



PROJETO DE GRADUAÇÃO

**Síntese e Caracterização de Monólitos de
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ dopados com MgO e $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**

Por,

Ithallo Dias Gomes de Souza

Brasília, 7 de junho de 2021

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Faculdade de Tecnologia
Departamento de Engenharia Mecânica

PROJETO DE GRADUAÇÃO

Síntese e Caracterização de Monólitos de $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ dopados com MgO e $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Por,

Ithallo Dias Gomes de Souza

Relatório submetido como requisito parcial para obtenção
do grau de Engenheiro Mecânico

Banca Examinadora

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

Prof. Edson Paulo da Silva, Dr. UnB/ENM _____

Prof. Daniel Monteiro Rosa, Dr. UnB/ENM _____

Brasília 7 de junho de 2021

Agradecimentos

Gostaria de agradecer, primeiramente, ao meu Pai Celestial por me conceder saúde e desenvolver em mim os espíritos de perseverança e resiliência, além de me ceder todos os meios necessários para que eu pudesse chegar até aqui.

Aos meus pais e ao meu irmão, que sempre acreditaram em mim, exalaram palavras de ânimo, zelaram pelo meu bem-estar e não deixaram que nada me faltasse, tanto direta quanto indiretamente.

À Dauane, pelo companheirismo, compreensão, serenidade e apoio incondicional durante esta trajetória.

Ao professor Dr. Alysson Martins Almeida Silva, pela orientação dotada de paciência e muito conhecimento, pelo voto de confiança dado à minha pessoa e pela pessoa carismática que é.

À Camila, ao Maycol, à Ingrid, ao Ivan, à Mariana e ao Cleber, que me acompanharam de perto durante a realização deste trabalho, compartilhando conhecimentos, auxiliando nas caracterizações e manuseio dos equipamentos e desenvolvendo tarefas mútuas.

Aos corpos físico e pessoal do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Brasília, que abriram as portas para que eu desenvolvesse habilidades teóricas e práticas, além de todo o suporte técnico.

À TECMEC, empresa júnior de engenharia mecânica da UnB, pela graça da total autonomia que me possibilitou desenvolver *soft e hard skills*, conhecer profissionais exemplares tanto técnico como pessoalmente, exercer parte das competências de um engenheiro mecânico no que diz respeito a projetos para variados perfis de cliente e me desenvolver quanto à comunicação, liderança e sentimento de equipe.

Aos meus colegas de graduação, pelos momentos lúdicos, suporte teórico no desenrolar do curso e discussões que agregaram valor ao meu caráter e às minhas competências profissionais.

Por fim, agradeço a todos que me auxiliaram de alguma maneira durante essa jornada e se sentem esperançosos com vãos maiores que hei de alcançar.

Resumo

O *freeze casting* é uma técnica que vem se aprimorando ao longo dos anos e proporciona a obtenção de um material com a microestrutura porosa específica mediante um controle preciso dos parâmetros de processamento. Materiais cerâmicos porosos têm recebido atenção especial devido à eficiência em aplicações que envolvem filtração, absorção, catalisadores e até componentes estruturais leves e isolantes térmicos. Seguindo a rota de avanço deste setor no grupo de materiais, este trabalho visa a produção e posterior caracterização de monólitos anisotrópicos de alumina-gama ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$) dopados com óxido de magnésio (MgO) e cério III hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em diferentes concentrações. A avaliação das amostras é possível mediante ensaios em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Difratorômetro de Raios-X (DRX), além de medição da porosidade, densificação e resistência à compressão. Identifica-se amostras com porosidades em torno de 71%, semelhantes entre aquelas com diferentes concentrações, e com tensão última de resistência à compressão inferior a 1 MPa, porém com variação notória entre os exemplares. A partir de tais evidências, infere-se que temperaturas de sinterização próximas de 1.300 °C, aliado à baixas cargas de sólidos, não são suficientes para produzir suportes densificados, mas sim com porosidade controlada. Além disso, a adição inconsequente de dopante $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na alumina combinada à magnésia acarreta em uma diminuição da resistência à compressão do suporte. Entretanto, quantidades ótimas potencializam tal parâmetro físico.

Palavras-chaves: *freeze casting* direcional; Al_2O_3 ; MgO; cério; cerâmicos porosos; microestrutura; resistência à compressão.

Abstract

Freeze casting is a technique that has been improving over the years and offers obtaining a material with a specific porous microstructure through a precise control of the processing parameters. Porous ceramic materials receive special attention due to the efficiency in applications involving filtration, absorption, catalysts and even structural lightweight component and thermal insulators. Following a route of advancement of this sector in the material group, this work aims at the production and further characterization of anisotropic alumina-gamma ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$) monoliths doped with magnesium oxide (MgO) and cerium III hexahydrate ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) in different concentrations. The samples assessment is possible through tests using a Scanning Electron Microscope (SEM), X-Ray Diffractometer (XRD), in addition to measuring porosity, densification and compressive strength. Samples with porosities around 71% are identified, similar to each other, and with ultimate compressive strength less than 1 MPa, but with notable variation among specimens. Based on such evidence, it is inferred that sintering temperatures close to 1300 °C, together with low solids loads, are not enough to produce densified supports, but with controlled porosity. In addition, the inconsequential addition of dopant $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in alumina combined with magnesia results in a mechanical weakening of the support. However, optimal amounts enhance this physical parameter.

Key-words: directional freeze casting; Al_2O_3 ; MgO; cerium; porous ceramics; microstructure; compressive strength.

Lista de Figuras

Figura 1	– Classificação de materiais porosos quanto ao tamanho dos poros, além de processos de fabricação e aplicações típicas correspondentes	5
Figura 2	– Estágios do processo de <i>freeze casting</i>	6
Figura 3	– Dendritos de canfeno solidificado, levando à formação de uma estrutura porosa dendrítica	10
Figura 4	– Tipos de sinterização quanto às características das fases. (a) sinterização por fase líquida; (b) sinterização em estado sólido	12
Figura 5	– Esquema de dois caminhos possíveis pelos quais um conjunto de partículas pode diminuir sua energia; (a) Densificação seguida pelo crescimento de grãos, (b) <i>Coarsening</i>	13
Figura 6	– (a) Estágio inicial do modelo de sinterização representado por esferas em contato tangencial. (b) No final do estágio inicial, as esferas começam a se coalescer. (c) Estágio intermediário: grãos adotam a forma dodecaédrica, envolvendo canais de poros nas bordas dos grãos. (d) Etapa final: os poros são inclusões tetraédricas nos cantos onde quatro dodecaedros se encontram.	14
Figura 7	– Fluxograma de produção de MgO através da calcinação controlada de MgCO ₃ em fornos rotativos	15
Figura 8	– Arranjo CFC de uma célula unitária de MgO. (a) as esferas cinzas são átomos de oxigênio e as pretas, átomos de magnésio. (b) vista de um corte em uma direção normal: os círculos brancos e cinzas representam os átomos de oxigênio	16
Figura 9	– Esquematização do processo Bayer, para obtenção da alumina a partir da bauxita	18
Figura 10	– Célula primitiva tetragonal e célula unitária cúbica da estrutura espinélio. A célula primitiva consiste de dois octantes da célula unitária cúbica. Apenas as posições atômicas da célula primitiva são mostradas	19
Figura 11	– Diagrama de equilíbrio MgO-Al ₂ O ₃	21
Figura 12	– Estrutura CFC da fluorita, semelhante à da céria	22

Figura 13 – Geometria para difração da radiação X. A estrutura cristalina é uma grade de difração tridimensional. A lei de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$) descreve a condição de difração	25
Figura 14 – Um difratômetro de raios X	26
Figura 15 – Um esquema do experimento de difração de raios X	27
Figura 16 – (a) Esquema do desenho de um microscópio eletrônico de varredura (MEV). (b) Um MEV comercial	28
Figura 17 – Aparato experimental utilizado para prática do princípio de Arquimedes	31
Figura 18 – Esquema de um ensaio de resistência à compressão	32
Figura 19 – Curvas de tensão–deformação de um corpo de prova de Al_2O_3 densa e policristalina	33
Figura 20 – Diagrama do passo a passo para produção das amostras de Al_2O_3 - $\gamma/\text{MgO}/\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ via <i>freeze casting</i>	36
Figura 21 – Diagrama do fluxo para analisar as amostras	37
Figura 22 – Amostras A-10 solidificadas dispostas sobre suporte cerâmico coberto com alumina	40
Figura 23 – Amostras A-15 e A-20, segundo sua identificação, solidificadas dispostas sobre suporte cerâmico coberto com alumina	40
Figura 24 – Preparo das amostras para análise no MEV e no DRX	42
Figura 25 – Equipamento utilizado para realização dos ensaios mecânicos de resistência à compressão	44
Figura 26 – Amostras A-15 sinterizadas	46
Figura 27 – Amostras A-20 sinterizadas	46
Figura 28 – Amostras A-10 trincadas	47
Figura 29 – Amostras A-v2-10 solidificadas	47
Figura 30 – Amostra A-15-3 após sinterização: trincada	48
Figura 31 – Porcentagem de sinterização (densificação) das amostras em função da porcentagem de nitrato de cério III hexahidratado	49
Figura 32 – Porosidades total, aberta e fechada medidas pelo princípio de Arquimedes em função da porcentagem de nitrato de cério III hexahidratado	51
Figura 33 – Resistência mecânica à compressão para amostra A-v2-10	53
Figura 34 – Resistência mecânica à compressão para amostra A-15	53
Figura 35 – Resistência mecânica à compressão para amostra A-20	54
Figura 36 – Microestrutura das amostras A-v2-10, obtida com zoom de x300, enfatizando conglomerado de partículas	55
Figura 37 – Microestrutura das amostras A-v2-10, obtida com zoom de x1.100, enfatizando os poros	56
Figura 38 – Microestrutura das amostras A-v2-10, obtida com zoom de x300, enfatizando geometria das partículas	56
Figura 39 – Microestrutura das amostras A-v2-10, obtida com zoom de x90, enfatizando geometria das partículas	57

