da massa sinterizada

A variação do volume de poros é proporcional à variação do volume dos átomos que "entram" ou ocupam o lugar dos poros. No balanço energético, teremos, nas equações 23 e 24:

$$\gamma p > \gamma g b$$
  $dAp < 0$   $dAg b > 0$   $dG < 0$  para o caso (a) (23)

$$\gamma p > \gamma g b$$
  $dAp \ll 0$   $dAgb < 0$   $dG \ll 0$  para o caso (b) (24)

Nota-se que, para o caso (b) a variação da área do poro é negativa, a variação de área de contorno de grãos é negativa (diminui) e o processo é muito mais espontâneo, devido ao fato de o sistema estar muito mais propenso à redução de energia do que no caso (a). Em ambos os casos denota-se o crescimento de grãos. Quando o grão cresce, átomos da superfície estão migrando para a massa interna. Isto é descrito matematicamente pela equação 25:

$$dVp = -K.dVgb (25)$$

Onde, de acordo com Castro e Gouvêa, K é uma constante que define a inclinação da dependência entre a densidade e o tamanho de grão (CASTRO; GOUVÊA, 2003). Este termo

pode ser a chave para compreender densificação com crescimento de grão mínima e comportamentos de não densificação a partir de um ponto de vista termodinâmico. Na verdade, o termo destaca a competição entre crescimento dos grãos e formação do contorno de grão evidenciando dependências diretas sobre energias interfaciais. Portanto, esperam-se sistemas com energias superficiais muito elevadas e baixas energias de contorno de grãos para mostrar alta densificação com crescimento de grãos limitado, e vice-versa.

Assim, para promover a densificação, é preciso desestabilizar a parcela dos poros e estabilizar a parcela dos contornos de grãos. Há ainda a possibilidade de promover a alteração da atmosfera da reação, alterando a relação sólido-gás. Esta é a parcela cinética: quando a pressão é reduzida ou quando a temperatura é elevada (aumentada), a tendência da superfície sólido-gás é ficar mais INSTÁVEL e a superfície de contorno de grãos ficar mais ESTÁVEL. Assim, pode-se concluir que superfícies INSTÁVEIS desaparecem e superfícies ESTÁVEIS se mantêm. Portanto, para controlar adequadamente este processo é preciso atuar na energia de contorno de grãos.

Isto é possível através do uso de aditivos (dopantes), que alteram a relação definida na equação 26:

$$\sigma = \sigma 0 - \Gamma . \Delta H \tag{26}$$

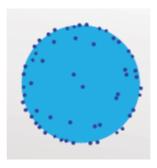
Esta relação é válida para segregação (íons) ou adsorção (gases).

Onde: □ é a Energia de Superfície do sistema (com íons de aditivo, ou dopado), □0 é a energia do sistema puro, □ é o excesso de superfície gerado pelo aditivo, □H é a entalpia do sistema. O excesso de superfície pode ser representado pelos íons do elemento que entra como aditivo que vai se segregar nas regiões de contornos de grãos. Esta parcela é dada pela equação 27:

$$\Gamma = \frac{n}{s} \left[ \frac{mol}{m^2} \right] \tag{27}$$

Onde n é o nº de moles e s é a área. A Figura 24 ilustra um modelo geométrico esférico para a situação de uma partícula com íons que segregaram na sua superfície. Esta configuração altera a energia superfícial do sistema. A concentração ótima dos aditivos tem sido determinada por experimentação prática.

Figura 24 – Modelo geométrico de uma partícula esférica com íons de aditivos segregados na sua superfície



Fonte: Autor "adaptado de" Gouvêa, 2016

Com a utilização de aditivos, os íons adicionados podem ser homogeneamente distribuídos dentro da rede, o que configura a solubilização. Caso não ocorra a solubilização, os íons tem uma forte tendência a segregarem nos contornos de grãos, pois é a condição de menor energia para o sistema. Isso leva o "excesso de superfície" exatamente para a superfície da partícula. Esta parcela é o excesso de superfície, que multiplicado por  $\Box$ H (entalpia) apresenta a condição de redução de energia superfícial do sistema.

Assim, passa a ser muito interessante a escolha um íon que tenha uma forte tendência a segregar no contorno, ou seja, evitando a solubilização.

Na busca da densificação ótima, é preciso fazer com que as duas energias sejam muito baixas. Isso fará com que o grão não cresça. Mas, além disso, a energia do poro tem que ser maior que a energia do contorno de grão. Se as duas energias forem as mesmas, vai sinterizar e vai eliminar os poros, mas vai crescer os grãos também. Se as duas energias forem baixas, apesar de diferentes, é teoricamente possível obter densificação sem crescimento de grãos.

### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O detalhamento dos materiais e métodos utilizados neste trabalho é apresentado nesta seção.

# 4.1 PROCEDIMENTO DE OBTENÇÃO DO PÓ

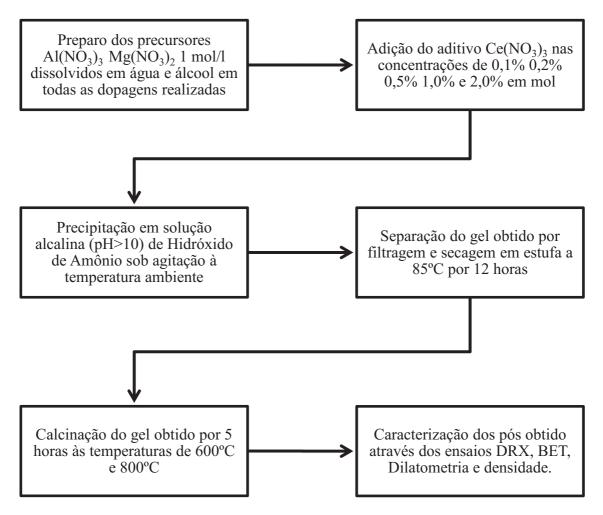
O processo de coprecipitação foi realizado a partir de sais de Nitrato de Alumínio e Magnésio na razão molar de 1:2.

#### Procedimento:

- a) Preparo das soluções de Nitrato de Magnésio, Nitrato de Alumínio e Nitrato de Cério, dissolvidos em água ou álcool, na concentração de 1 mol/l. O Nitrato de Cério foi preparado dissolvido em água ou álcool nas concentrações previstas, que são 0,1%, 0,2%, 0,5%, 1,0% e 2,0% em mol de Cério.
- b) Mistura das soluções de Nitratos de Alumínio, Magnésio e Cério em um funil de separação de 500 ml.
- c) Preparo de uma solução 2 mol/l de Hidróxido de Amônio NH<sub>4</sub>OH P.A. ACS, Synth.
- d) Gotejamento da mistura do funil de separação na solução de Hidróxido de Amônio (NH<sub>4</sub>OH) sob agitação, à temperatura ambiente. Um gel espesso se formou, denotando a precipitação dos hidróxidos de Mg, Al e Ce.
- e) O precipitado foi filtrado em um funil de porcelana com auxílio de bomba de sucção e, em seguida, lavado com aproximadamente 3 litros de água destilada ou álcool (de acordo com cada caso).
- f) O precipitado foi seco em estufa a 85°C por 12 horas.
- g) Após a secagem, o material foi desaglomerado com o uso de almofariz e pistilo.
- h) A seguir, o material passou por calcinação, nas seguintes condições: rampa de aquecimento de 10°C/min, até atingir a temperatura desejada pelo estudo (600° ou 800°, dependendo do caso) com patamar de temperatura de 5 horas. O material foi resfriado ao ar.

O fluxograma apresentado na Figura 25 ilustra a sequência operacional de obtenção dos pós de aluminato de magnésio.

Figura 25 – Fluxograma da sequência operacional de obtenção dos pós de aluminato de magnésio



Fonte: Autor

Fatores controlados para a obtenção do MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:

- a) A estequiometria da reação os reagentes foram estequiometricamente misturados, assegurando a proporção de 1:2 na estequiometria do aluminato de magnésio (1 átomo de magnésio para 2 de alumínio), partindo de soluções (aquosas ou alcoólicas) previamente preparadas;
- b) O pH da solução de precipitação foi em torno de 10;
- c) Durante a etapa de gotejamento, o Hidróxido de Amônio esteve sob agitação mecânica vigorosa e constante, à temperatura ambiente;
- d) A temperatura e o tempo de secagem foram de 85°C, por 12 horas.

Precursores utilizados:

- a) Nitrato de Alumínio nonahidratado Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O P.A. ACS 98% Sigma Aldrich;
- b) Nitrato de Magnésio hexahidratado Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O P.A. ACS 99% Sigma Aldrich;
- c) Nitrato de Cério hexahidratado Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O P.A. ACS 99,9% Sigma Aldrich;
- d) Álcool Etílico Absoluto P.A. ACS 99% Dinâmica Química;
- e) Hidróxido de Amônio P.A. ACS 30% Synth.

Para as precipitações realizadas em meio aquoso, o Hidróxido de Amônio foi diluído a 2 mol/l em água. Para as precipitações realizadas em meio alcoólico, a diluição foi a mesma, realizada em álcool. A diluição do NH<sub>4</sub>OH a 2 mol/l foi feita para propiciar que o meio alcalino fosse utilizado em excesso, evitando assim a redução do pH durante a coprecipitação. Além disso, o pH foi monitorado com o uso de papel indicador para certificar que se manteve constante durante o processo.

Ao final, em todas as condições de calcinação, foi esperado que os pós estivessem cristalinos e com tamanhos nanométricos.

### 4.2 DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS REALIZADOS

**Termogravimetria** – **TG**. O ensaio realizado neste trabalho foi conduzido em um equipamento Setaram Instruments Setsys Evolution. A amostra foi constituída de 26,5 mg de gel da mistura de hidróxidos obtido após a secagem (antes da calcinação) de uma amostra dopada com 0,1% de Cério cujos precursores foram dissolvidos em álcool e foi submetida a aquecimento constante de 10°C . min<sup>-1</sup>, até a temperatura aproximada de 800°C.

**Difração de Raios-X** – **DRX.** O equipamento utilizado foi o difratômetro modelo XRD-7000 Shimadzu®, com radiação de Cu-k $\alpha$  com  $\lambda$ = 0,154056 nm, tensão de 30kV, corrente de 30 mA e ângulo de varredura de 22° a 92° para 2 $\theta$ , com velocidade de 1°/min e passo de 0,02°.

Área Superficial e Tamanho de Partículas. Foi realizado o Ensaio de Brunauer, Emmet e Teller (BET) com o equipamento Gemini VII 2390 V1.02 da marca Micromeritics Instrument Corp. Para cada um dos ensaios realizados, foi utilizada uma quantidade de aproximadamente 0,5g de amostra de pó de aluminato de magnésio, que foi previamente desgaseificada por aquecimento a 250°C por um período mínimo de 12 horas.

Thermo Mechanics Analysis<sup>7</sup> (TMA) — Dilatometria. Corpos de prova foram preparados utilizando o pó previamente peneirado em peneira Mesh 100. O pó foi compactado com a prensagem de aproximadamente 0,30 g de amostra em uma matriz cilíndrica, sob carga aproximada de 2 toneladas, com prensagem uniaxial. Nenhum ligante foi utilizado na confecção dos corpos de prova. Discos de amostra com aproximadamente 3,3 mm de espessura e diâmetro de aproximadamente 8mm, foram testados no dilatômetro, um equipamento Setaram Instrumentation Setsys Evolution S60/28682. Parâmetros como taxas de aquecimento, temperaturas e variações do ensaio estão descritos na seção de resultados.

**Densidade**. Foi feito neste trabalho o estudo da densificação das amostras sinterizadas. O estudo da densificação foi realizado através da comparação das densidades teóricas, obtidas pelo software Materials Analysis Using Difraction<sup>8</sup> (MAUD), com os valores das densidades reais obtidas pelo método de Arquimedes após sinterização de pastilhas a 1460°C por duas horas.

A densificação das amostras foi avaliada tomando-se as densidades teóricas obtidas pelo software MAUD e comparando-as às densidades avaliadas pelo método de Arquimedes, de acordo com a equação (41). Para o uso dos cálculos no método de Arquimedes, a densidade da água foi determinada experimentalmente em laboratório a 21°C a partir da média de 5 medições de massa e volume, realizados com balança de precisão de 0,001g e pipeta volumétrica, respectivamente.

No processo de avaliação da densificação a amostragem foi representada por 4 corpos de prova de cada amostra. Os corpos de prova secos foram pesados, definindo a massa seca. A amostragem foi de aproximadamente 1g, com 4 corpos de prova de aproximadamente 0,25g cada. A seguir, os mesmos foram fervidos em água destilada durante 4 horas para umidificar toda a porosidade aberta. Após resfriamento, as amostras úmidas e submersas em água destilada foram pesadas novamente, definindo a massa úmida.

**Atomic Force Microscopy**<sup>9</sup> **(AFM).** Em todas as amostras analisadas por AFM neste trabalho foi realizado um corte transversal, com posterior embutimento e lixamento. Não foi realizado polimento. As impurezas superficiais foram removidas através de tratamento em ultrassom por 10 minutos em álcool etílico.

As imagens foram obtidas no microscópio de força atômica SPM9600 da Shimadzu, operando no modo contato em ar, com pontas de  $Si_3N_4$  e scanner de  $30\mu m \times 500$  mm

\_

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Análise Termo Mecânica

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Análise de Materiais Usando Difração

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Microscopia por Força Atômica

de varredura. O software responsável pela identificação dos tamanhos dos grãos é o Particle Analysis, da Shimadzu. A análise dos tamanhos de grãos é realizada através da varredura linear realizada pelo software, onde uma linha desenhada sobre uma região específica da imagem faz um "corte virtual" na imagem e fornece a topografia deste corte. Assume-se que a cada "pico" desta topografia caracteriza-se um grão. Este pico é medido em extensão e altura, e assim é caracterizado o tamanho do grão.

Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV). As amostras analisadas foram obtidas de pastilhas sinterizadas a 1460°C em forno por 2 horas e em seguida foram resfriadas dentro do forno até a temperatura ambiente. As pastilhas foram então fraturadas longitudinalmente. A seguir, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico de 15 minutos a 1200°C para realização de ataque térmico. Foi realizada metalização em ouro por sputtering, com 2 minutos de exposição. As imagens foram obtidas aplicando um feixe de elétrons secundários, no microscópio eletrônico por varredura modelo VEGA3 XMU, da empresa TESCAN DO BRASIL.

# 5 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS – MÉTODOS DE ENSAIOS

Para a caracterização de pós de aluminato de magnésio puros e dopados contendo diferentes teores de cério, foram utilizadas as seguintes técnicas:

# 5.1 ANÁLISE DA TERMOGRAVIMETRIA (TG)

A proposta de comparar os meios de dissolução dos precursores na coprecipitação proporcionou ao trabalho a possibilidade de estudar a influência do álcool como solvente.

Assim, foi realizado um ensaio de termogravimetria para avaliar a decomposição térmica do gel de hidróxidos da amostra pura (sem dopagem) referente ao meio de dissolução alcoólico. Dentre as técnicas de análises térmicas disponíveis, a termogravimetria é fundamentada na determinação da variação da massa (perda ou ganho) em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura (HAINES, 1995).

Nesta técnica é possível conhecer as alterações que o aquecimento pode causar na massa das substâncias. A amostra pode também liberar um produto volátil, devido a processos físicos ou químicos, tais como, desidratação, vaporização, dessorção, etc. A amostra pode ainda interagir com o gás da atmosfera no interior do forno, resultando em processos que envolvem ganho de massa, como, absorção, oxidação de ligas metálicas e óleos, etc.

Ao realizar a derivação da curva de termogravimetria, obtém-se a Derivative Thermo Gravimetry<sup>10</sup> (DTG). Esta curva apresenta uma visualização mais favorável para a análise das informações, sendo também importante para os casos onde eventos se sobrepõem durante o ensaio. Também é possível determinar através do DTG a temperatura em que a taxa de variação da massa é máxima (em forma de um pico).

Dentre as principais características que um analisador termogravimétrico deve apresentar, pode-se destacar a capacidade de monitorar a massa em função do tempo e da temperatura. As faixas de temperaturas de operação podem chegar a 1000, 1600 ou até  $2400^{\circ}$ C. Na maioria dos instrumentos utilizados para este fim, a leitura da massa (balança) apresenta exatidão da ordem de 0,01%. Para a temperatura a exatidão é usualmente da ordem de  $\pm$  1%. Para garantir a qualidade e representatividade dos dados, a radiação, convecção e outros efeitos magnéticos do forno não devem alterar a exatidão da balança.

\_

<sup>10</sup> Termogravimetria derivativa

Um único método de análise térmica nem sempre fornece informações suficientes para permitir ao analista ter certeza do que está ocorrendo. Por exemplo, um pico "descendente" produzido por um ensaio de Derivative Thermal Analysis¹¹ (DTA) significa que ocorre um evento endotérmico ao longo desta faixa de temperatura. Não diz se esta é uma reação química ou uma mudança física, como a fusão, ou se os gases estão sendo desenvolvidos. Um experimento TG na mesma amostra pode mostrar uma perda de massa ao longo desta faixa de temperatura, descartando a fusão, mas ainda não identificando quaisquer voláteis. Por outro lado, se a curva TG não apresentasse perda de massa, o processo de fusão poderia ser confirmado pela observação direta da amostra. É claro que a combinação de vários métodos analíticos proporciona um melhor perfil das mudanças que ocorrem, embora possamos sacrificar as condições ideais para cada técnica separada. Se as duas técnicas são realizadas em amostras diferentes, ou em momentos muito diferentes, então os métodos são referidos como complementares. Se um experimento de DTA é feito em uma amostra de um polímero, e uma experiência de TG é feita em uma segunda amostra do mesmo polímero, as técnicas são complementares.

Há parâmetros importantes que devem ser considerados para quaisquer análises térmicas e seus métodos específicos, tais como, quantidade de amostra, cadinho ou suporte de amostra, a taxa de aquecimento, a atmosfera do ensaio e o valor da massa de amostra (HAINES, 1995).

No presente trabalho, as técnicas TG e DTG foram utilizadas para avaliar a decomposição térmica do gel de hidróxidos que ocorre durante a calcinação.

\_

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> Análise Térmica Derivativa

### 5.2 ENSAIOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A Difração de Raios-X (DRX) é uma das técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos mais aplicada pela ciência e engenharia dos materiais, constituindo-se em um importante meio de investigar sua forma de arranjo atômico.

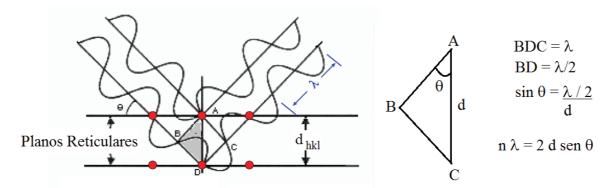
A análise de DRX requer uma fonte coerente e monocromática de raios X cujo comprimento de onda seja conhecido. Os raios X são produzidos quando um feixe de elétrons altamente energéticos atinge o ânodo alvo de um tubo de raios X. Elétrons de orbitais eletrônicos inferiores do ânodo são ejetados, com uma subsequente transição de elétrons entre orbitais atômicos e emissão de um espectro de RX chamado característico.

Mediante esta técnica se obtém informação das características estruturais do material, ou seja, do ordenamento e tamanho dos cristais, dos parâmetros estruturais (tamanho da célula unitária), do grau de substituição isomórfica e da área superficial do cristal. A informação que se observa num difratograma de raios X vem da interação das ondas eletromagnéticas com os átomos deste cristal. Segundo a Figura 26, quando os raios X passam através do cristal, cada átomo na estrutura dispersa as ondas de maneira uniforme em todo o espaço. Só para algumas direções, os feixes combinam-se, fazendo que aumente a intensidade (interferência construtiva). Essas direções de maior intensidade estão relacionadas com a distância entre os planos atômicos, d<sub>hkl</sub>, e com o ângulo □ (ângulo de Bragg) que forma o feixe incidente com a família de planos mediante a equação de Bragg (equação 28):

$$n.\lambda = 2. d_{hkl}.Sen \theta$$
 (28)

onde  $\Box$  é o comprimento de onda dos raios X e n é a ordem da reflexão. Deste modo, um difratograma de raios X é um gráfico das intensidades difratadas observadas como função do ângulo de Bragg. A partir deste espectro, é possível conhecer os valores  $d_{hkl}$  (CULLITY, 1978).

Figura 26 – Representação esquemática de feixes de raios X difratando-se conforme a Lei de Bragg.



Fonte: Autor, "adaptado de" CULLITY, 1978

Existem outras informações estruturais importantes que são obtidas a partir de padrões difratométricos, tais como: parâmetro de rede, tamanhos dos cristalitos e tensão residual (microstrain) que são de extrema importância em softwares, como o caso do MAUD (Materials Analysis Using Difraction), utilizados para refinar parâmetros estruturais pelo método Rietveld.

O cálculo do tamanho de cristalitos extrai as informações contidas na largura dos picos de difração, ou seja, a largura a meia altura − Full Width at Half Maximum (FWHM) − que contém contribuições do tamanho dos cristalitos e da tensão residual (microstrain). Quando os cristalitos presentes na amostra são menores que 1µm, ocorre um alargamento dos picos de difração de RX, que depende do ângulo de difração □ e do comprimento de onda da radiação □.

A equação de Scherrer (29) é utilizada para calcular o tamanho de cristalitos através da FWHM do pico de difração.

$$DC = \frac{k \cdot \lambda}{\beta_{DC} \cdot \cos \theta} \tag{29}$$

Onde DC é a dimensão média dos cristalitos.  $\Box_{DC}$ , dado em radianos, é o alargamento da reflexão (pico) devido aos cristalitos. O valor de  $\Box_{DC}$  é dado por (B-b), B sendo a largura do pico de difração na metade da sua intensidade máxima (FWHM) e b é a largura do pico de difração na metade da sua intensidade máxima de um padrão utilizado como referência para a amostra em análise. É conveniente que o padrão seja ensaiado nas mesmas condições das amostras. K é o fator de forma, que pode variar de 0,9 a 1,1. O valor deste fator refere-se à

dedução da fórmula de Scherrer, que toma por base a dedução do erro devido apenas ao reduzido valor do tamanho de cristalitos. Há outros erros existentes na difração padrão (devidos à micro tensões e vacâncias no reticulado cristalino) que não são considerados na equação de Scherrer. Na dedução da equação, chega-se a um valor constante que pode variar de 0,89 a 0,94 com base em uma amostra de um material cúbico (WARREN, 1990).

A tensão residual (ou microstrain) é quando ocorre uma distorção no reticulado cristalino, que pode gerar variações na sua geometria. Isto é representado esquematicamente na Figura 27. Nesta representação, é tomado como modelo geométrico apenas para visualização, um dos planos do que poderia ser um reticulado cúbico. Na realidade, em vez de um único espaçamento d, o plano cristalográfico tem uma distribuição de espaços-d (SPEAKMANN, 2012).

