



**INFLUÊNCIA DO NITRATO DE COBALTO II
HEXAIDRATADO NAS CARACTERÍSTICAS
DA ESTRUTURA POROSA DE $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$**

CAMILA GOMES BARBOSA

PROJETO DE GRADUAÇÃO 2

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

INFLUÊNCIA DO NITRATO DE COBALTO II
HEXAIDRATADO NAS CARACTERÍSTICAS
DA ESTRUTURA POROSA DE $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$

CAMILA GOMES BARBOSA

ORIENTADOR: PROF. DR. ALYSSON MARTINS ALMEIDA SILVA,
ENM/UNB

PROJETO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

BRASÍLIA-DF, MAIO DE 2021.

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**INFLUÊNCIA DO NITRATO DE COBALTO II
HEXAIDRATADO NAS CARACTERÍSTICAS
DA ESTRUTURA POROSA DE $Al_2O_3-\alpha$**

CAMILA GOMES BARBOSA

PROJETO DE GRADUAÇÃO 2 SUBMETIDO AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO MECÂNICO.

APROVADA POR:

Prof. Dr. Alysson Martins Almeida Silva, ENM/UnB
Orientador

Prof. Dr. Edson Paulo da Silva, ENM/UnB
Examinador interno

Leandro Bruno Alves Caio, ENM/UnB
Examinador interno

BRASÍLIA, MAIO DE 2021.

FICHA CATALOGRÁFICA

CAMILA GOMES BARBOSA

**INFLUÊNCIA DO NITRATO DE COBALTO II HEXAIDRATADO NAS
CARACTERÍSTICAS DA ESTRUTURA POROSA DE $Al_2O_3-\alpha$**

2021, 65 p., 201x297 mm

(ENM/FT/UnB, Engenheiro Mecânico, Engenharia Mecânica, 2021)

Projeto de Graduação 2 - Universidade de Brasília

Faculdade de Tecnologia - Departamento de Engenharia Mecânica

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

BARBOSA, Camila Gomes (2021), INFLUÊNCIA DO NITRATO DE COBALTO II HEXAIDRATADO NAS CARACTERÍSTICAS DA ESTRUTURA POROSA DE $Al_2O_3-\alpha$. Projeto de Graduação 2 em Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 65 p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: CAMILA GOMES BARBOSA

TÍTULO: INFLUÊNCIA DO NITRATO DE COBALTO II HEXAIDRATADO NAS
CARACTERÍSTICAS DA ESTRUTURA POROSA DE $Al_2O_3-\alpha$

GRAU: Engenheiro Mecânico ANO: 2021

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias deste projeto de graduação e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor se reserva a outros direitos de publicação e nenhuma parte deste projeto de graduação pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

CAMILA GOMES BARBOSA

camila.gomes@aluno.unb.br

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer à minha família, especialmente, à minha mãe pelo exemplo e incentivo durante toda a minha vida e ao meu irmão Lucas pelo amor e carinho inigualáveis.

À minha irmã do coração, Camila, por fazer parte da minha história, estando ao meu lado em todas as horas, boas e ruins.

Ao meu companheiro Matheus, pelo amor, carinho e apoio que sinto ao seu lado e por todos os aprendizados que passamos juntos.

Ao professor Dr. Alysson Martins Almeida Silva, pela orientação, disponibilidade, conhecimento compartilhado e confiança oferecidas durante a graduação e produção deste trabalho.

Ao doutorando Maycol Coutinho, pela disponibilidade, prestatividade e toda ajuda que foi essencial para a finalização deste trabalho.

Aos colegas de laboratório Ithallo e Tomé, pela convivência, conversa e amizade formada durante a produção deste trabalho.

Aos meus amigos da Engenharia Mecânica, Fernando, Gilberto, Jhonatan, Pedro Paulo, Rodrigo, Gabriel e Matheus, que compartilharam comigo essa jornada desde o primeiro dia e vivenciaram comigo momentos incríveis na graduação.

Às minhas amigas do Ensino Médio, Ana, Beatriz, Eduarda e Fernanda, que estiveram presentes desde então, passaram por grandes fases e mudanças da vida ao meu lado e estarão para sempre em meu coração.

E a todos aqueles que estiveram presentes de alguma forma nessa trajetória e permitiram que conseguisse chegar onde estou hoje, os meus sinceros agradecimentos.

Resumo

Os materiais cerâmicos porosos apresentam diversas aplicações na indústria devido às suas características como resistência química, baixa condutividade térmica e elétrica, e a própria porosidade. Porém, a baixa resistência mecânica, quando comparada com os metais, pode ser um empecilho em potenciais aplicações. Aumentar a resistência mecânica mantendo as características desejáveis de um material cerâmico se torna, então, interessante para área de biomateriais, uma área de grande aplicabilidade desses materiais. A depender dos resultados, as aplicações possíveis vão desde suporte para membranas até material para implantes ósseos. O interesse é, portanto, produzir materiais cerâmicos com estrutura de poros controlada e com maior resistência mecânica. Para obter uma estrutura de poros controlada, o *freeze casting* é uma técnica com capacidade de oferecer amplo controle, processo de fabricação rápido e simples e compatibilidade ambiental. Para o aumento da resistência mecânica, utiliza-se a dopagem da cerâmica. Nesse trabalho, investigou-se a influência do nitrato de cobalto II hexahidratado como agente dopante no aumento da resistência mecânica da alumina e em outras propriedades. A escolha desse dopante se deu pela boa compatibilidade química do cobalto com os tecidos vivos e a necessidade de se observar a interação desse agente com uma cerâmica. Para tal objetivo, uma suspensão foi produzida, tendo como solvente o canfeno, com concentração 20% de alumina α ($Al_2O_3 - \alpha$). A alumina foi dopada com nitrato de cobalto II hexahidratado ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), com concentrações variando em 1%, 3% e 5% em relação à concentração de alumina, para análise do efeito da concentração do agente dopante na porosidade e resistência gerada. O Texaphor 963 foi usado como dispersante. Para caracterização das amostras produzidas pela técnica de *freeze casting*, foram feitas a análise de porosidade de Arquimedes, a microscopia eletrônica de varredura, a difração de raio-x e o ensaio de compressão. Foi observada a formação de nova fase, sendo de forma mais acentuada na maior concentração de nitrato de cobalto II, e sua influência nas microestruturas e propriedades. As diferentes concentrações do nitrato de cobalto II mostraram tanto uma estabilidade da porosidade total quanto um aumento da resistência à compressão com o aumento da concentração. As microestruturas formadas foram altamente porosas.

Palavras-chave: materiais cerâmicos porosos, *freeze casting*, biomateriais, alumina, canfeno, nitrato de cobalto II.

Abstract

Porous ceramic materials have several applications in the industry due to their characteristics such as chemical resistance, low thermal and electrical conductivity, and the porosity itself. However, the low mechanical resistance, when compared to metals, can be an obstacle in potential applications. Increasing the mechanical resistance while maintaining the desirable characteristics of a ceramic material becomes, then, interesting for the area of biomaterials, an area of great applicability of these materials. Depending on the results, possible applications range from support for membranes to material for bone implants. The interest, therefore, is to produce ceramic materials with controlled pore structure and greater mechanical resistance. To obtain a controlled pore structure, *freeze casting* is a technique with the ability to offer wide control, a fast and simple manufacturing process and environmental compatibility. To increase the mechanical strength, doping of ceramics is used. In this work, we investigated the influence of cobalt II nitrate hexahydrate as a doping agent in increasing the mechanical resistance of alumina. The choice of this dopant was due to the good chemical compatibility of cobalt with living tissues and the need to observe the interaction of this agent with a ceramic. For this purpose, a suspension, with camphene as solvent, with a concentration of 20% alumina α ($Al_2O_3 - \alpha$). The alumina was doped with cobalt II nitrate hexahydrate ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), with concentration varying by 1%, 3% and 5% in relation to the alumina concentration, for analysis of the effect of the concentration of the doping agent. Texaphor 963 was used as a dispersant. For the characterization of the samples produced by the *freeze casting* technique, Archimedes porosity analysis, scanning electron microscopy, x-ray diffraction and compression test were performed. The formation of a new phase was observed, being more accentuated in the greater concentration of cobalt II nitrate, and its influence on microstructures and properties. The different concentrations of cobalt II nitrate showed both a stability of total porosity and an increase in compressive strength as well as an increase in concentration. The microstructures formed were highly porous.

Keywords: porous ceramic materials, *freeze casting*, biomaterials, alumina, camphene, cobalt II nitrate.

Sumário

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	vi
Lista de Símbolos e Siglas	vii
1 Introdução	1
1.1 Contexto e Motivação	1
1.2 Objetivos	2
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Materiais Cerâmicos	3
2.1.1 Influência da Porosidade	7
2.1.2 Materiais Cerâmicos: Biomateriais	10
2.2 Métodos de Obtenção de Cerâmicas Porosas	14
2.3 <i>Freeze Casting</i>	15
2.4 Óxido Cerâmico	16
2.4.1 Alumina Alfa	16
2.5 Agente Dopante	17
2.5.1 Nitrato de Cobalto II	17
2.6 Processo de <i>Freeze Casting</i>	19
2.6.1 Preparo da Suspensão	19
2.6.2 Solidificação Controlada da Solução	20
2.6.3 Sublimação do Solvente	22
2.6.4 Sinterização do Corpo Verde	23
2.7 Técnicas de Caracterização	25
2.7.1 Método de Arquimedes para Porosidade	26
2.7.2 Difração de Raio-X (DRX)	27
2.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	27

2.7.4	Ensaio de Compressão	28
3	Materiais e Métodos	29
3.1	Materiais	29
3.2	Procedimento de Síntese	29
3.3	Caracterização das Amostras	32
3.3.1	Método de Arquimedes para Porosidade	32
3.3.2	Análise DRX	32
3.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	32
3.3.4	Ensaio de Compressão	33
4	Resultados e Discussão	34
4.1	Inspeção Visual	34
4.2	Porosidade	36
4.3	Análise DRX	38
4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	40
4.5	Resistência à Compressão	42
5	Conclusão	45
5.1	Propostas de Trabalhos Futuros	46

Lista de Figuras

1	Porcentagem de caráter iônico para variados materiais cerâmicos.	3
2	Configurações de coordenação ânion-cátion estáveis e instáveis.	4
3	Números de coordenação e geometrias para variadas razões entre raios do cátion e do ânion.	4
4	Representações esquemáticas de lacunas catiônicas e aniônicas e de cátion intersticial.	5
5	Representações esquemáticas dos defeitos de Frenkel e Schottky.	5
6	Gráfico de barras dos valores de rigidez á temperatura ambiente para vários materiais.	6
7	Gráfico de barras dos valores de resistência à tração à temperatura ambiente para vários materiais.	6
8	Gráfico de barras dos valores de resistência à fratura à temperatura ambiente para vários materiais.	7
9	Porosidades. (a) e (b) Alumina porosa com rede de poros lamelar; (c) Nitreto de silício com porosidades entre fibras (d) hidroxiapatita com porosidade distribuída como espuma.	8
10	Influência da porosidade sobre a resistência à flexão para o óxido de alumínio à temperatura ambiente.	8
11	Influência da porosidade sobre o módulo de elasticidade para o óxido de alumínio à temperatura ambiente.	9
12	Desgaste da cabeça do parafuso de placa de compressão para fêmur em aço-inoxidável.	11
13	Representação esquemática da separação de espécies químicas por membrana.	12
14	Técnicas de separação por membranas.	13
15	Conjunto suporte-membrana utilizado para diálise sanguínea.	13
16	Esquema de principais rotas usadas para produção de cerâmicas macroporosas.	14
17	Representação da estrutura da $Al_2O_3 - \alpha$ (Coríndon).	16

18	Sítios Tetraédricos (azul) e sítios octaédricos (vermelho) de uma estrutura espinélio. As esferas cinzas representam os átomos de oxigênio da estrutura.	18
19	Coloração azul do aluminato de Cobalto.	18
20	Etapas do processo de <i>freeze casting</i> : preparo, solidificação, sublimação e sinterização.	19
21	Resultados possíveis com a variação da velocidade de solidificação: a) Frente plana com todas as partículas sendo empurradas; b) Frente lamelar; c) Partículas aprisionadas.	20
22	Influência do tamanho das partículas na porosidade.	22
23	Microestrutura de alumina após sublimação do canfeno.	23
24	Esquema representativo dos mecanismos de transporte da matéria no estágio inicial da sinterização.	24
25	Mecanismos de transporte de matéria no estágio inicial de sinterização.	24
26	Mecanismos de sinterização. (a) Sinterização por densificação; (b) Sinterização por <i>coarsening</i>	25
27	Variações do método de Arquimedes.	26
28	Etapas de produção de amostras pelo processo de <i>freeze casting</i>	29
29	Histórico de temperatura no processo de sinterização.	31
30	Amostras produzidas de alumina alfa dopadas com concentração de 5% de nitrato de cobalto II.	31
31	Amostras pós clivagem para microscopia.	32
32	Equipamento utilizado para realização dos ensaios mecânicos de resistência à compressão.	33
33	Coloração das amostras com concentração de 3% de nitrato de cobalto II antes da sinterização.	34
34	Coloração das amostras com concentração de 3% de nitrato de cobalto II depois da sinterização.	34
35	Variação na coloração das amostras conforme o aumento da concentração de nitrato de cobalto II.	35
36	Amostra de alumina alfa não-dopada.	35
37	Porcentagens de porosidade total, aberta e fechada em função da porcentagem de nitrato de cobalto II na suspensão.	36
38	Redução volumétrica percentual em função da porcentagem de nitrato de cobalto II na suspensão.	37
39	Difratograma da amostra com concentração de 1% de agente dopante. Os picos indicados por 1 são referentes aos picos da alumina alfa. O pico indicado por 2 é referente ao pico do aluminato de cobalto.	38

40	Difratograma da amostra com concentração de 3% de agente dopante. Os picos indicados por 1 são referentes aos picos da alumina alfa. O pico indicado por 2 é referente ao pico do aluminato de cobalto.	39
41	Difratograma da amostra com concentração de 5% de agente dopante. Os picos indicados por 1 são referentes aos picos da alumina alfa. O pico indicado por 2 é referente ao pico do aluminato de cobalto.	39
42	Microestrutura, obtida por MEV, da amostra produzida com concentração de 3% de nitrato de cobalto II. A seta destaca a direção e sentido de crescimento dos cristais.	40
43	Comparação entre as microestruturas, obtidas por MEV, das amostras produzidas com concentração de (a) 1%, (b) 3% e (c) 5% de nitrato de cobalto II.	41
44	Microestrutura, obtida por MEV, das amostras com 1% de agente dopante, com destaque para os aglomerados formados.	42
45	Resistência mecânica à compressão em função da porcentagem de nitrato de cobalto II na suspensão.	43
46	Amostras com concentração de 1%, 3% e 5% de nitrato de cobalto II, respectivamente, fraturadas após o ensaio de compressão.	43
47	Amostras com concentração de 1%, 3% e 5% de nitrato de cobalto II, respectivamente, fraturadas após o ensaio de compressão.	44
48	Resistência mecânica à compressão em função da porcentagem de porosidade total.	44

Lista de Tabelas

1	Propriedades da Alumina.	17
2	Valores utilizados para as amostras com 1% de agente dopante.	30
3	Valores utilizados para as amostras com 3% de agente dopante.	30
4	Valores utilizados para as amostras com 5% de agente dopante.	30
5	Valores utilizados para as amostras com 0% de agente dopante.	30
6	Valores de porosidades obtidos para as amostras não-dopadas e dopadas com concentração de 1%, 3% e 5% de nitrato de cobalto II.	36
7	Valores de redução percentual volumétrica obtidos para as amostras dopadas com concentração de 1%, 3% e 5% de nitrato de cobalto II.	37
8	Valores obtidos para o tamanho médio do cristalito.	40

Lista de Símbolos e Siglas

Símbolos Latinos

A	Área
B	Constante referente à distribuição e morfologia de poros
d	Distância
E	Módulo de elasticidade
F_{η}	Força de arrasto atrativo
F_{σ}	Força atrativa
m	Massa
m_i	Massa imersa
m_s	Massa seca
m_u	Massa úmida
n	Constante referente a lei de Bragg
P	Carga aplicada
p	Fração volumétrica de poros
R	Raio
r	Raio Iônico
v	Velocidade
V_a	Volume aparente
V_{ab}	Volume de poros abertos
V_f	Volume de poros fechados
V_s	Volume de sólido
V_t	Volume total

Símbolos Gregos

α_0	Distância intermolecular média
Δ	Varição
η	Viscosidade
σ	Energia livre
σ_p	Resistência
σ_c	Resistência à compressão
λ	Comprimento de onda
θ	Ângulo

Siglas

ASTM	American Society for Testing and Materials
DRX	Difração de Raio X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1 Contexto e Motivação

Os materiais cerâmicos porosos possuem características que estabelecem sua importância em diversas áreas de aplicação, tais como materiais para filtros de líquido ou gás, suportes de catalisadores, sistemas de distribuição de gás e suportes artificiais para implantes ósseos (ARAKI; HALLORAN, 2004). Para Studart et al. (2006), são aspectos, como baixa massa específica; elevada temperatura de fusão; estabilidades dimensional e química; e resistência ao desgaste, que justificam o interesse no emprego desses materiais. Além disso, a presença de poros e suas características, como tamanho, formato e posição, fornecem propriedades diferenciadas aos materiais porosos, sendo estas a baixa condutividade térmica, a baixa densidade e o aumento da permeabilidade.

Os poros podem trazer tanto vantagens quanto desvantagens aos materiais onde existem. Studart et al. (2006) ressaltam que a presença não controlada de poros pode gerar tensões estruturais e levar à formação de trincas, assim como provoca baixa tenacidade aos materiais, apresentando pouca ou nenhuma absorção de energia até a fratura e, por isso, são frágeis quando comparadas com metais e polímeros. O desempenho do material é função de sua estrutura de poros, da fração volumétrica de sólidos e das propriedades intrínsecas dos materiais de base, de tal forma que o processo de fabricação se torna fundamental para determinação da microestrutura e propriedades do produto final (RICE, 1998).

Existem diversas técnicas para preparação de cerâmicas porosas, tais como a queima de partículas orgânicas, a réplica e o *gel casting* de espumas cerâmicas. O que esses métodos têm em comum é a sua limitação em oferecer um controle elevado tanto da porosidade quanto da homogeneidade microestrutural. Uma vez que as técnicas convencionais não possuem grande capacidade de controle, uma recente técnica mostrou grande potencial na área após os estudos de Maxwell, Gurnick e Francisco (1954), a técnica de *freeze casting*.