Figura 40 – Microestrutura das amostras A-15, obtida com zoom de x1.100, enfatizando os poros	58
Figura 41 – Microestrutura das amostras A-15, obtida com zoom de x300, enfatizando os poros	58
Figura 42 – Microestrutura das amostras A-20, obtida com zoom de x1.100, enfatizando geometria das partículas	59
Figura 43 – Microestrutura das amostras A-20, obtida com zoom de x3.000, enfatizando geometria das partículas	59
Figura 44 – Microestrutura das amostras A-20, obtida com zoom de x1.100, enfatizando geometria das partículas (2)	60
Figura 45 – Microestrutura das amostras A-v2-10, obtida com zoom de x3.000, enfatizando geometria das partículas	60
Figura 46 – Difração de raios X para amostras A-10	62
Figura 47 – Difração de raios X para amostras A-15	63
Figura 48 – Difração de raios X para amostras A-20	64

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Propriedades do espinélio MgAl_2O_4 estequiométrico	20
Tabela 2 – Composição de A-10	38
Tabela 3 – Composição de A-v2-10	38
Tabela 4 – Composição de A-15	38
Tabela 5 – Composição de A-20	38
Tabela 6 – Composição de A-0	38
Tabela 7 – Volumes médios das amostras com diferentes concentrações de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e reduções percentuais dos volumes	48
Tabela 8 – Porosidades das amostras com diferentes concentrações de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ medidas pelo princípio de Arquimedes	50
Tabela 9 – Porosidades das amostras com 15% de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ medidas pelo princípio de Arquimedes	50
Tabela 10 – Proporções percentuais de cada fase nas amostras	61
Tabela 11 – Tamanho do cristalito de espinélio nas diferentes amostras	61

Lista de símbolos

Símbolos latinos

A	Constante de Hamaker; Área
C_p	Capacidade térmica molar
D	Diâmetro da partícula
F	Força
H	Entalpia molar de fusão
K_I	Fator de intensidade de estresse
R	Raio da partícula
S	Entropia molar de fusão
T	Temperatura
V	Volume
Y	Parâmetro adimensional de carregamento
a	Distância intermolecular média; Largura; Tamanho
\hat{a}	Versor
b	Diâmetro do poro
c	Tamanho
d	Distância entre partícula e frente de solidificação; Espaçamento entre planos cristalinos adjacentes
g	Aceleração da gravidade
l	Comprimento
m	Massa
n	Constante da termodinâmica de solidificação; Número inteiro

v Velocidade

Símbolos Gregos

Δ Variação

Ω Volume molar

ϵ Deformação

γ Energia interfacial

κ Difusividade térmica

λ Comprimento de onda

η Viscosidade dinâmica

ρ Massa específica

σ Energia livre; Tensão

θ Subresfriamento adimensional; Ângulo de espalhamento

Subscritos

η De arrasto atrativo

σ Repulsiva

0 Global do sistema; Mínima; Inicial

av Médio

c Crítico

i Imersa; Instantâneo

l Fase líquida

p Partícula

pl Partícula-líquido

s Fase sólida; Seca

sl Sólido-líquido

sp Partícula-frente de solidificação

u Úmida

Siglas e Abreviaturas

A	Amostra
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFM	Microscopia de Força Atômica
BSEs	Elétrons de Alta Energia Retroespalhados
CFC	Cúbica de Face Centrada
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Brasileira
SEs	Elétrons Secundários
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Contextualização e motivação	1
1.2	Objetivos	2
1.2.1	Objetivos específicos	2
1.3	Estrutura do texto	2
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	Cerâmicas Porosas	4
2.2	<i>Freeze Casting</i>	5
2.2.1	Preparação da Suspensão	7
2.2.2	Solidificação da Suspensão	7
2.2.2.1	Princípios de Solidificação	8
2.2.3	Sublimação do Solvente	11
2.2.4	Sinterização ou Densificação do Corpo Verde	11
2.3	Óxidos Cerâmicos e Dopantes	15
2.3.1	Óxido de Magnésio (MgO)	15
2.3.2	Gama-Alumina ($Al_2O_3-\gamma$)	17
2.3.3	Sistema Al_2O_3/MgO	18
2.3.4	Cério em Óxidos Cerâmicos	21
2.4	Técnicas de Caracterização	23
2.4.1	Difração de raios X (DRX)	24
2.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	27
2.4.3	Princípio de Arquimedes	29
2.4.4	Ensaio de Resistência à Compressão	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1	Definição das proporções e temperaturas de sinterização	35
3.2	Preparação das amostras para o <i>freeze casting</i>	36
3.3	Solidificação da suspensão	39
3.4	Sublimação	40

3.5	Sinterização	41
3.6	Análise das amostras	41
3.6.1	Princípio de Arquimedes	41
3.6.2	Densificação	41
3.6.3	DRX	42
3.6.4	MEV	43
3.6.5	Ensaio de resistência à compressão	43
	4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1	Densificação	47
4.2	Porosidade pelo princípio de Arquimedes	49
4.3	Ensaio de Resistência à Compressão	52
4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	54
4.5	Difração de raios X	61
	5 CONCLUSÃO	65
5.1	Proposta de trabalhos futuros	66
	REFERÊNCIAS	67

1 Introdução

1.1 Contextualização e motivação

O setor de cerâmicos ganhou notoriedade e aperfeiçoamento das técnicas de processamento, bem como o estudo das matérias-primas, o que levou a uma vasta gama de aplicações deste tipo de material, em diversos níveis de avanço tecnológico, envolvendo setores desde a construção civil até a indústria aeroespacial, eletrônica e médica (STORION, 2015).

A porosidade em cerâmicos é ocasionada a partir de condições específicas de processamento influenciando significativamente nas suas propriedades e desempenho, tais como: módulo de elasticidade/cisalhamento/volumétrico, resistência à flexão, tenacidade à fratura, dureza, entre outras. A elevada presença de poros pode acarretar uma diminuição da resistência mecânica, no que diz respeito principalmente à tenacidade à fratura (FONSECA et al., 2016); porém, uma porosidade controlada é necessária em aplicações como adsorventes, filtros, matrizes para incorporação de outras fases, membranas, suportes para catálise e materiais isolantes (STORION, 2015).

Sendo assim, diferentes técnicas de modelagem de materiais foram desenvolvidas nas últimas décadas devido à demanda por recursos avançados que fabricam materiais com propriedades aprimoradas e características exclusivas (LI et al., 2012). Dentre essas técnicas, estão aquelas de processamento de cerâmicas porosas com porosidade controlada, de forma a obter produtos com menor custo de produção, facilidade de processamento, e qualidade do produto formado (STORION, 2015). Este trabalho tem como intuito investigar uma nova rota de processamento de cerâmicas porosas denominada *freeze casting*.

O *freeze casting* de peças cerâmicas tem o potencial de ser uma abordagem mais simples para produzir peças cerâmicas de formato complexo (SOFIE; DOGAN, 2001). Essa técnica eleva o potencial da cerâmica pois faz um controle adequado do tamanho, forma e quantidade de poros. Isso garante leveza às cerâmicas e permite a existência de porosidade aberta ou fechada, tornando-as úteis como isolantes ou filtros, além de permitir resistência a altas temperaturas e alta resistência específica, principalmente na compressão (DEVILLE, 2008).

Na busca por um processo ecologicamente correto na formação de cerâmicas porosas, o *freeze casting* atende a este requisito, uma vez que a remoção do agente formador de poros é caracterizada simplesmente pela sublimação de um solvente aquoso ou não aquoso (DEVILLE, 2008).

Há poucos exemplares do sistema ternário alumina- γ ($Al_2O_3-\gamma$) dopado com óxido de magnésio (MgO) e cério III hexahidratado ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) na literatura, porém há relatos, dentre outros, de que o cério aumenta a resistência mecânica de inclusões de espinélio $Al_2O_3 - \gamma/MgO$, eleva a estabilidade térmica da alumina e diminui o tamanho dos poros em suportes de óxido de magnésio (WANG et al., 2015; SILVA et al., 2008; JIN et al., 2019).

1.2 Objetivos

O objetivo deste trabalho é produzir e, principalmente, caracterizar amostras cerâmicas de alumina- γ ($Al_2O_3 - \gamma$) dopadas com óxido de magnésio (MgO) e cério III hexahidratado ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) por meio da técnica de *freeze casting* unidirecional.

1.2.1 Objetivos específicos

- Analisar o efeito da adição de cério nas propriedades físico-químicas do espinélio $Al_2O_3 - \gamma/MgO$;
- Identificar a resistência à compressão do sistema $Al_2O_3 - \gamma/MgO/Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$;
- Analisar a porosidade das amostras;
- Analisar a formação de fases do referido sistema ternário e seus efeitos na microestrutura dos suportes;
- Identificar a densificação propiciada pela sinterização nas amostras.

1.3 Estrutura do texto

Este trabalho divide-se em cinco capítulos principais, sendo eles a *introdução*, já apresentada, *revisão bibliográfica*, *materiais e métodos*, *resultados e discussões* e, por último, *conclusão*.

O capítulo *revisão bibliográfica* serve como suporte teórico para as discussões realizadas no capítulo de *resultados e discussões*, além de introduzir conceitos que serão abordados durante todo o trabalho.

O capítulo *materiais e métodos* visa apresentar a metodologia, a maneira como prosseguiram os procedimentos experimentais, tanto para síntese das amostras como para as caracterizações necessárias.

O capítulo *resultados e discussões* apresenta os resultados obtidos das análises realizadas e utiliza dos conhecimentos obtidos através da revisão bibliográfica para descrever, analisar, avaliar e teorizar acerca dos resultados encontrados.