Isto produz picos de difração mais largos, ou distorcidos, como o terceiro pico da Figura 27. Quando não há distorções, o valor do parâmetro de rede, aqui definido em apenas uma dimensão  $(d_0)$ , é representado pela distância entre as arestas do reticulado. Quando há distorções, configura-se as situações apresentadas como distorção uniforme (em apenas uma direção) ou não uniforme, quando mais de uma direção sofre deslocamento no parâmetro.

As contribuições de distorções não-uniformes de estruturas podem vir de deslocamentos (deformações), limites de domínio de fases, relaxamento da superfície do grão, vacâncias, perda de homogeneidade da solução sólida, fatores de temperatura (tratamentos térmicos), tensão superficial de nanopartículas, morfologia da forma cristalina (como os nanotubos) ou impurezas intersticiais (SPEAKMANN, 2012).

Especificamente tratando os materiais cerâmicos puros, onde há a presença de apenas uma fase, é esperado um parâmetro de rede sem distorções. Quando é promovido o uso de um aditivo de sinterização através da adição de cátions de um dado elemento estranho ao material sendo adicionado para cumprir funções específicas, pode ser esperado que, devido ao tamanho ou valência do cátion, ou até mesmo devido à ocorrência de vacâncias, distorções na rede sejam percebidas.

Sem distorção

Distorção
Uniforme

Distorção
uniforme

Figura 27 – Tipos de distorção – esquema de representação em um plano, apenas.

Fonte: Autor, "adaptado de" Cullity, 1978

Existem outros fatores importantes na difração que são: fator de estrutura, fator de multiplicidade, fator de Lorentz, fator de absorção. São fatores utilizados para refinar parâmetros estruturais pelo método Rietveld e estão relacionados à intensidade da difração, descrita na equação 32.

O método Rietveld baseia-se na minimização por mínimos quadrados residual (equação 30). O refinamento utiliza rotinas procurando minimizar a função S(y) que corresponde à soma sobre todos os pontos do padrão de difração da diferença entre a intensidade observada e calculadas.

$$S(y) = \sum_{i} Wi(yi - yci)^{2}$$
 (30)

onde yi é a intensidade observada e calculada para o i-ésimo ponto, yci é a intensidade calculada no i-ésimo ponto e wi = 1 / yi.

Para o objetivo de calcular os tamanhos dos cristalitos, a função perfil usada para ajustar os perfis dos picos em todo o padrão de difração realiza importante função. Ela extrai as informações contidas na largura dos picos de difração (a largura a meia altura FWHM). Sua expressão foi deduzida por Caglioti *et al.*, que é dada pela equação 31 (CAGLIOTI; PAOLETTI; RICCI, 1958):

$$\beta_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \qquad (31)$$

onde U, V e W são parâmetros refináveis.

Vários parâmetros são envolvidos até que o mínimo da função S(y) (eq.30) seja atingido. Os critérios de confiabilidade no refinamento foram definidos após sucessivas interações. Tais critérios são descritos para determinar a convergência dos parâmetros refinados e são chamados de fator de confiança no refinamento (*R's*). Um fator de confiança é o *Rwp* (o mais usado para referenciar o refinamento Rietveld) e pode ser considerado um bom fator de confiança durante o refinamento quando este reduz a cada passo. Ou seja, se esse fator está convergindo para valores percentuais pequenos é uma boa indicação de que o refinamento está sendo bem sucedido.

Outro fator de confiança Re, é utilizado para extrair o fator de confiança chamado de Goodness-of-fit (algo como "melhor ajuste") representado geralmente por S. Esse fator é extraído simplesmente pela divisão do fator Rwp pelo Re (Rwp/Re). Por isso, a cada passo esse fator tende a um valor próximo de 1.

A principal aplicação da técnica de difração de raio X é a identificação de compostos cristalinos. Os planos de difração, as distâncias que existem entre eles e as densidades de átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino são características intrínsecas de cada material ou arranjo cristalino. Então, se compara o padrão de difração com os padrões indexados pelo International Center for Diffraction Data<sup>12</sup> (ICDD). As informações do ICDD dizem respeito às distâncias interplanares e às intensidades difratadas normalizadas para os vários planos (hkl) que difratam construtivamente os raios X.

Assim, na identificação qualitativa de materiais cristalinos, dados difratométricos obtidos para uma dada amostra são comparados a uma ou mais cartas registradas no ICDD, de forma a caracterizar o material ensaiado. A dificuldade de identificação tende a aumentar à medida que o número de fases cristalinas presentes na amostra aumente.

A intensidade da difração é dependente da densidade de elétrons em um dado plano cristalino, sendo que devem ser consideradas outras variáveis, conforme a equação 32 (TILLEY, 2014):

$$I_{(hkl)j} = K_e P_{(hkl)} \left(\frac{1}{V_j^2}\right) |F_{(hkl)j}|^2 \frac{LP_{(hkl)}fj}{\mu}$$
 (32)

Onde:  $I_{(hkl)j}$  é a intensidade integrada, Ke é a constante para um equipamento particular,  $P_{(hkl)}$  é o fator de multiplicidade, Vj é o volume de cela unitária,  $F_{(hkl)J}$  é o fator de estrutura,  $LP_{(hkl)}$  é o fator de Lorentz (polarização),  $f_J$  é a fração volumétrica da fase J na

\_

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> Centro Internacional de Dados de Difração

amostra e µ é o coeficiente de absorção linear da amostra. O fator de estrutura considera a eficiência do espalhamento pelos elétrons de um átomo e os efeitos da temperatura sobre a posição dos átomos na estrutura cristalina. O fator de multiplicidade P refere-se à proporção relativa de planos que contribuem para um pico difratado. O fator Lorentz-Polarização (LP) refere-se a um fator geométrico que diminui as intensidades integradas dos picos difratados em ângulos intermediários (na faixa de 2□ entre 40 e 60°), quando comparados com os valores de ângulos menores e maiores, uma vez que a quantidade de polarização depende do ângulo através do qual a radiação é espalhada. O fenômeno de absorção linear esta relacionado à espessura da amostra, ao coeficiente de absorção de massa, aos elementos químicos presentes e ao comprimento de onda da radiação utilizada (TILLEY, 2014).

#### 5.3 ÁREA SUPERFICIAL E TAMANHO DE PARTÍCULAS

O estudo das técnicas de analise de área superficial remete à Teoria de Adsorção Multimolecular. Esta teoria matemática foi desenvolvida para descrever a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida, e é a base teórica de um método criado por por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller (B.E.T. – Brunauer, Emmett e Teller) e trata-se de uma importante técnica utilizada para medição de área superficial específica de um material.

O método de BET é considerado uma extensão à teoria de Langmuir, desenvolvida por Irving Langmuir em 1916. Desde que foi publicado, o método de BET ou teoria de adsorção multimolecular se tornou a ferramenta de interpretação mais importante e útil no campo de adsorção física de gases.

A teoria de Langmuir descrevia o equilíbrio em taxas iguais de condensação e evaporação sobre a superfície de um sólido, de tal forma que é formada uma camada única de móleculas sobre a superfície. Brunauer, Emmett e Teller aperfeiçoaram e desenvolveram o método, estabelecendo que a superfície é recoberta por infinitas camadas moleculares superpostas.

A teoria de Langmuir relaciona a fisissorção de uma camada única de móleculas de gás, também chamadas de adsorbatos, sobre superfície sólida à pressão de gás do meio sob temperatura fixa. Verificando a equação 33 (equação de Langmuir):

$$\theta = \frac{\alpha \, p}{1 + \alpha p} \tag{33}$$

onde  $\theta$  é a fração de superfície recoberta, p é a pressão de gás e  $\alpha$  uma constante.

Hipóteses são apresentadas para fundamentar esta equação:

- a) Todos os sítios de adsorção na superfície possuem a mesma energia de adsorção para o adsorbato. O sítio de adsorção é definido como a área na superfície em que uma única molécula pode se adsorver;
- b) A adsorção de uma molécula de adsorbato ocorre independentemente da adsorção em sítios vizinhos;
- c) A atividade do adsorbato é diretamente proporcional a sua concentração.
- d) Adsorbatos formam uma monocamada;
- e) Cada sítio de adsorção pode ser ocupado por apenas uma partícula.

A teoria de Langmuir foi então estendida, chegando à técnica de BET com o conceito de adsorção de multicamadas. Este conceito segue três hipóteses adicionais:

As moléculas de gás irão adsorver fisicamente na superfície sólida em camadas infinitamente.

As diferentes camadas de adsorção não interagem entre si.

A teoria se aplica a todas as camadas de adsorção.

Similar à teoria de Langmuir, o método de BET requer a suposição de mecanismos consequentes às três hipóteses consideradas, que são:

- a) A adsorção de cada molécula de gás na superfície do sólido está relacionada a uma única e bem definida energia de adsorção
- b) A única interação molecular considerável é a de que uma molécula poderá agir como sítio único de adsorção para outra molécula de uma nova camada.
- c) A camada mais externa de adsorção está em equilíbrio com a fase gasosa —
   apresenta taxa de adsorção e desorção similares.

O processo de dessorção é cineticamente limitado. O calor de adsorção deve ser cedido. Este fenômeno é homogêneo em todas as moléculas de uma mesma camada. O calor de adsorção referente a primeira camada é igual a E1 – calor de adsorção à superfície sólida.

Assume-se então que as demais camadas de adsorção são similares entre si e podem ser representadas como espécies condensadas (fase líquida) portanto o calor de adsorção destas camadas é El – calor de liquefação. Na pressão de saturação o número de camadas adsorvidas tende a infinito – equivalente à superfície sólida estar imersa em fase líquida.

Com base nas simplificações assumidas é possível desenvolver uma nova equação de isoterma para o modelo de múltiplas camadas derivada da teoria de monocamada (BRUNAUER; EMMET; TELLER, 1938). As equações obtidas são capazes de representar não só a forma geral de isotermas experimentais, mas predizer valores compatíveis médios para o calor de adsorção e o volume de gás necessário para completar a primeira camada de adsorção em um sólido. A equação resultante do método de BET, para infinitas camadas, pode ser expressa pela equação 34:

$$v = \frac{vm \cdot c \cdot p}{(p - po) \cdot \left[ 1 + (c - 1) \cdot \left( \frac{p}{po} \right) \right]}$$
(34)

$$c = \frac{\exp(E1 - EL)}{R.T} \tag{35}$$

Onde v é o volume total de gás adsorvido, vm é o volume de gás adsorvido quando a superfície do sólido está completamente coberta por uma monocamada, c é a constante de BET, p é a pressão medida no estado de equilíbrio e p0 é a pressão inicial do sistema.

A constante c (equação 35), como regra terá módulo muito maior do que a unidade e portanto, a isoterma será composta por duas regiões – isoterma em S. Para pressões maiores, conforme p se aproxima de  $p\theta$ , a isoterma será convexa ao eixo  $p/p\theta$ . Para a região de baixa pressão v se torna menor e a curva se torna côncava ao eixo  $p/p\theta$ , e parap<<p>p0 a equação (33) se reduz à equação (36):

$$v = \frac{vm \cdot \frac{c}{po} \cdot p}{\left[1 + \frac{c}{po}p\right]} \equiv \frac{v}{vm} = \theta = \frac{\alpha p}{1 + \alpha p}; \qquad \alpha = \frac{c}{po}$$
 (36)

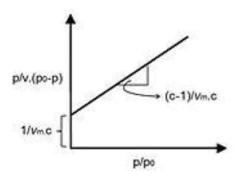
Que é uma forma equivalente à equação de Langmuir (33).

Com propósito de simplificação, a equação (34) pode ser reescrita da seguinte forma (equação 37):

$$\frac{p}{v(po-p)} = \frac{1}{vmc} + c - \frac{1}{vmc} \frac{p}{po}$$
 (37)

A equação 37 é mais conveniente para se trabalhar, uma vez que o gráfico de  $p/v(p_0-p)$   $X p/p_0$  é linear, cuja interseção com o eixo das ordenadas é 1/vmc e inclinação igual a  $(c-1)/v_mc$ , como mostra a Figura 28.

Figura 28 – representação gráfica da equação 3 do método de BET



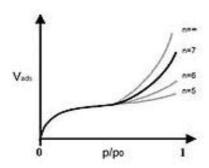
Fonte: Autor, "adaptado de" Brunauer; Deming et al., 1940

Desta forma podemos obter vm e c a partir da plotagem do gráfico, sendo o primeiro o volume de gás requerido para completar uma camada de adsorção e o segundo, por definição, aproximadamente exp [(E1-El)/RT].

Se o número de camadas adsorvidas não puder ultrapassar determinado número finito, então a equação (34) deve ser revista para apenas n termos, e não infinitos. Desta forma obtemos a equação (38), que é representada na Figura 29:

$$v = vm \frac{cx}{1 - x} \frac{1 - (n+1)x^n + n x^{n+1}}{1 + (c-1)x - cx^{n+1}} ; x = \frac{p}{p0}$$
 (38)

Figura 29 - Gráfico esquemático da curva (38) para diferentes valores de n



Fonte: Autor, "adaptado de" Brunauer, Deming el al., 1940

Uma interpretação plausível para n é relacionada à dimensão de poros, irregularidades e capilaridades de um material, que limite o número máximo de camadas possíveis de se adsorverem mesmo à pressão de saturação.

A equação (38) possui dois casos limites importantes. Quando n=1, a expressão se resume a equação de Langmuir (36) e quando n=∞ (superfície livre) se resume a equação (34).

Como n é um valor característico do material, e a princípio desconhecido, para a utilização da equação (38) é necessário que anteriormente seja plotado os valores experimentais da isoterma para baixa pressão de acordo com a equação (37), com a obtenção dos valores de vm e c a partir da inclinação e interseção do gráfico. Adquiridos os valores deve-se utilizar a equação (38) e ajusta-la para o melhor valor de n.

O equipamento para análise de área superficial por BET realiza medidas de área superficial específica através da determinação do volume de gás adsorvido fisicamente na superficie da amostra (LOWELL; SHIELDS, 1991). O procedimento utiliza gás de nitrogênio devido a sua facilidade de obtenção em estado puro e por apresentar interação relativamente alta com a grande maioria dos sólidos. Devido ao fenômeno de adsorção física estar relacionado a forças de interação molecular fracas entre o adsorbato (moléculas de gás) e adsorvente (superfície sólida da amostra), as medidas no equipamento são realizadas em temperatura de nitrogênio liquido a fim de se obter valores detectáveis de adsorção. A análise é realizada adicionando em etapas quantidades conhecidas de pressão de nitrogênio (p<sub>0</sub>) ao recipiente da amostra, de forma que diferentes pressões de vapor (p) sejam alcançadas no equilíbrio do sistema. Durante o procedimento, um sensor de pressão monitora as variações de pressão (p) devido aos processos de adsorção. Quando a pressão de saturação é alcançada não ocorre mais adsorção física independente de acréscimo na pressão. Após as camadas de adsorção serem formadas (quando p<sub>0</sub> for igual a pressão de saturação) a amostra é removida da atmosfera de nitrogênio para que ocorra a dessorção e quantificação das moléculas de nitrogênio adsorvidas no material. Os dados coletados de pressão são apresentados na forma da isoterma de BET – equação (34) – que relaciona o volume de gás adsorvido v em função da pressão relativa  $p/p_0$ . Existem cinco tipos de isoterma possíveis de serem obtidas (BRUNAUER et al., 1940), conforme é apresentado na Figura 30.

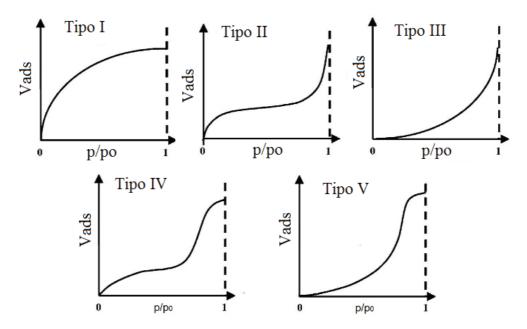


Figura 30 – Tipos de isoterma de adsorção física

Fonte: Autor, "adaptado de" Brunauer et al., 1940

A isoterma do tipo I é uma pseudo-isoterma de Langmuir, porque está relacionada a adsorção de uma única ou poucas camadas sobre a superfície sólida. Uma isoterma do tipo I é típica de materiais microporosos, onde os poros excedem em pouco o diâmetro molecular do adsorbato. A equação da isoterma do tipo I é obtida quando  $n \rightarrow 1$  e c > 1.

Isotermas do tipo II são as mais comuns de serem encontradas em medidas de adsorção e ocorrem em sistemas não porosos. O primeiro segmento da curva, côncavo ao eixo p/po, representa a formação de monocamada adsorvida à superfície, enquanto o segundo segmento, convexo ao eixo p/po, representa a adsorção de múltiplas camadas sobre a superfície — o ponto de inflexão da isoterma corresponde à ocorrência de completa formação da primeira camada. A equação da isoterma do tipo II é obtida quando c > 1.

A isoterma do tipo III ocorre quando c < 1 e corresponde a E1 < El, ou seja, a interação adsorvente-adsorbato é mais fraca que a interação adsorbato-adsorbato, deste modo a adsorção ocorre principalmente em multicamadas, sem que ocorra necessariamente a formação completa da primeira camada. Como não é possível identificar a ocorrência de formação da primeira camada de adsorção, o método de BET não se aplica.

A isoterma do tipo IV é obtida quando ocorre condensação capilar, em que observa-se a formação de monocamada seguida a adsorção de multicamadas até inflexão e saturação da isoterma. A isoterma do tipo IV é típica de amostras com poros no intervalo de mesoporos a macroporos, em que a formação de multicamadas de adsorção é possível porém limitada às

dimensões das porosidades do material. A equação da isoterma do tipo IV pode ser expressa pela equação (38) ajustada para o melhor valor de n, com c > 1.

As isotermas do tipo V são similares as do tipo IV, porém apresentam c < 1 e, conforme a isoterma do tipo III, não é possível identificar a ocorrência de formação da primeira camada de adsorção, portanto o método de BET não pode ser aplicado.

A análise dos dados obtidos é realizada de acordo com a equação de BET (34), onde os parâmetros da equação devem ser ajustados ao tipo de isoterma do sistema estudado (ALLEN, 1996). Idealmente cinco medidas no intervalo de p/po entre 0,05 a 0,3 devem ser o suficiente para a determinação da superfície específica. Com os valores coletados utiliza-se a equação (37) para plotar um gráfico p / v(po-p) versus p/po, que deve se aproximar de uma linha reta para os valores dentro do intervalo de p/po selecionados – as variações não-lineares que ocorrem fora deste intervalo podem ser dividas em dois grupos: os casos que apresentam baixa adsorção e os que apresentam alta adsorção, devendo ser analisadas individualmente uma vez que apresentam propriedades singulares para cada material estudado. Os dados experimentais podem ser considerados aceitáveis caso o coeficiente angular da reta não seja menor do que 0,9975. Como resultado da utilização da equação (37) obtêm-se da interseção com o eixo das ordenadas 1/vmc e da inclinação da curva (c-1)/vmc. Com as duas relações podemos determinar vm e c, sendo o primeiro o volume de gás requerido para completar uma camada de adsorção e o segundo, por definição, aproximadamente exp[(E1-El)/RT]. Uma vez conhecido vm calcula-se a área de superfície específica de um material através da seguinte equação (39):

$$S = v_m \frac{N_{av} A_{ad}}{Mv} \tag{39}$$

Onde S é a área de superfície específica, vm é o volume de gás adsorvido quando a superfície do sólido está completamente coberta por uma monocamada, Nav é o número de Avogadro, Aad é área de seção transversal da uma molécula de adsorbato e Mv é o volume ocupado por 1 mol da molécula de adsorbato.

Normalmente seriam necessárias pelo menos cinco medidas experimentais para determinação da área específica do material. Entretanto, sob determinadas circunstâncias é aceitável que o cálculo de área específica seja realizado com apenas um valor coletado. Esse resultado é dado pelo "Single Point BET". Assumindo que c >> 1 a equação (37) se torna a equação (40):

$$\frac{1}{1 - \frac{p}{p0}} = \frac{v}{vm} \tag{40}$$

Desta forma, a curva do gráfico intercepta a origem, e podemos obter 1/vm a partir da inclinação da curva 1/(1-p/po) versus v com apenas um ponto experimental. A exemplo do multi-point BET, uma vez que determinamos vm podemos calcular a área específica do material através da equação (39). O método de single-point BET é frequentemente utilizado em análises de rotina para uma série de amostras de determinado material que conhecidamente apresenta c muito maior do que a unidade. O erro associado a aproximação utilizada pelo método single-point é função da pressão relativa p/po e do valor original de c, e deve ser determinado através das equações (37) e (40).

Para a realização do ensaio, as amostras devem ser previamente desgaseificadas promovendo completa remoção de água e outros contaminantes adsorvidos para se garantir que as medidas de área superficial obtidas durante a análise possam ser adquiridas com precisão. Este processo é realizado submetendo as amostras a vácuo e alta temperatura. A temperatura escolhida é usualmente a maior possível sem que ocorra o comprometimento da estrutura física da amostra, a fim de se encurtar o tempo de desgaseificação.

As metodologias variam de acordo com os equipamentos utilizados, mas basicamente tubos de vidro são utilizados para receber as amostras, em uma célula. As células de amostras possuem tamanhos variados e podem existir em diferentes formatos. As células são então alocadas em mantas de aquecimento e conectadas a porta de vácuo do sistema para procedimento de desgaseificação. A seguir, a célula é movida para o módulo de análise e submersa parcialmente em nitrogênio líquido. O nitrogênio líquido é utilizado para o resfriamento e manutenção da temperatura baixa na amostra, a fim de garantir que no momento da análise as interações entre as moléculas de gás e a superfície sólida sejam fortes o suficiente para serem obtidos valores detectáveis de adsorção. O volume morto dentro da célula da amostra precisa ser calibrado antes de cada analise de medidas. Para esta finalidade o gás de nitrogênio é utilizado para um ensaio em branco, em um tubo vazio. Após a calibração do equipamento, o adsorbato (gás de nitrogênio), é injetado no interior da célula para realização das medidas.

A partir dos resultados de área superficial, o diâmetro médio das partículas ( $D_{BET}$ ) pode ser calculado. Considerando que as partículas têm formato esférico, pode ser utilizada a relação definida na equação (41).

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho.S} \tag{41}$$

Onde  $\square$  é a densidade e S é a área específica. O valor de densidade utilizado no cálculo pode ser o valor da densidade teórica que, para o aluminato de magnésio, é de  $3,58g/cm^3$ .

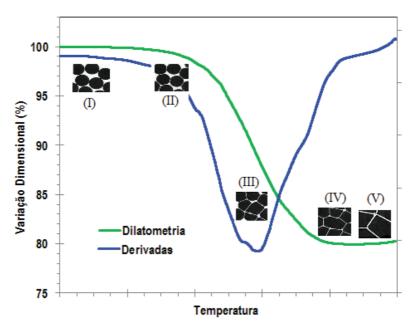
#### 5.4 ENSAIOS DE DILATOMETRIA

Para estudar a sinterização dos pós compactados, foram realizados ensaios de Dilatometria, também chamado de análise termomecânica (TMA), que é um método analítico que monitora as mudanças dimensionais sofridas por um corpo de prova quando aquecido progressivamente.