Essa técnica explora o comportamento da solidificação de um solvente em uma pasta dispersa para moldar de forma controlada uma cerâmica direcionalmente porosa. No processo de *freeze casting*, as partículas dispersas no solvente são redistribuídas à medida que os cristais crescem, ao se submeter a mistura a um gradiente de temperatura

direcional. O corpo verde resultante contém macroporos anisotrópicos que são uma réplica dos cristais sublimados e esta estrutura é sinterizada para consolidar as paredes particuladas e fornecer resistência ao material poroso (DEVILLE, 2008).

O *freeze casting* se mostra potencial na sua habilidade de oferecer controle amplo da porosidade, além de apresentar muitas outras vantagens, incluindo ciclo de fabricação rápido, pequeno encolhimento de sinterização, controle de sinterização simples, resistência mecânica boa e compatibilidade ambiental (LI; LI, 2011). Assim, a produção de cerâmicas porosas por *freeze casting* ganhou uma quantidade considerável de atenção nas últimas décadas, como resultado de sua grande aplicabilidade.

A partir disso, houve também um crescente estudo da técnica com experimentos envolvendo variados tipos de materiais. Compostos óxidos, como alumina, zircônia, magnésia e titânia; não-óxidos; materiais piezoelétricos, zeólitas e biomateriais já foram e ainda são testados, sempre buscando melhores resultados para a aplicação desejada. Não apenas os solutos, mas também os solventes foram explorados de maneiras diversas, com o uso de água, canfeno, naftaleno-canfora e terc-butanol (DEVILLE, 2008).

Essa variedade de materiais sugere que os princípios que ditam os mecanismos de formação de estrutura dependem fortemente de interações físicas, tornando o processo bastante versátil (YOSHIMURA et al., 2005). Ainda porque, a dopagem do pó cerâmico com diferentes óxidos de metal é uma estratégia amplamente empregada, para avaliação das mudanças nas propriedades mecânicas (SILVA et al., 2015).

Para isso, propõe-se neste trabalho a produção de monólitos cerâmicos de alumina alfa $Al_2O_3 - \alpha$ dopada com nitrato de cobalto II pela técnica de *freeze casting*, usando canfeno como solvente, para investigar a influência desse agente dopante e analisar as propriedades do produto final obtido, visando sua aplicabilidade como biomaterial.

A cerâmica escolhida para este estudo é a alumina, o composto mais extensivamente utilizado em aplicações cerâmicas, devendo esta ampla utilização ao seu baixo custo e alta disponibilidade e ao conjunto de propriedades que apresenta, como alta resistividade elétrica, alta resistência a abrasão e ao desgaste, resistência a altas temperaturas e caráter inerte (SOUSA, 1986). O solvente escolhido é o canfeno, também amplamente utilizado na técnica, pois apresenta um congelamento a temperatura moderada, próxima à temperatura ambiente; além de ser seguro e de baixo custo (ARAKI; HALLORAN, 2005). Não foram encontrados estudos prévios sobre a dopagem com nitrato de cobalto II.

1.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal a produção de monólitos cerâmicos de Alumina alfa ($Al_2O_3 - \alpha$) dopada com Nitrato de Cobalto II ($Co(NO_3)_2$) obtidos pela técnica de *freeze casting*. Além disso, busca-se atingir os seguintes objetivos específicos:

- Apresentar uma visão geral do estado da arte;
- Avaliar a influência do agente dopante ($Co(NO_3)_2$);
- Caracterizar as amostras produzidas de forma química e mecânica.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Materiais Cerâmicos

O termo "cerâmica", até setenta anos atrás, correspondia somente aos materiais conhecidos como cerâmicas tradicionais, compostas principalmente por argila, como, por exemplo, porcelana de louças, telhas e tijolos. Atualmente, essa categoria compreende a uma variedade de materiais que possui um efeito considerável sobre a nossa sociedade, com aplicações mais complexas, como na indústria de eletrônicos, fibras, biomateriais, entre outros.

As cerâmicas são materiais inorgânicos formados de elementos metálicos e não-metálicos, geralmente, consistem em óxidos, nitretos e carbetos. Tanto o estado cristalino quanto o estado não-cristalino são possíveis nos materiais cerâmicos. Inclusive, a ligação atômica varia desde puramente iônica até completamente covalente, existindo ainda uma combinação desses dois tipos de ligação, onde pode-se avaliar o nível de caráter iônico, dependente da eletronegatividade dos átomos (CALLISTER, 2008), conforme mostra a Figura 1.

<i>Material</i>	<i>Porcentagem de Caráter Iônico</i>
CaF ₂	89
MgO	73
NaCl	67
Al ₂ O ₃	63
SiO ₂	51
Si ₃ N ₄	30
ZnS	18
SiC	12

Figura 1: Porcentagem de caráter iônico para variados materiais cerâmicos.

Fonte: Callister (2008)

Segundo Kingery, Bowen e Uhlmann (1976), duas características dos íons que compõem os materiais cerâmicos cristalinos influenciam a estrutura do cristal: a magnitude da carga elétrica em cada um dos íons componentes e o tamanho relativo entre os cátions e os ânions. Sobre a primeira característica, o cristal deve ser completamente neutro, logo, todas as cargas positivas devem ser contrabalanceadas por cargas negativas. Sobre a segunda característica, deve-se levar em conta os raios iônicos dos cátions e dos ânions, r_C e r_A , respectivamente. Geralmente, os cátions são menores que os ânions e a relação r_C/r_A é menor do que a unidade. Assim, a razão é capaz de determinar um número de coordenação, capaz de prever a geometria do arranjo e determinar sua estabilidade, conforme as Figuras 2 e 3.

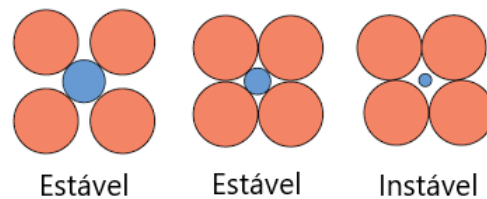


Figura 2: Configurações de coordenação ânion-cátion estáveis e instáveis.

Fonte: Callister (2008)

<i>Número de Coordenação</i>	<i>Razão entre Raios Cátion-Ânion</i>	<i>Geometria da Coordenação</i>
2	<0,155	
3	0,155-0,225	
4	0,225-0,414	
6	0,414-0,732	
8	0,732-1,0	

Figura 3: Números de coordenação e geometrias para variadas razões entre raios do cátion e do ânion.

Fonte: Kingery, Bowen e Uhlmann (1976)

Em relação aos defeitos atômicos pontuais, os compostos cerâmicos podem apresentar lacunas e de interstícios para cada espécie de íon, como pode ser observado na Figura 4. Devido a eletroneutralidade, um estado que existe quando estão presentes números iguais de cargas positivas e negativas de íons, os defeitos nas cerâmicas ocorrem frequentemente aos pares. A saber, o defeito de Frenkel ocorre quando um cátion deixa sua posição inicial e se move para um sítio intersticial e o defeito de Schottky ocorre quando um cátion e um ânion são removidos do interior do cristal, formando lacunas catiônica e aniônica, e são colocados em uma superfície externa (MOFFATT; PEARSALL; WULFF, 1964), como pode ser observado na Figura 5.

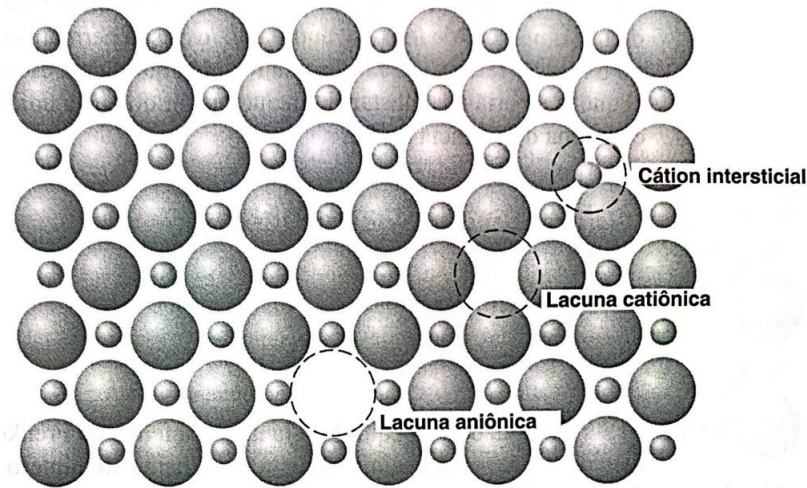


Figura 4: Representações esquemáticas de lacunas catiônicas e aniônicas e de cátion intersticial.

Fonte: Moffatt, Pearsall e Wulff (1964)

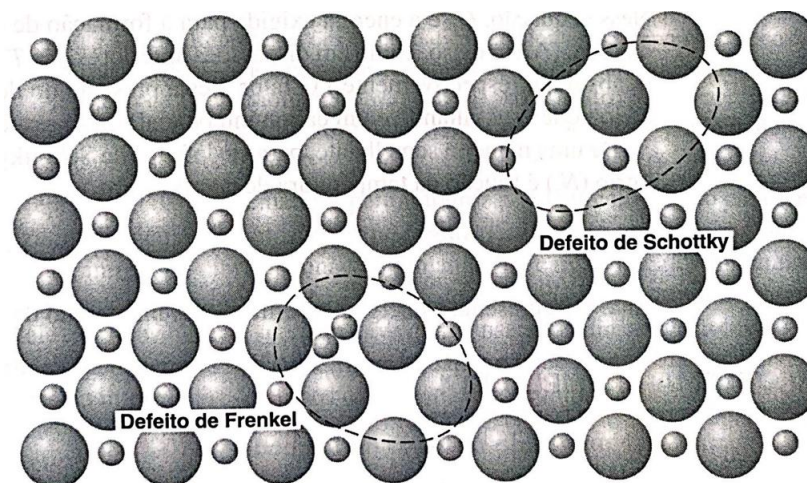


Figura 5: Representações esquemáticas dos defeitos de Frenkel e Schottky.

Fonte: Moffatt, Pearsall e Wulff (1964)

Quanto às propriedades mecânicas, as Figuras 6, 7 e 8 mostram comparações de propriedades das cerâmicas e diversos materiais. Sua principal desvantagem é em relação a tenacidade à fratura.

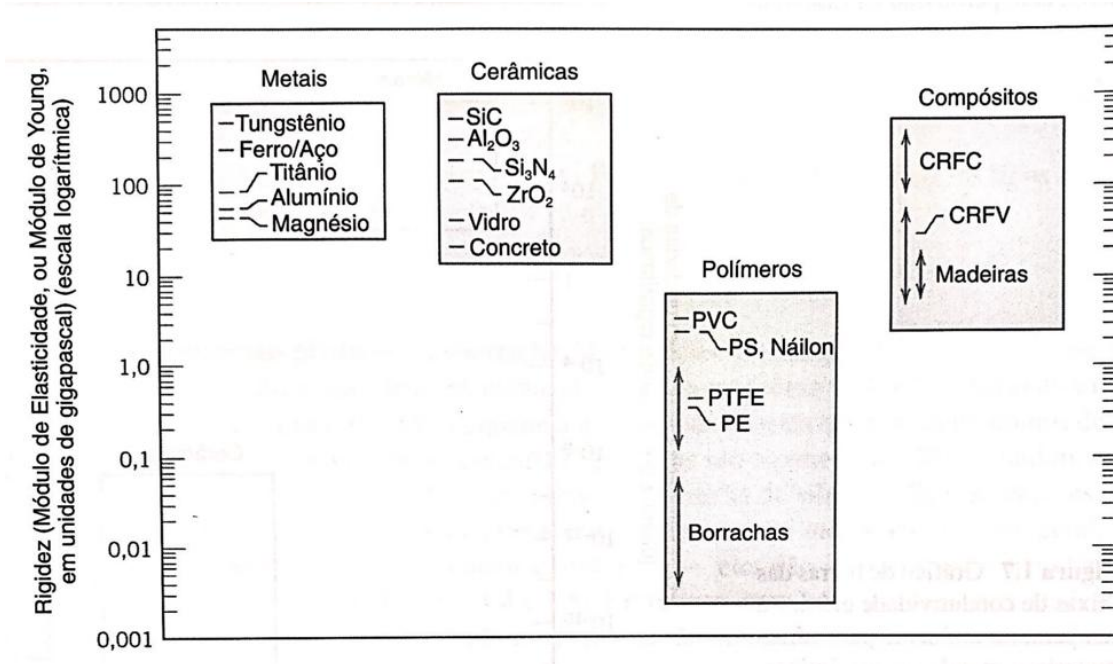


Figura 6: Gráfico de barras dos valores de rigidez á temperatura ambiente para vários materiais.

Fonte: Callister (2008)

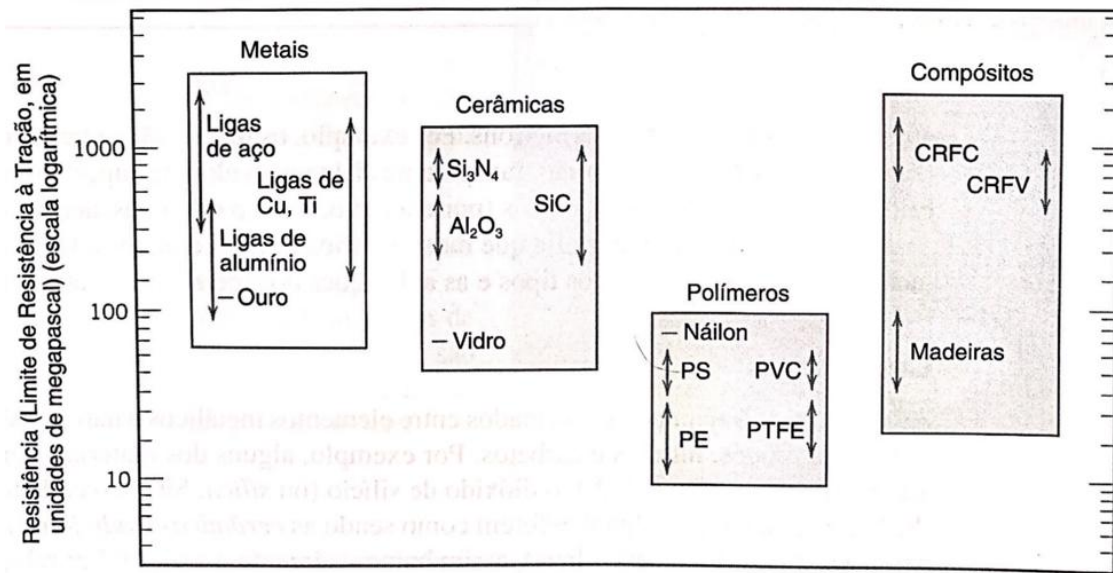


Figura 7: Gráfico de barras dos valores de resistência à tração à temperatura ambiente para vários materiais.

Fonte: Callister (2008)

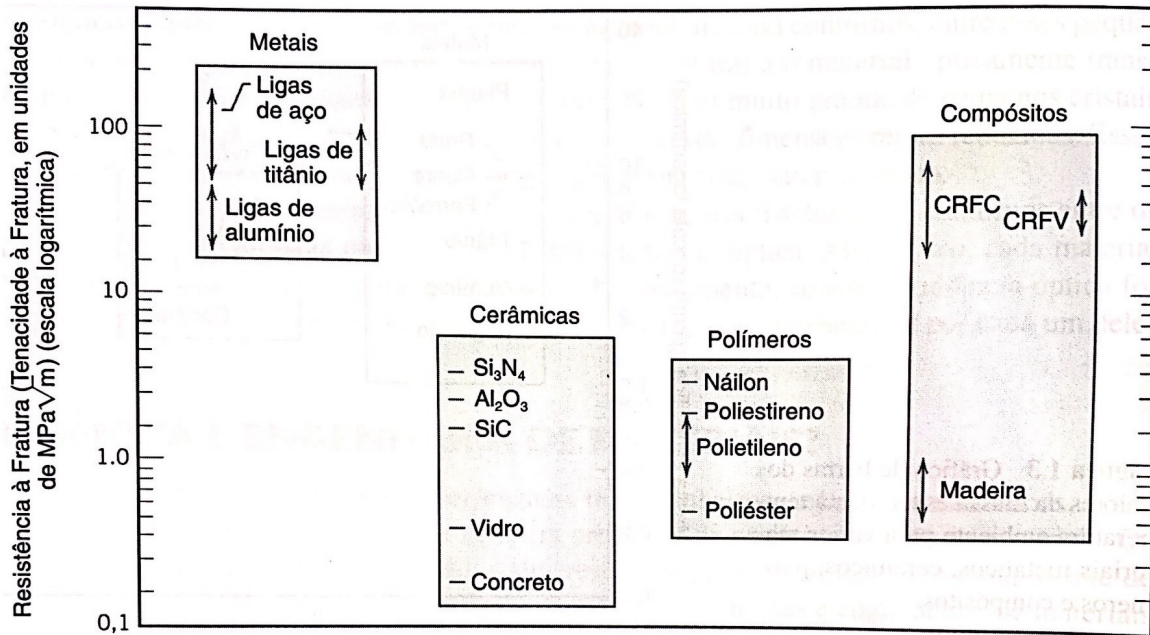


Figura 8: Gráfico de barras dos valores de resistência à fratura à temperatura ambiente para vários materiais.

Fonte: Callister (2008)

À temperatura ambiente, quase todos os materiais cerâmicos são frágeis. Os limites de resistência são substancialmente menores do que os obtidos pela teoria, devido a existência de defeitos muito pequenos e onipresentes no material, atuando como concentradores de tensão, amplificando a magnitude de tensão de tração aplicada. Para tensões de compressão, não existe qualquer amplificação de tensões associada a qualquer defeito existente. Por isso, as cerâmicas apresentam resistências muito maiores em compressão do que em tração, da ordem de um fator de 10 (CALLISTER, 2008).

2.1.1 Influência da Porosidade

Segundo Ishizaki, Komarneni e Nanko (1998), as cerâmicas porosas podem ser classificadas em diferentes categorias em termos de sua geometria de poros, sendo elas: cerâmicas com poros interconectados, poros formando redes similares a espumas, poros entre partículas, poros entre fibras, poros entre camadas, estruturas de poros grande-pequenos e por fim redes de poros grande-pequenos. Na Figura 9 estão representados alguns dos tipos de porosidades citados.