Finalmente, o capítulo *conclusão* tem como função fechar o raciocínio, de maneira sucinta, juntamente com todas as ideias e fatos apresentados no decorrer deste trabalho.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Cerâmicas Porosas

Para aplicações estruturais de materiais cerâmicos frágeis, poros são indesejáveis porque eles atuam como defeitos podendo ocasionar fratura e degradam a confiabilidade estrutural. Portanto, os engenheiros cerâmicos tentaram sinterizar a cerâmica até a densidade total para obter alta resistência mecânica. Em contrapartida, há várias aplicações industriais onde os poros são aproveitados positivamente, desde filtração, absorção, catalisadores e suportes de catalisadores até componentes estruturais leves e isolantes térmicos (OHJI; FUKUSHIMA, 2012). Os requisitos para a matriz cerâmica e a estrutura dos poros podem variar dependendo do tipo de aplicação. Para um isolamento térmico eficaz é favorável ter porosidade fechada enquanto, por outro lado, filtros e membranas requerem porosidade aberta. No campo da biocerâmica é desejável a utilização de implantes cerâmicos com certa porosidade para promover integração com tecidos biológicos (LYCKFELDT; FERREIRA, 1998).

Nessas décadas, uma grande quantidade de esforços em pesquisas tem sido devotada para adaptar deliberadamente tamanhos, quantidades, formas, localizações e conectividade de poros distribuídos, que trouxeram propriedades e funções aprimoradas ou únicas às cerâmicas porosas. Os méritos em usar cerâmicas porosas para essas aplicações são geralmente a combinação de propriedades intrínsecas das próprias cerâmicas - resistências ao calor e à corrosão, resistência ao desgaste e à erosão, propriedades eletrônicas exclusivas, boa bioafinidade, baixa densidade e alta resistência específica - e as vantagens de dispersar os poros nelas - baixa densidade, baixa condutividade térmica, permeabilidade controlada, elevada área de superfície, baixa constante dielétrica, e propriedades piezoelétricas melhoradas (OHJI; FUKUSHIMA, 2012).

Os materiais porosos são classificados em três graus dependendo do diâmetro do poro b : macroporoso ($b > 50$ nm), meso-poroso (50 nm $> b > 2$ nm) e microporoso ($b < 2$ nm), de acordo com a nomenclatura da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada). A figura 1 mostra esta classificação junto com aplicações típicas e processos de fabricação específicos para os diâmetros dos poros. Uma das mais representativas aplicações de materiais porosos são a filtração ou a separação de materiais em fluidos (OHJI; FUKUSHIMA, 2012).



Figura 1: Classificação de materiais porosos quanto ao tamanho dos poros, além de processos de fabricação e aplicações típicas correspondentes

Fonte: (OHJI; FUKUSHIMA, 2012)

Algumas das técnicas para a fabricação de cerâmicas porosas estão intimamente relacionadas com a técnica da esponja polimérica, em que uma pasta de cerâmica é forçada a penetrar na esponja; após a secagem, a esponja é removida por uma operação de queima e o material cerâmico é sinterizado, resultando em um material com porosidade aberta. Outros métodos podem ser usados mais livremente quando se trata do uso de aditivos orgânicos como formadores de poros. Independentemente da técnica utilizada, o processamento do pó cerâmico - com ou sem aditivos orgânicos - deve ser devidamente controlado para se obter as propriedades desejáveis da cerâmica porosa final (LYCKFELDT; FERREIRA, 1998).

2.2 Freeze Casting

O interesse no efeito do congelamento em soluções e suspensões data de pelo menos o início do século XX (WEGST et al., 2010). Cerca de 50 anos depois, Maxwell, Gurnick e Francisco (1954) descreveram o *freeze casting* como entende-se hoje: eles relataram a preparação bem-sucedida de objetos de formas complexas, como pás de turbocompresso-

res, a partir da vertedura de partículas cerâmicas extremamente espessas em um molde, com posterior solidificação e sublimação do líquido solvente antes da sinterização.

A técnica consiste em congelar uma suspensão líquida (aquosa ou não) contendo partículas cerâmicas ou metálicas, seguido pela sublimação do produto solidificado, levando o solvente do estado sólido ao estado gasoso. Posteriormente, ocorre a sinterização para consolidar e densificar o corpo verde, levando a uma estrutura porosa com canais unidirecionais no caso de congelamento unidirecional, onde os poros são um réplica dos cristais de solvente (DEVILLE, 2008). A Fig. 2 ilustra resumidamente os quatro estágios da referida técnica. Observa-se que, ao longo do processo, três estados físicos da matéria se manifestam: gasoso, líquido e sólido.

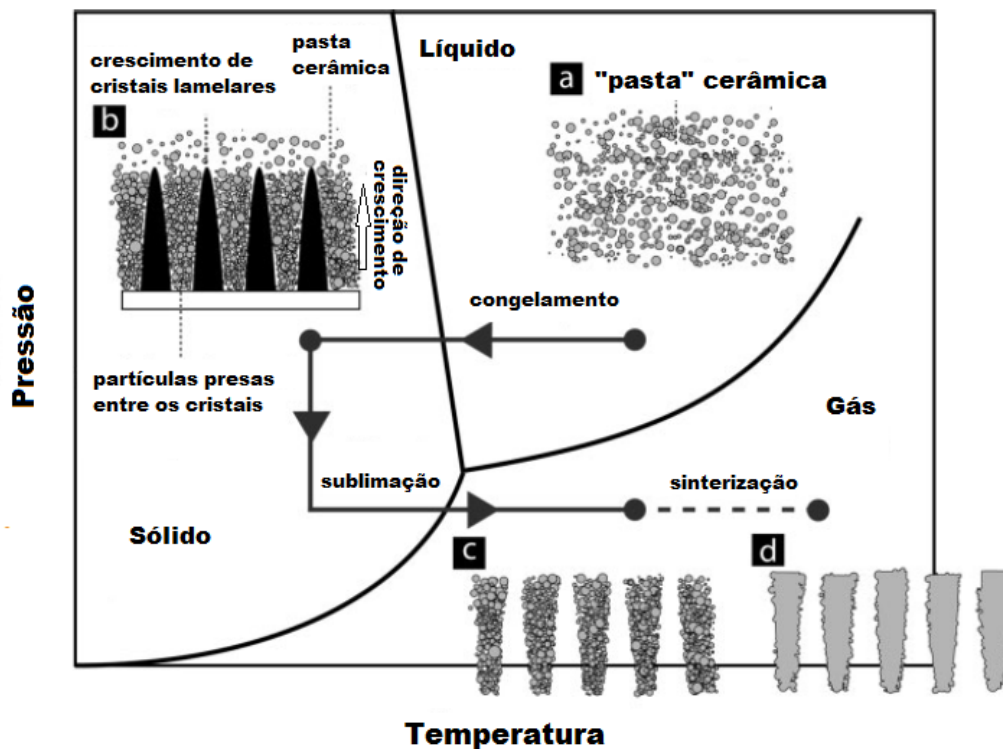


Figura 2: Estágios do processo de *freeze casting*

Fonte: (DEVILLE, 2008)

Embora a maioria dos materiais obtidos por esta técnica ainda seja preparada usando soluções ou pastas aquosas, ou seja, com a água como solvente, outros veículos líquidos, como o canfeno, canfeno-naftaleno e álcool terc-butílico também estão sendo cada vez mais utilizados. Importantes na escolha do veículo líquido são propriedades como sua estrutura cristalina, tipo de crescimento durante a solidificação e sua interação com os sólidos dissolvidos ou suspensos nele. Isso é para garantir, por exemplo, que uma dispersão homogênea possa ser alcançada, isto é, a obtenção de um material com a microestrutura homogênea específica mediante um controle preciso dos parâmetros de processamento

(WEGST et al., 2010).

2.2.1 Preparação da Suspensão

O primeiro estágio, que abrange o preparo da suspensão, é muito similar ao realizado em técnicas convencionais de conformação úmida, como o *slip casting*. O pó cerâmico, no caso deste trabalho, deve ser corretamente disperso no meio líquido (o solvente), desta maneira, frequentemente faz-se uso de dispersantes e de plastificantes (DEVILLE, 2008).

Nesta etapa, como é necessário, obviamente, que o solvente esteja no estado líquido, deve-se atentar para a temperatura de trabalho. Considerando pressão atmosférica, no caso da água, a temperatura ambiente é requerida, mas são necessárias temperaturas diferentes para algumas suspensões com solventes orgânicos: 60 °C quando faz-se uso de canfeno e 8 °C para o caso do álcool terc-butílico, por exemplo (DEVILLE, 2008).

É utilizada uma carga moderada de sólidos (10 a 40% em volume), dependendo da quantidade desejada de porosidade total. A estabilidade da suspensão deve ser cuidadosamente controlada para evitar qualquer fenômeno de segregação no estágio da solidificação, o que pode acarretar em gradientes indesejáveis de densidade e de porosidade nos produtos finais. Isso pode ser particularmente problemático para baixa carga de sólidos (DEVILLE, 2008).

Finalmente, é necessária a presença de um aglutinante, para fornecer resistência após a sublimação. Embora o solvente esteja desempenhando o papel de agente estruturante, aglutinante e formador de poros, ele é removido durante o estágio de sublimação, de modo que os corpos verdes colapsem na ausência de um aglutinante orgânico (DEVILLE, 2008).

2.2.2 Solidificação da Suspensão

Este é o estágio mais crítico, em que a estrutura é formada e as características da porosidade futura são determinadas. Durante esse estágio, cristais contínuos, com uma morfologia característica, de solvente são formados, sob certas condições, e crescem na suspensão. As partículas cerâmicas são “empurradas” pelo movimento da frente de solidificação, concentrando-se e retendo-se entre os cristais (DEVILLE, 2008).