Este ensaio permite estudar o comportamento de materiais sob a ação do calor que refletem nas propriedades físicas, químicas e microestruturais. As curvas dilatométricas mostram as variações dimensionais que ocorrem com a amostra, variações relacionadas com alguns dos seguintes fenômenos: eliminação de constituintes (que podem gerar produtos gasosos), dilatação física, reações e transformações cristaloquímicas, sinterização e formação de uma fase vítrea.

Ensaios de dilatometria, quando aplicados especificamente para estudar processos de sinterização, podem revelar importantes informações a respeito das etapas de sinterização e comprovar dados sobre o comportamento do material enquanto está submetido ao aquecimento. A Figura 31 apresenta uma curva básica indicando as etapas de sinterização, aqui explicadas em cinco fases.

Figura 31 — Curva de dilatometria, sua derivada e o desenvolvimento da estrutura, aplicada a um processo de sinterização de material cerâmico



Na fase (I) o pó cerâmico está compactado, e as variações dimensionais são nulas. Esta fase abrange desde o início do aquecimento até o início de deflexão da curva indicando, nesta região (II), a temperatura que marca o início da formação dos pescoços na sinterização, iniciando também as transformações dimensionais. A seguir, grande retração linear causada pela redução das interfaces sólido-gás (poros) e avanço da densificação. O início da segunda região é evidenciado pela inflexão da curva de derivadas, evidenciando o a região onde as transformações ocorrem com maior velocidade. Nesta fase, a retração tem pouca dependência da temperatura. A região (III) caracteriza-se pelo final do segundo estágio da sinterização, no qual se observa a diminuição da velocidade de transformações, e a taxa de eliminação dos poros cai drasticamente. Os poros remanescentes tendem a se situar nas regiões de contornos de grãos e a eliminação de poros e consequente redução linear após esta fase será praticamente nula (IV). A seguir, se a temperatura for mantida estável por um período de tempo os grãos do material tendem a crescer (V). Esta etapa caracteriza-se pela aplicação de uma isoterma ao ensaio. Tal procedimento tem a finalidade de avaliar alterações dimensionais na amostra, estudando a possível formação e desenvolvimento de fases na sinterização. Com a isoterma, o material tende a buscar a condição de menor energia livre, que vai favorecer o crescimento de grãos e o arranjo de estruturas cristalinas nas suas condições mais estáveis. Alterações dimensionais (contração ou dilatação) nesta fase podem estar relacionadas ao

desenvolvimento das fases presentes ou a porosidades remanescentes que ainda estão sendo eliminadas (retração) com o aumento de tamanho dos grãos e redução de energia livre.

No caso do uso para a análise térmica do aluminato de magnésio, a análise da sinterização foi a principal função do ensaio, onde informações importantes puderam ser determinadas, como o teor de contração linear, por exemplo.

Outras características avaliadas no ensaio podem ser as temperaturas de inicio e fim das fases de sinterização, identificadas através da derivação da curva de variação dimensional. A curva derivada pode ser tratada traçando retas tangentes, como as que são indicadas na Figura 32. Estas retas vão definir as temperaturas de "Onset" (início da formação dos pescoços na sinterização) e de "Offset" (fim da fase mais intensa de retração). Esta técnica é a Differential Thermal Analysis (DTA), que neste caso específico, pode ser aplicado com a finalidade de detectar alterações físicas no material (HAINES, 1995).

Na maioria dos casos, o operador utiliza um software fornecido pelo fabricante do instrumento pode fornecer estes dados. É necessário traçar ou definir pontos na curva de derivadas que representem com boa aproximação os pontos de início e fim da inflexão da curva, os quais delimitam a área abaixo da curva.

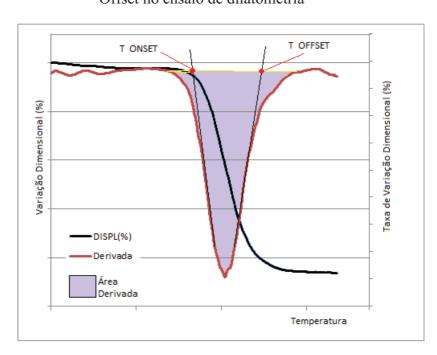


Figura 32 – método de determinação das temperaturas Onset e Offset no ensaio de dilatometria

Fonte: Autor

-

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> Análise Térmica Diferencial

Conduzindo ensaios de dilatometria desta forma, é possível projetar processos de sinterização definindo temperaturas ótimas, variando parâmetros do ensaio e comparando as temperaturas obtidas. Os melhores resultados são obtidos quando se verifica a máxima retração linear e a formação de um platô ao final da curva (trecho final plano).

#### 5.5 ENSAIOS DE DENSIDADE

A determinação da densidade é uma das formas de avaliar a sinterização. O método de Arquimedes é muito eficiente na determinação da densidade real de amostras. O método é referenciado pela norma ASTM C830 (ASTM, 2016). A equação (42) apresenta o cálculo da densidade por este método.

$$\rho_{AM} = \frac{M_{seca} \cdot \rho_{H2O}}{M_{seca} - M_{umida}} \tag{42}$$

Onde  $\Box_{AM}$  é a densidade da amostra,  $\Box_{H2O}$  é a densidade da água,  $M_{seca}$  é a massa seca das amostras,  $M_{\'umida}$  é a massa úmida das amostras. A densidade da água pode ser determinada experimentalmente em laboratório.

Ao determinar a densidade real do material sinterizado, é possível avaliar o nível de densificação através de comparação deste valor com o valor da densidade teórica de um dado material. O valor teórico é comumente definido através da determinação da densidade de uma única célula unitária de um material cristalino conhecido. O valor desta densidade (

) pode ser calculado com a equação (43):

$$\rho = n' \cdot \frac{(\Sigma Ac + \Sigma AA)}{Vc \cdot NA} \qquad Vc = a^3(cúbico) \quad (43)$$

Onde  $\Box$ Ac é a soma dos pesos atômicos de todos os cátions na unidade da fórmula química do material,  $\Box$ AA é a soma dos pesos atômicos de todos os ânions na unidade da fórmula, Na é o número de Avogadro (6,023.10<sup>23</sup>), a é o valor do parâmetro de rede, no caso de um material cuja célula cristalina é cúbica. Se a célula cristalina não for cúbica, é preciso determinar os valores dos respectivos parâmetros a, b, c, aplicados a cada caso, conforme as céluas de Bravais. Ou também pode ser determinado através do refinamento Rietveld, a partir do difratograma de um ensaio DRX, conforme descrito anteriormente.

## 5.6 MICROSCOPIA POR FORÇA ATÔMICA – AFM

A técnica de obtenção de imagens por Atomic Force Microscopy (AFM)<sup>14</sup> é uma técnica derivada da técnica Scanning Probe Microscopy (SPM)<sup>15</sup>. Os AFMs podem ser usados para estudar materiais isolantes, semicondutores ou condutores. A sonda usada em um AFM é uma ponta afiada, tipicamente menor que 5μm de altura e frequentemente menos de 10nm de diâmetro no ápice. A ponta está localizada na extremidade livre de um cantiléver, que geralmente apresenta 100 - 500 μm de comprimento. Forças entre a ponta e a superfície da amostra fazem com que o cantiléver responda através de uma deflexão. Um detector mede as deflexões à medida que a ponta é digitalizada sobre a amostra, ou a amostra é digitalizada sob a ponta (VEECO INSTRUMENTS INC., 2005).

As deflexões medidas permitem que seja gerado um mapa de topografia de superfície. Existem vários modos AFM. Cada um é definido principalmente em termos do tipo de força que está sendo medido e como ele é medido.

A maioria dos AFMs utiliza técnicas ópticas para detectar a deflexão do cantiléver. No esquema mais comum (Figura 33), um feixe de luz de um diodo laser é emitido e reflete na parte de trás do cantiléver, que é sensível à posição captada pelas deflexões.

À medida que o cantiléver se dobra, a posição do raio laser no detector muda. Como resultado, o sistema pode detectar movimento vertical em escalas a níveis de Angstrons.

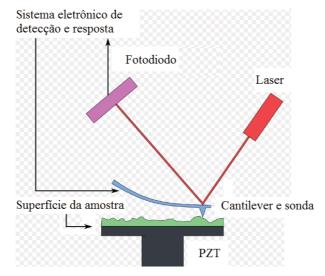


Figura 33 – Esquema óptico típico utilizado em equipamentos AFM

Fonte: Autor, "adaptado de" Veeco Instruments, 2005

1.

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> Microscopia de Força Atômica

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> Microscopia de Escaneamento por Sonda

Há quatro modos principais de AFM: O "TappingMode", o modo de contato, o modo sem contato e o modo de ressonância de torção. Vários modos secundários podem ser derivados a partir desses modos primários.

No modo AFM de contato, que foi o modo de escaneamento utilizado neste trabalho, a ponta está em contato contínuo com a amostra. A força exercida pelo cantiléver é como a força de uma mola comprimida. A magnitude e o sinal (repulsivo ou atrativo) da força cantiléver depende da deflexão do cantiléver e da sua constante de mola.

Como principais aplicações e vantagens do uso do AFM, pose ser feita uma comparação com um microscópio eletrônico de varredura (MEV). O AFM fornece uma imagem tridimensional da superfície diferentemente do microscópio eletrônico que faz uma projeção bidimensional ou uma imagem bidimensional de uma determinada amostra. Além disso, é possível analisar materiais condutores ou isolantes, pois o AFM não utiliza corrente de tunelamento para gerar imagens (VEECO INSTRUMENTS INC., 2005).

É possível realizar análises em pequenos volumes de amostra, e a preparação da amostra pode ser simples ou até mesmo desnecessária, não exigindo nenhum tratamento especial (como metal ou revestimento de carbono). Por exemplo, é possível analisar amostras biológicas vivas sem retirá-la de seu meio e sem perder suas propriedades. Isto permite que eventos moleculares no nível da interação entre as moléculas possam ser explorados. Diversificados ambientes podem ser utilizados para a análise, como a atmosfera ambiente (temperatura ambiente e em presença do ar) ou em líquidos, diferentemente de um microscópio eletrônico que precisa de um ambiente de vácuo para o seu bom funcionamento.

Isto faz com que o sistema possa ser utilizado para monitorar processos, já que tempo de análise é baixo, e não requer condições restritas a laboratórios sofisticados.

A alta resolução proporcionada pelo AFM é compatível a resolução de microscópios de tunelamento e de microscópios eletrônicos de transmissão.

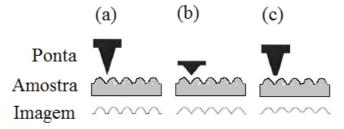
Dentre as principais limitações deste sistema, pode ser destacado que vibrações tendem a interferir no funcionamento do microscópio, ou seja, o som ambiente, vibrações mecânicas e até mesmo a rede elétrica podem ser interferentes na análise. Por isso o equipamento deve ser montado em uma mesa com um sistema de amortecimento em uma sala fechada.

A presença de contaminantes na superfície pode conduzir a imagens distorcidas, pois o sistema varre apenas a última superfície da amostra. Os contaminantes mais comuns são carbonatos, carbonetos, água, hidrocarbonetos, etc. Se o contaminante for um líquido, uma operação do AFM no modo contato irá penetrar na camada de líquido para a imagem da

superfície subjacente, enquanto que no modo não-contato com um AFM oscilará acima da camada adsorvida.

A qualidade da imagem obtida por um sistema AFM depende diretamente da qualidade da sonda utilizada, pois o raio de curvatura e o grau de afilamento da ponta escaneadora é que determinam a resolução da imagem gerada. Pontas comerciais têm raios de curvatura que variam de 5 a 60nm. A Figura 34 apresenta um esquema com 3 pontas de diferentes geometrias, utilizadas para analisar uma mesma amostra.

Figura 34 – Diferentes resultados apresentados pela leitura /de uma mesma amostra com diferentes tipos de pontas de escaneamento em uma análise AFM



Fonte: Autor, "adaptado de" Veeco Instruments, 2005

A Figura 35 apresenta o microscópio AFM utilizado neste trabalho para realizar as imagens AFM.

Figura 35 – Modelo do microscópio AFM utilizado



Fonte: Autor

#### 5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR VARREDURA – MEV

Microscópios são equipamentos projetados e construídos para tornar visível ao olho humano o que for muito pequeno para tal. Há equipamentos que cumprem esta função a partir da aplicação de técnicas ópticas, onde um objeto é iluminado com luz visível ou luz ultravioleta e um aparato composto por lentes e espelhos trata de apresentar imagens visíveis a um observador. Estes equipamentos (microscópios ópticos) apresentam como limite máximo de resolução o valor de 2000 vezes de aumento, aplicando várias técnicas e obtendo variados efeitos de difração, de acordo os ajustes de comprimento de onda da radiação incidente e demais parâmetros adequados para este fim.

Quando se deseja ampliações maiores, um microscópio eletrônico de varredura (MEV) pode ser utilizado para realizar as investigações necessárias. Utilizando um feixe de **elétrons** no lugar dos **fótons** utilizados em um microscópio óptico convencional, O MEV pode solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

O dualismo existente entre onda-partícula foi demonstrado por De Broglie em 1925, onde o comprimento de onda de um elétron é função de sua energia (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 1995). Esta energia pode ser comunicada a uma nova partícula carregada por meio de um campo elétrico acelerador. Se a voltagem aplicada for suficientemente grande, (da ordem de 50 kV, por exemplo) elétrons de comprimento de onda extremamente curto (λ=0,005Å) e, portanto, de poder de resolução potencialmente alto como uma fonte de iluminação, podem ser produzidos.

Os elétrons e suas cargas podem ser focalizados através de campos eletrostáticos ou eletromagnéticos, o que pode ser transformado em imagens por programas de computador. Assim, as principais características um microscópio de alta resolução são reunidas.

Os aparelhos mais modernos entregam ao usuário aumentos da ordem de 300.000 vezes ou mais, e as aplicações são múltiplas. A maior parte dos materiais sólidos disponíveis pode ser investigada, conservando a profundidade de campo compatível com a observação de superfícies rugosas. O MEV rapidamente apresenta informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Este recurso é utilizado pela ciência em campos de atuação nas áreas de biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e até mesmo geologia (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Trata-se de um dos mais versáteis e importantes instrumentos utilizados para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos.

Como possui alta resolução, que pode ser obtida quando as amostras são observadas; valores da ordem de 2 a 5 nanômetros são geralmente apresentados por instrumentos comerciais. Os instrumentos voltados para pesquisas avançadas podem atingir resoluções abaixo de 1 nm.

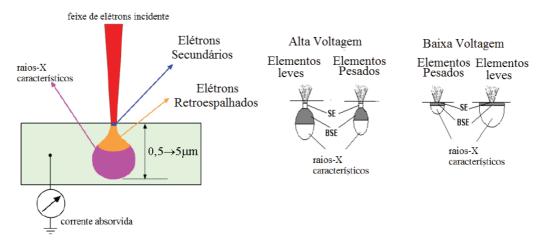
Outra importante característica do MEV é a aparência tridimensional apresentada pelas imagens, resultado direto da grande profundidade de campo. Permite, também, o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, o que é extremamente útil, complementando informações obtidas por imagens ópticas.

Um feixe de elétrons de pequeno diâmetro é utilizado como princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Explora-se a superfície de uma amostra, de forma a varrer ponto a ponto. O sinal do detector é transmitido a uma tela catódica cuja varredura está sincronizada à do feixe incidente, que pode ser guiado para varrer a superfície da amostra segundo malhas específica. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV.

A alta tensão criada entre o filamento e o ânodo acelera este feixe, que em seguida, é focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um "spot" menor que 4 nm. Ao interagir com a amostra, o feixe produz elétrons e fótons que são coletados por detectores adequados e convertidos em um sinal de vídeo. Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra. A Figura 36 ilustra a incidência do feixe de elétrons na atuação do MEV (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Figura 36 – Volume de interação: à esquerda, é apresentada a localização dos sinais emitidos pela amostra. À direita, a relação da voltagem para elementos leves e pesados



São produzidos elétrons e ondas eletromagnéticas neste processo. Estes são utilizados com o objetivo de formar imagens. Outra utilização é a realização de análises físico-químicas. As partículas e/ou os raios eletromagnéticos resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra têm de ser detectadas. Assim, elas devem retornar à superfície da amostra e em seguida, um detector deve recolher estes sinais. A profundidade máxima de detecção, que termina se configurando na resolução espacial, depende da energia com que estas partículas ou raios atingem o detector, ou são capturadas pelo mesmo.

Os elétrons retroespalhados possuem maior energia do que os elétrons secundários. Desta forma, instrumento que faz a detecção dos elétrons retroespalhados vai operar na faixa de energia maior e o de elétrons secundários na faixa menor. A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, pois ela resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra.

A amostra pode emitir diferentes tipos de sinais. Os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados.

A interação do feixe eletrônico com o material da amostra representam o que é chamado de "secondary electron" (SE)<sup>16</sup>. Estes elétrons resultantes são de baixa energia (<50eV), e formarão imagens com alta resolução (3-5nm). O relevo da amostra será responsável por fornecer o contraste na imagem. Este é o principal modo de formação de imagem no MEV.

-

<sup>16</sup> Elétrons Secundários

Os elétrons secundários (de baixa energia) gerados pelas interações elétron-átomo da amostra têm um livre caminho médio de 2 a 20nm. Assim, somente aqueles gerados junto à superfície podem ser reemitidos e, mesmo estes, são muito vulneráveis à absorção pela topografia da superfície.

Quando se trata de elétrons retroespalhados, é definido que, sua energia vai variar entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário. Os elétrons retroespalhados, com energia próxima à dos elétrons primários, são aqueles que sofreram espalhamento elástico, e são estes que formam a maior parte do sinal de elétrons retroespalhados.

Como os elétrons retroespalhados de alta energia são resultantes de uma colisão elástica, são provenientes de camadas mais superficiais da amostra. Portanto, se somente este tipo de elétrons forem captados, as informações de profundidade contidas na imagem serão poucas se comparadas com a profundidade de penetração do feixe. O sinal de Back-Scattered Electrons (BSE)<sup>17</sup> é resultante das interações ocorridas mais para o interior da amostra e proveniente de uma região do volume de interação abrangendo um diâmetro maior do que o diâmetro do feixe primário. Esses elétrons produzem imagens que apresentam informações diferentes em relação ao contraste apresentado.

Uma imagem topográfica (contraste em função do relevo) também é obtida de uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra). Alguns tipos de interações ainda podem ser obtidos quando se incide o feixe primário na amostra:

- a) Elétrons transmitidos: sofrem espalhamento elástico (espalhamento de Rutherford) sendo, então, os responsáveis pela formação da imagem dos "Transmission Eletronic Microscopy" (TEM)<sup>18</sup>.
- b) Elétrons absorvidos: perdem toda sua energia na amostra, e, portanto, geram uma corrente elétrica entre a amostra e o porta- amostra, que deverá ser aterrado para descarregá-la e garantir a integridade da mesma.
- c) Elétrons Auger: estes são os elétrons cuja energia (em torno de 1500eV) é característica do elemento que a emite e do tipo de ligação química. Estes elétrons possuem energia máxima de cerca de 2 keV, por isso, pode ser utilizada para análise elementar (principalmente óxidos e filmes muito finos). A profundidade de escape da interação é de aproximadamente 0,2 a 2,0 nm, a análise correspondente a este tipo de sinal é chamada espectroscopia Auger (AS)

\_

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup> Elétrons Retro-Espalhados

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup> Microscópio Eletrônico de Transmissão

Uma das etapas mais importantes é a preparação das amostras. Para a obtenção correta de imagens por MEV, amostras de metal requerem os cortes adequados para a investigação desejada, como se estivesse sendo realizada a microscopia óptica.

Como há um feixe de elétrons interagindo com a amostra, esta deve absorver alguns elétrons, que por sua vez, devem ser conduzidos para um fio terra. Isso faz com que seja necessário que as amostras sejam condutoras.

Materiais isolantes (cerâmicas e polímeros, por exemplo) devem ser recobertas com uma camada ultrafina de material condutivo, que pode ser depositada através de vários processos físicos como evaporação ou a deposição de íons (sputtering). Outro motivo para o recobrimento das amostras, é que as camadas depositadas podem melhorar o nível de emissão de elétrons, pois emitem mais elétrons que o material da amostra, facilitando a construção da imagem.

Geralmente o mais utilizado é o recobrimento por deposição de íons metálicos de ouro (Au), liga de ouro-paládio (Au-Pd) ou platina (Pt), entre outros.

Neste processo, as amostras são colocadas em uma câmara com pressão em torno de 0,1 a 0,05 mbar e o alvo metálico é bombardeado com átomos de gás inerte como, por exemplo, argônio. Os átomos do alvo são depositados sobre a amostra (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

As máquinas utilizadas para esta finalidade são denominadas metalizadoras e oferecem como parâmetros de ajuste: corrente aplicada (em mA), tempo de deposição e altura da amostra em relação ao alvo, a fim de que seja calculada a espessura do metal depositado.

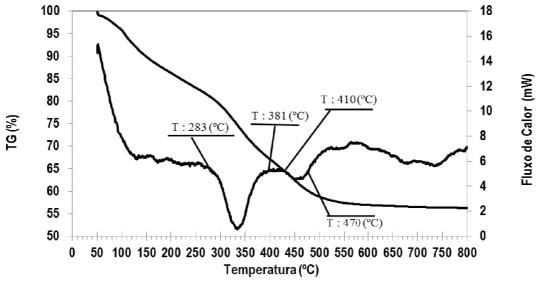
## 6 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Os resultados do trabalho são apresentados em tópicos, relacionados aos ensaios, tabelas, gráficos e análises obtidas. Ao final, na seção 6.8, os resultados são discutidos.

### 6.1 ENSAIOS DE TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

Na Figura 37 se observa que até a temperatura aproximada de 130°C ocorre a perda do solvente, o álcool. Em seguida, aproximadamente a 283°C, inicia-se o processo de decomposição que ocorre em duas fases. Primeiramente, é suposto que o hidróxido de alumínio se decompõe e a variação de massa é proporcional à proporção estequiométrica do alumínio, que é 2:1 e vai até aproximados 381°C (GUSMANO; NUNZIANTE; TRAVERSA, 1991).