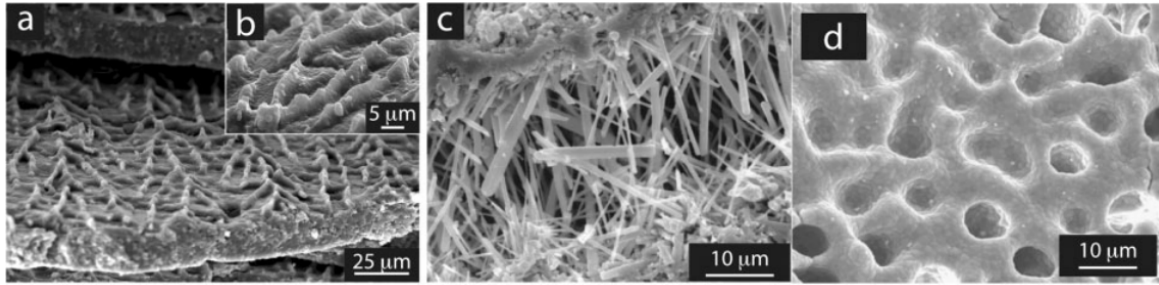


Figura 9: Porosidades. (a) e (b) Alumina porosa com rede de poros lamelar; (c) Nitreto de silício com porosidades entre fibras (d) hidroxiapatita com porosidade distribuída como espuma.

Fonte: Deville (2008)

A porosidade tem influência negativa tanto sobre as propriedades elásticas quanto sobre a resistência. A presença de poros influencia ainda as propriedades elétricas e térmicas. Estas propriedades podem ser desejáveis ou não, a depender da sua aplicação. Sobre a resistência a flexão, o efeito negativo ocorre por dois motivos: a presença de poros reduz a área transversal, que não resiste à aplicação de tensão; e os poros acabam atuando como concentradores de tensão (BARSOUM, 1997) (COBLE; KINGEKY, 1956).

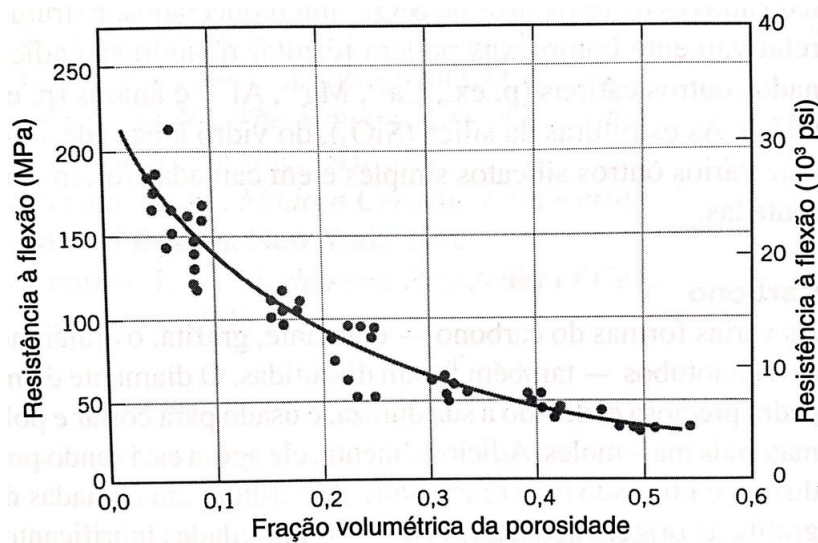


Figura 10: Influência da porosidade sobre a resistência à flexão para o óxido de alumínio à temperatura ambiente.

Adaptado de Coble e Kingeky (1956)

Observa-se que a resistência a flexão decresce exponencialmente em relação ao aumento da fração volumétrica de porosidade. Fenômeno esse também pode ser observado na relação

$$\sigma_p = \sigma_0 e^{-Bp}, \quad (1)$$

onde σ_p se refere à resistência do material com a porosidade, σ_0 se refere à resistência do material sem a presença de porosidade, p à fração volumétrica de poros e B à uma constante referente a distribuição e morfologia dos poros. Essa constante sendo que quanto maior e agudo, mais prejudicial este é para a resistência do material (BARSOUM, 1997).

Sobre as propriedades elásticas, o aumento da porosidade influencia também prejudicando os valores de módulo de elasticidade.

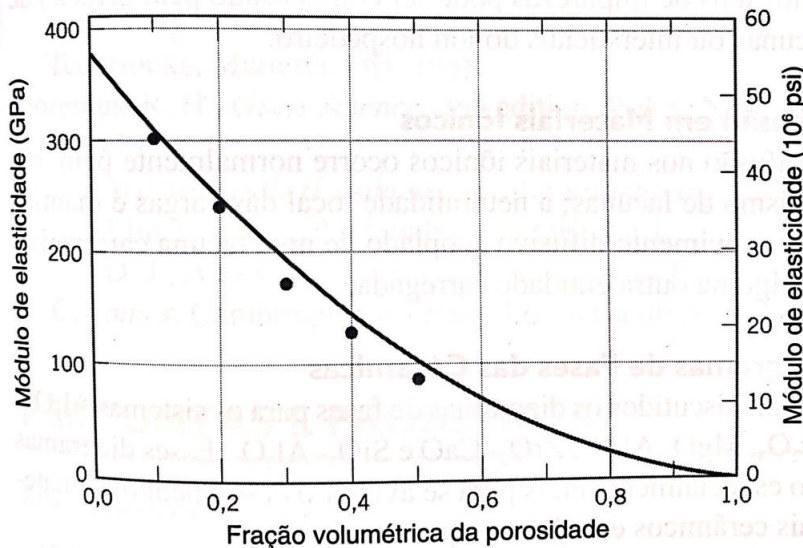


Figura 11: Influência da porosidade sobre o módulo de elasticidade para o óxido de alumínio à temperatura ambiente.

Adaptado de Coble e Kingky (1956)

Observa-se que o módulo de elasticidade também decresce exponencialmente em relação ao aumento da fração volumétrica de porosidade. Essa relação também pode ser observada na equação

$$E = E_0 (1 - 1,9p + 0,9p^2), \quad (2)$$

onde E se refere ao módulo de elasticidade do material com a porosidade, E_0 se refere ao módulo de elasticidade do material sem a presença de porosidade e p , novamente, à fração volumétrica da porosidade.

Em relação às propriedades elétricas, a presença de poros influencia na condutividade, pois atuam como uma segunda fase resistiva, diminuindo a condutividade elétrica. Porém esta é muito mais dependente dos defeitos de vacâncias de oxigênio e da mobilidade de elétrons (COBLE; KINGEKY, 1956).

Em relação às propriedades térmicas, a presença de poros em grandes frações resulta na redução drástica da condutividade térmica, devido a irrelevância da condutividade térmica do ar em comparação à condutividade do material sólido. Com poros pequenos e bem distribuídos obtém-se uma boa resistência a condução térmica (BARSOUM, 1997).

A estrutura dos poros é relevante no estudo da tenacidade à fratura, já que o

fator geométrico como raio de curvatura do poro e tamanho do poro são influentes nessa propriedade. De acordo com Barsoum (1997), poros esféricos representam a configuração menos prejudicial, enquanto que poros se distanciam esta configuração, são mais prejudiciais.

A porosidade das cerâmicas é, então, uma característica bastante desejada em diversas áreas. Apesar do seu efeito negativo em algumas propriedades mecânicas, sua potencial aplicação na área de biomateriais é fortemente estudada.

2.1.2 Materiais Cerâmicos: Biomateriais

Os biomateriais são assim chamados por serem tolerados de forma transitória ou permanente pelos diversos tecidos que constituem os órgãos dos seres vivos. Para que um material possa ser classificado como biomaterial, ele deve ser biocompatível e biofuncional. Segundo Ratner, Hoffman e Schoen (2004), a biocompatibilidade é a capacidade que o material ser aplicado no organismo sem provocar toxicidade, nocividade ou rejeição imunológica., enquanto a biofuncionalidade é a capacidade do biomaterial de desempenhar a função pretendida do organismo pelo tempo que for necessário.

Esses materiais são utilizados na confecção de implantes, aparelhos ou sistemas que estarão em contato com sistemas biológicos e tecidos vivos com objetivo de reparar perdas teciduais e restaurar funções comprometidas por processos degenerativos ou traumatismos (HENCH; POLAK, 2002).

Os biomateriais utilizados em enxertos ósseos, por exemplo, são desenvolvidos para cumprir as necessidades de regeneração óssea, apresentando três características que garantam o sucesso do mesmo: a osteogênese, capacidade de induz uma formação de tecido ósseo por meio de células osteocompetentes; a osteocondução, capacidade de formação de osso no leito receptor ao longo da superfície do enxerto; e a osteoindução, capacidade de induzir a formação de tecido ósseo através da diferenciação e estimulação de células específicas (CARVALHO et al., 2010).

Entre os diferentes tipos de matérias-primas disponíveis para a obtenção de biomateriais, os metais são um dos mais bem-aceitos. Os metais destacam-se por apresentar excelente desempenho mecânico, como alta resistência à fadiga e à fratura (RATNER; HOFFMAN; SCHOEN, 2004). As desvantagens dos biomateriais metálicos relacionam-se à perda do estímulo mecânico no osso, sítio de implante do material, podendo induzir a reabsorção óssea local, que pode, por sua vez, ocasionar a eventual falência e perda do implante; além dos mecanismos de desgaste e corrosão que podem promover a liberação de partículas ou de íons metálicos no corpo humano, podendo causar, além da falha prematura do implante, reações adversas aos seres humanos (HUISKES; WEINANS; RIETBERGEN, 1992).

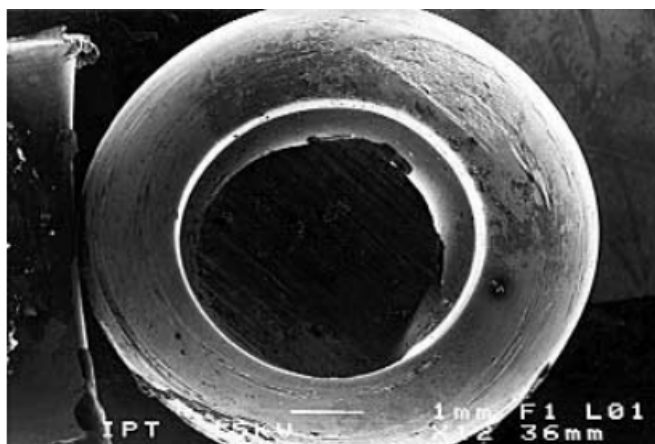


Figura 12: Desgaste da cabeça do parafuso de placa de compressão para fêmur em aço-inoxidável.

Fonte: Azevedo e Hippert (2002)

O destaque dos materiais cerâmicos como biomateriais se deve por demonstrarem melhor estabilidade química e alta compatibilidade com os tecidos mais rígidos quando comparados a outros grupos de materiais empregados como implantes, pois, de fato, são os materiais que mais se assimilam com o tecido do osso. Suas limitações estão relacionadas à sua baixa tenacidade à fratura e à sua natureza porosa. De acordo com Wan, Nacamuli e Longaker (2006), devido a estes fatores, as cerâmicas são pouco indicadas para aplicações em regiões submetidas a tensões elevadas e que requeiram sustentação. São usadas principalmente na ortopedia e odontologia no reparo de defeitos ósseos, como próteses de quadril e implantes dentários, e ainda na fabricação de membranas aplicáveis em processos biomédicos (LEGEROS, 2002).

Em implantes cirúrgicos, as cerâmicas mais utilizadas são a alumina e a zircônia, chamadas de bioinertes pois mantêm suas propriedades físicas e mecânicas enquanto implantadas, são bem toleradas pelo organismo e não provocam resposta dos tecidos. Segundo Wan, Nacamuli e Longaker (2006), estas cerâmicas atendem a esta demanda em função de suas propriedades, pois são biodegradáveis e osteocondutivas, proporcionando a condução de osteoblastos ou de células precursoras de osteoblastos para o sítio lesado e de fatores regulatórios que promovam esse recrutamento, assim como o crescimento celular neste sítio.

Para solucionar as desvantagens das cerâmicas, novos estudos têm sido realizados no intuito de desenvolver biomateriais sintéticos híbridos ou compósitos, que possuam as vantagens das cerâmicas, porém com melhores taxas de reabsorção após a implantação e melhor resistência mecânica (WAN; NACAMULI; LONGAKER, 2006).

Em aplicações de membranas, os suportes cerâmicos atuam no aumento da resistência mecânica das membranas. Em geral, uma membrana é uma barreira seletiva que, pela aplicação de uma força motriz, permite com que algumas espécies químicas passem, enquanto que outras sejam retidas (BURGGRAAF, 1996).

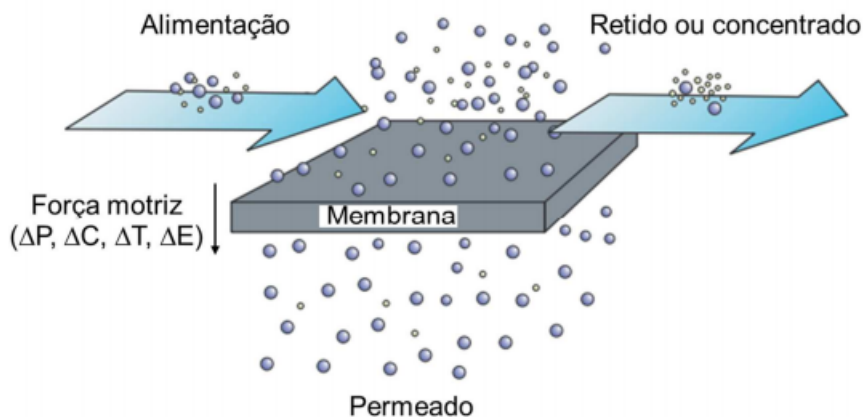


Figura 13: Representação esquemática da separação de espécies químicas por membrana.

Adaptado de Staudt e Mixa (2008)

Membranas são muito encontradas em processos que necessitam do tratamento de rejeitos, não apenas na área de biomateriais, mas ainda nas áreas de lixo industrial, alimentos processados, dessalinização da água e processos químicos, exercendo o papel de separar substâncias nesses processos. Segundo Chen (2010), dentre os tipos existentes, quando em comparação com membranas poliméricas, a membrana cerâmica é a que mais apresenta vantagens, em termos de estabilidade bioquímica, resistência a pressões e temperaturas elevadas, quando comparadas com membranas de polímeros. Além desses fatores, as membranas cerâmicas são mais compactas, ocupando menor volume no sistema, necessitam de manutenção e sanitização simples e possuem longa vida útil.

Suporte para membranas podem ser compostos de diferentes camadas com uma redução gradual na espessura e no tamanho dos poros. O tamanho dos poros do suporte, no entanto, deve ser maior do que a da pele da membrana. Essas camadas podem ser ativas para microfiltração (MF), ultrafiltração (UF) ou nanofiltração (NF) dependendo do diâmetro de seus poros.

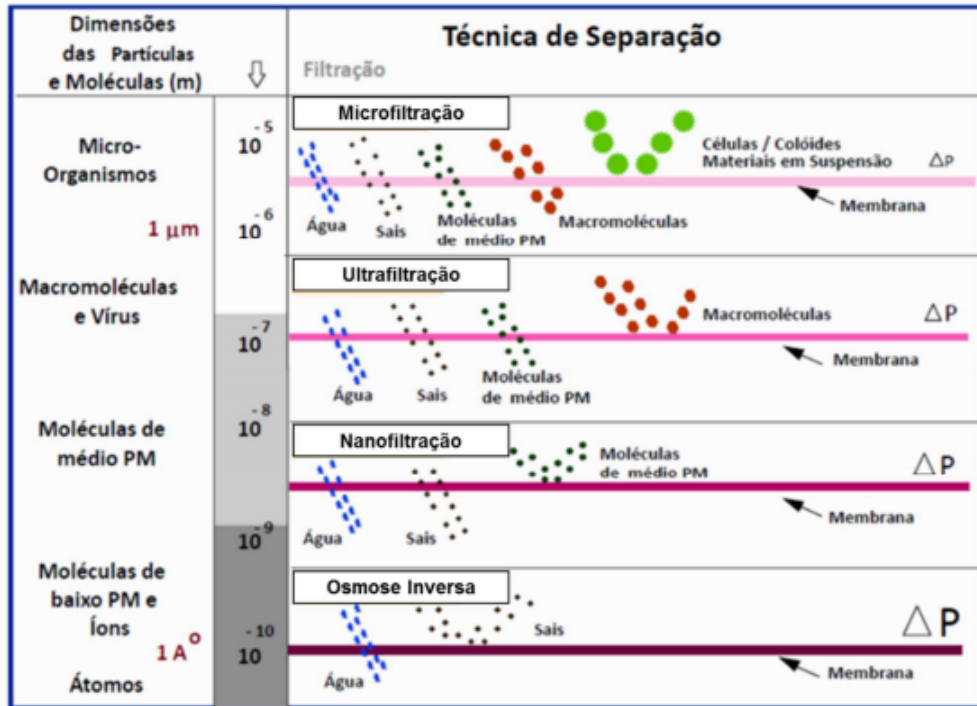


Figura 14: Técnicas de separação por membranas.

Adaptado de Habert, Borges e Nobrega (2006)

Com objetivo de proporcionar resistência mecânica para as membranas, a alumina é um dos materiais mais utilizados em suportes, pela sua estabilidade química e térmica. Os suportes são confeccionados por meio de prensagem convencional uniaxial e isostática do pó ou técnicas como *freeze casting*, *extrusão*, *tape casting*, *slip casting* e outros (BURGGRAAF, 1996).

A Figura 15 mostra uma das diversas aplicações que o conjunto suporte-membrana pode oferecer: a diálise (filtração) sanguínea, na qual o conjunto do tipo discos paralelos comporta-se como parte de um rim artificial.

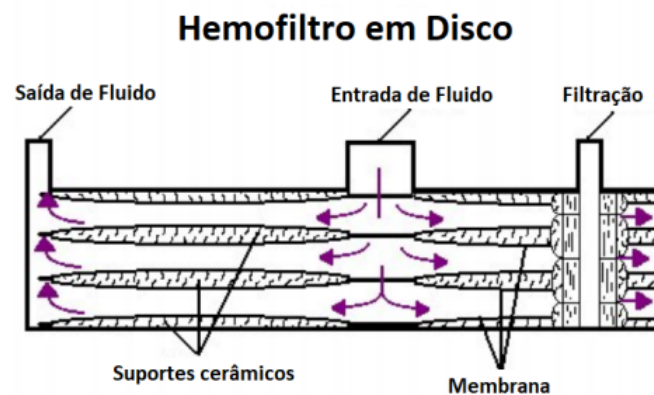


Figura 15: Conjunto suporte-membrana utilizado para diálise sanguínea.