A suspensão é derramada em um molde, onde é submetida a um resfriamento isotrópico ou anisotrópico para induzir uma solidificação homogênea ou direcional, respectivamente. As condições de solidificação são ditadas pela escolha inicial do solvente.

Baixas temperaturas ($< 0 \text{ }^\circ\text{C}$) são necessárias ao usar água, enquanto a temperatura ambiente é suficiente ao usar canfeno, com um ponto de solidificação em torno de $44\text{--}48 \text{ }^\circ\text{C}$. A acomodação da suspensão no molde deve ser pensada de modo a levar em consideração a alteração do volume durante a transição de estado físico; negativo (retração) no caso do canfeno ($-3,1\%$) e positivo (expansão) no caso da água ($+9\%$). As condições de resfriamento ditarão amplamente as características do crescimento dos cristais de solvente e, portanto, as características finais da porosidade (DEVILLE, 2008).

2.2.2.1 Princípios de Solidificação

A nucleação e o crescimento de cristais, a interação entre a frente de solidificação em movimento e as partículas, bem como os modos de solidificação (homogêneo ou direcional), são questões-chaves que controlam o comportamento de solidificação do meio dispersante (LI et al., 2012).

Em geral, a formação de microestruturas porosas usando o *freeze casting* depende da rejeição das partículas devido ao avanço da frente de solidificação, o desarranjo da frente de solidificação para uma morfologia não planar e a concentração e o aprisionamento das partículas entre os cristais solidificados, todos determinados pela interação entre a frente de solidificação e as partículas. Termodinamicamente, a energia livre interfacial entre as partículas e a frente de solidificação σ_{sp} deve ser maior que a soma das energias livres interfaciais do conjunto sólido-líquido σ_{sl} e do sistema partícula-líquido σ_{pl} , ou seja,

$$\Delta\sigma_0 = \sigma_{sp} - \sigma_{sl} - \sigma_{pl} > 0 \quad , \quad (2.1)$$

a fim de efetivamente ocorrer a repulsão das partículas, aprisionando-as nos espaços entre os cristais e fabricando as desejadas estruturas porosas (LI et al., 2012).

Além do critério termodinâmico, o comportamento de rejeição das partículas depende das forças que elas experimentam. Para as partículas próximas à frente de solidificação, as forças mais importantes são a força repulsiva F_σ e a força de arrasto atrativo F_η , que são expressas como

$$F_\sigma = 2\pi R\Delta\sigma_0 \left(\frac{a_0}{d}\right)^n \quad (2.2)$$

e

$$F_\eta = \frac{6\pi\eta v R^2}{d} \quad , \quad (2.3)$$

respectivamente, onde R se refere ao raio da partícula, a_0 é distância intermolecular média, d é a distância entre a partícula e a frente de solidificação, n é uma constante que

varia entre 1 e 4, v é a velocidade de crescimento do cristal e η é a viscosidade dinâmica da suspensão. Com as Equações 2.2 e 2.3, a repulsão ou o “engolimento” das partículas pode ser previsto. Especificamente, o critério termodinâmico (Equação 2.1) deve ser satisfeito para permitir possível repulsão de partículas, onde existe um filme líquido entre a frente de solidificação e as partículas rejeitadas para garantir a transferência de moléculas líquidas para os cristais em crescimento contínuo. Além disso, a repulsão de partículas ocorre apenas se a força resultante nas partículas na interface cristal/partícula é repulsiva. O equilíbrio entre força repulsiva (Equação 2.2) e força de arrasto atrativo (Equação 2.3) é o outro critério crítico (LI et al., 2012).

Um aspecto importante da solidificação no *freeze casting* é a velocidade das partículas, que é afetada pelas forças sofridas por elas. Vários modelos foram estabelecidos para descrever a velocidade das partículas, que é afetada principalmente pelo raio de ambas e pela densidade relativa entre elas e o solvente, mas menos sensível ao gradiente de temperatura. A velocidade crítica da frente de solidificação para que ocorra o “engolimento” de partículas pode ser estimada por

$$v_c = \frac{\rho_l}{9\eta\rho_s} \left[-\frac{A}{2\pi Dd_0} - gDd_0(\rho_p - \rho_l) \right], \quad (2.4)$$

onde D é o diâmetro da partícula, A a constante de Hamaker do sistema aquoso, η a viscosidade da fase líquida, d_0 é a distância mínima entre a partícula e a frente de solidificação, ρ_p , ρ_s e ρ_l são a massa específica da partícula, da fase sólida e da fase líquida, respectivamente, e g é a constante gravitacional. O aprisionamento de partículas ocorre quando a velocidade de solidificação é maior que esse valor crítico. Deve-se saber que diferentes equações são desenvolvidas para descrever a velocidade crítica da frente de solidificação somando as forças envolventes (isto é, força repulsiva e força de arrasto atrativo) e igualando a zero. A principal diferença entre essas equações é a escolha das forças, e a Equação 2.4 é derivada considerando a gravidade, forças de arrasto viscoso, forças de empuxo e forças moleculares de van der Waals (LI et al., 2012).

Microestruturas homogêneas são produzidas apenas se as condições de *freeze casting* forem controladas de modo que exista um gradiente mínimo de temperatura em toda a amostra e haja grande dificuldade durante a rejeição das partículas. O gradiente de temperatura depende do volume, forma, condutividade térmica e taxa de congelamento da amostra. A dificuldade na expulsão de partículas é influenciado pelo tamanho e formato das partículas e pela viscosidade da suspensão. Em condições contrárias a essas ocorrerá a formação de poros lamelares com dimensões maiores ao longo das direções preferidas de crescimento (LI et al., 2012).

Quando as condições de solidificação são controladas para atingir temperatura e

taxa de congelamento uniformes em toda a amostra, e o tamanho das partículas é escolhido adequadamente para compensar a expulsão de partículas da frente de congelamento, o crescimento direcional do meio de dispersão solidificado é inibido e microestruturas homogêneas (celulares) com poros interconectados podem ser fabricadas após a sublimação (LI et al., 2012).

A Equação 2.4 foi modelada estudando-se sistemas aquosos. Quanto aos sistemas baseados em canfeno, a morfologia típica da fase solidificada é marcada por dendritos, como visto na Fig. 3. Uma aproximação da velocidade de crescimento do dendrito de canfeno é relatada como

$$v = 0,018 \frac{\kappa \Delta S \Delta H}{\Omega \gamma C_p} \Delta \theta^{2,5} , \quad (2.5)$$

onde κ é a difusividade térmica, ΔS é a entropia molar de fusão, ΔH é a entalpia molar de fusão, Ω é o volume molar, γ a energia interfacial do conjunto sólido-líquido, C_p a capacidade térmica molar do líquido e $\Delta \theta$ o subresfriamento adimensional:

$$\Delta \theta = \frac{\Delta T}{\frac{\Delta H}{C_p}} . \quad (2.6)$$

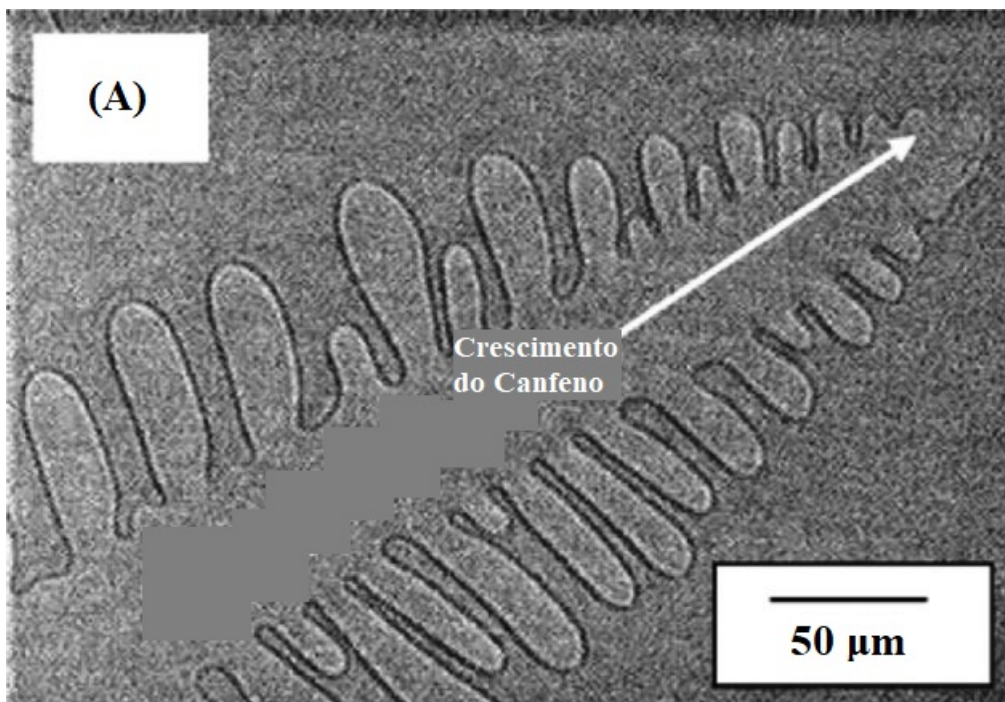


Figura 3: Dendritos de canfeno solidificado, levando à formação de uma estrutura porosa dendrítica

Fonte: (YOON et al., 2007)

O canfeno também favorece cineticamente a formação de microestruturas direcionais. Para o *freeze casting* direcional, a formação de ponte entre os poros lamelares é outro

fenômeno interessante. Essas pontes são causadas por dendritos crescidos ou partículas densamente compactadas em regiões locais, devido à repulsão de partículas da frente de solidificação, divisão ou renovação da extremidade dendrítica e aglomeração de partículas. A estrutura da ponte pode ser modificada por aditivos que afetam a tensão interfacial e as forças interpartículas (LI et al., 2012).