Figura 37 – Termogravimetria (TG) do gel de Aluminato de Magnésio dopado com 0,1% de cério e coprecipitado em álcool



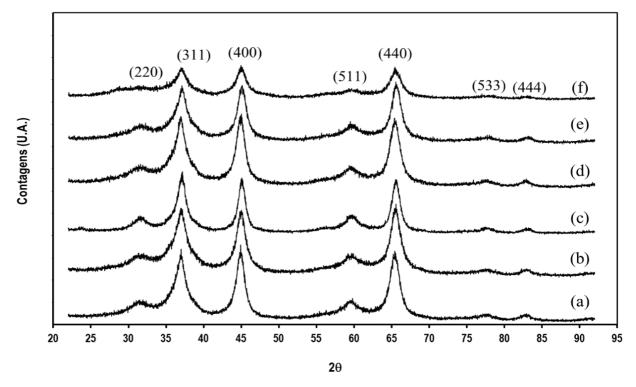
Fonte; Autor

A seguir, em temperatura próxima de 410°C, é provável que ocorra a decomposição do hidróxido de magnésio. Em ambos os casos de decomposição térmica dos hidróxidos, a formação de óxidos é esperada. Já acima de 470°C uma pequena variação de massa é observada entre 600 e 750°C e por isso a temperatura de 800°C é a mais indicada para a cristalização completa do aluminato de magnésio.

# 6.2 ENSAIOS DRX – DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As Figura 38 e Figura 39 apresentam os difratogramas obtidos pelos ensaios DRX das amostras de aluminato de magnésio puro e dopado com as concentrações de Cério previstas no estudo, realizada para pós obtidos a partir de precursores dissolvidos em meio alcoólico ou aquoso, respectivamente, e calcinados a 600°C. Os planos indicados referem-se ao MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Figura 38 – Ensaios DRX. Pós obtidos a partir de precursores dissolvidos em álcool e calcinados a 600°C



Fonte: Autor

Legenda: Teores de Cério: Curvas: (a) -0.0%; (b) -0.1%; (c) -0.2%; (d) -0.5%; (e) -1.0%; (f) -2.0%

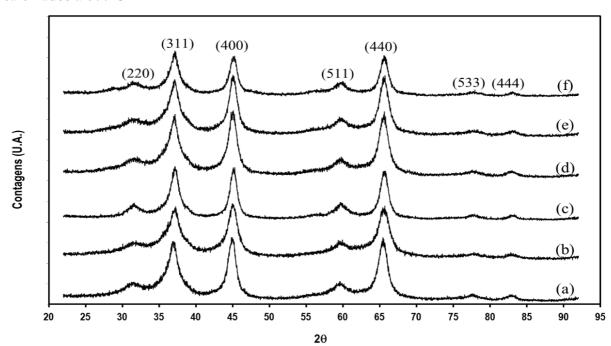


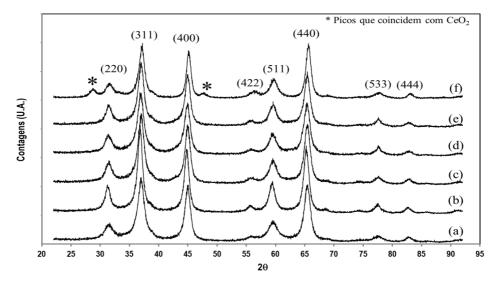
Figura 39 – Ensaios DRX. Pós obtidos a partir de precursores dissolvidos em água e calcinados a 600°C

Legenda: Teores de Cério: Curvas: (a) -0.0%; (b) -0.1%; (c) -0.2%; (d) -0.5%; (e) -1.0%; (f) -2.0%

Comparando os padrões difratométricos obtidos, percebe-se que, com o uso do álcool como meio de dissolução e precipitação dos precursores, os picos tendem a ficar mais atenuados e largos comparados aos padrões difratométricos das amostras coprecipitadas com os precursores dissolvidos em meio aquoso. A mesma tendência é verificada à medida que a concentração de Cério aumenta. Na temperatura de calcinação de 600°C os picos atenuados e largos são devidos a cristalitos muito pequenos, com uma possível má formação na cristalização, indicada pelo resultado da curva termogravimétrica e pela análise da literatura (EWAIS et al., 2015) que se refere à temperatura de calcinação. A literatura é diversa na questão da obtenção de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bem cristalizado quanto à temperatura de calcinação. O trabalho de Gusmano et al. relata a obtenção de espinélio a temperaturas tão baixas quanto 400°C, porém os picos difratométricos apresentados pelos autores (vide Figura 16, temperatura de 400°C) não evidenciam esta situação (GUSMANO; NUNZIANTE; TRAVERSA, 1991). Já Zawrah afirma que a fase espinélio só se forma a partir de 600°C, ou seja, acima desta temperatura (ZAWRAH; HAMAAD; MEKY, 2007). Ewais et al. utilizam um gráfico em seu trabalho (vide figura 2) para apresentar que o espinélio se cristaliza completamente a partir de temperaturas acima de 650°C (EWAIS et al., 2015).

Figura 40 e Figura 41 apresentam os difratogramas obtidos pelos ensaios DRX das amostras de aluminato de magnésio puro e dopado com as concentrações de Cério previstas no estudo, realizada para pós obtidos a partir de precursores dissolvidos em meio alcoólico ou aquoso, respectivamente, e calcinados a 800°C.

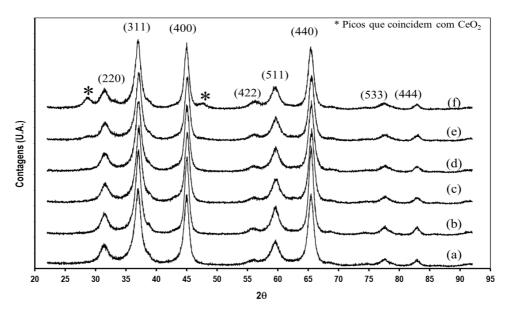
Figura 40 — Ensaios DRX. Pós obtidos a partir de precursores dissolvidos em álcool e calcinados a 800°C



Fonte: Autor

Legenda: Teores de Cério: Curvas: (a) -0.0%; (b) -0.1%; (c) -0.2%; (d) -0.5%; (e) -1.0%; (f) -2.0%

Figura 41 — Ensaios DRX. Pós obtidos a partir de precursores dissolvidos em água e calcinados a 800°C



Fonte: Autor

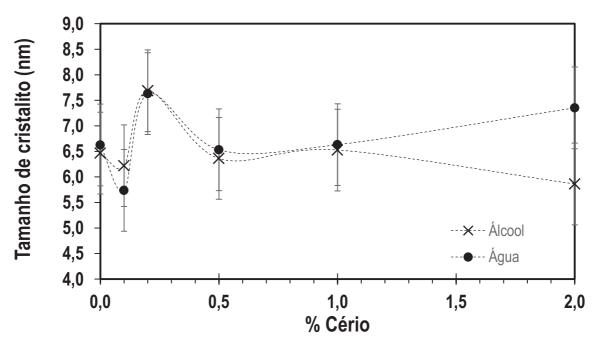
Legenda: Teores de Cério: Curvas: (a) -0.0%; (b) -0.1%; (c) -0.2%; (d) -0.5%; (e) -1.0%; (f) -2.0%

Baseado no conteúdo de referências e nos resultados apresentados, a temperatura de calcinação de 800°C se apresenta como a melhor opção para evidenciar a obtenção de pós totalmente cristalizados, evidenciando que os hidróxidos dos precursores foram completamente decompostos e que não há óxidos intermediários de alumínio e magnésio presentes.

Com os padrões difratométricos obtidos, foi determinado também os tamanhos dos cristalitos do aluminato de magnésio a partir da equação de Scherrer, com o uso de  $CeO_2$  como padrão. Como é suposto que as partículas são esféricas e seus tamanhos são nanométricos, foi utilizado o fator de forma k=0,9.

A Figura 42 apresenta a variação dos tamanhos de cristalitos dos pós produzidos por coprecipitação, cujos precursores foram dissolvidos em álcool ou água e calcinação a 600°C. A determinação dos tamanhos de cristalitos foi realizada a partir da média de tamanhos de cristalitos dos 3 picos com intensidades mais altas detectadas nos ensaios. Foi então obtido um desvio padrão das 3 medidas separadamente e, ao final, foi definido um valor médio para os erros, classificados pelo meio de dissolução dos precursores (água ou álcool). Os valores estão descritos na Tabela 3.

Figura 42 — Variação do tamanho de cristalito em função da concentração de cátions de cério, para as amostras obtidas a partir do meio alcoólico de dissolução (-x-) ou meio aquoso (-□-). As amostras foram calcinadas a 600°C



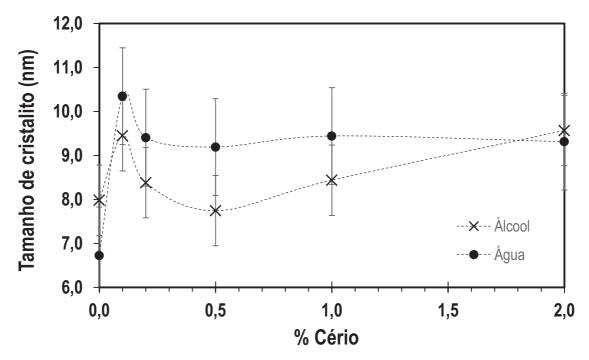
Fonte: Autor

Tabela 3 – Dados referentes aos tamanhos de cristalitos dos pós calcinados a 600°C

Teor de Cerio (%mol	1)	0,0	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
Tam. Cristalito	Álcool	$6,5\pm0,8$	$6,2\pm0,8$	$8,2\pm0,8$	$6,4\pm0,8$	$6,5\pm0,8$	5,9±0,8
(nm)	Água	$6,6\pm0,8$	$5,7\pm0,8$	$7,6\pm0,8$	$6,5\pm0,8$	$6,6\pm0,8$	$7,4\pm0,8$

A Figura 43 e a Tabela 4 apresentam a variação dos tamanhos de cristalitos dos pós obtidos a partir de precursores dissolvidos em álcool ou água e calcinados a 800°C, em função da variação da concentração dos cátions de Cério.

Figura 43 – Variação do tamanho de cristalito em função da concentração de cátions de cério, para as amostras obtidas a partir do meio alcoólico de dissolução (-x-) ou meio aquoso (-□-). As amostras foram calcinadas a 800°C.



Fonte: Autor

Tabela 4 – Dados referentes aos tamanhos de cristalitos dos pós calcinados a 800°C

Teor de Cerio (	(% mol)	0,0	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
Tam. Cristalito	Álcool	$8,0\pm0,8$	$9,4\pm0,8$	8,4±0,8	$7,7\pm0,8$	8,4±0,8	9,6±0,8
(nm)	Água	$6,7\pm1,1$	$10,3\pm1,1$	$9,4\pm1,1$	$9,2\pm1,1$	$9,4\pm1,1$	$9,3\pm1,1$

Fonte: Autor

Os resultados dos ensaios de DRX associados aos de tamanhos de cristalitos denotam que para os pós calcinados à temperatura de 600°C, são obtidos tamanhos de cristalitos menores do que em relação aos obtidos com 800°C de calcinação. Porém, como já apresentado anteriormente, a calcinação a 800°C apresentou melhor resultado na cristalização do material (EWAIS *et al.*, 2015; ZAWRAH; HAMAAD; MEKY, 2007).

Tanto nas calcinações realizadas a 600°C quanto nas realizadas a 800°C, os teores de 0,1% e 0,2% de Cério apresentaram variações nos resultados que podem estar relacionados à possibilidade de que o Cério tenha entrado em solução sólida no aluminato de magnésio. Assim, uma investigação mais aprofundada em relação a teores de dopagem até 0,5% de Cério poderia ser conduzida. O contexto que envolve a análise dos resultados e suas consequências será apresentado detalhadamente na seção de discussão dos resultados.

Os tamanhos de cristalitos tendem a se apresentar menores para as amostras cujos precursores foram dissolvidos em álcool, com exceção das amostras puras e com 2% de Cério, onde essa situação se inverteu. Para água, o menor valor obtido foi para a amostra pura (6,7 nm) e para o álcool foi para a amostra com 0,5% de Cério (7,7 nm). As variações são relativamente baixas, com uma dispersão de 3,6nm. Os resultados obtidos com 2% de Cério apresentaram inversão dos resultados, porém a relevância destes dados perde-se devido à formação de segunda fase evidenciada.

Os valores dos parâmetros de rede dos pós foram determinados através do refinamento Rietveld realizado a partir dos ensaios de difratometria, obtidos pelo software MAUD (Materials Analysis Using Difraction). Foram ajustados no software os mesmos parâmetros utilizados nos ensaios. Todos os refinamentos realizados apresentaram índices de ajustes (Rwp) com valores em torno de 15%. Seria ideal que este índice se apresentasse com valores médios abaixo de 10%, mas há um excessivo ruído de "background" envolvido (erros de ensaio associados ao reduzido tamanho do cristalito). Tomando isto em conta, pode-se considerar que o valor médio de 15% seja adequado para o Rwp.

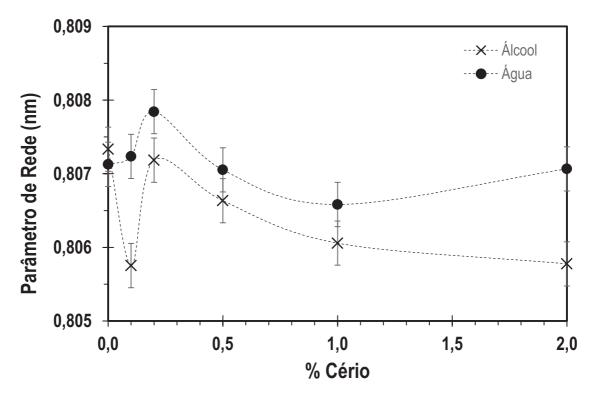
Os parâmetros de rede são apresentados em dois gráficos com suas respectivas tabelas. A Figura 44 e a Tabela 5 apresentam o gráfico e os dados obtidos, respectivamente, em referência às amostras calcinadas a 600°C. A Figura 45 e a *Tabela 6* referem-se às amostras calcinadas a 800°C.

Nas amostras calcinadas a 600°C verifica-se que quando os precursores são dissolvidos em álcool, o parâmetro de rede se apresenta com valores ligeiramente menores.

Esta situação se inverte nas amostras calcinadas a 800°C, onde a variabilidade é muito baixa, mas com os precursores dissolvidos em álcool apresentando valores ligeiramente

superiores. Em relação aos desvios apresentados pelo software MAUD, na determinação dos parâmetros de rede, os erros apontaram para um valor médio de  $\pm 0,03\%$ , o que representa o valor médio de variações de  $\pm 0,0003$ nm nos valores obtidos. Percentualmente, esses valores podem ser considerados baixos em relação às variações apresentadas de acordo com os teores de dopagens de Cério. A análise poderia questionar se o erro estaria fazendo parte da variabilidade detectada. Como o erro é determinado pelo refinamento Rietveld e a qualidade desse refinamento é medida pelo índice Rwp (que está dentro de valores aceitáveis), pode-se concluir que esta variabilidade é inerente ao processo de análise dos dados e está adequada para o estudo realizado.

Figura 44 – Parâmetros de Rede calculados pelo software MAUD. Amostras calcinadas a 600°C.



Fonte: Autor.

Tabela 5 – Dados do gráfico da figura 44. Parâmetros de Rede obtidos por refinamento Rietveld. Amostras calcinadas a 600°C

Parâmetro de rede (nm) - Erros de  $\pm 0,0003$ 

Teor de Cerio (%	mol)	0	0,1	0,2	0,5	1	2
Parâmetro de	Álcool	0,8073	0,8058	0,8072	0,8066	0,8061	0,8058
rede (nm)	Água	0,8071	0,8072	0,8078	0,8071	0,8066	0,8071

Fonte: Autor.

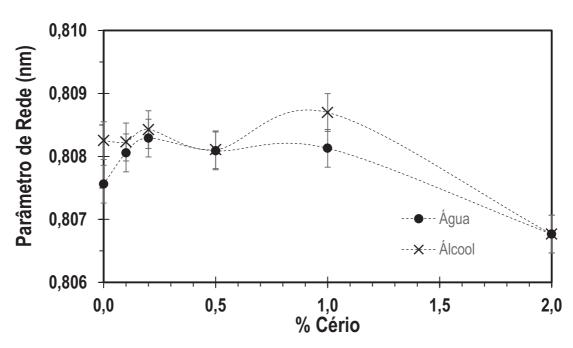


Figura 45 — Parâmetros de Rede calculados pelo software MAUD. Amostras calcinadas a 800°C

Tabela 6 – Dados do gráfico da figura 45. Parâmetros de Rede obtidos por refinamento Rietveld. Amostras calcinadas a 800°C

Parâmetro de rede (nm) - Erros de  $\pm 0,0003$ 

Teor de Cerio	(% mol)	0	0,1	0,2	0,5	1	2
Parâmetro de	Álcool	0,8083	0,8082	0,8084	0,8081	0,8087	0,8068
rede (nm)	Água	0,8076	0,8081	0,8083	0,8081	0,8081	0,8068

Fonte: Autor

Os valores de densidade teórica dos pós também foram obtidos pelo refinamento Rietveld Rietveld realizado pelo software MAUD. A Figura 46 e a

Figura 47 são os gráficos e suas respectivas tabelas (Tabela 7 e Tabela 8) que apresentam as densidades teóricas obtidas.

Os erros apresentados pelas densidades teóricas são influenciados pelos desvios do parâmetro de rede, pois se chega à densidade teórica em cálculo que depende do parâmetro de rede e a propagação dos erros de um para outro é uma consequência das grandezas avaliadas.

Assim, um valor médio percentual de 0,15% é traduzido em valores de  $\pm 0,005$  g/cm<sup>3</sup>, conforme apresentado na Tabela 7.

3,63 3,62 3,61 3,60 3,59 3,58 3,57 0,0

0,5

1,0

1,5

2,0

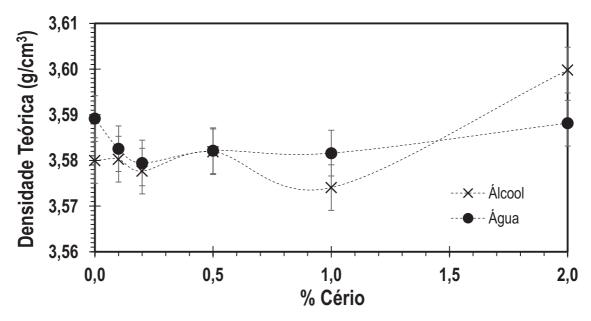
Figura 46 – Densidades teóricas referentes às amostras calcinadas a 600°C

Tabela 7 – Densidades teóricas (g/cm³) obtidas para as amostras calcinadas a 600°C

Teor de (mol)	Cerio (%	0,0	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
Dens.	Álcool	3,592±0,005	3,613±0,005	3,594±0,005	3,602±0,005	3,609±0,005	3,613±0,005
Teórica (g/cm3)	Água	3,595±0,005	3,594±0,005	3,585±0,005	3,596±0,005	3,602±0,005	3,596±0,005

Fonte: Autor

Figura 47 – Densidades teóricas referentes às amostras calcinadas a 800°C



Fonte: Autor

Tabela 8 – Densidades teóricas (g/cm³) obtidas para as amostras calcinadas a 800°C

Teor de (%		0	0,1	0,2	0,5	1	2
Dens.	Álcool	3,580±0,005	3,580±0,005	3,578±0,005	3,582±0,005	3,574±0,005	3,600±0,005
Teórica (g/cm3)	Água	3,589±0,005	3,583±0,005	3,579±0,005	3,582±0,005	$3,582\pm0,005$	3,588±0,005

As variações dos valores do parâmetro de rede refletem que a presença do Cério nos teores de dopagens possa estar sendo traduzida em distorções da cela cristalina. Se o Cério estivesse se posicionando apenas nas superfícies das partículas sem entrar em solução sólida, como seria esperado, presumivelmente o parâmetro de rede apresentaria pouca variabilidade.

## 6.3 ÁREA SUPERFICIAL

A Figura 48 apresenta os resultados de área superficial que foram obtidos a partir de ensaios de adsorção gasosa ( $N_2$ ), das amostras cujos precursores foram coprecipitados em água ou em álcool, calcinadas a 600°C. A Tabela 9 apresenta os dados do gráfico. Os erros indicados são compostos pelo erro do ensaio fornecido pelo equipamento que representam, em média, 0,5% somados à variabilidade devida à obtenção da massa (balança), chegaram a 1%. Erros totais perfazem em média,  $\pm 1,5\%$  e se aplicam aos estudos realizados com as duas temperaturas de calcinação.

Figura 48 − Variação da área superficial em função da concentração de cátions de cério, para as amostras obtidas a partir do meio alcoólico de dissolução (−x−) ou meio aquoso (−□−). As amostras foram calcinadas a 600°C.

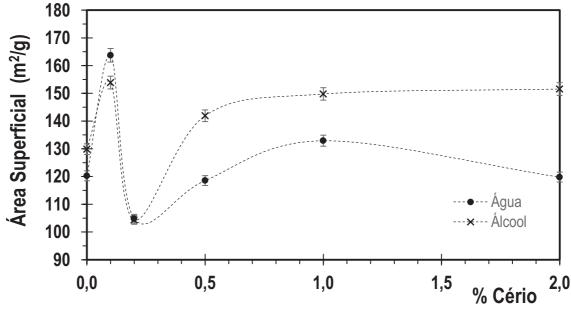


Tabela 9 – Área superficial das amostras cujos precursores foram dissolvidos em álcool ou em água, pós calcinados a  $600^{\circ}$ C.

Teor de Cerio	o (%)	0,0	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
Área	Álcool	129,9±1,8	153,9±1,8	104,3±1,8	141,9±1,8	149,8±1,8	151,6±1,8
Sup. $(m^2/g)$	,						
$(m^2/g)$	Agua	120,3±1,8	$163,7\pm1,8$	$104,8\pm1,8$	$118,5\pm1,8$	$132,9\pm1,8$	$119,8\pm1,8$

Fonte: Autor

A Figura 49 apresenta o gráfico da variação do tamanho das partículas, com valores obtidos a partir da área superficial e da densidade (foi utilizado o valor teórico de 3,58g/cm³), para as amostras calcinadas a 600°C. A Tabela 10 apresenta os dados do gráfico. Os erros indicados representam 1,0%, tendo sido herdados da área superficial e também se aplicam aos estudos realizados com as duas temperaturas de calcinação.