Adaptado de SHODOR (2019)

Em todas as aplicações citadas, busca-se uma bioestrutura cerâmica associada a um grau de porosidade controlado para se ter a melhor combinação de propriedades. Por isso, o método de fabricação é uma das principais preocupações nas aplicações dos materiais cerâmicos, especialmente na área de biomateriais.

2.2 Métodos de Obtenção de Cerâmicas Porosas

Existem vários métodos para obtenção de cerâmicas porosas. Geralmente, seguem-se rotas clássicas de processamento, como as ilustradas na Figura 16.

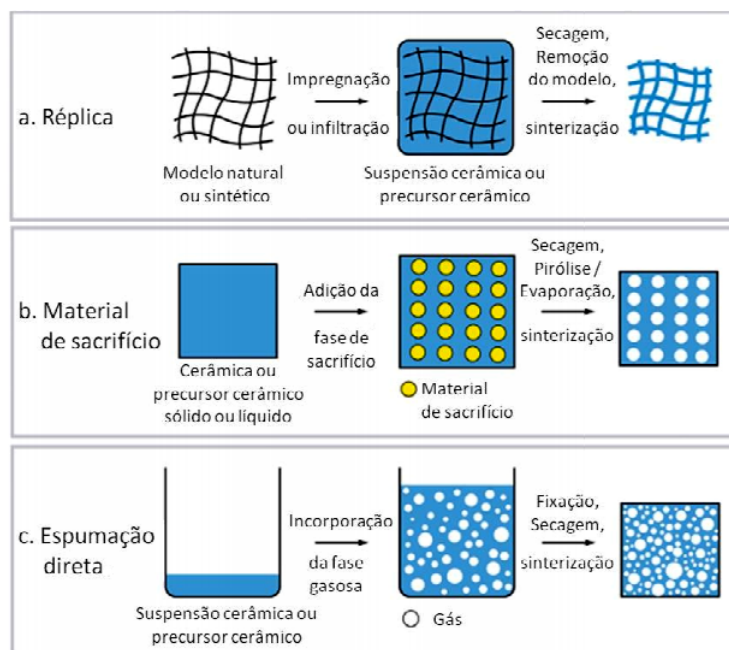


Figura 16: Esquema de principais rotas usadas para produção de cerâmicas macroporosas.

Adaptado de Studart et al. (2006)

O método da réplica consiste na impregnação de um substrato de forma pré-definida com uma suspensão ou solução precursora, realizando em sequência um processo de secagem e sinterização, para produzir uma cerâmica macroporosa com a mesma estrutura porosa que a estrutura original (COLOMBO, 2005).

O método da réplica pode ser subdividido em duas categorias dependendo da origem da estrutura utilizada como base para a produção do material cerâmico, podendo ser natural ou sintética. Os substratos sintéticos foram os primeiros a serem desenvolvidos, com o uso de esponjas poliméricas. Já os substratos naturais foram posteriormente utilizados com o objetivo de tentar produzir cerâmicas com estrutura de poros anisotrópicos alinhados para uso como biomateriais (STUDART et al., 2006).

O método de espumação direta consiste na introdução de ar na suspensão cerâmica para gerar poros. O material é sinterizado e assim os poros formados a partir da incorporação de ar são consolidados. Quanto maior a quantidade de ar inserida na

suspensão, maior será a quantidade de porosidade final obtida, e quanto mais estável for a espuma, maior será o tamanho do poro (COLOMBO, 2005).

O método da fase de sacrifício consiste na formação de um sólido bifásico com uma fase cerâmica precursora e uma segunda fase de sacrifício. Durante a queima, o material de sacrifício é extraído levando a uma matriz porosa. Diferentemente do método da réplica, este método leva a uma réplica negativa do material de sacrifício (STUDART et al., 2006).

A preparação desse sistema bifásico é bem flexível quanto a processos, podendo ser obtido pela prensagem de uma mistura de pós ou pela preparação de uma suspensão bifásica que posteriormente passa por processos de colagem de barbotina, *tape casting*, *freeze casting*, entre outros. Os materiais utilizados como fase de sacrifício podem ser materiais orgânicos artificiais/naturais, líquidos, óxidos e metais.

Cada método tem as suas vantagens e usos potenciais. Contudo, o controle do processamento e, conseqüentemente, das propriedades finais dos materiais, são um problema geral quando a aplicação desejada necessita de microestruturas planejadas, onde distribuição, tamanho e morfologia dos poros podem influenciar de forma crítica as propriedades desejadas.

Dentre os métodos apresentados, destaca-se o *freeze casting*, que além de ser uma técnica de baixo custo e de pouco impacto ao meio ambiente, apresenta a possibilidade de produzir cerâmicos porosos com resistência mecânica maior do que cerâmicos porosos obtidos através de outras rotas.

2.3 *Freeze Casting*

A técnica de *freeze casting* foi usada pela primeira vez como técnica de processamento de materiais pela NASA por Maxwell, Gurnick e Francisco (1954). O trabalho original consistia no preparo de suspensões de partículas aquosas para obtenção materiais refratários em forma de rede. Posteriormente, no final da década de 1970, o *freeze casting* foi usado na indústria de processamento de alimentos por Kim e Lugalay (1977) para produzir fibras protéicas como uma espécie de imitação de carne.

A partir do início dos anos 2000, a técnica começou a ser utilizada para estruturas mais controladas como biomateriais nos estudos de Madihally e Matthew (1999) e de Schoof et al. (2000), cerâmicas celulares e até mesmo para materiais metálicos, desta vez, atribuindo o papel adicional de induzir as partículas a formar paredes ao redor de poros alongados e alinhados (WEGST, 2010).

A técnica de *freeze casting* é um processo físico, podendo a princípio ser feito com qualquer tipo de material. Para materiais cerâmicos ela consiste no congelamento de suspensões cerâmicas aquosas ou não aquosas, seguida da sublimação desta fase solidificada, promovendo a passagem da fase sólida diretamente para a gasosa em pressão aplicada reduzida, assim produzindo uma peça a verde para posterior sinterização.

O estudo Madihally e Matthew (1999) da formação de camadas porosas de microestrutura controlada em várias geometrias relevantes à engenharia de tecidos revelou inicialmente algumas das características dos materiais porosos resultantes. Tanto o estudo de Schoof et al. (2000) do desenvolvimento de um processo para fabricação de

esponjas de colágeno com estrutura tridimensional quanto o estudo de Fukasawa et al. (2001) da síntese de cerâmica porosa mostraram a influência dos parâmetros de congelamento e das concentrações de soluto na estrutura porosa.

Descoberta a sua capacidade de produzir micro e nanoestruturas de forma controlada, a técnica de *freeze casting* ganhou cada vez mais destaque. Em comparação com outros processos tradicionais, o *freeze casting* é extremamente atrativo pela alta resistência a compressão em materiais cerâmicos, chegando a valores quatro vezes maiores que em materiais produzidos por outros métodos.

2.4 Óxido Cerâmico

2.4.1 Alumina Alfa

A alumina (Al_2O_3), em função da sua excelente qualidade e relativa abundância, é um dos óxidos mais amplamente usados na indústria. Sua produção é realizada em fornos calcinadores rotativos, a partir do hidrato de alumínio. A alumina apresenta fases cristalinas diferentes que são variantes estruturais, também chamadas de aluminas de transição, que são denominadas γ , χ (hexagonal), η (cúbica), ι , ϵ , δ (tetragonal ou ortorrômbica), θ (monoclínica) e κ (ortorrômbica), e são caracterizadas por suas estruturas cristalinas parcialmente desordenadas que vão sendo ordenadas até alcançar a estrutura forma α (trigonal) (SHACKELFORD, 2008).

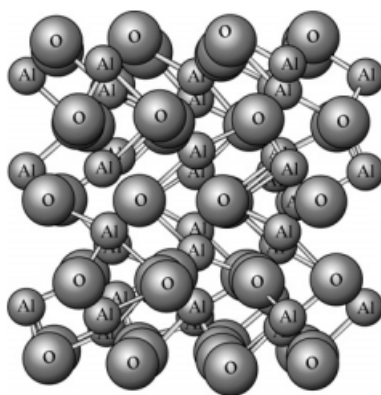


Figura 17: Representação da estrutura da $Al_2O_3 - \alpha$ (Coríndon).

Fonte: Shackelford (2008)

Das citadas fases a $Al_2O_3 - \alpha$ é a mais comum e termodinamicamente estável. Esta se destaca pela elevada resistência ao calor e boa resistência mecânica. Aplicações estruturais para a alumina são limitadas quase inteiramente a esta fase, também chamada coríndon.

Dependendo do método de preparação, os óxidos e hidróxidos de alumínio podem formar desde partículas discretas (com tamanhos na escala nanométrica até micrométrica) até redes poliméricas tridimensionais (BAGWELL; MESSING, 1996). O processo mais comum de obtenção da alumina é o processo Bayer, onde entre todas as fases da alumina, pode-se produzir em até 100% de $Al_2O_3 - \alpha$, alumina preferida das aplicações,

uma vez que este material é quimicamente muito mais resistente do que as aluminas de transição (SHACKELFORD, 2008).

Possui como características: estrutura cristalina hexagonal compacta, elevado ponto de fusão, isolamento elétrico, elevada dureza e alta resistência a oxidação e ao desgaste. A Tabela 1 apresenta algumas propriedades da alumina. Estas propriedades permitem a utilização da alumina como material abrasivo, revestimento de fornos, pedras preciosas e aplicações nas áreas espaciais e aeroespaciais.

Densidade	$3,9g/cm^3$
Dureza Vickers (HV, 5600g)	$20GPa$
Resistência à Compressão	$4GPa$
Resistência à Flexão	$390MPa$
Módulo de Young	$380GPa$
Condutibilidade Térmica	$28W/mK$
Calor Específico	$770J/KgK$

Tabela 1: Propriedades da Alumina.

Fonte: <https://www.macea.com.br/>

Por ser um material resistente ao ambiente altamente dinâmico que é o corpo humano, a alumina também pode ser utilizada como biomaterial. Cerâmicas de alumina de alta densidade e elevada pureza são usadas em próteses de quadril e implantes dentários devido à combinação de características como excelente resistência à corrosão, alto grau de inércia química sob condições fisiológicas, alta resistência ao desgaste, habilidade de ser polida com alto acabamento superficial e moderada resistência mecânica (PEREIRA; L.; ZAVAGLIA, 2006).

2.5 Agente Dopante

2.5.1 Nitrato de Cobalto II

O nitrato de cobalto II é um sal inorgânico, sólido inodoro de coloração vermelha. Costuma ser encontrado em forma hexaidratada, e, assim, representa-se por $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Os nitratos são usualmente utilizados na produção de óxidos do tipo espinélio. Óxidos do tipo espinélio normal possuem fórmula química geral AB_2O_4 , onde A representa um cátion de metal divalente que usualmente ocupa um sítio tetraédrico e B representa cátions de metal trivalente, que normalmente ocupam sítios octaédricos da rede cúbica (GAMA et al., 2009).

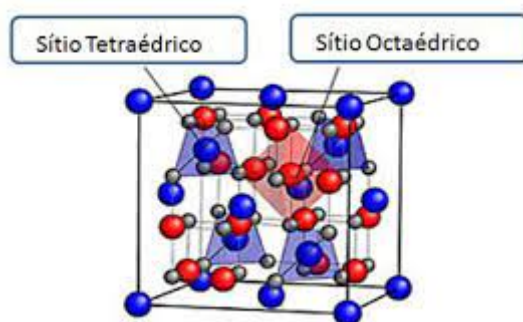


Figura 18: Sítios Tetraédricos (azul) e sítios octaédricos (vermelho) de uma estrutura espinélio. As esferas cinzas representam os átomos de oxigênio da estrutura.

Segundo Bondioli, Manfredini e Oliveira (1998), os óxidos e as estruturas espinélios contendo metais de transição são muito utilizados na indústria de pigmentação porque apresentam ótimas propriedades, capacidade de coloração e baixo custo. As estruturas espinélios são altamente estáveis com grande resistência a ácidos e a álcalis e possuem altos pontos de fusão; possuem boa inércia química e térmica. Por essas características, os espinélios se destacam na aplicação como pigmentos cerâmicos.

O aluminato de cobalto ($CoAl_2O_4$) é um óxido com estrutura do tipo espinélio normal, na qual os íons Co^{+2} ocupam um oitavo dos sítios tetraédricos intersticiais e os íons Al^{+3} ocupam metade dos sítios octaédricos. Esse espinélio caracteriza-se por ser um pigmento cerâmico termicamente e quimicamente estável de intensa coloração azul, conhecido como Azul de Thérnard's (KURAJICA et al., 2012).



Figura 19: Coloração azul do aluminato de Cobalto.

Fonte: <https://pt.made-in-china.com/>

Este óxido tem recebido atenção devido às suas várias aplicações tecnológicas, e comumente é utilizado como um sensor de umidade, pigmento luminescente e como material elétrico e magnético, bem como na preparação de filmes finos (KURAJICA et al., 2012).

O cobalto em pequena quantidade é um elemento químico essencial para numerosos organismos, incluindo os humanos, sendo um dos elementos principais na área de biomateriais metálicos. A sua aplicação nas cerâmicas é usualmente limitada a pigmentação, tornando necessária a investigação do seu efeito nas propriedades e características dos materiais cerâmicos.

2.6 Processo de *Freeze Casting*

A técnica consiste em preparar e resfriar uma solução líquida a baixas temperaturas, onde as partículas em suspensão são rejeitadas da frente de solidificação e aprisionadas entre os cristais de solvente em crescimento, seguida de sublimação do solvente, e, por fim, é feita a sinterização para consolidar e densificar as paredes, gerando uma estrutura porosa com canais unidirecionais, onde os poros são uma réplica dos cristais de solvente (DEVILLE, 2008).

Assim, o processo pode ser dividido nessas quatro etapas, como visualizado na Figura 20, que serão melhor detalhadas a seguir.

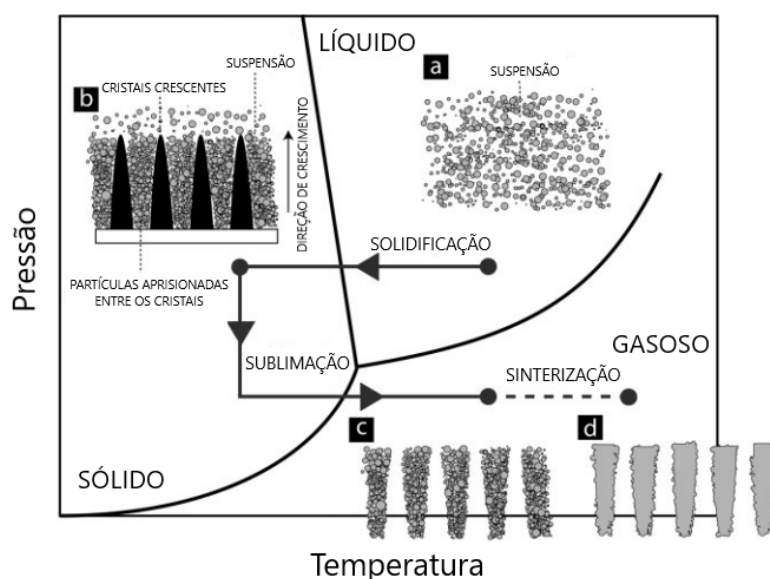


Figura 20: Etapas do processo de *freeze casting*: preparo, solidificação, sublimação e sinterização.

Fonte: Deville (2008)

2.6.1 Preparo da Suspensão

O pó cerâmico deve ser corretamente disperso no solvente, para isso, dispersantes são frequentemente utilizados. A temperatura da suspensão deve cair na faixa onde o solvente é líquido. Assim, diferentes temperaturas serão requeridas para diferentes solventes. Os solventes mais utilizados são água, canfeno, dimetil sulfóxido, álcool tetrabutílico e naftaleno-cânfora. A porcentagem de sólidos utilizada é em média de 10–40% do volume total, dependendo da quantidade desejada de porosidade total. (DEVILLE, 2008).

Em geral, a estas suspensões são adicionadas dispersantes e ligantes, estes sendo necessários respectivamente para reduzir ou eliminar a floculação e agregação das partículas e conceder resistência mecânica da peça a verde (WEGST, 2010)

2.6.2 Solidificação Controlada da Solução

Esta é a fase crítica onde a estrutura é formada e as características da porosidade futura são determinadas. Durante esta fase, são gerados os cristais do solvente no interior da suspensão e as partículas cerâmicas são empurradas por esse movimento, que pode ocorrer de três modos diferente, como apresentado na Figura 21. A primeira forma ocorre quando as velocidades de solidificação são muito baixas e as partículas são empurradas por uma frente plana. Dessa forma, a estrutura de poros não é formada, como mostrado na Figura (a). Com o aumento moderado da velocidade de solidificação, a frente de congelamento interage de maneira significativa com as partículas dispersas, onde o solvente apresenta um congelamento lamelar, conforme a segunda forma mostrada Figura (b). Esse tipo de interação é o indicado para materiais produzidos por *freeze casting*. Por fim, a terceira forma ocorre com velocidade muito altas, fazendo com que as partículas não tenham tempo suficiente para segregar da suspensão e fiquem aprisionadas dentro da frente de congelamento, como visto na Figura (c) (WASCHKIES; OBERACKER; HOFFMANN, 2009).

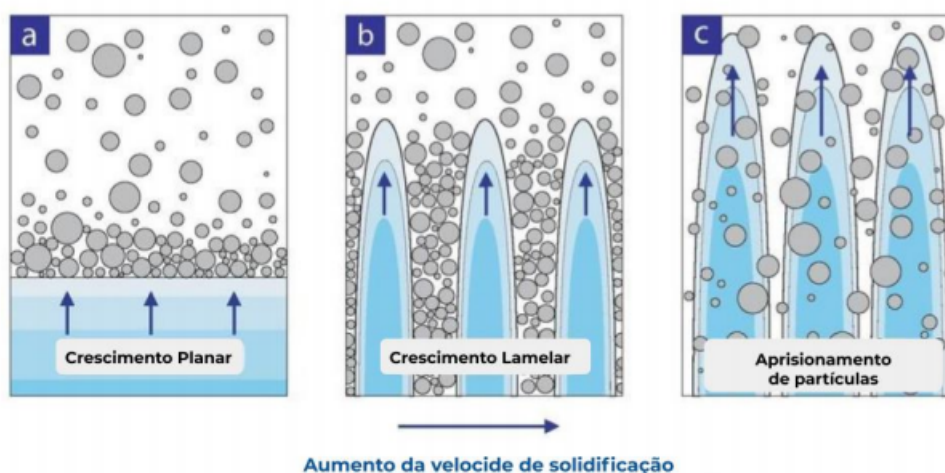


Figura 21: Resultados possíveis com a variação da velocidade de solidificação: a) Frente plana com todas as partículas sendo empurradas; b) Frente lamelar; c) Partículas aprisionadas.