2.2.3 Sublimação do Solvente

Uma vez atingida a solidificação completa da amostra, ela é mantida em condições específicas para que ocorra a sublimação, isto é, a passagem do estado sólido para o gasoso dos cristais de solvente. Em relação a sistemas aquosos, baixa temperatura e pressão reduzida são requeridos. Desta maneira, devem ser utilizados dispositivos que proporcionam estas condições físicas, como um liofilizador ou um criodessecador. No caso de sistemas não aquosos, envolvendo o canfeno, por exemplo, a pressão de vapor de 1,3 *kPa* é alta o suficiente para permitir a sublimação à temperatura ambiente, de modo que nenhum equipamento específico seja necessário (DEVILLE, 2008).

A porosidade é criada onde estavam os cristais do solvente, de modo a obter uma estrutura porosa verde, isto é, dependente de um processo como a sinterização para consolidar-se; a porosidade é uma réplica direta da estrutura do solvente solidificado (DEVILLE, 2008).

2.2.4 Sinterização ou Densificação do Corpo Verde

Uma vez que o solvente tenha sido totalmente removido, o corpo verde obtido pode ser sinterizado com a técnica de sinterização convencional. A sinterização é o processo pelo qual um pó compacto é transformado em um corpo cerâmico forte e denso após aquecimento. A menos que seja tomado muito cuidado durante este processo, é difícil obter densidade total pois sua força motriz é bastante pequena, geralmente da ordem de alguns joules por mol, em comparação com alguns quilojoules por mol no caso de reações químicas (BARSOUM, 2002).

A sinterização pode ocorrer na presença ou ausência de uma fase líquida. No primeiro caso, é chamado de sinterização por fase líquida (*liquid-phase sintering*), onde as composições e as temperaturas de trabalho são escolhidas de modo a formar algum líquido durante o processamento, como mostrado esquematicamente na Fig. 4a. Esse processo é de suma importância e é tecnologicamente o processo de escolha. Na ausência de uma fase líquida, o processo é chamado de sinterização em estado sólido (*solid-state sintering*) (Fig. 4b) (BARSOUM, 2002).

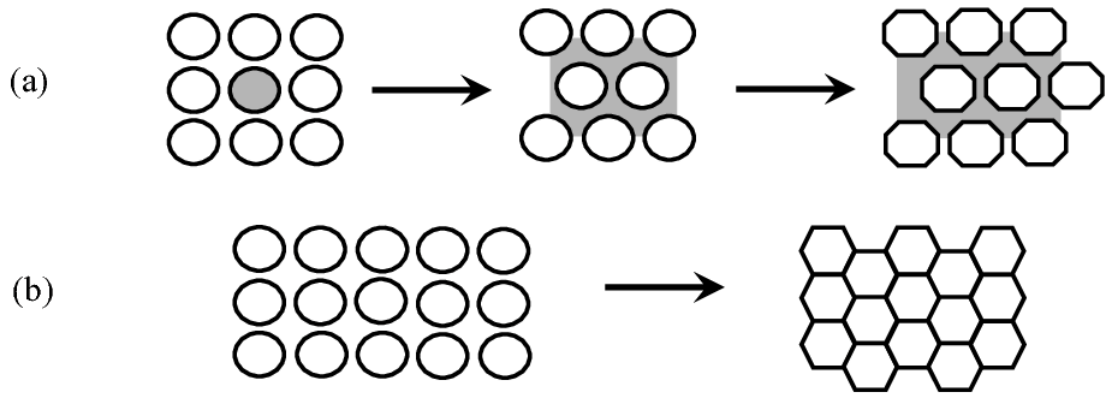


Figura 4: Tipos de sinterização quanto às características das fases. (a) sinterização por fase líquida; (b) sinterização em estado sólido

Fonte: (BARSOUM, 2002)

A força motriz macroscópica que opera durante a sinterização é a redução do excesso de energia associada às superfícies. Isso pode acontecer por dois caminhos possíveis: uma redução da área total da superfície devido a um aumento no tamanho médio das partículas, o que leva ao *coarsening* (Fig. 5b), isto é, os grãos grandes crescem às custas dos menores; e/ou pode ocorrer como resultado da eliminação das interfaces sólido/vapor e da criação de uma área de fronteira de grãos, seguida pelo crescimento dos grãos, o que leva à densificação (Fig. 5a). Nesse último caso, o encolhimento do conjunto deve ocorrer. Esses dois mecanismos geralmente estão em competição. Se os processos atômicos que levam à densificação dominam, os poros diminuem e desaparecem com o tempo e o corpo cerâmico se compacta. Mas se os processos atômicos que levam ao *coarsening* se prevalecem, os poros e os grãos aumentam com o tempo.

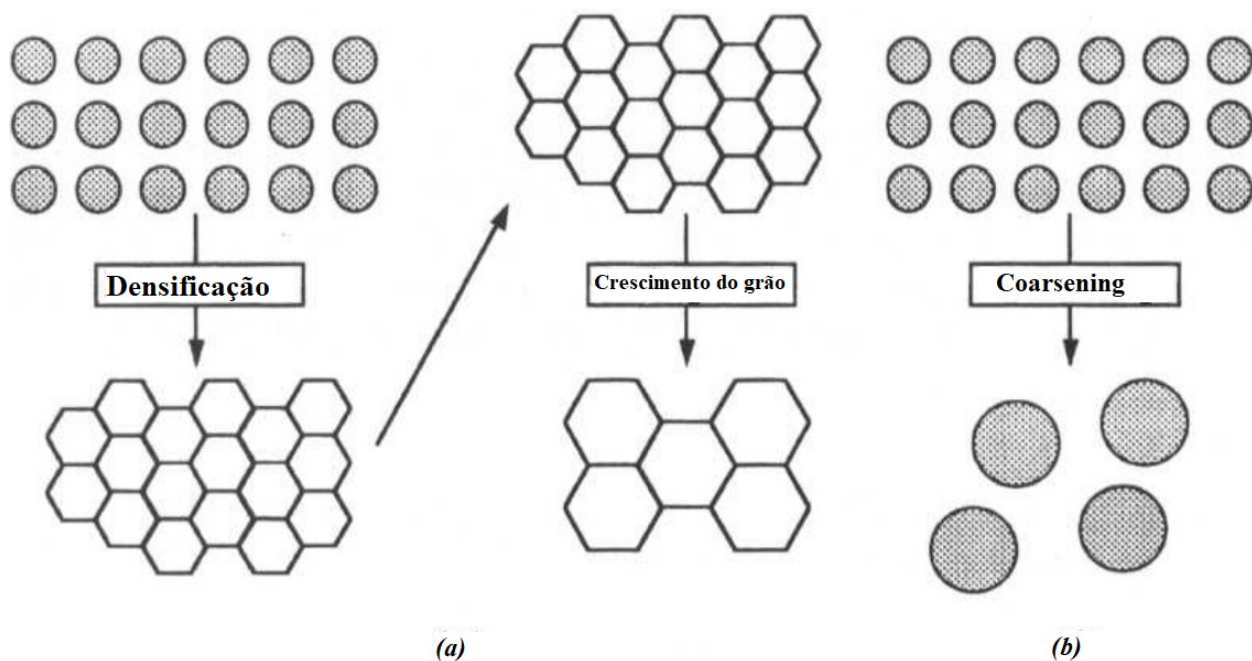


Figura 5: Esquema de dois caminhos possíveis pelos quais um conjunto de partículas pode diminuir sua energia; (a) Densificação seguida pelo crescimento de grãos, (b) *Coarsening*

Fonte: (BARSOUM, 2002)

A redução na energia dos contornos e a mobilidade atômica na interface dos grãos são forças motrizes para o crescimento de grãos; por este motivo o crescimento tem pouca expressão nos estágios iniciais de sinterização, ficando mais acentuado no estágio final (TONELLO, 2009). As três etapas podem ser descritas como:

O **estágio inicial** consiste na etapa de formação de contato entre as partículas do material compactado, que já possui, em geral, densidade entre 50 e 60% da teórica. Neste estágio ocorre o início da formação e crescimento de pescoço, aparecimento de contornos de grãos e a perda de área de superfície, podendo ocorrer suavização da rugosidade da superfície das partículas por difusão local (Fig. 6b)). O crescimento do pescoço por processo de difusão atômica ocorre simultaneamente à aproximação do centro das respectivas esferas podendo ser explicado pela alta concentração de defeitos na região do contorno. Os defeitos, em especial as vacâncias, se movem para o contorno de grão que funcionaria como um “sumidouro”, enquanto átomos do volume e da superfície das partículas se movem para o pescoço aumentando a área de contato (TONELLO, 2009).

No **estágio intermediário** o crescimento de pescoço provoca o aparecimento de uma estrutura de porosidades interconectadas, com os poros mais arredondados. É o estágio onde ocorre maior densificação pela movimentação de átomos por mecanismos de difusão volumétrica (Fig. 6c)) (TONELLO, 2009).

O **estágio final** consiste na etapa de fechamento de poros, em que a estrutura já deve estar com densidade acima de 90%. Pode haver densificação pelo fenômeno de difusão no contorno de grão; em alguns casos os contornos de grão em crescimento rápido podem se soltar dos poros e prendê-los no interior dos grãos (Fig. 6d)) (TONELLO, 2009). Uma característica importante desse estágio é o aumento da mobilidade dos poros e das fronteiras de grãos, que precisam ser controladas para que a densidade teórica seja alcançada (BARSOUM, 2002).