Figura 49 – Variação dos tamanhos de partícula calculados a partir dos dados de área superficial em função da concentração de cátions de cério, para as amostras obtidas a partir do meio alcoólico de dissolução (−x−) ou meio aquoso (−□−). As amostras foram calcinadas a 600°C

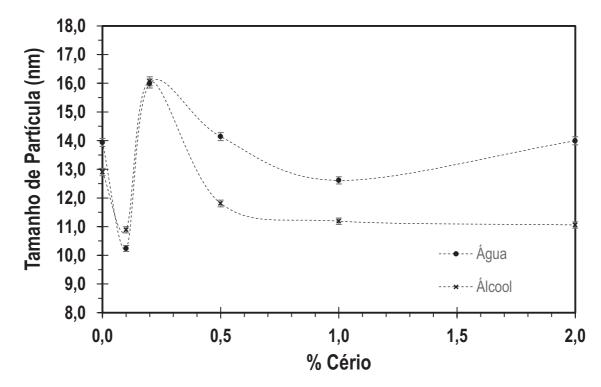


Tabela 10 – Tamanhos de partículas referentes às amostras cujos precursores foram dissolvidos em álcool ou em água, pós calcinados a 600°C

Teor de Cer	io (%)	0,0	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
Tam. Part.	Álcool	$12,9 \pm 0,1$	$10,9 \pm 0,1$	$16,1 \pm 0,1$	$11,8 \pm 0,1$	$11,2 \pm 0,1$	$11,1 \pm 0,1$
(nm)	Água	$13,9\pm0,1$	$10,2\pm0,1$	$16,0\pm0,1$	$14,1\pm0,1$	$12,\!6\pm0,\!1$	$14,0\pm0,1$

Fonte: Autor

A Figura 50 apresenta os resultados de área superficial das amostras cujos precursores foram dissolvidos e coprecipitados em água ou em álcool, calcinadas a 800°C. A Tabela 11 apresenta os dados do gráfico.

Figura 50 – Variação da área superficial em função da concentração de cátions de cério, para as amostras obtidas a partir do meio alcoólico de dissolução (-x-) ou meio aquoso (-•-). As amostras foram calcinadas a 800°C

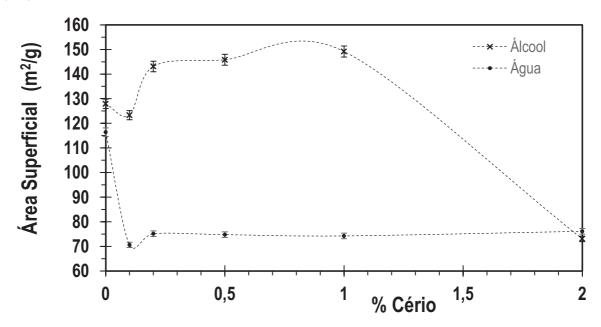


Tabela 11 – Área superficial das amostras cujos precursores foram dissolvidos em álcool ou em água, pós calcinados a 800°C

Teor de Cerio (%	5)	0,0	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
Área Sup.	Álcool	127,9±1,8	123.3±1,8	143,1±1,8	145,8±1,8	149,2±1,8	73,1±3,7
$(m^2/g)^{r}$	Água	116,4±1,8	70,6±1,2	75,1±1,2	74,8±1,2	74,3±1,2	76,1±1,2

Fonte: Autor

A Figura 51 apresenta os resultados de tamanhos de partículas das amostras cujos precursores foram dissolvidos e coprecipitados em água ou em álcool, calcinadas a 800°C. A Tabela 12 apresenta os dados do gráfico.

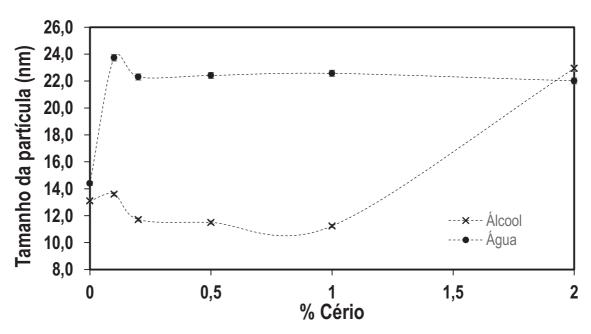


Figura 51 – Gráfico de tamanho de partículas. Amostras coprecipitadas em água ou álcool, calcinadas a 800°C

Tabela 12 – Tamanhos de partículas referentes às amostras cujos precursores foram dissolvidos em álcool ou em água, calcinadas a 800°C

Teor de Cerio (%	<b>(o)</b>	0,0	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
Tam. Part.	Álcool	$13,1\pm0,7$	$13,6\pm0,7$	11,7±0,6	11,5±0,6	11,2±0,6	22,9±1,1
(nm)	Água	$14,4\pm0,7$	$23,7\pm1,2$	$22,3\pm1,1$	22,4±1,1	$22,6\pm1,1$	22,0±1,1
T A 4							

Fonte: Autor

O estudo da área superficial associado ao tamanho das partículas demonstra que todas as amostras obtidas a partir da coprecipitação com precursores dissolvidos em álcool apresentam maior área superficial e menor tamanho de partículas, com exceção da amostra com 2% de cério precipitada em álcool, cujo comportamento provavelmente está relacionado à precipitação de segunda fase, associada ao uso do álcool como solvente dos precursores, já que esta situação não ocorreu da mesma forma para a amostra precipitada em água,

Para amostras calcinadas a 800°C o teor de 1,0% de Cério apresentou a maior área superficial (149 m²/g) e o menor tamanho de partículas (11,2nm).

Para amostras calcinadas a 600°C o teor de 0,1% de Cério precipitado em água apresentou a maior área superficial (164 m²/g) e o menor tamanho de partículas (10,2nm).

#### 6.4 ENSAIOS DE DILATOMETRIA

Os ensaios de dilatometria, ou Thermo Mechanical Analysis (TMA)<sup>19</sup>, realizados nas amostras de aluminato de magnésio procederam da maneira descrita a seguir.

Para as amostras calcinadas a 600°C foram realizados dois tipos de ensaio. No primeiro, as amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento a 10°C . min<sup>-1</sup> até a temperatura de 1600°C. No segundo tipo, este ensaio foi repetido incluindo um patamar de 20 minutos na temperatura de 1460°C, seguido de aquecimento na mesma taxa inicial até 1600°C.

Como o objetivo do ensaio sem a isoterma (patamar) foi de identificar um valor para a temperatura de sinterização, para as amostras calcinadas a 800°C apenas os ensaios do segundo tipo foram realizados, ou seja, com o patamar de 20 minutos.

O patamar foi incluído no ensaio para avaliar o comportamento do material no início do terceiro estágio, teoricamente na fase onde os grãos formados tendem a crescer para reduzir a energia livre do sistema. Teoricamente, é nesta fase que os efeitos do uso de aditivos deveriam ser mais percebidos.

Este efeito não é claramente evidenciado nas amostras dos pós calcinados a 600°C, porém, nas amostras dos pós calcinados a 800°C a evolução do inicio e término de cada uma das três etapas de sinterização fica muito bem caracterizada à medida em que o teor de cério varia de concentração no aluminato de magnésio.

A Figura 52 apresenta as curvas sem a isoterma (patamar) obtidas para as amostras calcinadas a 600°C, puras (a), dopadas com 0,1% Ce (b), com 0,2% Ce (c) e 2% Ce (d). Em todos os casos, os resultados compararam os meios de dissolução dos precursores, em água e em álcool, juntamente com as curvas derivadas.

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup> Análise Termo Mecânica

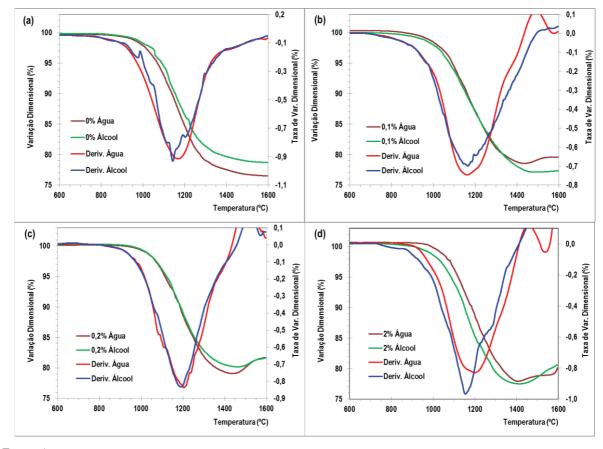


Figura 52 – Dilatometrias sem patamar. Calcinação a 600°C.

Legenda: a) puro; b) 0,1%Ce; c) 0,2%Ce; d) 2,0%Ce

A Figura 53 apresenta as curvas obtidas para as amostras dopadas com 0,5% Ce (a) e com 1,0% Ce (b). Em ambos os casos, os resultados compararam os meios de dissolução dos precursores, em água e em álcool, juntamente com as curvas derivadas.

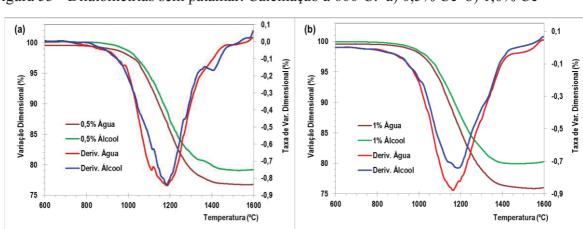


Figura 53 - Dilatometrias sem patamar. Calcinação a 600°C. a) 0,5% Ce b) 1,0% Ce

As amostras com 0,1, 0,2 e 2% de Cério apresentaram dilatação linear no terceiro estágio. Porém, os resultados dos ensaios de DRX evidenciam com clareza a presença de segunda fase apenas nas amostras com 2% de Cério. Como já foi discutido anteriormente na seção referente aos tamanhos de cristalitos, a possibilidade de que os teores de 0,1% e 0,2% tenham apresentado solução sólida de Cério no aluminato de magnésio parece tomar um pouco mais de base, pois caso isto tenha ocorrido, o comportamento de dilatação linear pode estar associado ao desenvolvimento de uma estrutura mais estável decorrente desta solução solida que provavelmente conduza à dilatação.

A alta taxa de retração linear apresentada no ensaio da amostra com 1% de Cério com precursores dissolvidos em água também pode ser um bom indicador de este teor de dopagem pode se apresentar como o mais interessante para o estudo.

As amostras com 0,5 e 1,0% de Cério não apresentaram dilatação linear no terceiro estágio, e a amostra cujos precursores foram dissolvidos em álcool apresentou a temperatura mais baixa no patamar da terceira fase. Por isso, esta temperatura, que foi registrada em torno de 1460°C, foi definida como a temperatura final de sinterização para aplicação nos estudos deste trabalho, situando-se no final da retração linear com estabilidade dimensional.

Assim, esta temperatura foi definida para a inclusão de um patamar (isoterma), em outro conjunto de ensaios de dilatometria realizados para avaliar o comportamento das alterações dimensionais com a temperatura estável a 1460°C. A Figura 54 e a Figura 55 apresentam estas dilatometrias.

0,1 (a) 100 0,0 -0,1 Taxa de Var. Dimensional (%) Taxa de Var. Dimensional (%) 95 95 Variação Dimensional (%) -0,2 Variação Dimensional (%) -0,3 -0,3 90 -0,5 -0,4 -0,5 85 0,1% Água -0,7 -0,6 0,1% Álcool -0,7 Deriv. Água Deriv. Água -0.9 -0.8 Deriv. Álcool 75 -0,9 1600 1600 600 800 1000 1200 1400 800 1000 1200 1400 Temperatura (°C) Temperatura (°C) 0,1 (c) (d) Taxa de Var. Dimensional (%) Variação Dimensional (%) -0,3 Variação Dimensional (%) 2% Água 85 85 -0,7 2% Álcool Deriv. Água Deriv. Água -0,8 Deriv. Álcool Deriv. Álcool 75 600 800 1000 1200 1400 1600 600 800 1000 1200 1400 1600 Temperatura (°C) Temperatura (°C)

Figura 54 – Dilatometrias com patamar. Pós calcinados a 600°C. a) puro; b) 0,1%Ce; c) 0,2%Ce; d) 2,0%Ce

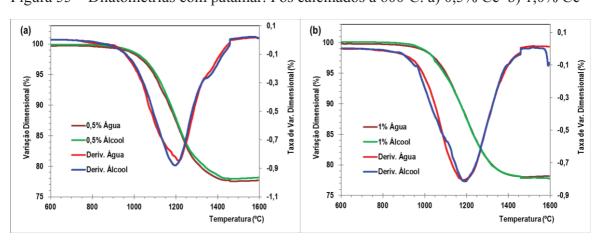


Figura 55 – Dilatometrias com patamar. Pós calcinados a 600°C. a) 0,5% Ce b) 1,0% Ce

Fonte: Autor

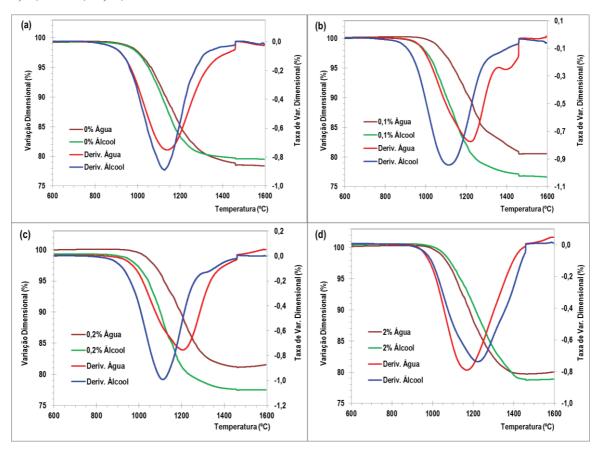
Com a utilização de um patamar (isoterma a 1460°C), verifica-se que as amostras dopadas com 1% de Cério estão estáveis, não apresentando variações dimensionais. Assim, a

temperatura de 1460°C se confirma como a melhor opção para desenvolvimento dos estudos de sinterização.

Em outra etapa de avaliações, foram conduzidos ensaios de dilatometria para os pós calcinados a 800°C. Nesta etapa não foram realizados ensaios sem patamar. Como o objetivo do ensaio sem a isoterma (patamar) foi de identificar um valor para a temperatura de sinterização, e este valor já foi definido e confirmado com os ensaios anteriores, para as amostras calcinadas a 800°C apenas os ensaios com patamar de 20 minutos foram realizados.

Para cada um dos teores de dopagem foi realizada a comparação entre amostras cujos precursores foram precipitados em água (curvas vermelho escuras) e álcool (curvas verdes), com a mesma metodologia descrita para os ensaios com patamar referentes às amostras calcinadas a 600°C. As Figura 56 e Figura 57 apresentam as dilatometrias obtidas.

Figura 56 – Dilatometrias com patamar. Pós calcinados a  $800^{\circ}$ C. a) puro; b) 0.1%Ce; c) 0.2% Ce; d) 2.0%Ce



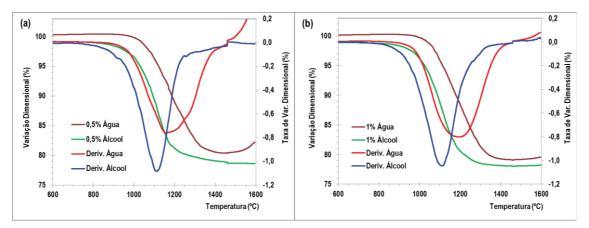


Figura 57 – Dilatometrias com patamar. Pós calcinados a 800°C. a) 0,5% Ce; b) 1,0% Ce

Em todos os gráficos, exceto no gráfico correspondente a 2,0% de Cério, é evidenciado que as amostras obtidas a partir da coprecipitação com precursores dissolvidos em álcool têm suas transformações ocorrendo em tempos e temperaturas menores que as precipitadas em água. É possível verificar que todas as curvas (exceto a que representa o teor de 2% de cério) apontam para temperaturas muito próximas de 1460°C como o final das transformações de retração do material, confirmando os dados obtidos com as curvas de dilatometria realizadas com as amostras calcinadas a 600°C. Também é evidente que o teor de 1% de cério (Figura 57b) apresentou o melhor comportamento na sinterização, sendo que o teor de 0,5% apresentou resultados muito próximos.

A partir do gráfico de dilatometria da amostra com 1% de Cério coprecipitada em álcool e calcinada a 800°C, é apresentada a identificação das temperaturas e os três estágios da sinterização, conforme apresentado na Figura 58.

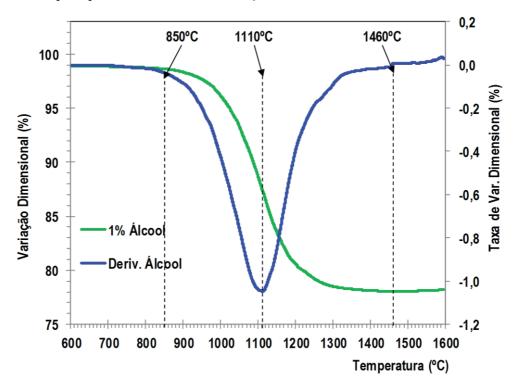


Figura 58 — Detalhamento dos estágios de sinterização para a amostra com 1% de Cério, coprecipitada em álcool. Calcinação a 800°C

Na análise dos dados, as três regiões de sinterização podem ser descritas:

1ª região: abrange desde o início do aquecimento até o início de deflexão da curva, indicando neste ponto a temperatura aproximada de 850°C, que marca o início da formação dos pescoços na sinterização.

2ª região: grande retração linear causada pela redução das interfaces sólido-gás (poros) e avanço da densificação. O início da segunda região é evidenciado pela inflexão da curva de derivadas, evidenciando o inicio da região onde as transformações ocorrem com maior velocidade, onde a 1110°C foi verificado o ponto de taxa máxima. Nesta fase, a retração tem pouca dependência da temperatura. Também foi é verificado pelas curvas das dilatometrias apresentadas na Figura 56 e na Figura 57 que, com a evolução dos teores de cério e com o uso do álcool como solvente dos precursores, as transformações tendem a ocorrer em tempos e temperaturas menores (exceto nas curvas das amostras pura e com 2% de Cério), evidenciando os efeitos do cério como aditivo e os efeitos do uso do álcool como solvente de precursores.

3ª região: é caracterizada pelo final da sinterização, no qual se observa a diminuição da velocidade de transformações, onde a taxa de eliminação dos poros cai drasticamente. Esta região é evidenciada pela temperatura de 1460°C.

A seguir, na *Figura 59* é apresentado um gráfico com as temperaturas de "Onset" e "Offset" que foram obtidas a partir da análise da derivação das curvas de dilatometria referentes às amostras calcinadas a 800°C. A Tabela 13 apresenta estas temperaturas. Com a finalidade de encontrar um padrão de comportamento para o processo, foram eliminados do estudo os dados obtidos com o teor de 2% de Cério. As temperaturas "Onset" estão representadas no eixo primário esquerdo do gráfico, enquanto que as temperaturas "Offset" estão no eixo secundário à direita. É possível verificar que para as temperaturas "Onset" não há um padrão coerente identificável para os resultados, mas para as temperaturas "Offset", percebe-se que o final da etapa principal de retração do material está ocorrendo a temperaturas mais baixas para as amostras cujos precursores foram dissolvidos em álcool, e o teor de 0,5% de Cério foi o que apresentou a temperatura mais baixa.

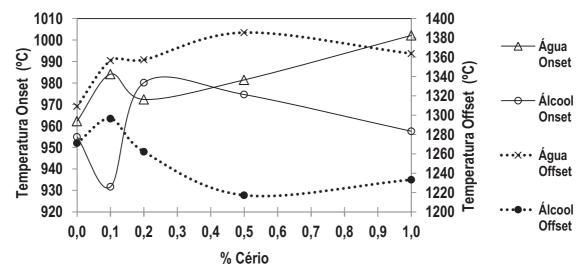


Figura 59 – Gráfico que demonstra a variação das temperaturas "Onset" e "Offset" obtidas

Fonte: Autor

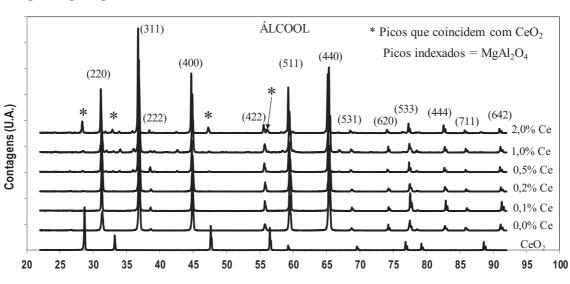
Tabela 13 – Temperaturas Onset e Offset da figura 59

Te	or de Cério	0,0%	0,1%	0,2%	0,5%	1,0%
Álcool	T Onset (°C)	954,9	931,7	980,1	974,6	957,5
	T Offset (°C)	1271,2	1296,5	1262,2	1217,2	1233,3
Água	T Onset (°C)	962,2	984,1	972,3	981,4	1002,1
Agua	T Offset (°C)	1309,1	1356,5	1357,4	1385,5	1363,7

Algumas dilatometrias apresentaram dilatação linear após as temperaturas de 1460°C. Uma das formas de estudar este comportamento foi através de ensaios DRX nas pastilhas sinterizadas na dilatometria. As amostras provenientes das dilatometrias foram submetidas à temperatura de 1600°C. Assim, as pastilhas foram quebradas, e um pó homogêneo foi obtido e novamente submetido ao DRX, nas mesmas condições já descritas anteriormente.

Os gráficos da Figura 60 e da Figura 61 apresentam os resultados. Nas amostras obtidas a partir da coprecipitação com precursores dissolvidos em água, verificou-se a presença de precipitação de segunda fase, provavelmente de óxido de Cério, nas concentrações de 0,5%, 1,0% e 2,0% de Cério. Já nas amostras cujos precursores foram dissolvidos em álcool isto ocorreu apenas para a concentração de 2,0% de Cério. Tal comportamento alimenta a hipótese de que, para as amostras coprecipitadas em água, nas concentrações de 0,1 e 0,2% de Cério os íons deste elemento podem formar uma solução sólida na rede cristalina do Aluminato de Magnésio, com os íons de Cério substituindo os íons de Alumínio.

Já para o caso das amostras obtidas a partir da coprecipitação com precursores dissolvidos em água este efeito ocorreu apenas para a porcentagem de 2%. Isto pode estar associado ao estado de aglomeração das partículas na condição de partida da sinterização, já que quando o álcool é utilizado como solvente, as partículas do pó apresentaram-se mais desaglomeradas do que quando o meio de dissolução é a água.



2□

Figura 60 – Difratogramas obtidos das amostras sinterizadas de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a partir de pós coprecipitados em álcool e calcinados a 600°C

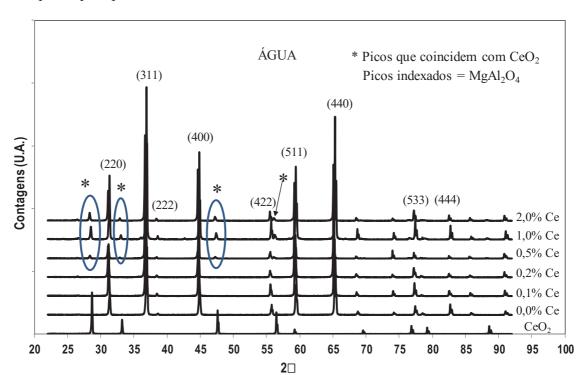
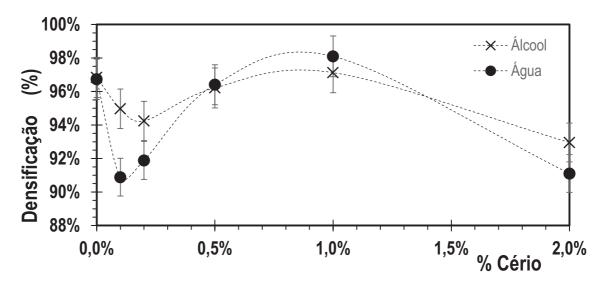


Figura 61 – Difratogramas obtidos das amostras sinterizadas de MgAl2O4 a partir de pós coprecipitados em álcool e calcinados a 600°C

# 6.5 ESTUDO DA DENSIFICAÇÃO

O gráfico apresentado na Figura 62 e a Tabela 14 mostram a variação da densificação em função do teor de dopagem do aluminato de magnésio com Cério, nos meios de dissolução dos precursores em água ou em álcool. Calcinação a 600°C.