Adaptado de Waschkies, Oberacker e Hoffmann (2009)

A interação entre a frente de solidificação e as partículas é, portanto, um ponto importante a ser analisado na solidificação. Termodinamicamente, tem-se que a energia livre entre a frente de solidificação e as partículas é dada pela equação

$$\Delta\sigma = \sigma_{sp} - (\sigma_{sl} + \sigma_{pl}) > 0, \quad (3)$$

onde σ_{sp} é a energia livre entre a frente de solidificação e as partículas, σ_{sl} é a energia livre de interação entre a frente de solidificação e o líquido e σ_{pl} é a interação entre as partículas sólidas e o líquido. Assim, para que haja rejeição das partículas, a soma da energia livre interfacial da mistura sólido-líquido com a energia livre interfacial partícula-líquido precisa ser menor do que a energia interfacial entre as partículas e a frente de solidificação (REED, 1995).

Durante o avanço da frente de solidificação, há também forças de interação entre as partículas mais próximas aos cristais que agem nesse processo. São essas as forças de arrasto atrativo (F_η) e as forças atrativas (F_σ), dadas pelas equações

$$F_\eta = \frac{6\pi\eta v R^2}{d}, \quad (4)$$

e

$$F_\sigma = 2\pi R \Delta\sigma_0 \left(\frac{\alpha_0}{d}\right)^n, \quad (5)$$

onde, η é a viscosidade da suspensão, v é a velocidade de crescimento do cristal, R é o raio da partícula, d é a distância da partícula a frente de solidificação, α_0 é a distância intermolecular média, n é uma constante que possui variação entre 1 e 4. De tal forma, a Equação 3 deve ser satisfeita para permitir uma possível repulsão das partículas, havendo uma camada de líquido entre os cristais e a partícula. Essa repulsão é a responsável por alimentar os cristais congelados com moléculas ainda líquidas e permitir seu crescimento contínuo (DEVILLE, 2008).

A espessura desse filme é afetada pela velocidade da frente de solidificação, onde o valor crítico da velocidade (v_c) determina o ponto onde o filme se torna inexistente, ocorrendo o aprisionamento das partículas pela fase sólida. Para descrever essa velocidade crítica, tem-se a equação

$$v_c = \frac{\Delta\sigma d}{3\eta r} \left(\frac{\alpha_0}{d}\right)^n. \quad (6)$$

Além de todos os parâmetros necessários para que haja separação entre a frente de congelamento e as partículas, outros parâmetros são importantes para a formação das estruturas porosas, como o solvente escolhido e sua morfologia. A escolha do solvente dita as características do crescimento dos cristais e da porosidade. A concentração de sólidos na suspensão e o tamanho das partículas influenciam diretamente na nucleação e crescimento dos cristais de solvente. Quanto maior for a concentração de sólidos, menor será a quantidade de solvente, limitando a formação desses cristais. O tamanho das partículas interfere na homogeneidade da estrutura porosa, havendo perdas, caso as partículas possuam tamanho semelhante ao cristal de solvente. A Figura 22 apresenta a influência do tamanho das partículas, sendo, em (a), as partículas menores que os cristais e, em (b), maiores. É possível observar que as características morfológicas do cristal não podem ser replicadas quando as partículas são muito grandes (DEVILLE, 2008).

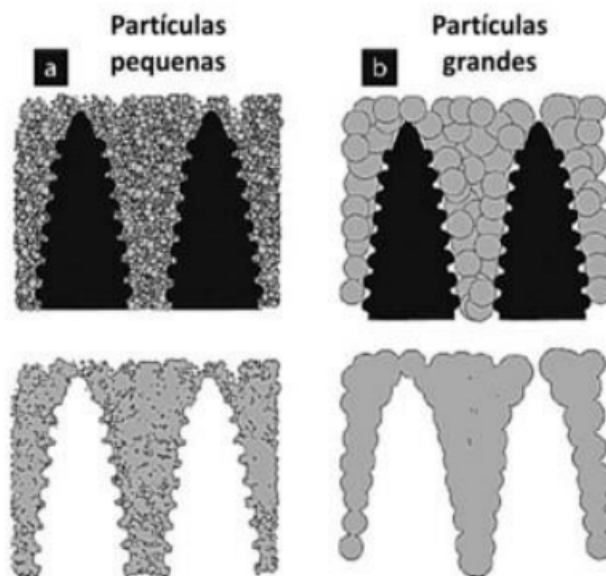


Figura 22: Influência do tamanho das partículas na porosidade.

Adaptado de Deville (2008)

2.6.3 Sublimação do Solvente

A amostra é mantida em condições ditadas pelas propriedades físicas do solvente. Sob essas condições de sublimação, o solvente é convertido para o estado gasoso. A porosidade é criada onde estavam os cristais de solvente, de modo que uma estrutura porosa verde é obtida. Essa porosidade é uma réplica direta da estrutura do solvente solidificado, com o tamanho de poro e morfologia da forma apresentada (WASCHKIES; OBERACKER; HOFFMANN, 2009).

O tipo de solvente selecionado irá, então, influenciar na forma como a sublimação deverá ocorrer. Para os sistemas aquosos é necessário o uso de baixas pressões e temperatura por causa da água, necessitando muitas vezes de equipamentos mais complexos para ser realizado. Como os sistemas não aquosos são mais abrangentes, existem solventes que permitem o uso de temperatura e pressão ambiente, como o canfeno.

Com o canfeno como solvente, a solidificação acontece através de cristais com forma dendrítica e a estrutura de poros formada é semelhante à observada na Figura 23.

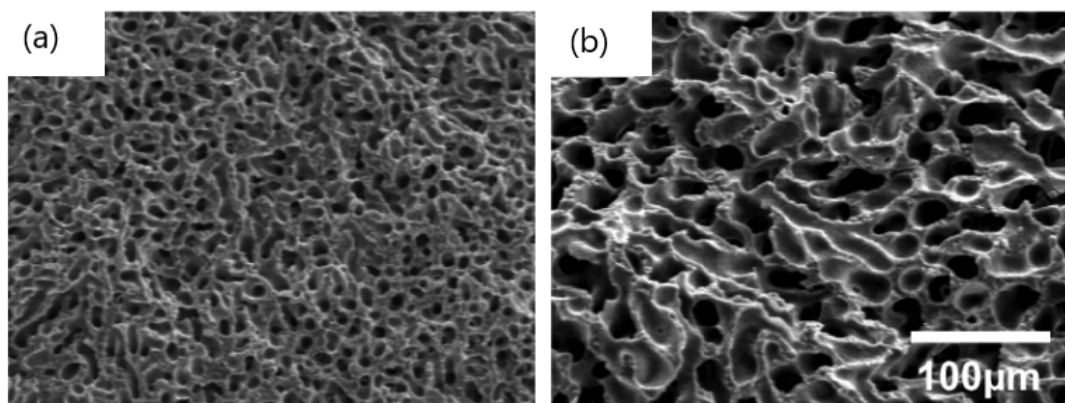


Figura 23: Microestrutura de alumina após sublimação do canfeno.

Adaptado de Araki e Halloran (2005)

2.6.4 Sinterização do Corpo Verde

Uma vez que o solvente foi totalmente removido, o corpo verde pode ser sinterizado com a técnica de sinterização convencional. A baixa resistência do corpo verde impede qualquer uso de sinterização assistida por pressão. Durante a fase de sinterização, a microporosidade pode ser removida das paredes de cerâmica, mas a macroporosidade criada pelos cristais de solvente é mantida (DEVILLE, 2008).

A sinterização pode ser dividida em três estágios. O estágio inicial é caracterizado pela formação de contatos entre as partículas e de crescimento de pescoços. Nesse estágio, são identificados 6 mecanismos de transporte de matéria, como mostrado na Figura 24, e apenas os mecanismos cujo material transportado vem do contorno de grãos causam retração e densificação (eliminação de poros), como mostrado na Figura 25.

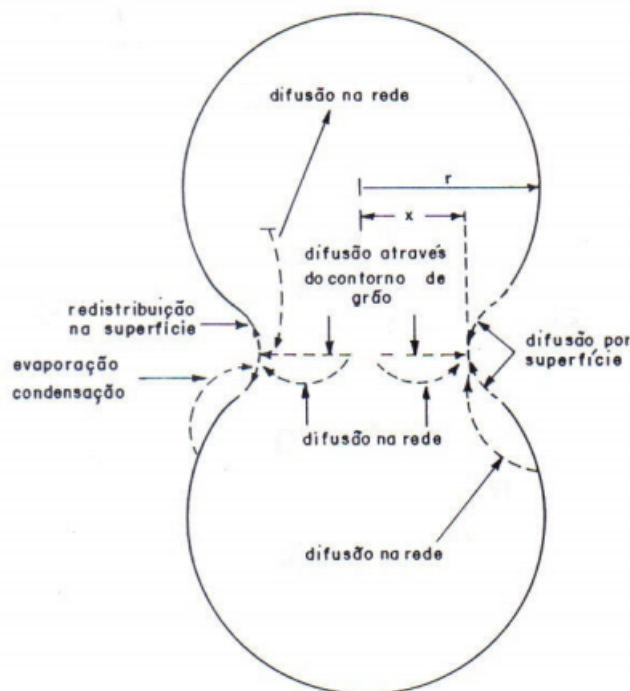


Figura 24: Esquema representativo dos mecanismos de transporte da matéria no estágio inicial da sinterização.

Fonte: Reed (1995)

Transporte	Origem	Destino	Densificação
Difusão superficial	Superfície	Pescoço	Não
Difusão volumétrica	Superfície	Pescoço	Não
Evaporação-condensação	Superfície	Pescoço	Não
Difusão volumétrica	Contorno de grão	Pescoço	Sim
Difusão volumétrica	Discordância	Pescoço	Sim
Difusão no contorno de grão	Contorno de grão	Pescoço	Sim

Figura 25: Mecanismos de transporte de matéria no estágio inicial de sinterização.

Fonte: Reed (1995)

O estágio intermediário é caracterizado pela eliminação dos poros e densificação. É nessa etapa que se inicia o crescimento dos grãos. O estágio final é caracterizado pelo crescimento dos grãos. Os poros restante se tornam difíceis demais para eliminação e ficam aprisionados no interior dos grãos.

A força motriz para sinterização é a redução da energia de superfície no compacto de partículas. A redução de energia ocorre através de processos que envolvem difusão atômica, que levam a dois fenômenos diferentes: a densificação, transporte de materiais para dentro dos poros e conseqüente diminuição do seu tamanho, podendo ocorrer até a total eliminação desses poros, e o crescimento de grãos ou poros (*coarsening*), rearranjo de matéria na superfície dos poros, causando arredondamento, sem densificação. A Figura 26 ilustra esses dois mecanismos.

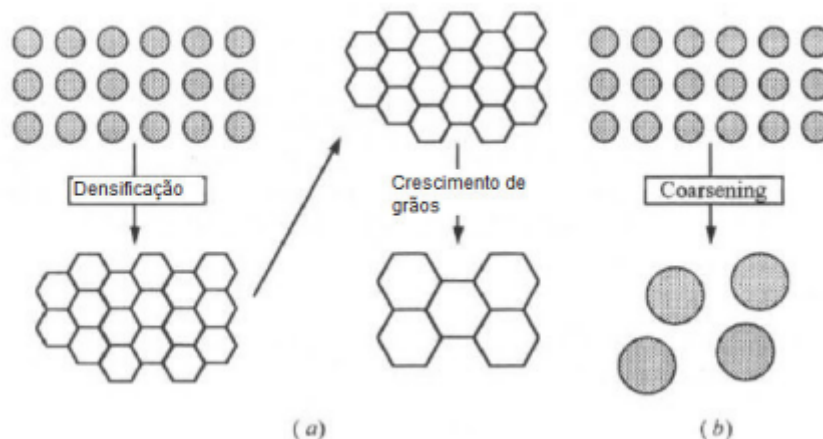


Figura 26: Mecanismos de sinterização. (a) Sinterização por densificação; (b) Sinterização por *coarsening*.

Adaptado de Barsoum (1997)

Normalmente, esses mecanismos atuam em competição. Quando os processos responsáveis pela densificação são dominantes, os poros tendem a diminuir de tamanho até desaparecer com o passar do tempo, formando um corpo cerâmico compacto. Quando os processos que levam ao *coarsening* são dominantes, há um crescimento dos poros e dos grãos ao longo do tempo.

2.7 Técnicas de Caracterização

As técnicas existentes para caracterizar um material são baseadas em fundamentos químicos e físicos a fim de que se possa desenvolver materiais com propriedades necessárias para uma dada aplicação. Informações referentes à composição, estrutura e propriedades mecânicas podem ser adquiridas a partir dessas técnicas, para, enfim, definir as aplicações do material estudado.

Existem diversos ensaios não-destrutivos e destrutivos que podem ser realizados e, por isso, é necessário o conhecimento prático e teórico dos vários instrumentos capacitados para fornecer dados qualitativos e quantitativos sobre a estrutura do material em estudo, a fim de que os ensaios mais eficientes sejam realizados e que os dados obtidos sejam compreendidos de maneira correta.

2.7.1 Método de Arquimedes para Porosidade

Para calcular a porosidade do corpo, aplica-se a metodologia apresentada na norma ASTM-B96215 (2015) para o método de Arquimedes. Esse método vem do princípio de deslocamento de líquido ao se imergir um material poroso.

Esse ensaio tem uma grande facilidade em lidar com amostras de geometrias irregulares e suas variações conseguem contornar certas limitações impostas, como mostrado na Figura 27.

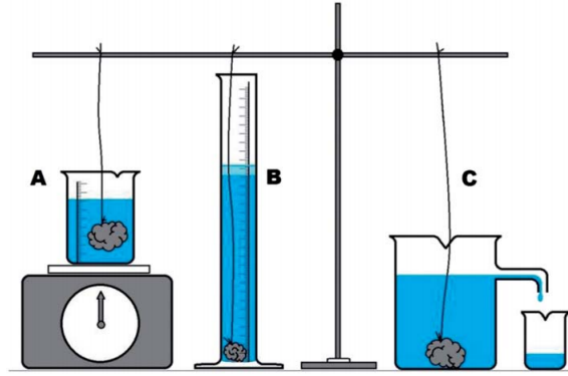


Figura 27: Variações do método de Arquimedes.

O método é realizado a partir da pesagem da amostra em três situações, com a amostra seca, com a amostra imersa em água deionizada e com ela úmida, após retirada do meio líquido, obtendo, então, a massa seca, m_s , a massa imersa, m_i , e a massa úmida, m_u .

Com esses dados, é possível determinar o volume aparente (V_a) e o volume de poros abertos (V_{ab}), conforme as equações

$$V_a = \frac{m_u - m_i}{\rho_{H_2O}}, \quad (7)$$

$$V_{ab} = \frac{m_u - m_s}{\rho_{H_2O}}, \quad (8)$$

onde ρ_{H_2O} é a massa específica da água deionizada.

Para definir o volume total de poros e o volume de poros fechados, calcula-se o volume da fração de sólidos (V_s), com a equação

$$V_s = \frac{m_s}{\rho_{alumina}}, \quad (9)$$

onde $\rho_{alumina}$ é a densidade da alumina ($3,94g/cm^3$).

Assim, o volume total de poros (V_t) e o volume de poros fechados (V_f) são calculados pelas equações

$$V_t = V_a - V_s, \quad (10)$$

$$V_f = V_t - V_{ab}. \quad (11)$$

Com os valores de cada um dos volumes, as porosidades total, aberta e fechada são dadas pela razão entre o volume respectivo e o volume aparente.

2.7.2 Difração de Raio-X (DRX)

A difração de raios-X é uma técnica que permite examinar informações estruturais, como composição química, estrutura dos cristais, distâncias interatômicas, orientação preferencial, determinando assim as fases cristalinas presentes no material.

A técnica é dada pelo fenômeno de espalhamento da radiação eletromagnética, provocada pela interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material. Um feixe difratado é produzido por esse espalhamento, apenas quando algumas condições geométricas, expressas pela Lei de Bragg, são satisfeitas. A Lei de Bragg é dada pela equação

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (12)$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda, d é a distância entre os planos paralelos sucessivos na estrutura cristalina, e θ é o ângulo de incidência e difração de um feixe de raios-X relativamente a um dado plano atômico (CULLITY, 1978).

O resultado deste tipo de análise é apresentado sob a forma de um gráfico, o difratograma, cujas variáveis são o ângulo 2θ versus a intensidade dos picos difratados. Os picos do difratograma são produzidos quando, para um dado valor de θ , um dado plano atômico possui distância interplanar (d) que satisfaz a Lei de Bragg. As alturas dos picos são proporcionais às intensidades dos efeitos da difração.

Além de permitir a identificação de fases presentes nos materiais, a técnica de difração de raios-X possibilita a determinação do tamanho médio de cristalito e da microdeformação da rede, a partir do alargamento dos picos de difração. Neste trabalho, os valores do tamanho médio de cristalito foram determinados pela equação de Scherrer, dada por

$$D_w = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta}, \quad (13)$$

onde D_w é o tamanho médio de cristalito, k é a constante de proporcionalidade, que depende da forma das partículas, λ é o comprimento de onda da radiação do Cu, β é a largura a meia altura corrigida do pico e θ o ângulo correspondente à difração (CULLITY, 1978).

2.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um equipamento que permite analisar de maneira detalhada a microestrutura de um material, utilizando um feixe

de elétrons como fonte de iluminação sobre uma amostra a ser observada, ao invés de luz visível, onde é possível a obtenção de imagens com resoluções espaciais da ordem de centenas a milhares de vezes.

Instrumentos de microscopia eletrônica modernos oferecem um grau detalhado de caracterizações estruturais, espectroscópicas, composicionais e cristalográficas, em diferentes materiais tais como metais, ligas metálicas, cerâmicas, semicondutores, vidros, polímeros, madeira, têxteis, concreto, amostras biológicas, etc (SMITH; HASHEMI, 2012).