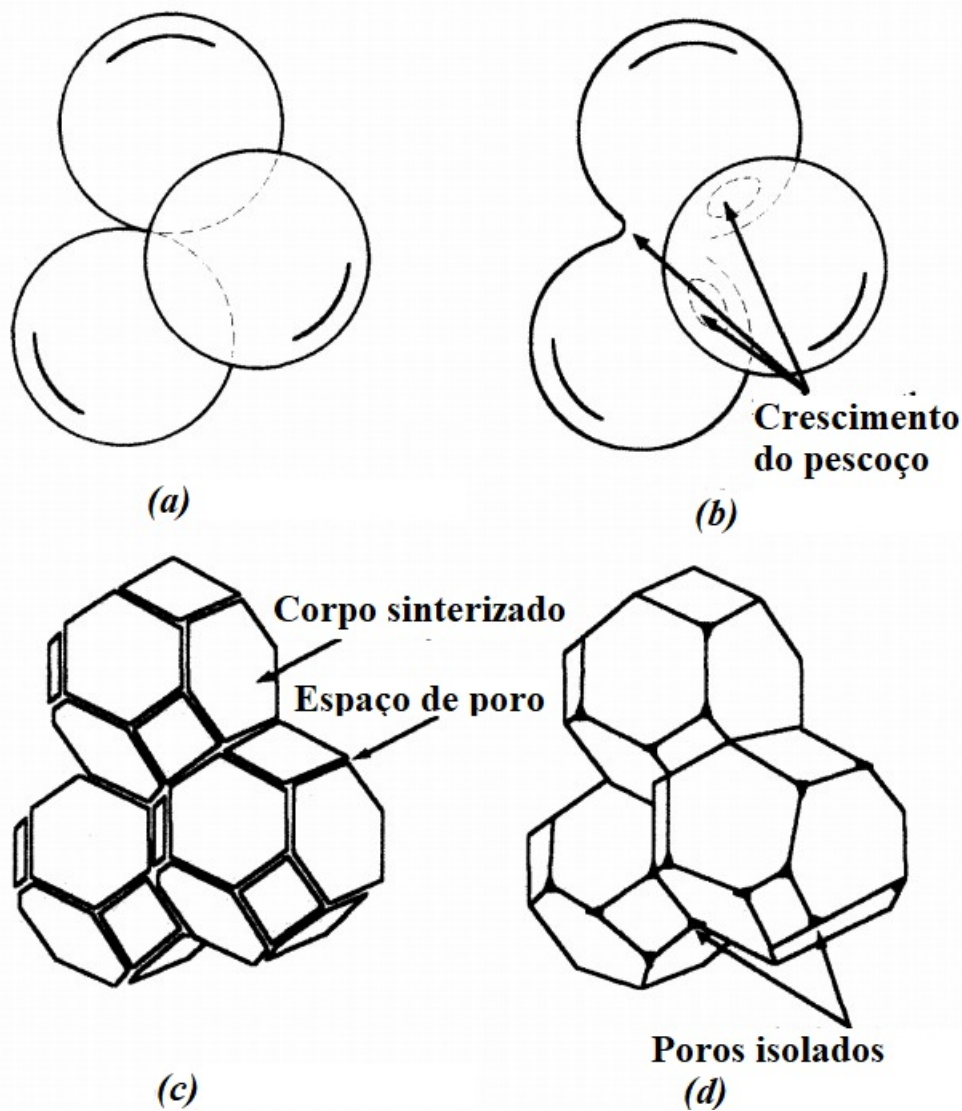


Figura 6: (a) Estágio inicial do modelo de sinterização representado por esferas em contato tangencial. (b) No final do estágio inicial, as esferas começam a se coalescer. (c) Estágio intermediário: grãos adotam a forma dodecaédrica, envolvendo canais de poros nas bordas dos grãos. (d) Etapa final: os poros são inclusões tetraédricas nos cantos onde quatro dodecaedros se encontram.

A baixa resistência do corpo verde impede qualquer uso de sinterização auxiliada por processos que modificam a pressão de trabalho. Baixas quantidades de aglutinante orgânico (geralmente < 5%) não requerem a presença de um processo especial e muitas

vezes problemático de queima do aglutinante. Durante o estágio de sinterização, a microporosidade pode ser removida da estrutura cerâmica, mas a macroporosidade criada pelos cristais do solvente é mantida (DEVILLE, 2008).

2.3 Óxidos Cerâmicos e Dopantes

2.3.1 Óxido de Magnésio (MgO)

O óxido de magnésio ou magnésia (MgO) é uma espécie muito estável, apresenta grande aplicação industrial e é fabricada principalmente pelo processo de calcinação de magnesita ($MgCO_3$). De acordo com os parâmetros físicos utilizados na produção, como velocidade de aquecimento e temperatura máxima de trabalho, pode-se obter duas variedades do MgO: magnésia cáustica ou sinter. A primeira ocorre a temperaturas relativamente baixas e, comparando-a ao outro tipo, apresenta maior porosidade e reatividade química. Dentre suas aplicações, destacam-se: agricultura, nutrição animal, fabricação de cimentos especiais e controle ambiental. Já a magnésia sinter é obtida a altas temperaturas, entre 1200 e 1600 °C, e utilizada majoritariamente na indústria de refratários (ARRUDA, 2014; ARAUJO, 2011).

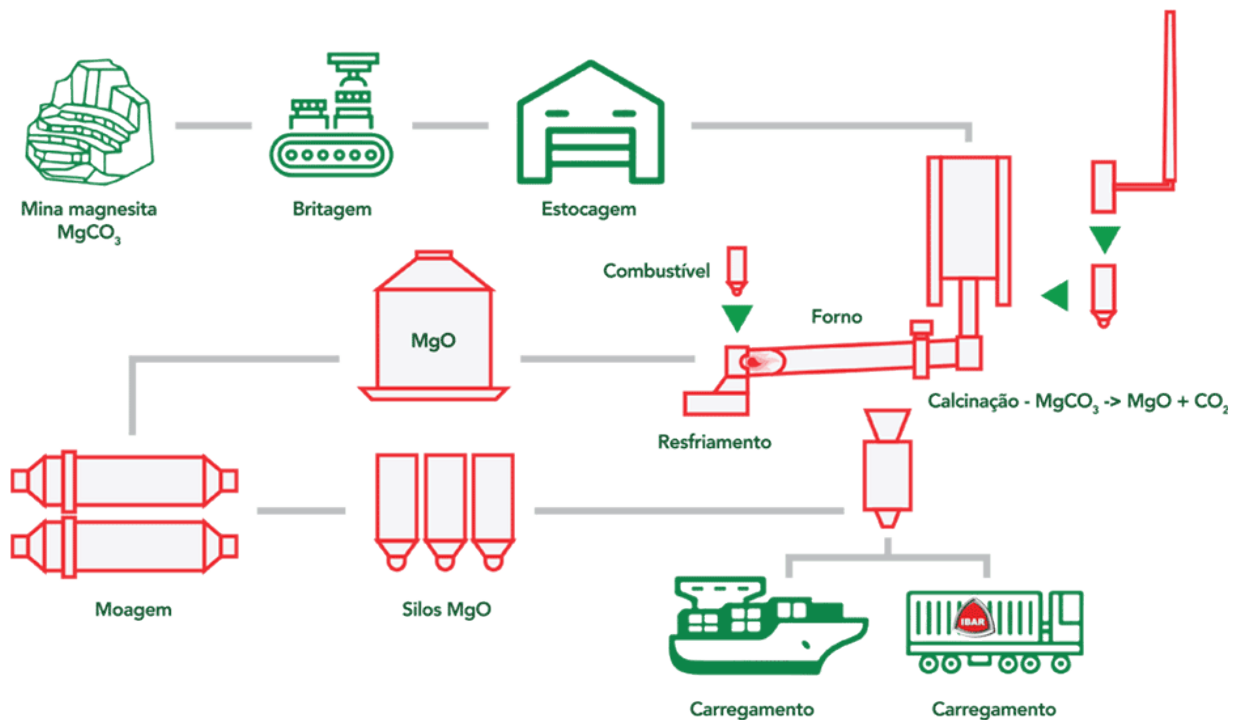


Figura 7: Fluxograma de produção de MgO através da calcinação controlada de $MgCO_3$ em fornos rotativos

Fonte: (IBAR, 2018)

Além da possibilidade de sua aplicação como um material refratário, por conta da estabilidade diante de altas temperaturas (possui ponto de fusão a 2800 °C), ele também é amplamente utilizado em catálises. A presença de sítios básicos em sua superfície, combinado com áreas específicas elevadas, possibilita sua utilização como catalisador de muitos processos orgânicos (ARAUJO, 2011; MONTEIRO, 2005).

O MgO é um cristal iônico e, na sua estrutura, representada pela Fig. 8, os íons ocupam as posições de uma rede cúbica simples, com cada íon positivo (Mg^{2+}) rodeado por seis íons negativos (O^{2-}) e vice-versa. Como os íons são diferentes, a estrutura é descrita a partir de uma rede CFC (Cúbica de Face Centrada) com dois átomos por base: um ânion (ou cátion) na origem e um cátion (ou ânion) em $\frac{a}{2}\hat{a}$, em que a é a largura da célula unitária e \hat{a} é o versor na direção a , visto na Fig. 8 (UFRJ, 2019).