Figura 62 – variação da densificação em função do teor de dopagem do aluminato de magnésio com Cério. Calcinados a 600°C



Fonte: Autor

Tabela 14 – Valores de densificação de amostras sinterizadas determinados a partir da avaliação da densidade pelo método de Arquimedes. Calcinação a 600°C.

Teor de Cerio (9	%)	0,0	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
Densificação	Álcool	96.8±0,6	95.0±0,6	94.2±0,6	96.2±0,6	97.1±0.6	93.0±0.6
(%)	Água	96.7±0.6	90.9±0.6	91.9±0.6	96.4±0.6	98.1±0.6	91.1±0.6

Fonte: Autor

O gráfico apresentado na Figura 63 e a Tabela 15 mostram a variação da densificação em função do teor de dopagem do aluminato de magnésio com Cério, nos meios de dissolução dos precursores em água ou em álcool. Calcinação a 800°C.

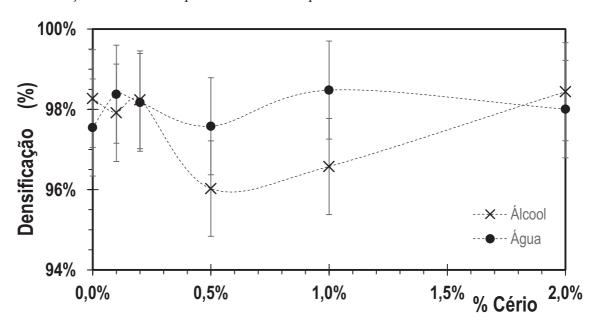


Figura 63 - Valores de densificação de amostras sinterizadas determinados a partir da avaliação da densidade pelo método de Arquimedes. Calcinados a 800°C.

Tabela 15 – Valores de densificação de amostras sinterizadas determinados a partir da avaliação da densidade pelo método de Arquimedes. Calcinados 800°C.

Teor de Cério	0,0%	0,1%	0,2%	0,5%	1,0%	2,0%
Densifi- Álcool	$98,3\pm0,6$	$97,9\pm0,6$	98,2±0,6	96,0±0,6	96,6±0,6	98,4±0,6
cação (%) Água	$97,5\pm0,6$	$98,4\pm0,6$	$98,2\pm0,6$	$97,6\pm0,6$	$98,5\pm0,6$	98,0±0,6

Fonte: Autor

Os erros apresentados pelo estudo foram decorrentes dos desvios possíveis causados pela sensibilidade da balança analítica na obtenção dos valores das massas úmidas. Foi verificado que variações da ordem de até 4 divisões (± 2 divisões) da escala da balança (cuja precisão é de 0,001g) proporcionaram o erro de aproximadamente ±0,62% nesta avaliação. Como o estudo é apresentado em porcentagem de densificação, o erro total é de 1,24%.

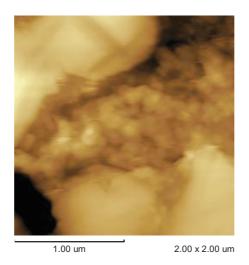
Verifica-se que para o teor de 0,1% de Cério referente à amostra cujos precursores foram dissolvidos em água estão sendo obtidas as maiores taxas de densificação para o processo de sinterização natural. Porém, com uma variação de apenas 0,2%, o teor de 1% de Cério referente à amostra cujos precursores foram dissolvidos em água continua demonstrando que este teor de dopagem é o mais interessante para ao estudo.

# 6.6 ANÁLISES DE MICROSCOPIA AFM

As análises de microscopia AFM foram realizadas em três amostras.

A Figura 64 apresenta imagem de microscopia AFM e a avaliação de tamanhos de grãos detectada pelo software do equipamento. Tamanhos de grãos da ordem de 81 a 240nm foram detectados. A amostra representa uma pastilha com 1% de Cério proveniente do pó cujos precursores foram dissolvidos em álcool e calcinado a 800°C. A pastilha foi sinterizada no dilatômetro, que consistiu de aquecimento até a temperatura de 1600°C a 10°C . min<sup>-1</sup>.

Figura 64 – Amostra com 1% de Cério coprecipitada em álcool e calcinada a 800°C. A sinterização foi realizada no dilatômetro

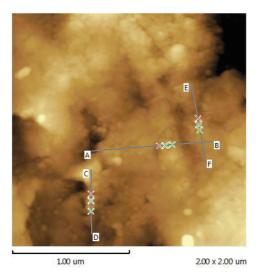


Fonte: Autor

A

Figura 65 apresenta imagem de microscopia AFM e a avaliação de tamanhos de grãos detectada pelo software do equipamento. Tamanhos de grãos da ordem de 43 a 90nm foram detectados. Trata-se de amostra com a mesma dopagem da figura 64 (1% de Cério) com coprecipitação realizada em álcool e calcinação a 800°C, mas a sinterização foi realizada a 1460°C por 2 horas em forno com taxa de aquecimento de 10°C . min<sup>-1</sup>.

Figura 65 – Amostra com 1% de Cério, precursores dissolvidos em álcool, pó calcinado a 800°C. A sinterização foi realizada no forno, à temperatura de 1460°C por 2 horas.



A Figura 66 registra imagem com tamanhos de grãos da ordem de 100 a 290nm. Tratase de uma pastilha sinterizada em forno à temperatura de 1460°C por 2 horas, com aquecimento a 10°C . min<sup>-1</sup>, com pó de amostra pura, calcinada a 800°C, cujos precursores foram dissolvidos em álcool.

Figura 66 – Amostra pura coprecipitada em álcool e calcinada a 800°C. Sinterização realizada no forno, à temperatura de 1460°C por 2 horas.

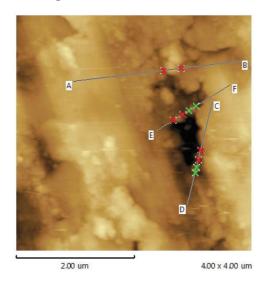


Tabela 16 é apresentada de forma sintética a variação dos tamanhos de grãos apresentados nas Figura 64, Figura 65 e Figura 66.

Tabela 16 – Variação dos tamanhos de grãos das amostras analisadas por AFM

Teor de Ce (%)	Meio de Dissolução Precursores	Sinterização da Amostra	Temperatura Sinterização (°C)	Tam Grão mín (nm)	Tam Grão máx (nm)
1,0%	Álcool	Dilatômetro	1600	81	240
1,0%	Álcool	Forno	1460	43	90
0,0%	Álcool	Forno	1460	100	290

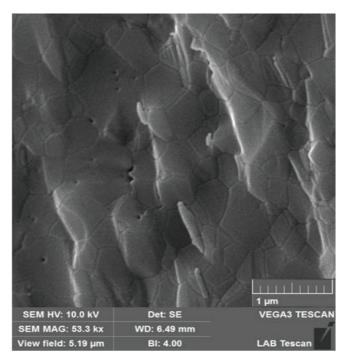
Fonte: Autor

A partir da análise dos grãos evidenciados, denota-se que a amostra contendo 1% de cério apresentou em média grãos até 100% menores que os apresentados na amostra pura. Isto poderia evidenciar o efeito do dopante na estrutura do material, promovendo a ocorrência de grãos mais finos do que em relação à amostra pura.

## 6.7 ANÁLISES DE IMAGENS MEV

Foram obtidas imagens de microscopia eletrônica por varredura em 3 amostras, a exemplo do que foi realizado com a microscopia AFM. A Figura 67 representa uma imagem obtida por MEV referente à amostra pura, obtida pela sinterização de pó coprecipitado em álcool e calcinado a 800°C. Na imagem verifica-se a presença de porosidades situadas nas regiões de contornos de grãos e também no interior dos grãos. Também é possível constatar uma microestrutura com tamanhos de grão variando aproximadamente de 300nm a 800nm, com maior predominância de grãos acima de 400nm, mostrando que o terceiro estágio de sinterização foi alcançado.

Figura 67 – Amostra pura coprecipitada em álcool. Pó utilizado na sinterização foi calcinado a  $800^{\circ}\mathrm{C}$ 



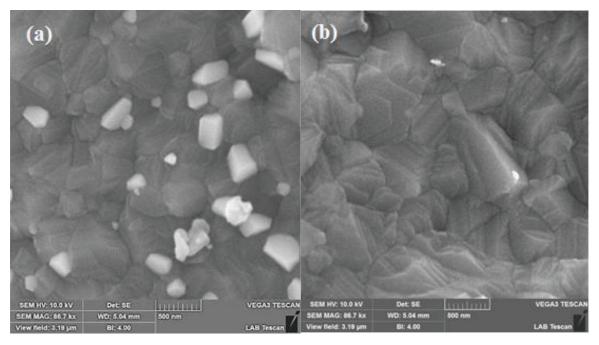
A Figura 68 representa uma imagem obtida por MEV referente à amostra obtida pela sinterização de pó com 0,5% de Cério, coprecipitado em álcool e calcinado a 800°C. Uma estrutura com grãos homogêneos é apresentada, sem evidências de poros, com tamanhos de grãos variando de aproximadamente 200nm a 800nm, mas com maior predominância de grãos abaixo de 400nm. É evidenciado, na região central superior da figura, a presença de um grão mais claro, com mesmo formato dos demais, onde é provável a evidência da presença do Cério, provavelmente, na forma de óxido. Na avaliação por MEV, o módulo de EDS (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, ou Microscopia por Energia Dispersiva de raios-X, em tradução livre) não estava disponível.

SEM HV: 10.0 kV Det: SE VEGA3 TESCAN
SEM MAG: 66.7 kx WD: 5.02 mm

Figura 68 – Amostra com 0,5% Ce. Pó utilizado na sinterização foi coprecipitado em álcool e calcinado a 800°C

A Figura 69 representa duas imagens obtidas por MEV referente à amostra com 1,0% de Cério, obtida pela sinterização de pó coprecipitado em álcool e calcinado a 800°C. Foram apresentadas duas imagens referentes à mesma amostra, pois a imagem (a) apresenta maior quantidade da fase com Cério, evidenciando que a presença deste elemento é consideravelmente maior, em relação à da Figura 68. A imagem (b) apresenta uma região onde é mais bem apresentada a morfologia dos grãos do material. Não é evidenciada a presença de poros, os grãos apresentam-se em tamanhos variando aproximadamente de 200 a 500nm.

Figura 69 – Amostra com 1,0% Ce. (a) região com maior evidência da presença de Cério. (b) região apresentada para evidenciar melhor o tamanho e formato dos grãos. Imagens da mesma amostra. O pó sinterizado foi coprecipitado em álcool e calcinado a 800°C



### 6.8 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Após a avaliação dos resultados dos ensaios, e comparando as análises já realizadas isoladamente, segue considerações.

#### 6.8.1 Análise da Estrutura

Para as dopagens com 0,1, 0,2, 0,5 e 1,0% em mol de cério, as evidências da presença do cério são a evolução coerente e proporcional dos difratogramas e o aspecto do pó.

Nas amostras com 2% de cério verificou-se a formação de segunda fase, com picos difratados bem formados que coincidem com picos do padrão de óxido de cério avaliado. Estas evidências estão mais bem caracterizadas nos difratogramas referentes às amostras calcinadas a 800°C. Em relação às amostras calcinadas a 600°C, surge dúvida a respeito de que o pó não esteja perfeitamente cristalizado, principalmente quando se avalia a literatura já reportada a respeito de temperaturas de calcinação para pós de aluminato de magnésio.

O valor teórico do parâmetro de rede do aluminato de magnésio apresentado pela literatura é de 8,08Å ou 0,808 nm (LEE, 1961). Analisando os dados obtidos do refinamento Rietveld a partir dos difratogramas obtidos por DRX, variações na ordem de milésimos de Ângstrons são reveladas neste trabalho.

Considerando apenas os pós calcinados a 800°C e precipitados em álcool (as melhores condições de cristalização e estado de aglomeração dos pós), verificou-se que os valores do parâmetro de rede tendem a apresentar aumento com o incremento na adição de cátions cério. Com adição de 1% mol de cério, o valor do parâmetro de rede foi máximo, após ligeira queda a 0,5%. Isso pode ser uma evidência de que, nas concentrações de 0,5% e 1% de cério, os íons não estão entrando em solução sólida com o aluminato de magnésio. Na concentração de 2% de cério há uma sensível redução no valor do parâmetro de rede, que é justificável pela formação de segunda fase.

Compondo um cenário completo em relação aos dados obtidos, as avaliações tendem a levar em conta alguns fatores apresentados a seguir.

A principal condição é a obtenção de altas taxas de densificação. Pós desaglomerados são mais aptos a promover melhores condições de sinterização e densificação, inclusive apresentando uma tendência de redução de temperatura e tempo de sinterização. Assim, as amostras cujos precursores foram dissolvidos (e lavados) em álcool, ou seja, que não tiveram contato com água no processo de coprecipitação apresentaram os melhores resultados.

Avaliando agora os teores de dopagem com cátions de Cério, percebe-se que com dopagens em baixas concentrações (0,1 e 0,2%), a grande dispersão dos resultados sugere formação de uma solução sólida, com baixa ou nenhuma distorção na rede cristalina.

Esta possibilidade foi avaliada através da análise dos tamanhos dos interstícios tetraédricos e octaédricos da cela cristalina do aluminato. A literatura informa os raios iônicos dos cátions de acordo com os números de coordenação e também as relações entre os raios de cátions e ânions e os interstícios tetraédricos e octaédricos em sistemas cristalinos (CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997).

Primeiramente, calculando as possíveis situações que levaria à substituição do íon do alumínio pelo cério no sítio octaédrico, uma delas é o raio iônico e a outra é a valência. Avaliando as duas situações, verifica-se que é possível, sim, que ocorra a substituição.

Ao avaliar a possibilidade de substituição do íon magnésio pelo cério no sítio tetraédrico, os cálculos indicam que o raio iônico não permite a substituição. A Tabela 17 apresenta os dados dessa análise.

Tabela 17 – Dados de análise e cálculos de tamanhos de interstícios tetraédricos e octaédricos no aluminato de magnésio.

Sítio	Octaédrico	Tetraédrico
NC	6	4
Rel. r+/r-	0,414 a 0,732	0,225 a 0,413
Cátion	$Al^{3+}$	$\mathrm{Mg}^{2^+}$
Raio (NC)	0,054	0,057
Ânion	$O^{2-}$	O <sup>2-</sup>
Raio iônico (A)	0,14	0,138
Rel. r+/r- (Raio NC)	0,386	0,413
Dopante	Cério	Cério
Raio iônico (A)	0,087	Não tem
Rel. r+/r- (Raio NC)	0,621	Não tem
Valência	+4	+3

Fonte: Autor.

Assim, efetivamente, se os cátions de cério formarem solução sólida, substituindo o magnésio em um sítio tetraédrico seria esperado a distorção na cela cristalina e isso seria detectável pela variação no parâmetro de rede, possivelmente com aumento nos valores.

Se se os cátions de cério formarem solução sólida substituindo o alumínio no sítio octaédrico, essa distorção presumivelmente provocaria redução no parâmetro de rede.

Comparando os valores de parâmetros de rede obtidos, pode-se presumir que, com as dopagens, esteja ocorrendo solução sólida em teores de dopagens abaixo de 0,5% de Cério. Nesta dopagem (0,5%) presume-se que seja atingida saturação para a solução sólida, e então o excesso de Cério passa a segregar nas regiões de contorno de grãos. A 2%, o Cério em excesso se precipita na forma de óxidos, formando uma fase que, provavelmente, se desenvolve nas regiões dos contornos de grãos.

## 6.8.2 Sinterização

Estas suposições fazem com que, nas dopagens com concentrações de 0,5 e 1,0% de Cério os resultados denotam alterações, tanto na formação e caracterização dos pós quanto nos resultados de densificação, onde o principal resultado se apresenta na importante redução de temperatura e tempo de sinterização que foi apresentada no ensaio de dilatometria na concentração de 1,0% de cério.

A dopagem com 2% de cério evidenciou a formação de segunda fase, pois foi detectado a presença de CeO<sub>2</sub> nas curvas difratométricas obtidas por Raios-X, a dilatação linear apresentada na dilatometria nesta concentração pode ser indicativo de desenvolvimento da estrutura e também as variações detectadas nos parâmetros de rede e nos tamanhos de cristalitos.

Isto pode confirmar o fato de que, a exemplo do que acontece com outros cátions aditivos mencionados na literatura, por exemplo, no caso do LiF (MERAC *et al.*, 2013), é mais adequado utilizar dopagens com teores inferiores a 2% de aditivo de sinterização para o aluminato de magnésio.

A utilização de pequenas quantidades de aditivos pode afetar a energia de superfície, estabilizando tamanhos menores de cristalito. Assim, os resultados de área específica estão coerentes com os tamanhos de cristalito calculados com a equação de Scherrer.

A técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM) foi utilizada como uma possível forma de avaliar através de imagens a morfologia e o tamanho dos grãos após a sinterização. Assim, amostras sinterizadas foram analisadas, com o objetivo de caracterizar os tamanhos e a morfologia de grãos após a sinterização. Os resultados apontam certa eficácia no uso dos aditivos verificada a partir da variação dos tamanhos de grãos. Foi verificado que as imagens obtidas por esta técnica não apresentam clareza suficiente para dirimir dúvidas sobre os tamanhos de grãos, o que poderia evidenciar a eficácia do cério na função de inibir o crescimento de grãos durante a sinterização.

Já as imagens obtidas por MEV apresentaram evidências da presença do aditivo e também como o mesmo afeta a microestrutura do material. As imagens apresentadas mostram que para amostras dopadas com 0,5 e 1,0% em mol de Cério não foi verificado a presença de poros, os grãos estão mais homogêneos e com tamanhos menores quando comparados com a imagem da amostra pura.

## 6.8.3 Efeitos dos meios de dissolução: água e álcool

Na Tabela 18 é apresentada, para efeito comparativo, uma relação simples a respeito dos tamanhos de cristalitos e tamanhos de partículas obtidos no trabalho. O intuito é proporcionar uma análise que leva a concluir que foram obtidos tamanhos de cristalito e partículas muito próximas do tamanho do cristal fundamental do MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Tabela 18 – Comparativo entre dimensões de tamanhos de cristalito e partículas obtidas no trabalho e o parâmetro de rede do MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Parâmetro de Rede médio	Tamanho de cristalito	Tamanho de Partícula	
(nm)	Médio (nm)	Médio (nm)	
0,80805	7,5	17,0	

Fonte: Autor

Esta condição coloca o material em uma situação muito interessante, para a questão da energia superficial. Os tamanhos nanométricos das partículas do pó permite que seja feita uma abordagem semelhante à realizada no trabalho de Castro *et al*, 2016, onde duas situações poderiam ocorrer com os íons de um dopante.

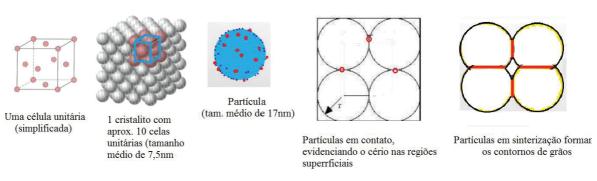
Na primeira situação, supondo que os íons dopantes entrassem em solução sólida na rede, mas se distribuíssem uniformemente sempre em posições superficiais nas partículas, em uma condição especial de tratamento do processo, baseado na alta probabilidade de que a condição de menor energia levaria os cátions de dopantes a se situarem nas superfícies {111} poderia ser suposto que os íons estariam na superfície pela análise do balanço de energia superficial.

Na segunda situação, supondo que os íons dopantes segregassem apenas nas superfícies das partículas, a mesma análise seria feita, mas desta vez, seria comparado as diferenças de variação das energias das várias superfícies em relação à da superfície {111}, o que indica que todo o dopante se situaria nesta superfície.

Assim, considerando as hipóteses de formação de solução sólida ou segregação, com base no trabalho de (CASTRO *et al.*, 2016) que há uma descrição bastante razoável para que os íons se posicionem nas superfícies {111}, que na prática representa a região da partícula que estaria em contato com outras partículas no sistema.

Situando-se nestas posições, ainda baseado em suposições, caso duas ou mais partículas fossem colocadas em contato pela compactação dos pós, como há uma grande quantidade de área superficial envolvida devido ao fato de que as partículas são nanométricas, haveria sempre nas regiões de contato entre as partículas cátions do íon (cério), as mesmas regiões que formariam os contornos de grãos com a sinterização, como apresentado na Figura 70.

Figura 70 - Ilustração esquemática do posicionamento dos íons de dopante nas partículas de pó de  $MgAl_2O_4$ .



Fonte: Autor

Analisando agora o efeito do uso de álcool como solvente dos precursores na síntese dos pós pelo método de coprecipitação, foi evidenciado que o seu uso promove alteração das condições de solubilidade ao sistema e isso faz com que seja atingido um grau de supersaturação que ocorre antes do que ocorreria no caso do uso de água como meio de dissolução dos precursores na síntese. Com um grau de supersaturação menor influenciando o processo de nucleação homogênea na coprecipitação, partículas menores são obtidas, levando a um pó mais fino. Além disso, sendo o álcool mais volátil que a água promove pós mais desaglomerados, fato que foi comprovado basicamente pelo maior volume de pó apresentado quando se dissolve precursores em álcool, quando comparado ao meio aquoso.

Estas condições proporcionaram importantes diferenças, tanto nas áreas superficiais quanto na sinterização dos pós de aluminato de magnésio.

## 7 CONCLUSÕES

Pós de aluminato de magnésio foram sintetizados pelo método de coprecipitação e calcinados a 600°C e 800°C.