As amostras podem ser analisadas usando MEV padrão ou recobertas com ouro ou outro metal pesado para obter uma melhor resolução e qualidade do sinal emitido. Isso é especialmente importante se a amostra de material for não condutora. Além disso, informações qualitativas e quantitativas sobre a composição da amostra também podem ser obtidas quando o MEV é equipado com um espectrômetro de raios-X (EDS) (SMITH; HASHEMI, 2012).

2.7.4 Ensaio de Compressão

Na avaliação do comportamento mecânico, o ensaio de compressão fornece a máxima tensão suportada e forma de fratura apresentada. A resistência à compressão σ_c , medida em temperatura ambiente, dos materiais testados foi obtida através da equação

$$\sigma_c = \frac{P}{A}, \quad (14)$$

onde P é a carga máxima aplicada no momento da ruptura e A é a área de aplicação da carga, ou seja, a área da seção transversal da amostra.

CAPÍTULO 3

Materiais e Métodos

3.1 Materiais

Alumina foi escolhida como cerâmica, usando o pó de $Al_2O_3-\alpha$ (SIGMA-ALDRICH), com densidade de $3,94g/ml$, dopada com Nitrato de Cobalto II (SIGMA-ALDRICH), de densidade de $1,87g/ml$ (informações do fabricante). Como veículo sublimável, foi escolhido o Canfeno (SIGMA-ALDRICH), com densidade de $0,842g/ml$. Para produzir suspensões estáveis, foi utilizado como dispersante o Texaphor 963 (SIGMA-ALDRICH), de densidade de $0,9g/ml$ (informações do fabricante).

3.2 Procedimento de Síntese

O procedimento seguido pode ser descrito pela Figura 28.

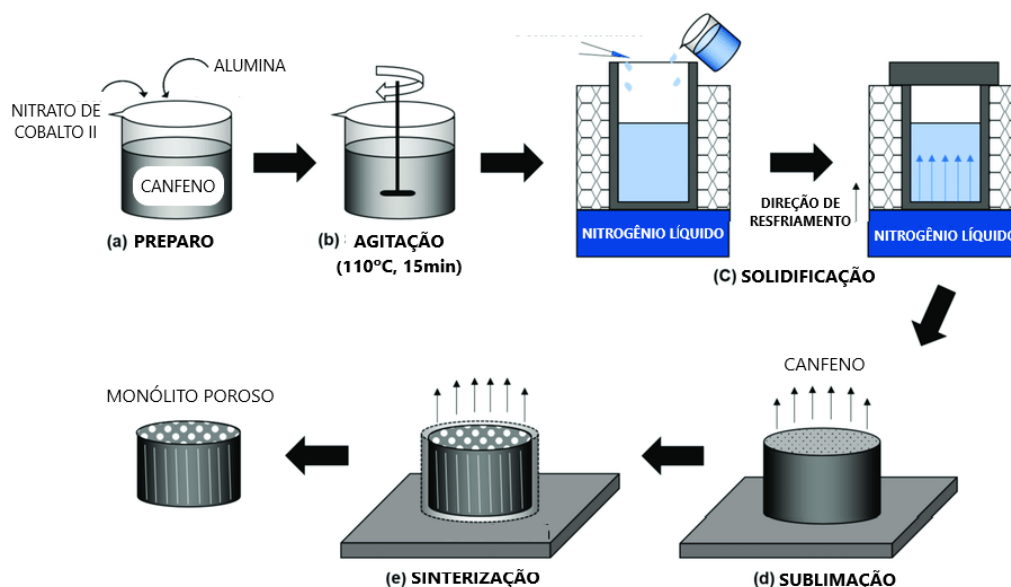


Figura 28: Etapas de produção de amostras pelo processo de *freeze casting*.

Adaptado de Kim et al. (2019)

O preparo das suspensões precursoras dos monólitos é constituída de quatro etapas: (1) preparo da solução de Canfeno e do agente dispersante Texaphor 963, com uma concentração de 2% em relação a concentração de sólidos que será utilizada*; (2) agitação da solução com incremento de temperatura até que ocorra a liquefação do solvente; (3) adição da mistura de Alumina alfa e Nitrato de Cobalto II hexaidratado, com concentração de 1%, 3% e 5%, em relação a concentração de Alumina*; (4) aumento da intensidade de agitação e de temperatura da base do agitador.

As Tabelas 2, 3 e 4 mostram os valores de volume e massa calculados para a produção de 3 monólitos de cada concentração.

Tabela 2: Valores utilizados para as amostras com 1% de agente dopante.

	$\alpha - Al_2O_3$	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	Canfeno	Texaphor 963
Porcentagem	20%	1% *	79,39%	2% *
Volume	2,06 ml	0,0206 ml	8,17 ml	0,041 ml
Massa	8,11 g	0,038 g	6,879 g	0,0369 g

Tabela 3: Valores utilizados para as amostras com 3% de agente dopante.

	$\alpha - Al_2O_3$	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	Canfeno	Texaphor 963
Porcentagem	20%	3% *	78,98%	2% *
Volume	2,06 ml	0,0618 ml	8,13 ml	0,042 ml
Massa	8,11 g	0,115 g	6,849 g	0,0378 g

Tabela 4: Valores utilizados para as amostras com 5% de agente dopante.

	$\alpha - Al_2O_3$	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	Canfeno	Texaphor 963
Porcentagem	20%	5% *	78,5%	2% *
Volume	2,06 ml	0,103 ml	8,09 ml	0,043 ml
Massa	8,11 g	0,192 g	6,796 g	0,0387 g

Foi ainda preparada uma suspensão precursora de monólitos de Alumina pura, para comparação. O modo de preparo é o mesmo já citado e a Tabela 5 mostra os valores de volume e massa calculados para a produção de 3 monólitos.

Tabela 5: Valores utilizados para as amostras com 0% de agente dopante.

	$\alpha - Al_2O_3$	Canfeno	Texaphor 963
Porcentagem	20%	79,6%	2% *
Volume	2,06 ml	8,20 ml	0,041 ml
Massa	8,11 g	6,887 g	0,0387 g

Foi utilizada uma temperatura de 110°C e a intensidade de rotação de 500 rpm em um agitador magnético com aquecimento da marca *Labnet*. Com os parâmetros de agitação definidos, deve-se aguardar até que se obtenha uma mistura totalmente homogênea.

A solidificação controlada da solução foi feita por meio da vertigem da solução no molde de tecnil, posicionado sobre um cilindro de cobre resfriado em nitrogênio líquido. O topo do molde fica aberto e em contato com ar ambiente. Deve-se aguardar até a solidificação completa da suspensão.

Após a solidificação, a amostra ficará mantida em uma capela em condições ambientes para garantir a sublimação do solvente e, conseqüentemente, a formação da estrutura de poros.

O processo de sinterização foi feito em um forno da marca *Nabertherm*. A rampa de aquecimento foi de 5 °C/min, até 1300°C e patamar de 2 horas, e a rampa de resfriamento foi de 10 °C/min.

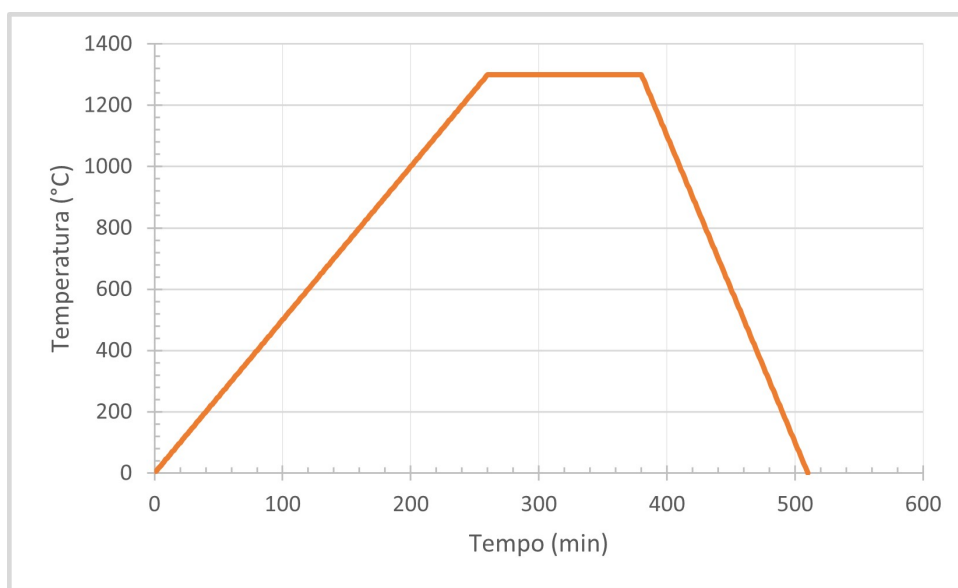


Figura 29: Histórico de temperatura no processo de sinterização.

Os monólitos cerâmicos já finalizados podem, finalmente, ser submetidos aos procedimentos de caracterização.



Figura 30: Amostras produzidas de alumina alfa dopadas com concentração de 5% de nitrato de cobalto II.

3.3 Caracterização das Amostras

3.3.1 Método de Arquimedes para Porosidade

Para calcular a porosidade das amostras produzidas, aplica-se a metodologia apresentada na norma ASTM-B96215 (2015) para o método de Arquimedes. As amostras foram pesadas em uma balança da marca *Marte Científica*, modelo AD 330, com auxílio de um aparato apropriado para imersão das amostras em um béquer com água deionizada.

3.3.2 Análise DRX

As difrações de raios X foram realizados utilizando difratômetro de Raios X de pó da marca *Bruker*, modelo *D8 FOCUS*. Os padrões de difração foram realizados no intervalo de 10-80° (2θ), com passo de 0,02° e velocidade de 1°/min. A identificação das fases foi realizada utilizando o software *MATCH!3 Phase Analysis Using Powder Diffraction* e o banco de dados obtido do COD (*Crystallography Open Database*).

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

O preparo das amostras para a microscopia óptica consiste no clivagem das amostras em seu plano longitudinal e limpeza das amostras por banho ultrassônico. O processo de banho ultrassônico foi feito em uma lavadora da marca *SolidSteel*, por 15 minutos, sem aquecimento. Em seguida, as amostras foram levadas à capela para secagem.



Figura 31: Amostras pós clivagem para microscopia.

As amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro, em uma metalizadora da marca *Leica*, modelo *EM SCD 500*. Com as amostras preparadas, a microscopia foi feita no equipamento *Field Emission Scanning Electron Microscope JSM-7100F*, para efetuar a visualização da microestrutura das amostras.

3.3.4 Ensaio de Compressão

Na avaliação do comportamento mecânico, as amostras produzidas foram submetidas ao ensaio de compressão, aplicando-se a metodologia apresentada na norma. O ensaio foi feito em uma máquina *MTS Series 647 Hydraulic Wedge Grips*, a uma taxa de deslocamento de $0,05\text{mm}/\text{min}$, conforme a norma ASTM-C1161 (2013).



Figura 32: Equipamento utilizado para realização dos ensaios mecânicos de resistência à compressão.

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussão

4.1 Inspeção Visual

O ensaio por inspeção visual é um tipo de ensaio não destrutivo simples que permite detectar características visíveis a olho nu. De fato, foi possível observar, após a sinterização, uma mudança na coloração das amostras produzidas, como pode ser visto nas Figuras 33 e 34.

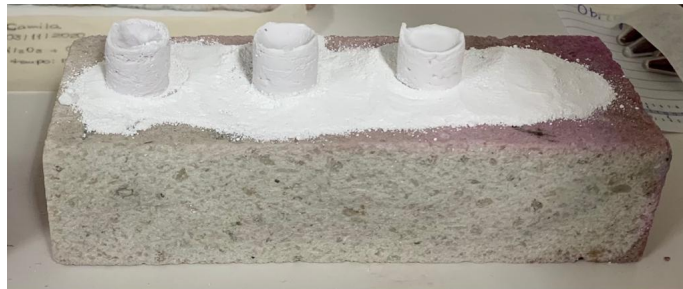


Figura 33: Coloração das amostras com concentração de 3% de nitrato de cobalto II antes da sinterização.



Figura 34: Coloração das amostras com concentração de 3% de nitrato de cobalto II depois da sinterização.

Com o aumento da concentração de $Co(NO_3)_2$, observou-se que a coloração mudou de forma mais acentuada, como pode ser visto na Figura 35. Esse efeito pode ser

explicado pela presença do cobalto na mistura e a provável formação de nova fase em maior concentração na estrutura.



Figura 35: Variação na coloração das amostras conforme o aumento da concentração de nitrato de cobalto II.

Além disso, foi possível observar a integridade da amostra produzida. Em geral, amostras produzidas com alumina alfa sem dopagem tendem a apresentar baixa robustez, quando sinterizadas a temperaturas abaixo de 1500 °C. De tal forma, o agente dopante permitiu maior resistência em uma temperatura inferior (1300 °C).



Figura 36: Amostra de alumina alfa não-dopada.

Na Figura 36, pode-se observar uma amostra de $Al_2O_3 - \alpha$ produzida e sinterizada com o mesmo histórico de temperatura, para fins de comparação. As amostras, após a sinterização, apresentaram menor integridade física aparente, com maior sensibilidade ao toque, diferentemente das amostras dopadas.

4.2 Porosidade

A porosidade foi estipulada pelo Princípio de Arquimedes exposto no Capítulo 2. As amostras foram produzidas com variação na concentração do agente dopante. Os graus de porosidade aberta, fechada e total das amostras produzidas foram calculados e a média desses resultados foi obtida. Na Tabela 6, são apresentados os resultados das porosidades obtidas para as amostras não-dopadas e para as amostras dopadas.

Tabela 6: Valores de porosidades obtidos para as amostras não-dopadas e dopadas com concentração de 1%, 3% e 5% de nitrato de cobalto II.

Teor de $Co(NO_3)_2$	Porosidade Aberta (%vol)	Porosidade Fechada (%vol)	Porosidade Total (%vol)
0%	59,77	6,59	66,36
1%	57,05	10,04	67,09
3%	58,52	11,76	70,28
5%	64,92	5,80	70,72

Os resultados para as amostras dopadas são apresentados no gráfico da porosidade plotado em função da concentração de agente dopante, da Figura 37, em que, observa-se que a concentração interferiu de maneira sutil na porosidade total. O aumento da concentração gerou tanto um aumento na porosidade aberta quanto uma redução da porosidade fechada, especialmente, no incremento da concentração de $Co(NO_3)_2$ de 3% em volume para 5% em volume. Esse resultado é relevante quando a aplicação busca alta conectividade na estrutura de poros.

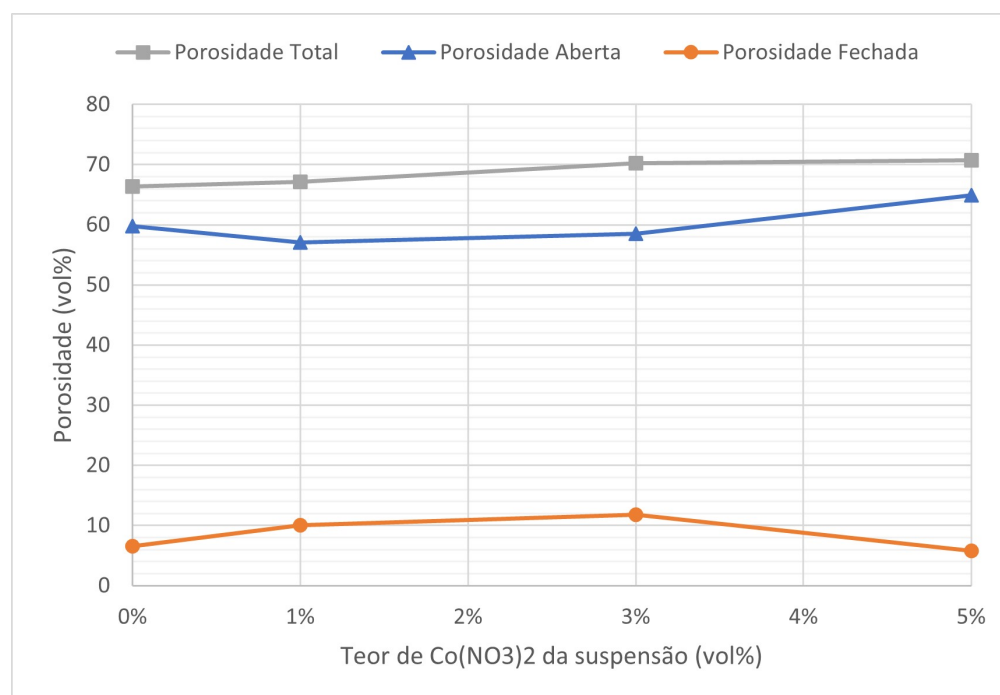


Figura 37: Porcentagens de porosidade total, aberta e fechada em função da porcentagem de nitrato de cobalto II na suspensão.

Para as amostras dopadas produzidas, a porosidade total variou somente de cerca de 66% a 70%, no qual, a inferior foi registrada com a menor concentração de $Co(NO_3)_2$ (1%). Em suspensões onde o pó cerâmico não é dopado, um aumento na concentração do carregamento sólido implicaria em uma menor porosidade. Com a dopagem de nitrato de cobalto II, esse efeito não foi observado, conforme os resultados obtidos.

Com as medições feitas das alturas e dos diâmetros das amostras, antes e depois da sinterização, foi possível calcular a redução percentual do volume. A Tabela 7 e o gráfico da Figura 38 apresentam os resultados obtidos para a redução percentual, em que, observa-se que o aumento da concentração de agente dopante correspondeu uma redução da densificação.

Tabela 7: Valores de redução percentual volumétrica obtidos para as amostras dopadas com concentração de 1%, 3% e 5% de nitrato de cobalto II.