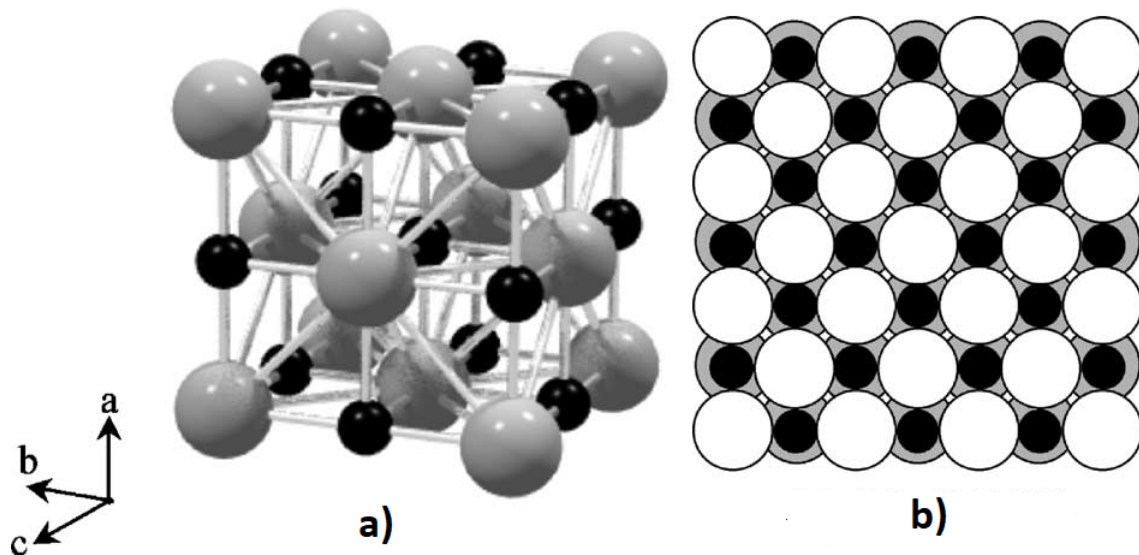


Figura 8: Arranjo CFC de uma célula unitária de MgO. (a) as esferas cinzas são átomos de oxigênio e as pretas, átomos de magnésio. (b) vista de um corte em uma direção normal: os círculos brancos e cinzas representam os átomos de oxigênio

Fonte: (ARAUJO, 2011)

Os concretos refratários contendo magnésia destacam-se devido a uma série de vantagens como sua elevada refratariedade e boa resistência ao ataque por escórias básicas. Apesar de todas essas vantagens, esta aplicação de MgO tem se limitado devido aos problemas relacionados principalmente com a sua elevada tendência a se hidratar. Em presença de água (líquida ou vapor), o MgO rapidamente se hidrata formando hidróxido de magnésio, $[Mg(OH)_2]$, também conhecido como brucita. Como os cristais de brucita (estrutura hexagonal e densidade 2,4 g/cm³) apresentam menor densidade que a magnésia (estrutura cúbica e densidade 3,5 g/cm³), durante a reação de hidratação, pode-se observar uma expansão volumétrica de até três vezes. Devido à grande eficiência de empacotamento dos concretos, essa expansão, em geral, tensiona a estrutura, podendo causar danos mecânicos como trincas, ou o efeito conhecido como *dusting*, ou seja, a rápida de-

sintegração do concreto, que podem ocorrer durante as etapas de cura e secagem. Essas limitações restringem à utilização de magnésia na formulação de concretos a no máximo 10% em peso e em granulometrias grosseiras (acima de 40 mm) (AMARAL et al., 2007).

2.3.2 Gama-Alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$)

A alumina (Al_2O_3) é um material cerâmico com relevantes propriedades mecânicas, incluindo uma alta resistência que lhe confere extenso uso. Apesar disso, a primeira aplicação prática da alumina data do início do século XX como isolante para velas de ignição e equipamentos de laboratório, seguida da aplicação no campo da eletrônica e engenharia mecânica. As aplicações eletrônicas estão principalmente relacionadas com sua propriedade de manter-se com alta resistividade elétrica a temperaturas relativamente elevadas (CASTRO, 2005).

Atualmente novas aplicações fomentam o interesse na utilização da alumina e seus derivados, sendo comum o uso como catalisadores e suportes destes. Entretanto, diferentes fases cristalinas da alumina estão relacionadas com as diversas propriedades e aplicações. Contrariando a aparente simplicidade da fórmula Al_2O_3 , a alumina tem sua natureza definitivamente dependente de uma série de fatores, tais como a microestrutura, impurezas na estrutura e sua forma cristalina (CASTRO, 2005). Corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) é a fase mais estável e comum da alumina. É o produto final da calcinação de hidróxidos ou oxihidróxidos de alumínio a temperaturas acima de 1273 K, que podem variar com o precursor. Esta transformação dos hidratos de alumínio ao produto final óxido não é direta e uma série de fases intermediárias podem ser detectadas para cada combinação de composto de partida e tratamento térmico. As fases intermediárias (η , γ , χ , δ , κ e θ) são chamadas aluminas de transição e a sua presença é resultado da eliminação de água durante o aquecimento dos precursores o que resulta no colapso das suas estruturas lamelares, seguida da migração de cátions através da sub-rede de oxigênio (FERREIRA et al., 2011).

Os precursores mais utilizados na síntese das várias fases da alumina são a gibbsite ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$), a bayerita ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$) e a boehmita ($\gamma\text{-AlO(OH)}$). A transformação da gibbsite em corundum pode seguir uma sequência de aluminas hexagonais de empacotamento compacto (χ e κ) ou uma rota alternativa na qual a boehmita é inicialmente formada e a fase α é alcançada através de uma sequência de aluminas de transição com sistema espinélio cúbico (γ , δ e θ). Sendo a transição entre as distintas fases intermediárias um processo gradual, a temperatura correta na qual cada fase é obtida não pode ser determinada apenas por experimentos de difração de raios X. Ademais, somente algumas destas aluminas de transição apresentam uma estrutura bem definida (FERREIRA et al., 2011).

A estrutura de transição mais comumente estudado na literatura é a $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$, uma forma policristalina com alta área de superfície específica (CASTRO, 2005). Na indústria petroquímica esta fase da alumina é usada como suporte para catalisadores compostos por sulfetos metálicos Co(Ni)MoS no processo de hidrotreatamento de frações leves do petróleo e ligas metálicas em processos de reforma catalítica. Devido a sua baixa cristalinidade e uma consequente dificuldade de caracterização, o debate sobre a estrutura da γ -alumina permanece aberto e uma série de trabalhos teóricos e experimentais acerca deste assunto tem sido publicada ao longo das últimas cinco décadas (FERREIRA et al., 2011).

Atualmente, a principal matéria-prima para a produção de alumina é a bauxita, formada basicamente de óxido de alumínio hidratado contendo óxido de ferro e outras impurezas. O método mais econômico para o seu beneficiamento é baseado no processo Bayer, esquematizado na Fig. 9. Neste processo, após o aquecimento da matéria-prima em soda cáustica e dissolução do alumínio, ocorre a separação do Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 e outros resíduos insolúveis. Segue então a precipitação do alumínio pela mudança do pH através da passagem de CO_2 pela solução. Em seguida, o hidróxido formado é aquecido a 1200°C para a formação de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. A estrutura passa por um certo número de transições durante a desidratação dos hidratos na fase de aquecimento (CASTRO, 2005).

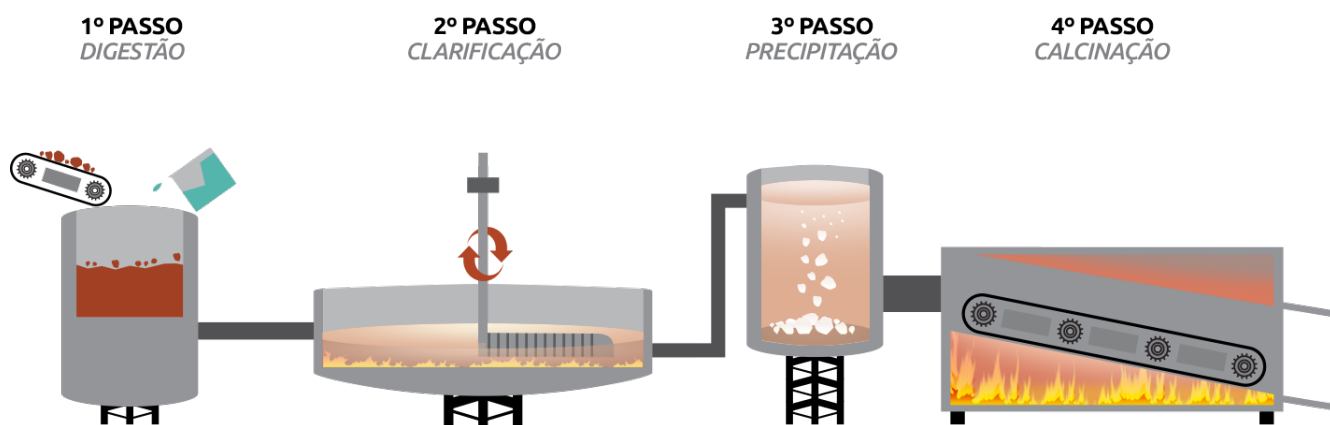


Figura 9: Esquematização do processo Bayer, para obtenção da alumina a partir da bauxita

Fonte: (ALUMÍNIO, 2016)

2.3.3 Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$

O óxido de magnésio (MgO) em combinação com óxido de alumínio (Al_2O_3) pode levar à formação de espinélio (MgAl_2O_4), que possui boa resistência ao choque térmico, além de custo competitivo. As vantagens técnicas aliadas aos aspectos econômicos tornaram-se a motivação de muitos estudos na área de refratários (AMARAL et al., 2007).

O espinélio é um óxido ternário cuja fórmula química é AB_2O_4 , onde A representa um cátion metálico divalente, que normalmente ocupa um sítio tetraédrico e B representa um cátion metálico trivalente, que normalmente ocupa um sítio octaédrico de um cristal de estrutura cúbica. (HECK et al., 2005). No $MgAl_2O_4$, oito íons Mg^{+2} são distribuídos em posições $8a$, e os dezesseis íons Al^{+3} nas posições $16d$. Apenas 1/8 dos sítios tetraédricos são ocupados por íons Mg^{+2} e 1/2 dos sítios octaédricos são ocupados pelos íons Al^{+3} (Fig. 10) (LIMA, 2007).