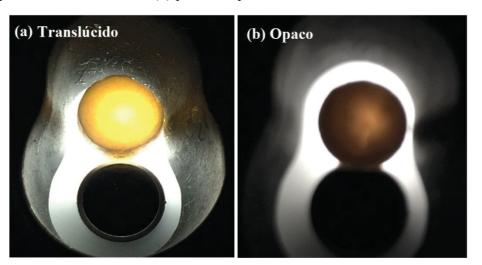
- a) A análise das fases formadas por difração de raios X dos pós mostrou que não existem picos referentes à fase secundária ou mesmo deslocamentos significativos nas raias de difração, exceto para os pós com dopagem com 2% de Cério em ambas as temperaturas de calcinação. À medida que aumenta o teor de Cério os difratogramas apresentam intensidades discretamente menores, com alargamento das raias de difração. Isto se deve à diminuição do tamanho de cristalito causado pela presença do cério, com evolução coerente e proporcional dos difratogramas e o aspecto do pó.
- b) Nas amostras com 2% de cério verificou-se a formação de segunda fase, com picos difratométricos em posições que coincidem com os picos do padrão de óxido de cério avaliado.
- c) Para todas as condições propostas no trabalho foram obtidas partículas nanométricas, com tamanhos entre 10 e 16 nm.
- d) A introdução de cério como aditivo aumentou proporcionalmente os valores de área superficial, à exceção do intervalo entre 0,1% e 0,2% em mol. Os maiores valores de área superficial observados foram para a dopagem de 0,1% de Cério (água), na calcinação a 600°C (164m²/g) e na dopagem com 1% de Cério (álcool) na calcinação a 800°C (149m²/g).
- e) Foi observada formação de segunda fase durante a sinterização da amostra contendo 2% em mol de cério, e o percentual mais promissor para aplicação na obtenção de aluminato de magnésio transparente é o de 1% de cério, obtido por síntese que utiliza álcool como solvente, calcinado a 800°C.
- f) O meio de dissolução dos precursores apresentou importante influência nos resultados, tanto nos tamanhos de partículas quanto nas condições de sinterização dos pós de aluminato de magnésio. O uso do álcool promove a obtenção de pós mais finos e menos aglomerados, quando comparado ao uso da água como solvente dos precursores na síntese por coprecipitação.

#### 7.1 OPORTUNIDADE DE TRABALHOS FUTUROS

Estudar a sinterização dos pós dopados com cátions de cério produzidos por coprecipitação em meio alcoólico pela técnica de SPS (Spark Plasma Sintering) – técnica assistida pelo uso de alta pressão. Há potencial de obtenção de resultados interessantes relacionados à transparência e à alta resistência do material.

Isso pode ser evidenciado ao analisar as pastilhas obtidas quando submetidas à incidência da luz. A Figura 71 apresenta um comparativo de duas pastilhas, onde a característica translúcida pode ser verificada na Figura 71(a). Comparada à pastilha opaca da Figura 71(b), a primeira foi obtida com a sinterização de uma das amostras obtidas no presente trabalho, mais especificamente a amostra dopada com 1% de cério, apresenta característica translúcida, enquanto que a pastilha da Figura 71(b) é opaca.

Figura 71 – Pastilhas sinterizadas submetidas à luz. (a) pastilha translúcida, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopado com 1% de Cério. (b) pastilha opaca, material não identificado.



Fonte: Autor

Outra possibilidade é a de estudar o comportamento do álcool etílico como solvente dos precursores, na produção do pó de aluminato de magnésio, dopado ou não dopado, descrevendo todo o processo fenomenológico, como foi feito no trabalho relatado na seção 3.4 deste texto (GUSMANO; NUNZIANTE; TRAVERSA, 1991).

## REFERÊNCIAS

ALINEJAD, B. et al. Synthesys and characterization of nanocrystalline MgAl2O4 spinel via sucrose process. Mater. Res. Bull., 43 (5), 2008. 1188-1194.

ALPER, A. M. High Temperature Oxides Part IV. Pensylvania: Sylvania GTE inc., 1971.

ANDEEN, D. et al. Crystal chemistry of epitaxial ZnO on (111) MgAl2O4 produced by hydrothermal synthesis. **J. Cryst. Growth - 259**, 2003. 103-109.

ALLEN, T. Particle Size Measurement. [S.I.]: Springer, v.2, 1996.

ASM. **Engineered Materials Handbook**. Ohio, USA: ASM International - Metals Park, v. 4, 2000. 52-62 p. ISBN 0871702827.

ASTM. Standard Test Methods for Apparent Porosity, Liquid Absorption, Apparent Specific Gravity and Bulk Density of Refractory Shapes by Vacuum Pressure. **ASTM C830-00**, West Conshohocken, PA, 2016.

AUGUSTIN, C. O.; SELVAN, R. K. Combustion Synthesis of ABO(3) and AB(2)O(4) Compounds - An Overview. **Eletrchemistry Bulletin**, 2003. 319-334.

BAILEY, J. T.; RUSSEL, R. Am. Ceram. Soc. Bull. (50), 1971. 493-496.

BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics**. New York: Mc Graw Hill International, 1997.

BASU, B. Some Fundamentals on Spark Plasma Sinterinig as a Processing Tool to Fabricate Biomaterials. **Indian Institute Technology**, Kanpur, 2009. Disponivel em: <a href="http://www.iitk.ac.in/biomaterialslab/Spark%20Plasma%20Sintering%20-%20Fundamentals.pdf">http://www.iitk.ac.in/biomaterialslab/Spark%20Plasma%20Sintering%20-%20Fundamentals.pdf</a>. Acesso em: 09 Janeiro 2017.

BICKMORE, C. K. et al. Ultrafine Spinel Powders by Flame Spray Pyrolisis of a Magnesium Aluminum Double Alkoxide. **Journal of American Ceramic Society**, 1996. 1419-1423.

BOCANEGRA, S. A. et al. The Influence of the Synthesis Routes of MgAl2O4 on its Properties and Behavior as Support of Dehydrogenation Catalysts. **Journal of Materials Chemistry and Physics**, Santa Fe - Argentina, 2007. 534-541.

BRADY, J. E.; RUSSEL, J. W.; HOLUM, J. R. Química: A Matéria e Suas Transformações. [S.I.]: LTC, v. 2, 2000.

BRUNAUER, S. et al. On a Theory of the Van der Waals Adsorption of Gases. **Journal of the American Chemical Society**, 62, 1940. 1723-1732.

BRUNAUER, S. The adsorpiton of Gases And Vapors. [S.I.]: Oxford University Press, 1943.

- BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, 60, 1938. 309-319.
- CAO, G.; WANG, Y. **Nanostructures and Nanomaterials:** Synthesis, Properties and Applications. [S.l.]: [s.n.], 2004.
- CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F. P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. **Nuclear Inst. & Methods**, 1958. 223-228.
- CASTRO, H. R.; DEY, S.; CHANG, C.-H. Energetics of Oriented Attachent of Mn-Doped SnO2 Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry**, Davis, California USA, 2015. 20662-20672.
- CASTRO, R. H. R. et al. Colossal Garin Boundary Stregthening in Ultafine Nanocrystalline Oxides. Science Direct, Materials Letters 186, 2016. 298-300.
- CASTRO, R. H. R. et al. Improving the Thermodynamic Stability of Aluminate Spinel Nanoparticles with Rare Earths. **Chemistry of Materials**, **28**, 2016. 5163-5171.
- CASTRO, R. H. R.; GOUVÊA, D. Sintering: the role of interfaces energies. **Applied Surface Science 217**, 2003. 194-201.
- CASTRO, R. H. R.; GOUVEA, D. Sintering and Nanostability: The Thermodinamic Perspective. **Journal of the American Society**, **99**, 2016. 1105-1121.
- CHANDRADASS, J. et al. Effect of water to surfactant ratio (R) on the particle size of MgAl2O4 nanoparticle prepared via micelle process. **Journal of Alloys and Compounds**, 2009. 125-128.
- CHIANG, Y.-M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics:** Principles for Ceramic Science and Engineering. [S.l.]: John Wiley & Sons, v. 1, cap. 5 p.371-420, 1997.
- COETZEE, J. F.; KOLTOFF, I. M.; ELVING, P. J. Treatise on Analytical Chemistry. **Interscience, AGRIS, FAO (Food and Agriculture Organisation of the United Nations**, I, 1959. 803.
- CULLITY, B. D. Elements of X-ray Diffraction. [S.I.]: Addison Wesley, 1978.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura Aplicações e preparação de amostras em materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: Edipucrs, v. Único, 2007.
- DING, Y. et al. Nanoscale Magnesium Hydroxide and Magnesium Oxide Powders Control over Size, Shape and Structure via Hydrothermal Synthesis. **Cemistry Materials**, 2001. 435-440.
- DOMANSKI, D. et al. Mechanochemical Synthesis of Magnesium Aluminate Spinel Powder at Room Temperature. **Journal of the American Ceramic Society**, 2004. 2020-2024.

EINSTEIN, A. **Quem disse.** [1905?]. Disponível em: <a href="https://quemdisse.com.br/frase/o-unico-lugar-onde-o-sucesso-vem-antes-do-trabalho-e-no-dicionario/3422/">https://quemdisse.com.br/frase/o-unico-lugar-onde-o-sucesso-vem-antes-do-trabalho-e-no-dicionario/3422/</a>. Acesso em: 15 jan.2016.

EWAIS, E. M. M. et al. Optical properties of Nanocrystalline magnesium aluminate spinel synthesized from industrial wastes. **Journal of Alloys and Compounds**, 2015. 159-166.

FANG, Z. Z.; WANG, H. Densification and grain growth during sintering of nanosized particles. **International Materials Reviews.** New York, 53, 2008. 326-352.

GALLAGHER, P. K. et al. **The American Ceramic Society Bulletin - Vol 48**, 1969. 1053-1059.

GALLAGHER, P. K.; SCHREY,. Journal of the American Ceramic Society - Vol 46, 1964. 434-437.

GALLAGHER, P. K.; SCHREY, F. Thermal Analysis. [S.l.]: Academic Press, v. 2, p. 929-952, 1989.

GALLAGHER, P. K. Chemical Synthesis. Ohio, USA: **ASM International – Metal Park**, v4, 2000. p. 52-62. ISBN 0871702827.

GANESH, I. et al. Microwave-assisted combustion synthesis of nanocrystalline MgAl2O4 spinel powder. **Ceramics International - 31**, 2005. 67-74.

GOCHA, A. An extended hardness limit in bulk nanoceramics. **Acta Materialia**, 2014. Disponivel em: <a href="http://ceramics.org/ceramic-tech-today/next-gen-armor-windows-see-through-ceramics-developed-at-nrl-are-50-percent-harder">http://ceramics.org/ceramic-tech-today/next-gen-armor-windows-see-through-ceramics-developed-at-nrl-are-50-percent-harder</a>. Acesso em: 22 Ago 2016.

GOCHA, A. Sintering Spinel: NRL scientists fabricate unique shapes with special ceramic. **The American Ceramic Society**, 2015. Disponivel em: <a href="http://ceramics.org/ceramic-techtoday/sintering-spinel-nrl-scientists-fabricate-unique-shapes-with-special-ceramic">http://ceramics.org/ceramic-techtoday/sintering-spinel-nrl-scientists-fabricate-unique-shapes-with-special-ceramic</a>. Acesso em: Jan 2017.

GORDON, L.; SALUTSKY, M.; WILLARD, H. H. **Precipitation From Homogeneous Solution**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1959.

GOUVÊA, D. Sinterização e Estabilidade de Nanopartículas - Uma Perspectiva Termodinâmica. 60.º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Águas de Lindóia: [s.n.]. 2016.

GRAEVE, O. A. NFS. **NFS.Gov**, 2010. Disponivel em: <a href="https://www.nfs.gov/mps/dmr/highlights/07highlights/cer/0503017\_graeve.ppt">www.nfs.gov/mps/dmr/highlights/07highlights/cer/0503017\_graeve.ppt</a>. Acesso em: 10 Janeiro 2017.

GREEN, K. E.; HASTERT, J. L.; ROY, D. W. Polycrystalline MgAl2O4 Spinel – A Broad Band Optical Material for Offensive Environments. **Window & Dome Technologies and Material, Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineering,** Bellingham, WA, USA, 1989. A90-34551, 14–74, SAO/NASA ADS Physics Abstract Service.

GUSMANO, G.; NUNZIANTE, P.; TRAVERSA, E. The Mechanism of MgAl2O4 Spinel Formation From the Thermal Decomposition of Coprecipitated Hydroxides. **Journal of the European Society**, **7**, 1991. 31-39.

HAINES, P. J. **Thermal methods of analysis**: principles, applications and problems. 1.ed. London: Blackie Academic Professional, 1995.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R; WALKER, J. Fundamentos de Física 4 – Ótica e Física Moderna. Tradução de Denise H. S. Sotero, Gerson B. Costamilan, et al. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1995. 355p. Título original: Fundamentals of Physics, 4th edition, Extended Version.

HARRIS, D. C. Infrared Window and Dome Materials. SPIE, Washington, USA, 1992. 32.

HECK, A. L. et al. Síntese do Espinélio de MgAl2O4 via "sol-gel". **Cerâmica**, Santa Maria, RS - BR, 2005. 117-120.

HERRING, C. Effect of change of scale on sintering phenomena. J. Appl. Phys. (21) Issue 4, 1950.

HESSIEN, M. M.; RASHAD, M. M.; EL-BARAWY, K. Controlling the composition and magnetic properties of strontium hexaferrite synthesized by co-precipitation method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 2008. 336-343.

ITATANI, K. et al. Br. Ceram. Trans. (88), 1989. 13-16.

KHALIL, N. M. et al. Sintering, Mechanical and Refractory Properties of MA Spinel Prepared via co-Precipitation and sol-gel Techniques. **J. Alloy Compd., 496 [1-2]**, 2010. 600-607.

KIM, T.; KIM, D.; KANG, S. Effect of additives on the sintering of MaAl2O4. **Journal of Alloys and Compouds**, Seoul, Kores, 2013. 594-599.

KINGERY, W. D.; FRANÇOIS, B. Sintering of Crystalline Oxide, I. Interactions between grain boundaries and pores. In Sintering and related phenomena. p. 471-498. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1967.

KONG, L. B. et al. Transparent Ceramics – **Topics in Mining, Metallurgy and Material Engineering**. London: Springer, 2015.

LEE, M. Ionic Conductivity Measurement in MgAl2O4 Spinel. **Journal of Applied Physics**, **V. 32**, **n. 5**, 1961. 787-792.

LEE, Y. P. et al. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline MgAl2O4 Spinel by Polymerized Complex Method. **J. Nanopart. Res.**, 2006. 911-917.

LI, G.-J. et al. Synthesis of nanocrystalline MgAl2O4 Spinel powders by a novel chemical method. **Materials Letters 61**, 2006. 3585-3588.

LI, J. G. et al. Synthesis of Mg-Al Spinel Powder via Precipitation Using Ammonium Bicarbonate as the Precipitant. J. Eur. Ceram. Soc., 21 [2], 2001. 139-148.

LIU, Z. Q. et al. Hydrothermal Synthesis of Nanostructured Spinel Lithium Manganese Oxide. **Journal of Solid State Chemistry**, 2004. 1585-1591.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E. Powder Surface Area and Porosity. [S.l.]: Springer, 1991.

MAGLIA, F.; TAMBURINI, A. U.; TREDICI, I. G. Densification and properties of bulk nanocrystalline functional ceramics with grain size below 50nm. **Journal of the European Ceramic Society**, Pavia, Italy, 2013. (33) 1045–1066.

MCHALE, J. M.; NAVROTSKY, A.; KIRKPATRICK, R. J. Nanocrystalline Spinel From Freeze Dried Nitrates: Synthesis, Energetics of Product Formation and Cation Distribution. **Chem. Mater.**, **10** [4], 1998. 1083-1090.

MERAC, M. R. et al. Effect of Impurities and LiF Additive in Hot-Pressed Transparent Magnesium Aluminate Spinel. **Int. Journal of Applied Ceramic Technology**, 2013. E33-E48.

MERAC, M. R. et al. Fifty Years of Research and Development Coming to Fruition; Unraveiling the Complex Interactions during processing of transparent Magnesium Aluminate Spinel. **Journal of the American Ceramic Society**, 2013. 3341-3365.

MEYER, F. et al. Microemulsion Mediated sol-gel Synthesis of Nano-scaled MAl2O4 (M=Co, Ni, Cu) Spinels From Single Source Heterobimetallic Alkoxide Precursors. **Journal of Material Chemistry**, 1999. 1755-1763.

MONTOUILLOUT, V. et al. Characterization of MgAl2O4 Precursor Powders Prepared by Aqueous Route. **Journal of the American Society**, 1999. 3299-3304.

NASKAR, M. K.; CHATTERJEE,. Magnesium Aluminate (MgAl2O4) Spinel Powders From Water Based Sols. **Journal of American Ceramic Society**, 2005. 38-44.

O'BRIAN, H. M. et al. Microstructure control in nickel ferous ferrite. **American Ceramic Society Bulletin Vol. 48**, 1969. 203-208.

PACURARIU, C. et al. New Sunthesis Methods of MgAl2O4 Spinel. **Jornal European Ceramic Society**, 2007. 707-710.

PAN, X. L. et al. Mesoporous spinel MgAl2O4 prepared by in situ modification of bohemite sol particle surface: Synthesis and characterization of the unsupported membranes. **Colloids and surfaces - Physicochemical and Engineering Aspects**, 2001. 163-169.

PATEL, P. J. et al. Transparent Armor. The AMTIAC Newsletter, Outubro 2000.

PERIODIC Elements Table. **Environmental Chemistry**. Disponivel em: <a href="http://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/Ce.html">http://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/Ce.html</a> >.

PINHO, S. P.; MACEDO, E. A. Solubility of NaCl, NaBr and KCl in Water, Methanol, Ethanol and their Mixed Solvents. **Journal of Chemical & Engineering Data.** Porto, Portugal. 50. 2004. 29-32.

PRABHAKARAN, K. et al. Synthesis of Nanocrystalline Magnesium Aluminate Spinel Powder by the Urea-Formaldehyde Polymer gel Combustion Route. **Materials Resource Bulletin**, 2009. 613-618.

RAHAMAN, M. N. Ceramic Processing and Sintering. New York: Marcel Dekker, v. 1, 1995.

RAHAMAN, M. N. Ceramic Processing and Sintering. I. ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2003.

RASHAD, M. M.; ZAKI, Z. I.; EL-SHALL, H. A Novel Approach for Synthesis of Nanocrystalline MgAl2O4 Powders by co-Precipitation Method. **J. Mater. Sci., 44 [11]**, 2009. 2992-2298.

ROY, D. W.; MARTIN, G. G. Advances in Spinel Optical Quality, Size ans Shape Capacity, and Applications. **Window and Dome Technologies and Materials III - Photo-Optical Instrumentation Engineers**, Bellingham, Wa - USA, 1992. 2-13.

RUFNER, J. et al. Synthesis and Sintering Behavior fo Ultrafine (**The American Ceramic Society**, 2013. 2077-2085.

SABERI, A. et al. A Novel Approach to Synthesis of Nanosize MgAl2O4 Spinel Powder Through sol-gel Citrate Technique and Subsequenty Heat Treatment. **Ceram. Int., 35 [3]**, 2009. 933-937.

SARKAR, R.; BANNERJEE, G. J. Eur. Ceram. Soc. (20), 2000. 2133-2141.

SKOMOROVSKAYA, L. A. Magnesia Spinel ceramics alloyed with rare earths. **Glass and Ceramics (50)**, 1993. 165-168.

SPEAKMANN, S. A. Estimating Crystallite Sixe Using XRD. **CMSE** – **MIT Center for Materials Science and Engineering,** 17 dez. 2012. Disponível em <a href="http://prism.mit.edu/xray/education/downloads.html">http://prism.mit.edu/xray/education/downloads.html</a>>. Acesso em 16 maio 2017.

TILLEY, R. J. D. **Cristalografia – Cristais e Estruturas Cristalinas.** Tradução de Fábio R. D. Andrade. 1.ed. São Paulo: Oficina de Textos, v. 1, 2014.

TORKIAN, L; AMINI, M. M.; BAHRAMI, Z. Synthesis of Nano Crystalline MgAl2O4 Spinel Powder by Microwave Assisted Combustion. **Journal of Inorganic Materials**, 2011. 550-554.

TRACH, A. Synthesis of Magnesium Aluminium Spinel nanosized powders by different sol-gel methods. Department of Materials Engineering, Ben Gurion Unv.. Beershba, Israel, p. 64. 2011. Department of Materials Engineering, Ben Gurion University of the Negev.

TSUKUMA, K. Transparent MgAl2O4 spinel ceramics produced by HIP post-sintering. J. Ceram. Soc.(114), 2006. 802-806.

VEECO INSTRUMENTS INC.. Nanobiotechnology Center - Cornell University. **Ntbc.cornell.edu**, 2005. Disponivel em: <a href="https://www.nbtc.cornell.edu/file/25">https://www.nbtc.cornell.edu/file/25</a>. Acesso em: 18 mar. 2017.

WAJLER, A. et al. Study of Magnesium Aluminate Spinel Formation From Carbonate Precursors. **Journal of The European Ceramic Society**, Warsaw, Poland, 2008. 2495-2500.

WANG, C. T.; LIN, L. S.; YANG, S. J. Preparation of MgAl2O4 Spinel Powders via Freeze Drying of Alkoxide Precursors. **Journal of the American Ceramic Society**, 1992. 2240-2243.

WARREN, B. E. X-Ray Diffraction. New York: Dover Publications, 1990.

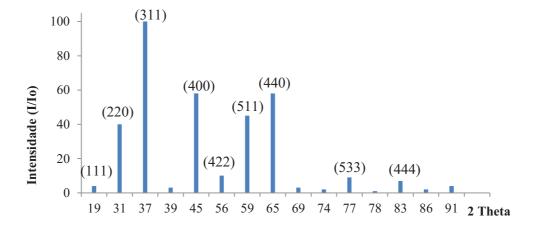
ZAWRAH, M. F.; HAMAAD, H.; MEKY, S. Synthesis and characterization of nano MgAl2O4 Spinel by the co-precipitated method. **Ceramics International 33 - Elsevier**, 2007. 969-978.

ZHANG, S.; LEE, W. E. Refractories Handbook, Ch. 9, p. 215-257. [S.l.]: [s.n.], v. Spinel-Containing Refractories, 2004.

APÊNDICE A – CARTAS ICDD

As cartas ICDD dos padrões de aluminato de magnésio (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), de Óxido de Cério (CeO<sub>2</sub>), de óxido de Magnésio e de alfa-alumina são apresentadas nas Figura 72, Figura 73, Figura 74, eFigura 75 respectivamente.