Teor de $Co(NO_3)_2$	Redução Volumétrica (%vol)
1%	23,36
3%	17,26
5%	14,12

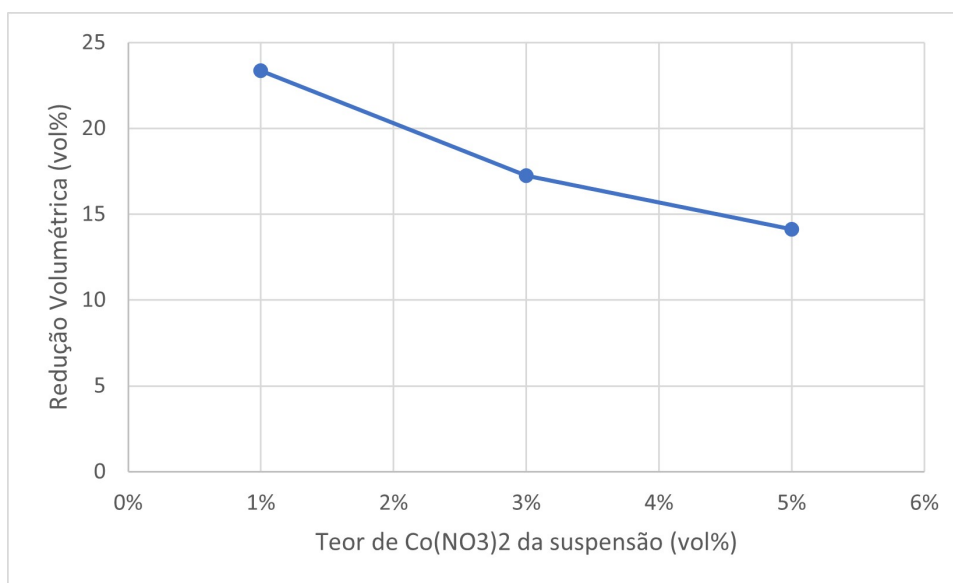


Figura 38: Redução volumétrica percentual em função da porcentagem de nitrato de cobalto II na suspensão.

A redução volumétrica indica que houve um aumento da densidade, onde a massa se mantém constante. Pela própria redução volumétrica, percebe-se que houve uma certa densificação dessas amostras nessa temperatura de sinterização. É importante ressaltar que uma maior densificação corresponde a uma redução da porosidade. De fato, as amostras com concentração de 1% de agente dopante apresentaram uma menor porosidade total e uma maior densificação, apesar de que a redução na porosidade foi sutil, cerca de 2%.

4.3 Análise DRX

De acordo com o que foi exposto no Capítulo 2 sobre a metodologia, através do ensaio DRX identificou-se as fases presentes nas amostras. Primeiramente, foi feita a comparação dos picos obtidos com os picos principais dos difratogramas de alumina alfa e nitrato de cobalto II obtidos por meio do banco de dados COD. Ao compará-los com os difratogramas obtidos das amostras produzidas, foi possível observar a semelhança dos picos mais intensos com os picos da alumina alfa pura, porém não houve correlação com os picos principais do nitrato de cobalto II. Isso indica que esse composto possivelmente formou uma nova fase ao se relacionar com o óxido de alumínio. Ainda com o auxílio do *software*, foi possível observar uma provável correlação com o composto $CoAl_2O_4$, o aluminato de cobalto.

O pico principal do difratograma do aluminato de cobalto é dado em $2\theta = 36.85$. Ao compará-lo com os difratogramas obtidos, observa-se a formação de um pequeno pico crescente com o aumento da concentração de agente dopante, neste exato ângulo. As Figuras 39, 40 e 41 apresentam os difratogramas obtidos para as amostras produzidas e uma ampliação para melhor visualização do pico formado.

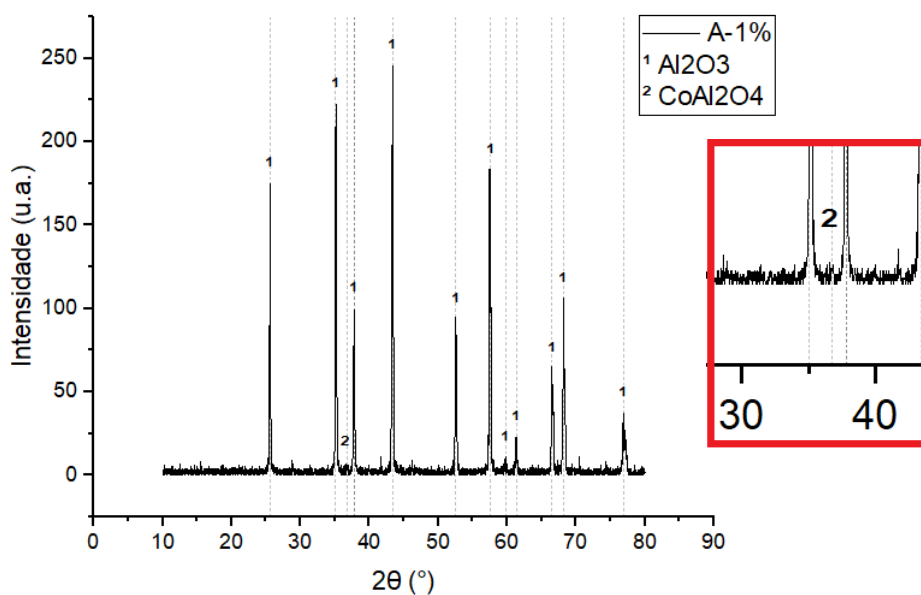


Figura 39: Difratograma da amostra com concentração de 1% de agente dopante. Os picos indicados por 1 são referentes aos picos da alumina alfa. O pico indicado por 2 é referente ao pico do aluminato de cobalto.

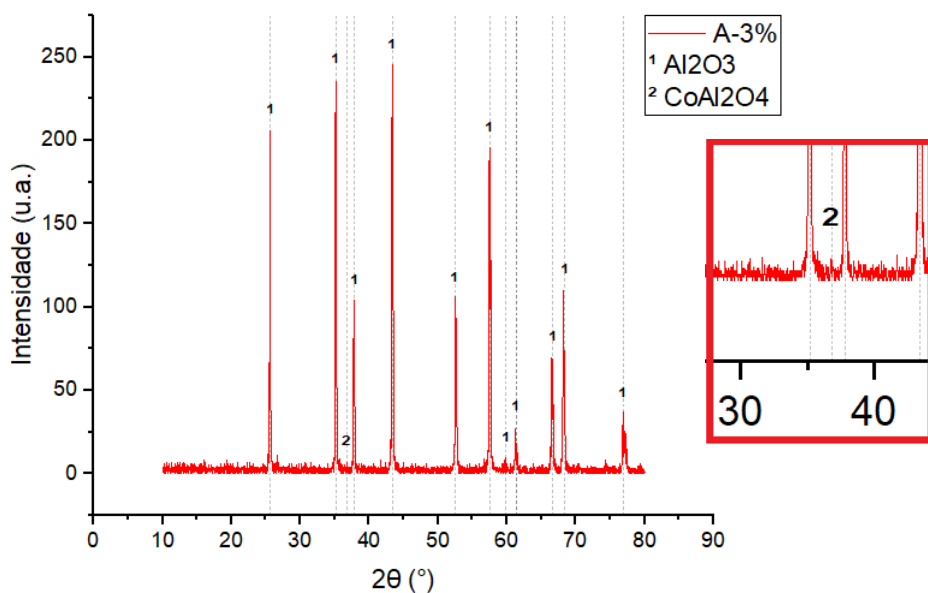


Figura 40: Difratograma da amostra com concentração de 3% de agente dopante. Os picos indicados por 1 são referentes aos picos da alumina alfa. O pico indicado por 2 é referente ao pico do aluminato de cobalto.

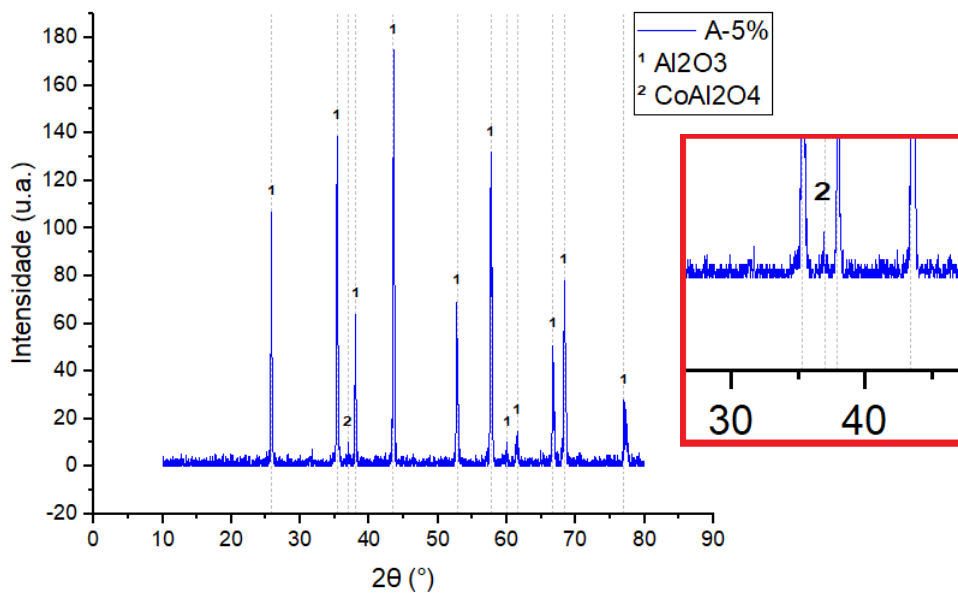


Figura 41: Difratograma da amostra com concentração de 5% de agente dopante. Os picos indicados por 1 são referentes aos picos da alumina alfa. O pico indicado por 2 é referente ao pico do aluminato de cobalto.

A partir dos difratogramas, também foi possível calcular o tamanho médio dos cristalitos, com a equação de Scherrer, conforme explicado no Capítulo 2. A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos para o tamanho médio dos cristalitos.

Tabela 8: Valores obtidos para o tamanho médio do cristalito.

Teor de $Co(NO_3)_2$	Tamanho médio do cristalito (μm)
1%	38,74
3%	38,46
5%	32,94

Esses resultados sugerem que os cristalitos formados nas amostras com maior concentração de agente dopante não cresceram tanto quanto nas amostras de menor concentração. Segundo Gleiter (2000), quando o óxido é dopado, os íons podem entrar na solução sólida e segregar nas interfaces ou nos contornos de grão. Consequentemente, os grãos são comprimidos na segregação, o que explica essa redução no tamanho médio do cristalito.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Com as amostras preparadas, a análise por microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o propósito de observar as microrregiões, os poros, a estrutura do congelamento e os defeitos gerados pelo processo.

A primeira análise feita foi com relação à estrutura dos cristais formados. Na Figura 42, referente à amostra com concentração de 3% de agente dopante, é possível observar a estrutura característica após a sinterização, sendo uma estrutura negativa dos cristais formados pelo solvente. A maioria das partículas de cerâmica da suspensão foram rejeitadas pelo dendritos em crescimento e concentrados nos espaços interdendríticos. Ainda é possível observar a direção e sentido de crescimento dos cristais, representada pela seta vermelha.

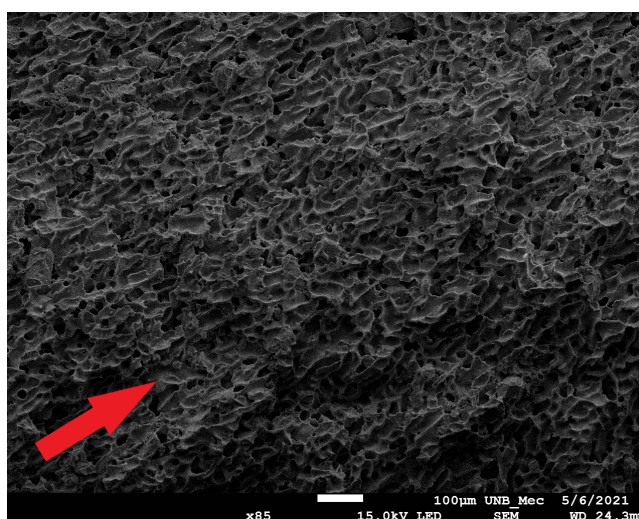


Figura 42: Microestrutura, obtida por MEV, da amostra produzida com concentração de 3% de nitrato de cobalto II. A seta destaca a direção e sentido de crescimento dos cristais.

A Figura 43 mostra uma comparação entre a estrutura obtida nas três amostras produzidas. É possível observar que todas amostras apresentam estrutura altamente

porosa, conforme já calculado pelo método de Arquimedes. Além disso, é possível observar uma grande semelhança entre as estruturas das amostras com concentração de 1% e 3% de agente dopante, porém é possível ver uma estrutura diferente para as amostras com concentração de 5%. Isso pode ser consequência da menor densificação e da maior porosidade aberta das amostras com 5%.

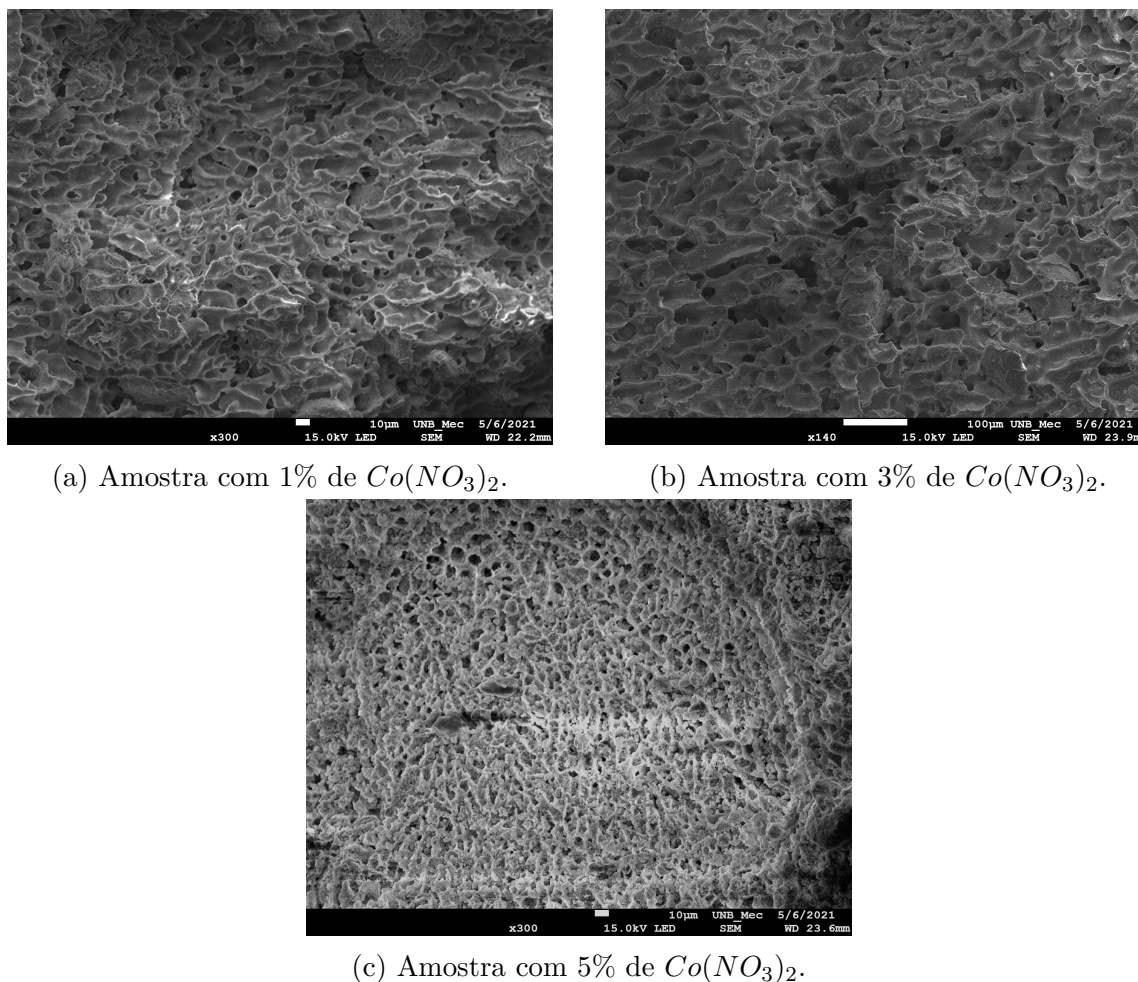


Figura 43: Comparação entre as microestruturas, obtidas por MEV, das amostras produzidas com concentração de (a) 1%, (b) 3% e (c) 5% de nitrato de cobalto II.

Com as imagens obtidas, foi possível ainda analisar os tamanhos de poros médios das microestruturas. Nas amostras de 1% e 3%, os poros variam entre cerca de 8 a $12\mu m$, enquanto nas amostras com 5%, os poros variam entre cerca de 4 a $12\mu m$. De fato, as amostras com 5% apresentaram poros de tamanho menor, onde os menores poros devem ter sido mantidos devido a menor densificação nessas amostras.

Com a microscopia, foi possível observar a formação de aglomerados, mais presentes nas estruturas das amostras com 1% de concentração de agente dopante, conforme mostra a Figura 44.

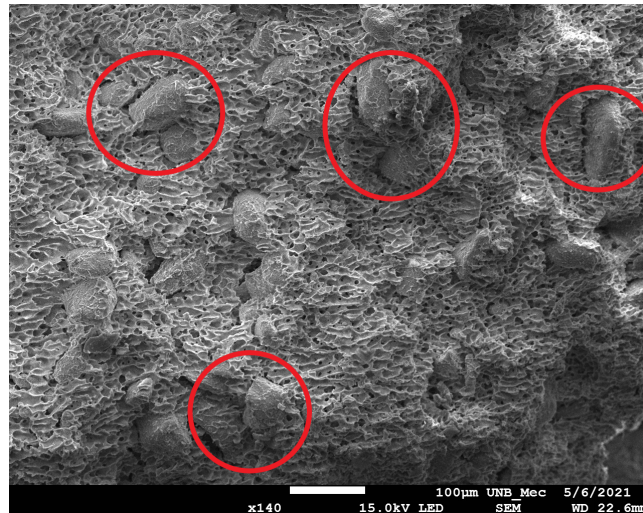


Figura 44: Microestrutura, obtida por MEV, das amostras com 1% de agente dopante, com destaque para os aglomerados formados.

Para a identificação e análise desses aglomerados, faz-se necessária a execução de varredura pelo detector de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) a fim de verificar e quantificar as substâncias presentes. Não foi possível a execução dessa varredura e fazer análises claras para confirmar a composição dos pontos observados, devido a falhas na metalização das amostras.

Esse problema também dificultou a obtenção de imagens bem definidas, especialmente em ampliações maiores, o que impediu a identificação de formação de empescoamentos. Vale ressaltar que as amostras são altamente porosas e ambos os processos, metalização e MEV, exigem a formação de vácuo no equipamento, o que é dificultado pela porosidade do material.

4.5 Resistência à Compressão

A resistência à compressão foi estipulada pela Equação (14), utilizando os dados gerados pelo ensaio de compressão, conforme exposto no Capítulo 2. As resistências das amostras produzidas foram calculadas e a média desses resultados foi obtida.