Figura 72 – Carta ICDD 00-005-0672 – aluminato de magnésio



Fonte: Autor

Figura 73 – Carta ICDD 00-004-0593 – Óxido de Cério

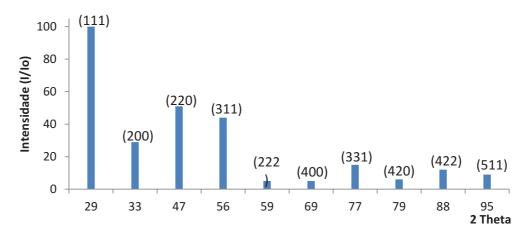


Figura 74 – Carta ICDD 00-004-0829 – Óxido de Magnésio

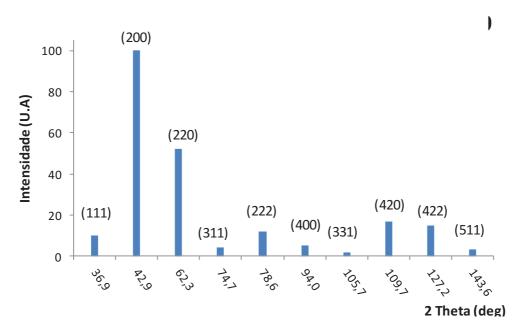
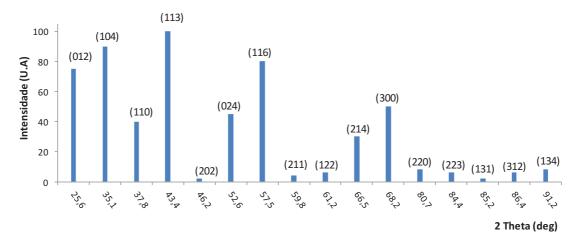


Figura 75 – Carta ICDD 00-005-0712 – alfa-Alumina



APÊNDICE B – DILATOMETRIAS

As Figura 76 a Figura 87 apresentam as curvas obtidas em dois ensaios para cada amostra: o ensaio 1 (à esquerda), com aquecimento a 10°C/min até 1600°C. O ensaio 2 (à direita), com aquecimento a 10°C/min, com patamar a 1460°C por 20 minutos, seguido de aquecimento na mesma taxa inicial até 1600°C. As amostras foram calcinadas a 600°C.

Sem patamar Com Patamar 1800 1800 100 1600 100% 1600 0,0%Ce Alcool Variação Dimensional (%) 0,0%Ce Alcool 95 €<sub>95%</sub> 1400 Temp. (°C) Temp. ºC Dimensional %08 %08 1200 90 1000 800 600 ação %08,2ão 600 80 Máx var 400 Var. Dim. Dim (%) 200 Máx (%) 200 21,3 21,4% 0 70 70% 50 75 100 125 150 25 50 100 125 150 175 Tempo (min) Tempo (min)

Figura 76 – 0,0% Ce – Álcool – calcinação a 600°C

Fonte: Autor

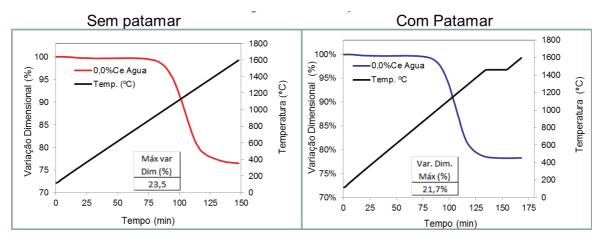


Figura 77 – 0,0% Ce Água – Calcinação 600°C

Figura 78 – 0,1% Ce – Álcool – Calcinação 600°C

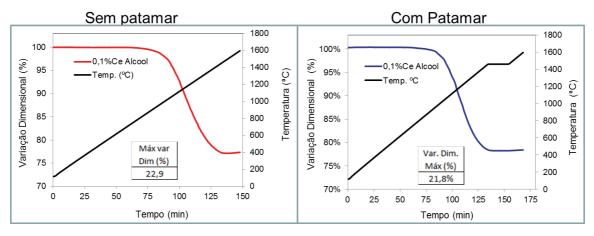
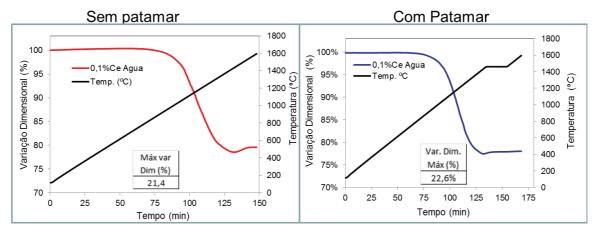


Figura 79–0,1% Ce – Água – Calcinação 600°C



Fonte: Autor

Figura 80–0,2% Ce Álcool – Calcinação 600°C

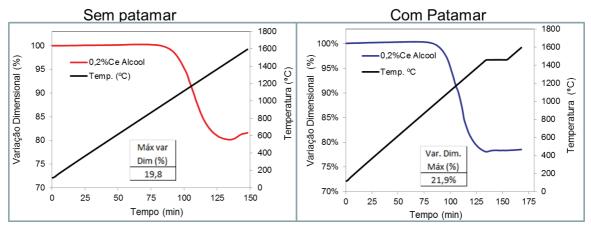


Figura 81 – 0,2% Ce – Água – Calcinação 600°C

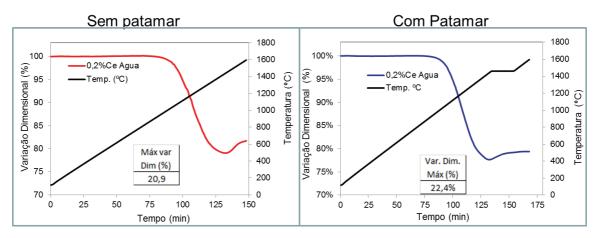
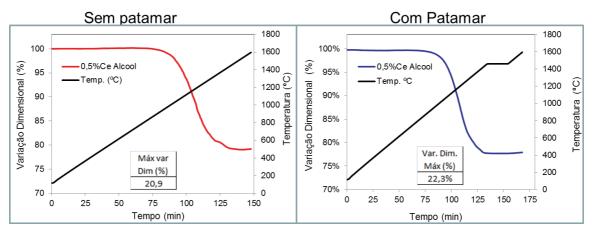


Figura 82–0,5% Ce – Álcool – Calcinação 600°C



Fonte: Autor

Figura 83 – 0,5% Ce – Água – Calcinação 600°C

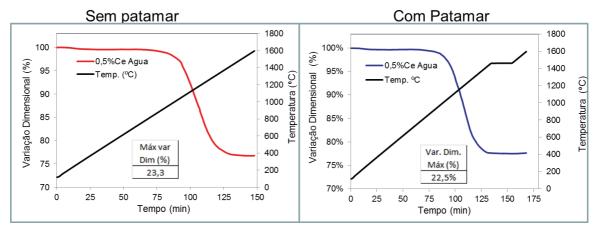


Figura 84 – 1,0% Ce – Álcool – Calcinação 600°C

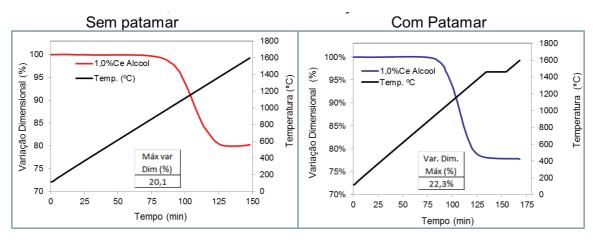
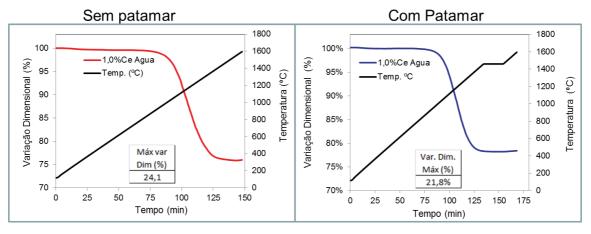
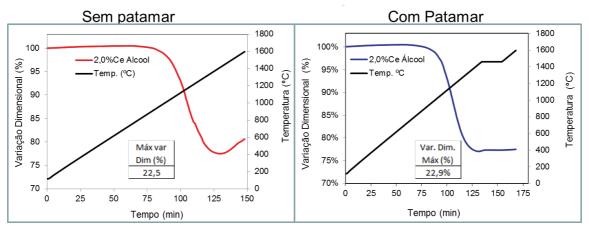


Figura 85–1,0% Ce – Água – Calcinação 600°C



Fonte: Autor

Figura 86–2,0% Ce – Álcool – Calcinação 600°C



Sem patamar Com Patamar 1800 100 100% 1600 1600 2,0%Ce Agua Variação Dimensional (%) 1400 -2,0%Ce Água 1400 95 %) 95% Temp. (°C) 1200 ·Temp. ºC 1200 Variação Dimensional 90% 1000 1000 85 800 85% 800 600 600 80 80% Máx var 400 Var. Dim. 400 75 75% Máx (%) Dim (%) 200 200 70 0 70% 25 50 75 100 125 150 0 25 100 125 150 Tempo (min) Tempo (min)

Figura 87– 2,0% Ce – Água – Calcinação 600°C

As Figura 88 a Figura 93 apresentam agrupadas por teores de dopagens referentes às amostras cujos precursores foram dissolvidos água ou álcool, pós calcinados a 800°C.

Figura 88— Dilatometrias com patamar referentes às amostras com 0,0% de cério (puras), precursores dissolvidos em água ou álcool. Pós calcinados a 800°C

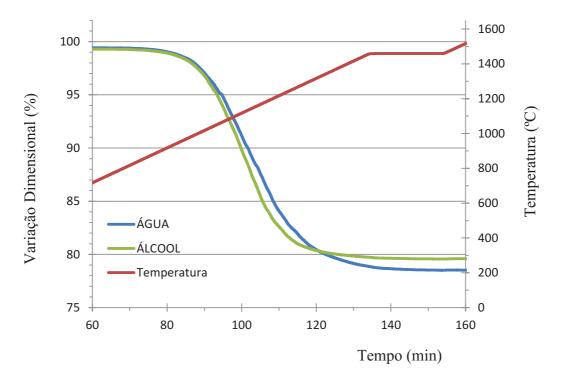


Figura 89— Dilatometrias com patamar referentes às amostras com 0,1% de cério (puras), precursores dissolvidos em água ou álcool. Pós calcinados a 800°C

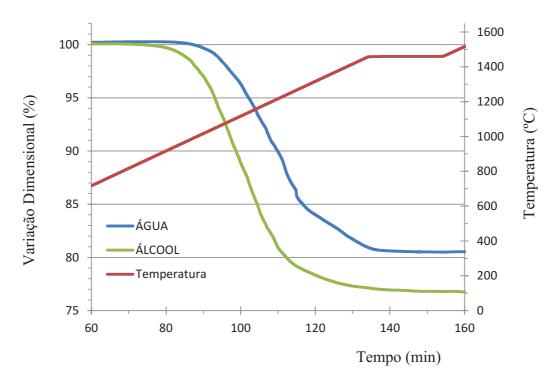


Figura 90— Dilatometrias com patamar referentes às amostras com 0,2% de cério (puras), precursores dissolvidos em água ou álcool. Pós calcinados a 800°C

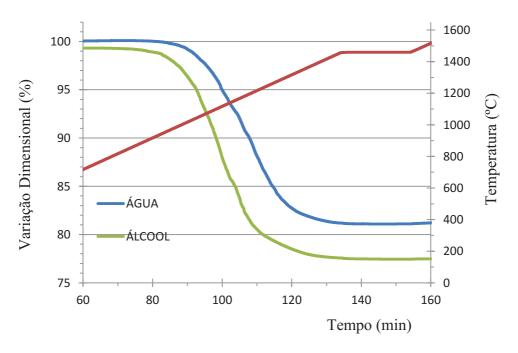


Figura 91– Dilatometrias com patamar referentes às amostras com 0,5% de cério (puras), precursores dissolvidos em água ou álcool. Pós calcinados a 800°C

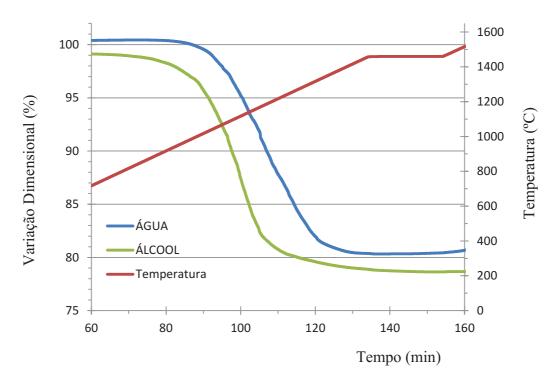


Figura 92— Dilatometrias com patamar referentes às amostras com 1,0% de cério (puras), precursores dissolvidos em água ou álcool. Pós calcinados a 800°C

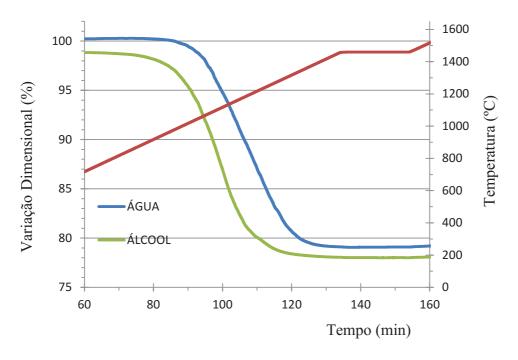
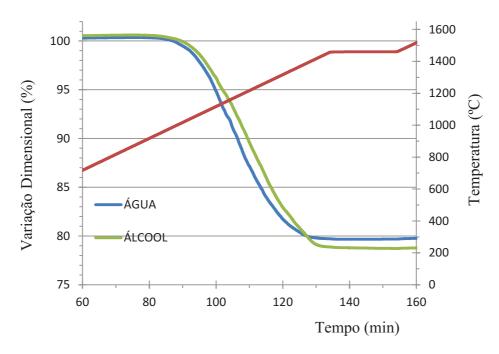


Figura 93— Dilatometrias com patamar referentes às amostras com 2,0% de cério (puras), precursores dissolvidos em água ou álcool. Pós calcinados a 800°C



APÊNDICE C – O USO DO ÁLCOOL – CONSIDERAÇÕES

Na realização deste trabalho, em primeiro momento, as amostras que foram obtidas a partir da coprecipitação com precursores dissolvidos em álcool foram LAVADAS com água, por motivos óbvios de economia e porque era suposto que após a precipitação não haveria mais alterações significantes para o processo, em relação ao meio de lavagem. Esta situação gerava uma grande dificuldade de realizar a filtração, fazendo com que esta etapa fosse realizada em um período de duas horas aproximadamente.

Em um dado momento do trabalho, as amostras foram precipitadas em álcool e foram também LAVADAS apenas com álcool. Isso proporcionou uma condição diferente ao precipitado. O gel se mostrou menos denso e, após a secagem, o pó se apresentou muito mais DESAGLOMERADO do que o que foi observado em relação às amostras lavadas em água. A Figura 94 ilustra as situações. Percebe-se que, após secagem, o VOLUME aparente do pó lavado com álcool se apresenta na ordem de 2,5 vezes maior do que o que foi lavado com água, denotando as diferentes condições de aglomeração existentes, já que as massas obtidas são praticamente iguais.

Figura 94 – Diferenças entre as amostras de gel seco de acordo com o solvente utilizado para lavagem. As massas de ambas as amostras são de aproximadamente 7 g







Lavado com Álcool P.A. Gel não calcinado

Diferença de volume entre amostras lavadas em água e álcool.
Amostras Calcinadas a 800°C

Fonte: Autor

A grande facilidade com que as amostras (gel seco) lavadas apenas com álcool foram desaglomeradas também é particularmente notável. Enquanto que as amostras precipitadas e

lavadas com água se apresentaram muito aglomeradas e difíceis de quebrar (ou desaglomerar), as amostras precipitadas e lavadas com álcool foram facilmente desaglomeradas.

Além disso, conforme pode ser observado pelos resultados da análise dos ensaios realizados nos pós, o uso do álcool tem proporcionado menores tamanhos de cristalito e áreas superficiais maiores em praticamente todas as dopagens, com exceção da dopagem realizada a 0,1% de Cério.

Possíveis razões para explicar a ocorrência de pós muito mais desaglomerados:

- a) O fato de haver ligações químicas não satisfeitas na superfície das partículas proporciona maior afinidade para que a água se combine por quimissorção e isso promove aumento do estado de aglomeração. Com a grande quantidade de área superfícial presente, o material tende a ficar fortemente aglomerado. Daí a grande dificuldade em desaglomerar o gel obtido.
- b) O álcool, por ser menos denso e mais volátil que a água, é eliminado mais facilmente, inclusive na operação de secagem. Como não há água no sistema, Isto provavelmente faz com que a superfície do pó não esteja sujeita à quimissorção sugerida acima, e o pó fique mais desaglomerado.

ANEXO A – ANÁLISE TEÓRICA DA SINTERIZAÇÃO

As principais abordagens utilizadas na analise teórica da sinterização estão resumidas na Tabela 19. O desenvolvimento dos modelos analíticos, que começaram a partir de 1945-1950 representam as primeiras tentativas reais em um modelamento quantitativo do processo de sinterização. Enquanto que modelos analíticos assumem uma geometria irrealisticamente simples, e sempre, a ocorrência de apenas um mecanismo, eles recebem a maior atenção e fornecem a base para o entendimento atual sobre a sinterização.

A Lei de Escala, formulada por Herring (HERRING, 1950), fornece um guia confiável para a compreensão do tamanho de partícula (escala de comprimento) a dependência dos mecanismos de sinterização e como as taxas relativas dos diferentes mecanismos são influenciadas pelo tamanho de partícula.

Simulações numéricas fornecem um poderoso método para elucidar muitas das complexidades da sinterização, e esperar-se que o uso da abordagem seja incrementado no futuro. Estas simulações, que normalmente requerem métodos numéricos avançados, fornecem boas perspectivas sobre como o transporte de matéria ocorre, assim como a habilidade de analisar geometrias de partículas mais realísticas e a ocorrência de mecanismos simultâneos.

Modelos topológicos fazem predições limitadas da cinética da sinterização e são mais apropriados ao entendimento da evolução da microestrutura. Os modelos estatísticos receberam pouca atenção desde que foram originalmente colocados em andamento.

Equações fenomenológicas são usadas para ajustar dados de sinterização, mas quase não adicionam nenhuma perspectiva ao processo. Mapas de sinterização mostram mudanças no comportamento da sinterização e mecanismos sob diferentes condições de temperatura e tamanho de partículas. Devido ao fato de os mapas serem baseados em predições de modelos analíticos, eles estão sujeitos às mesmas limitações.

Tabela 19- Principais abordagens asadas para análise teórica da sinterização

Abordagem	Comentários
Lei de	Não dependente de geometria específica. Efeitos da mudança de
Escala	escala sobre a taxa de um único mecanismo derivado
Modelos	Geometria supersimplificada. Equações analíticas dependentes de
Analíticos	taxas de sinterização em variáveis primárias derivadas de um único
	mecanismo
Simulações	Equações de transporte de massa resolvidas numericamente.
Numéricas	Geometria complexa e mecanismos concorrentes analisados.
Modelos	Analises de mudanças morfológicas. Predições cinéticas limitadas.
topológicos	Mais apropriado para evolução microestrutural.
Modelos	Métodos estatísticos aplicados para a análise da sinterização.
estatísticos	Geometria simplificada.
	Análises semi-empíricas.
Equações	Derivação empírica ou fenomenológica de equações para descrever
Fenomeno-	dados de sinterização. Base física não razoável.
lógicas	

Fonte: Autor, "Adaptado de" RAHAMAN, 2003

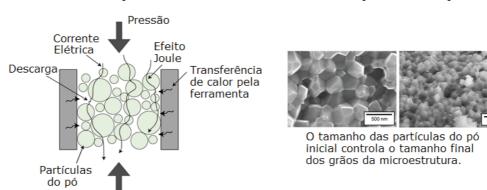
ANEXO B – A TÉCNICA DE SPARK PLASMA SINTERING – SPS

Esta técnica foi mencionada na seção de introdução deste trabalho, e devido ao fato de ter sido apresentada como uma técnica que tem potencial para proporcionar a obtenção de aluminato de magnésio transparente, merece um breve descritivo.

A evolução dos tamanhos de grãos do material durante a sinterização pode ser um fator importante na obtenção de propriedades desejadas. Assim, é interessante que seja possível controlar o tamanho dos grãos.

Este processo demonstra que o tamanho final dos grãos da microestrutura pode ser controlado pelo tamanho inicial das partículas do pó (CASTRO et al., 2016). A Figura 95 ilustra o método.

Figura 95 – Ilustração da técnica de Spark Plasma Sintering e da comparação das estruturas obtidas a partir de dois diferentes tamanhos de partículas de pós



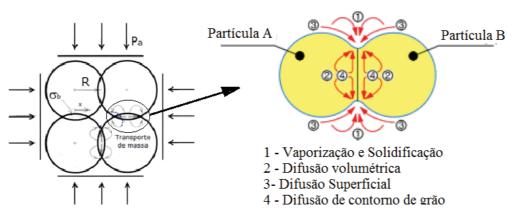
Os pós nanocristalinos são colocados em uma matriz de grafite e sinterizados à densidade teórica através de sinterização por "spark plasma", que utiliza alta pressão e aquecimento por corrente elétrica para ober peças de alta densidade.

Fonte: Autor "adaptado de" Graeve, 2010

A fenomenologia física do processo de SPS é a formação de pequenos condensadores no contato entre partículas no espaço ao redor do contato. As descargas elétricas são geradas através destas aberturas do capacitor. As películas de óxido de superfície de interferência são perfuradas para além de um determinado nível de tensão, dependendo da resistência dielétrica da camada de óxido. Isto ocorre quando a formação de arco através das partículas conduz à obtenção da tensão de ruptura e ruptura elétrica da película dielétrica na superfície da partícula de pó. Alternadamente, as descargas elétricas em torno dos contatos podem gerar plasma, isto é, gás anionizado entre as partículas. Quando a descarga de faísca aparece no intervalo entre as partículas de um material, ocorre um estado de alta temperatura local. Isto causa a vaporização e a fusão das superfícies das partículas. Pescoços são formados em torno

da área de contato, os quais desenvolvem-se gradualmente e a transformação progride durante a sinterização, resultando num compacto sinterizado com mais de 99% de densidade. Como apenas a temperatura superficial das partículas aumenta rapidamente, o crescimento das partículas dos materiais em pó de partida é controlado. Isto contribui coletivamente para a ativação física da superfície da partícula em pó. A ativação física combinada com densificação mais rápida a temperaturas mais baixas reduz o crescimento do grão e propicia uma microestrutura fina. Na presença de pressão e corrente elétrica, o empescoçamento localizado ocorre mais rapidamente devido ao efeito joule (que é a transformação de energia elétrica em energia térmica). Consequentemente, a temperatura aumenta muito rapidamente (mais rapidamente do que na sinterização convencional e na sinterização por "Hot Pressing") e a densificação é completada em poucos minutos. A Figura 96 ilustra o transporte de massa que ocorre na densificação (BASU, 2009).

Figura 96 – Ilustração do modelo de transporte de massa que ocorre durante o processo de SPS – Spark Plasma Sintering



Fonte: Autor, "adaptado de" BASU, 2009

Efetivamente, Castro *et* al (CASTRO, *et al.*, 2016) reportaram a obtenção de espinélio de aluminato de magnésio em densidade teórica (3,58 g/cm³) em todos os seus experimentos, com crescimento de grãos que variaram de acordo com condições de sinterização que objetivaram a obtenção de durezas colossais. Esta técnica permitiu densificação total do MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, sem crescimento significativo dos grãos, ou seja, foram obtidos tamanhos de grãos da ordem de 100nm.