Os resultados são apresentados no gráfico da resistência plotado em função da concentração de agente dopante, da Figura 45, em que observa-se que a concentração interferiu de maneira expressiva na resistência. Observa-se um pequeno aumento na resistência das amostras quando a concentração de foi aumentada de 1% em volume para 3% em volume, porém há um considerável aumento desta resistência quando do incremento da concentração de $Co(NO_3)_2$ de 3% em volume para 5% em volume.

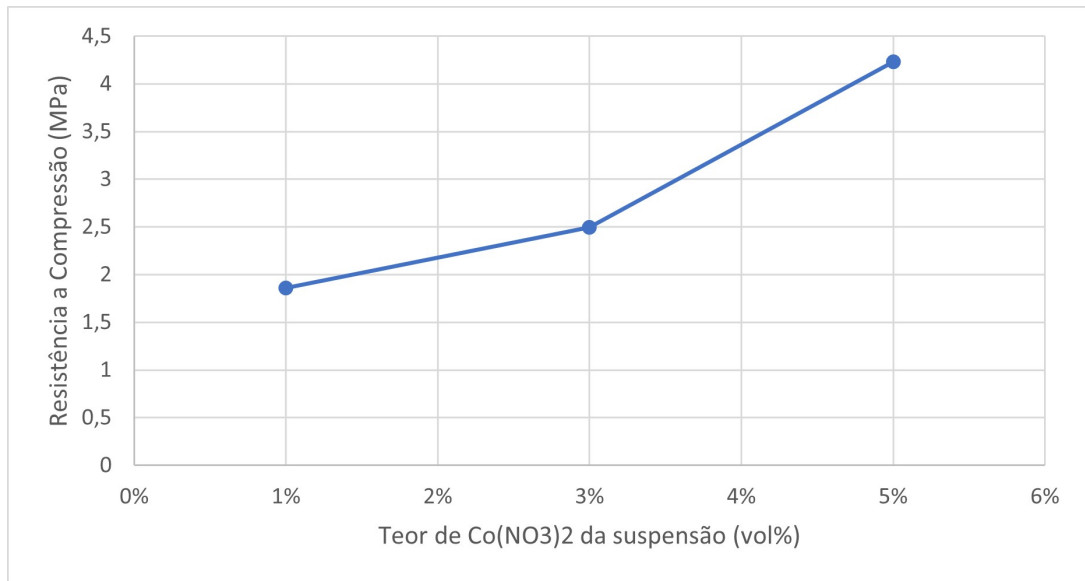


Figura 45: Resistência mecânica à compressão em função da porcentagem de nitrato de cobalto II na suspensão.

A fratura das amostras dopadas aconteceu de forma controlada, porém resultando em falha do material. A fratura geralmente ocorria na direção paralela a de aplicação de tensão, no sentido longitudinal da amostra, partindo-se em lascas, conforme as Figuras 46 e 47. Esse tipo de fratura demonstrado é influência direta da microestrutura induzida pelo processo, já que a fratura ocorreu no sentido dos canais de poros obtidos. As amostras com concentração de 5% de nitrato de cobalto II foram as únicas que não apresentaram fratura visível.



Figura 46: Amostras com concentração de 1%, 3% e 5% de nitrato de cobalto II, respectivamente, fraturadas após o ensaio de compressão.



Figura 47: Amostras com concentração de 1%, 3% e 5% de nitrato de cobalto II, respectivamente, fraturadas após o ensaio de compressão.

Entende-se que, quanto maior a porosidade, menor é a resistência à compressão. De fato, uma menor porosidade é resultado do aumento da concentração de carregamento sólido. Foi, então, plotado um gráfico da resistência em função da porosidade total, em que, pode-se analisar o porquê deste aumento da resistência a compressão.

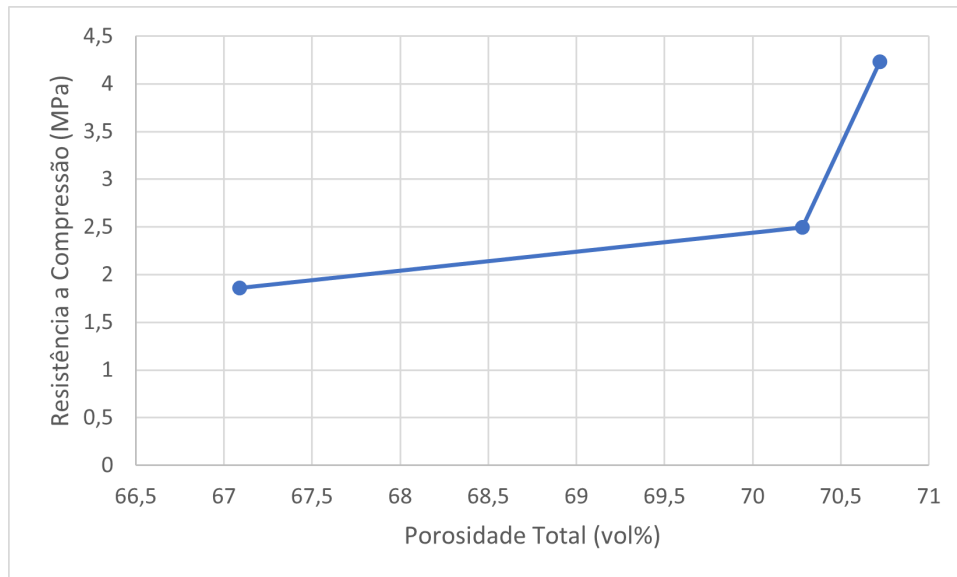


Figura 48: Resistência mecânica à compressão em função da porcentagem de porosidade total.

Observa-se, então, que houve aumento da resistência, mesmo com aumento da porosidade. Pelos resultados de densificação e pelas microestruturas obtidas por MEV, observa-se ainda que a resistência aumentou, mesmo com redução da densificação. Com o cálculo do tamanho médio de cristalito e segundo Gleiter (2000), é possível que a segregação do dopante no contorno de grão tenha ocorrido, tornando o limite de grãos mais regular e fortalecendo as conexões nos limites, resultando em maior resistência. Assim, monólitos de alumina dopados apresentam aumento considerável em sua resistência mecânica. Este fator, portanto, pode permitir a formação de uma estrutura com maior porosidade, com poros alinhados e alta resistência mecânica.

CAPÍTULO 5

Conclusão

Neste trabalho, amostras de alumina alfa (Al_2O_3) dopadas com nitrato de cobalto II ($Co(NO_3)_2$) foram produzidas por meio da técnica de *freeze casting*. A técnica demonstrou ser eficaz, inovadora e flexível possibilitando que alterações durante os seus processos gerem propriedades e características distintas. Por meio da produção, sinterização e posterior análise, foi possível identificar características como porosidade, microestrutura, composição química e resistência mecânica.

De acordo com a literatura, espera-se que, com um aumento na concentração de carregamento sólido de alumina, a porosidade seja reduzida, devido à menor quantidade de solvente. Porém, para as amostras dopadas produzidas, verificou-se que, mesmo com o aumento de carregamento sólido com a adição do dopante, este agente permitiu que a porosidade total se mantivesse praticamente a mesma. Com a microscopia eletrônica de varredura, foi possível confirmar a estrutura altamente porosa, com alta conectividade de poros. Observou-se ainda os tamanhos médios de poros, onde o agente dopante permitiu a formação de poros menores, devido a redução da densificação de cerca de 24% para 14%.

Quanto à composição química, foi possível identificar, por meio da análise de DRX, a formação de nova fase, o aluminato de cobalto ($CoAl_2O_4$), sendo mais evidente nas amostras com 5% de agente dopante. Essa fase promoveu uma mudança de coloração das amostras e um aumento de cerca 130% na resistência à compressão das mesmas. A análise de DRX ainda permitiu calcular o tamanho médio dos cristalitos formados, onde observou-se uma redução do tamanho do cristalito de cerca $38nm$ para $33nm$, com o aumento da concentração de agente dopante de 1% para 5%. Essa redução permitiu o fortalecimento das conexões entre os cristalitos e o consequente aumento da resistência mecânica.

Conclui-se que, mantendo a mesma temperatura de sinterização, foi possível manter uma porosidade de cerca de 70%, mesmo com o aumento de carregamento sólido, e ainda foi possível aumentar em 130% a resistência à compressão das amostras produzidas, devido a ação do agente dopante. Isso pode permitir a produção de monólitos com alta porosidade sem detrimento da resistência, além de incluir na estrutura um elemento biocompatível, o cobalto.

5.1 Propostas de Trabalhos Futuros

Durante a execução deste trabalho surgiram questionamentos, como também possibilidades para mais estudos sobre o assunto. Abaixo estão listados sugestões de novos trabalhos baseados no que foi abordado:

- Variação na temperatura de sinterização e análise da microestrutura e propriedades;
- Variação da concentração de dopante, para valores acima de 5%, e análise da influência das fases diferentes formadas;
- Variação no solvente utilizado e análise da microestrutura e propriedades.

Referências Bibliográficas

- ARAKI, K.; HALLORAN, J. W. Room-temperature freeze casting for ceramics with nonaqueous sublimable vehicles in the naphthalene–camphor eutectic system. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 87, n. 11, 2004. Citado na página 1.
- ARAKI, K.; HALLORAN, J. W. Porous ceramic bodies with interconnected pore channels by a novel freeze casting technique. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 88, n. 5, p. 1108–1114, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 23.
- ASTM-B96215. 2015. Disponível em: <<https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/B962-15.htm>>. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 32.
- ASTM-C1161. 2013. Disponível em: <<https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/C1161-13.htm>>. Citado na página 33.
- AZEVEDO, C. R. F.; HIPPERT, J. E. Análise de falhas de implantes cirúrgicos no brasil: a necessidade de uma regulamentação adequada. *Cadernos de Saúde Pública*, v. 18, n. 5, p. 1347–1358, 2002. Citado na página 11.
- BAGWELL, R. B.; MESSING, G. L. Critical factors in the production of sol-gel derived porous alumina. *Key Engineering Materials.*, n. 115, p. 45–63, 1996. Citado na página 16.
- BARSOUM, M. W. *Fundamentals of Ceramics*. [S.l.]: McGraw-Hill, New York, 1997. Citado 4 vezes nas páginas 8, 9, 10 e 25.
- BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A. Pigmentos inorgânicos: Projeto, produção e aplicação industrial. *Cerâmica Industrial*, v. 3, n. 4-6, 1998. Citado na página 18.
- BURGGRAAF, A. J. *Fundamentals of inorganic membrane science and technology*. [S.l.]: Elsevier, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 13.
- CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. [S.l.]: John Wiley and Sons, Inc., 2008. v. 7. Citado 4 vezes nas páginas 3, 4, 6 e 7.
- CARVALHO, P. S. P.; ROSA, A. L.; BASSI, A. P. F.; PEREIRA, L. A. V. D. Biomateriais aplicados à implantodontia. *Implant News*, v. 7, n. 3, p. 56–65, 2010. Citado na página 10.
- CHEN, W. On the assembling of pd/ceramic composite membranes for hydrogen separation. *Separation and Purification Technology*, v. 72, n. 1, p. 92–97, 2010. Citado na página 12.

COBLE, R. L.; KINGEKY, W. D. Effect of porosity on physical properties of sintered alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, n. 39, p. 381–382, 1956. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 9.

COLOMBO, P. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 364, n. 1838, p. 109–124, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 15.

CULLITY, B. D. *Elements of Diffraction*. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing Company, INC., 1978. Citado na página 27.

DEVILLE, S. Freeze-casting of porous ceramics: A review of current achievements and issues. *Advanced Engineering Materials*, v. 10, n. 3, p. 155–169, 2008. Citado 6 vezes nas páginas 2, 8, 19, 21, 22 e 23.

FUKASAWA, T.; ANDO, M.; OHJI, T.; KANZAKI, S. Synthesis of porous ceramics with complex pore structure by freeze-dry processing. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 84, n. 1, p. 230–232, 2001. Citado na página 16.

GAMA, L.; RIBEIRO, M.; BARROS, B.; KIMINAMI, R.; WEBER, I.; COSTA, A. Synthesis and characterization of the NiAl_2O_4 , CoAl_2O_4 and ZnAl_2O_4 spinels by the polymeric precursors method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 483, p. 453–455, 2009. Citado na página 17.

GLEITER, H. Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure. *Acta Materialia*, v. 48, n. 1–29, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 44.

HABERT, A. C.; BORGES, C.; NOBREGA, R. Processos de separação com membranas. *Rio de Janeiro: E-papers*, 2006. Citado na página 13.

HENCH, L.; POLAK, J. Third generation biomedical materials. *Science*, v. 295, p. 1014–1017, 2002. Citado na página 10.

HUISKES, R.; WEINANS, H.; RIETBERGEN, B. The relationship between stress shielding and bone resorption around total hip stems and the effects of flexible materials. *Clin. Orthop. Relat. Res.*, v. 274, p. 124–134, 1992. Citado na página 10.

ISHIZAKI, K.; KOMARNENI, S.; NANKO, M. Porous materials—process technology and applications. *Kluwer Academic Publishers*, p. 1–11, 1998. Citado na página 7.

KIM, M. K.; LUGAY, J. C. Fibrous protein materials. *United States Patent No. 4,001,459*, Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office, 1977. Citado na página 15.

KIM, T.; KIM, M.; GOH, T. S.; LEE, J. S.; KIM, Y. H.; YOON, S.; LEE, C. Valuation of structural and mechanical properties of porous artificial bone scaffolds fabricated via advanced tba-based freeze-gel casting technique. *Applied Sciences*, v. 9, n. 9, 2019. Citado na página 29.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. *Introduction to Ceramics*. [S.l.]: John Wiley and Sons, Inc., 1976. v. 2. Citado na página 4.

- KURAJICA, S.; POPOVIĆ, J.; TKALČEC, E.; GRŽETA, B.; MANDIĆ, V. The effect of annealing temperature on the structure and optical properties of sol-gel derived nanocrystalline cobalt aluminate spinel. *Materials Chemistry and Physics*, v. 135, n. 2-3, p. 587–593, 2012. Citado na página 18.
- LEGEROS, R. Properties of osteoconductive biomaterials: Calcium phosphates. *Clin. Orthop. Relat. Res.*, v. 395, p. 81–98, 2002. Citado na página 11.
- LI, D.; LI, M. Preparation of porous alumina ceramic with ultra-high porosity and long straight pores by freeze casting. *Journal of Porous Materials*, v. 19, n. 3, p. 345–349, 2011. Citado na página 2.
- MADIHALLY, S. V.; MATTHEW, H. W. T. Porous chitosan scaffolds for tissue engineering. *Biomaterials*, v. 20, n. 12, p. 1133–1142, 1999. Citado na página 15.
- MAXWELL, W. G.; GURNICK, R. S.; FRANCISCO, A. C. Preliminary investigation of the 'freeze-casting' method for forming refractory powders. 1954. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 15.
- MOFFATT, G. D.; PEARSALL, G. W.; WULFF, J. *The Structure and Properties of Materials*. [S.l.]: John Wiley and Sons, Inc., 1964. v. 1. Citado na página 5.
- PEREIRA, M. M.; L., V. W.; ZAVAGLIA, C. A. C. Materiais cerâmicos – ciência e aplicação como biomateriais. *Biomateriais: fundamentos e aplicações.*, p. 61–81, 2006. Citado na página 17.
- RATNER, B.; HOFFMAN, A.; SCHOEN, F. *Biomaterials science: An introduction to materials in medicine*. [S.l.]: Elsevier/Academic Press., 2004. Citado na página 10.
- REED, J. S. *Principles of Ceramics Processing, 2nd Edition*. [S.l.]: John Wiley and Sons, 1995. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 24.
- RICE, R. W. *Porosity of Ceramics*. [S.l.]: Marcel Dekker, Inc., 1998. Citado na página 1.
- SCHOOFF, H.; BRUNS, L.; FISCHER, A.; HESCHEL, I.; RAU, G. Dendritic ice morphology in unidirectionally solidified collagen suspensions. *Journal of Crystal Growth*, v. 209, n. 1, p. 122–129, 2000. Citado na página 15.
- SHACKELFORD, J. F. *Ciência dos materiais*. [S.l.]: Pearson Education do Brasil, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 17.
- SHODOR. 2019. Disponível em: <<https://www.shodor.org/master/biomed/physio/dialysis/hemodialysis/sixa.html>>. Citado na página 13.
- SILVA, A. M. A.; NUNES, E. H. M.; SOUZA, D. F.; MARTENS; L., D. d. C. D.; C. HOUMARD, M. J.; VASCONCELOS, W. L. The influence of fe₂o₃ doping on the pore structure and mechanical strength of tio₂-containing alumina obtained by freeze-casting. *Ceramics International*, v. 41, n. 10, p. 14049–14056, 2015. Citado na página 2.
- SMITH, W. F.; HASHEMI, J. *Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais*. [S.l.]: Tradução AMGH Editora Ltda., 2012. Citado na página 28.

- SOUSA, P. S. Matérias-primas para cerâmica avançada. *Encontro Nacional De Cerâmica Avançada*, n. 18, p. 6–43, 1986. Citado na página 2.
- STAUDT, C.; MIXA, A. Membrane-bases separation of phenol/water mixtures using ionically and covalently cross-linked ethylene-methacrylic acid copolymers. *International Journal of Chemical Engineering*, 2008. Citado na página 12.
- STUDART, A. R.; GONZENBACH, U. T.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. Processing routes to macroporous ceramics: A review. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, n. 6, p. 1771–1789, 2006. Citado 3 vezes nas páginas 1, 14 e 15.
- WAN, D.; NACAMULI, R.; LONGAKER, M. Craniofacial bone tissue engineering. *Dent. Clin. N. Am.*, v. 50, n. 2, p. 175–190, 2006. Citado na página 11.
- WASCHKIES, T.; OBERACKER, R.; HOFFMANN, M. J. Control of lamellae spacing during freeze casting of ceramics using double-side cooling as a novel processing route. *Journal Of The American Ceramic Society.*, v. 92, p. 79–84, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 22.
- WEGST, U. G. Biomaterials by freeze casting. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.*, v. 368, n. 1917, p. 2099–2121, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 19.
- YOSHIMURA, H. N.; MOLISANI, A. L.; SIQUEIRA, G. R.; CAMARGO, A. C.; NARITA, N. E.; CESAR, P. F.; GOLDENSTEIN, H. The influence of fe₂o₃ doping on the pore structure and mechanical strength of tio₂-containing alumina obtained by freeze-casting. *Cerâmica*, v. 51, n. 319, p. 239–251, 2005. Citado na página 2.