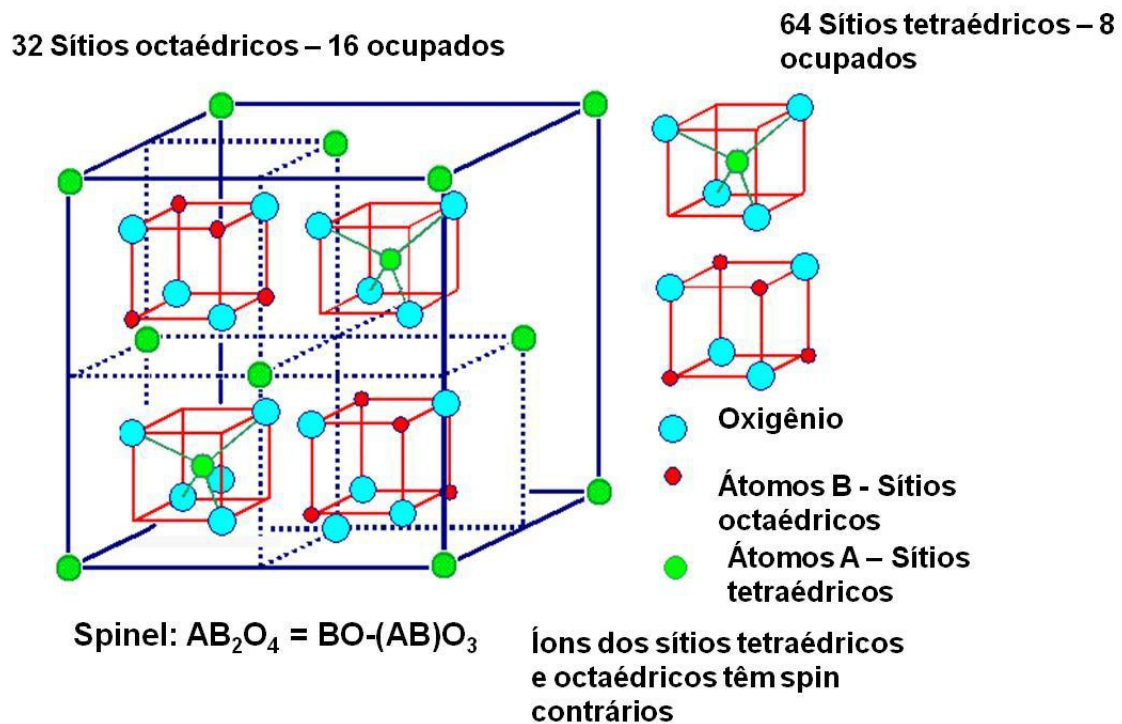


Figura 10: Célula primitiva tetragonal e célula unitária cúbica da estrutura espinélio. A célula primitiva consiste de dois octantes da célula unitária cúbica. Apenas as posições atômicas da célula primitiva são mostradas

Fonte: (FREIRE, 2012)

O espinélio $MgAl_2O_4$ possui uma combinação específica de propriedades desejáveis, tais como: alto ponto de fusão ($2135\text{ }^\circ\text{C}$), alta resistência ao ataque químico, boa resistência mecânica a temperatura ambiente e a temperaturas elevadas, baixa constante dielétrica, excelentes propriedades ópticas, baixa expansão térmica e boas propriedades catalíticas (HECK et al., 2005).

Espinélios ricos em alumina, estequiométricos e ricos em magnésia são utilizados pela indústria de refratários. A estequiometria afeta a sinterabilidade e propriedades físicas, como resistência mecânica, e propriedades químicas, como resistência à corrosão de escória. A sua temperatura de fusão ($2135\text{ }^\circ\text{C}$) é maior do que a da alumina ($2054\text{ }^\circ\text{C}$) mas menor do que a da magnésia ($2850\text{ }^\circ\text{C}$). Seu coeficiente de expansão térmica ($\sim 8,4 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) é próximo ao da alumina ($\sim 8,8 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) mas muito mais baixo do que

o do MgO ($\sim 13,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Além disso, o referido espinélio tem maior resistência à hidratação do que o periclásio (MgO) (LIMA, 2007). Uma síntese das propriedades desta estrutura é discorrida na Tab. 1.

Tabela 1: Propriedades do espinélio MgAl_2O_4 estequiométrico

Propriedades		
Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)		2135
Expansão térmica ($\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	100 $^{\circ}\text{C}$	5,6
	500 $^{\circ}\text{C}$	7,6
	1000 $^{\circ}\text{C}$	8,4
	1500 $^{\circ}\text{C}$	10,2
Condutividade térmica ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	25 $^{\circ}\text{C}$	15
	100 $^{\circ}\text{C}$	13
	500 $^{\circ}\text{C}$	8
	1000 $^{\circ}\text{C}$	5
Densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)		3,58
Módulo de elasticidade (GPa)		240-284
Resistência à flexão (MPa)	25 $^{\circ}\text{C}$	110-245
	1400 $^{\circ}\text{C}$	8-10
Dureza (GPa)		15

Fonte: (LIMA, 2007)

A presença de MgO na alumina reduz a mobilidade dos contornos de grão, provoca aumento da taxa de densificação e diminui a anisotropia dos contornos de grão e a energia de superfície dos grãos. Pode também inibir o crescimento anormal de grão provocado por impurezas. Há uma relação de proporcionalidade entre a quantidade de impurezas e de MgO necessário para evitar o crescimento anormal de grãos da alumina (TONELLO, 2009). A Fig. 11 ilustra o diagrama de fases MgO- Al_2O_3 .

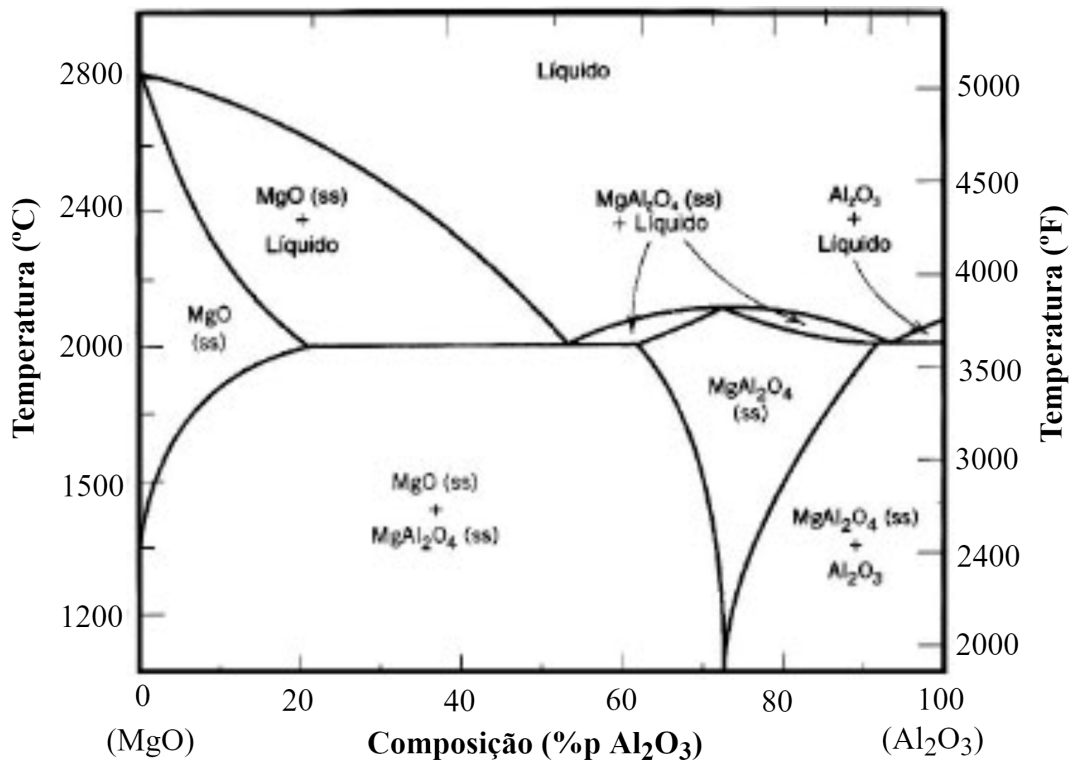


Figura 11: Diagrama de equilíbrio MgO-Al₂O₃

Fonte: (SAKO; PANDOLFELLI, 2014)

2.3.4 Cério em Óxidos Cerâmicos

Os óxidos mistos à base de céria (CeO₂) estão ganhando, recentemente, uma enorme atenção na área de conversores catalíticos para o tratamento de gases de escape de veículos, onde dois tipos de poluentes (hidrocarbonetos e monóxido de carbono) devem ser oxidados, enquanto os óxidos de nitrogênio devem ser reduzidos (BAK; HILAIRE, 1993). Isso ocorre devido à interessante capacidade do CeO₂ de trocar oxigênio de forma reversível, ou seja, ele se comporta como tampão de oxigênio, função similar a da hemoglobina no sangue humano, absorvendo ou liberando oxigênio, em resposta à pressão parcial de oxigênio dos arredores, fazendo, assim um ciclo reversível de óxido-redução: o CeO₂ forma CeO_{2-x} em um ambiente redutor e retorna ao CeO₂ em um ambiente oxidante (CHANDRADASS et al., 2009). Além dessa característica, o CeO₂, que é conhecido por ter uma estrutura de fluorita (Fig. 12), é um componente importante de supercondutores, películas finas em dispositivos eletroluminescentes, cerâmicas, sensores de gás, catalisadores heterogêneos (PARK; LEDFORD, 1996), remoção de fuligem do escape de motores a diesel e oxidação de resíduos catalíticos para a remoção de orgânicos de águas residuais (NGUYEN et al., 2012), além de apresentar alta resistência térmica e boa capacidade de melhorar a dispersão metálica (AKBARI et al., 2018).

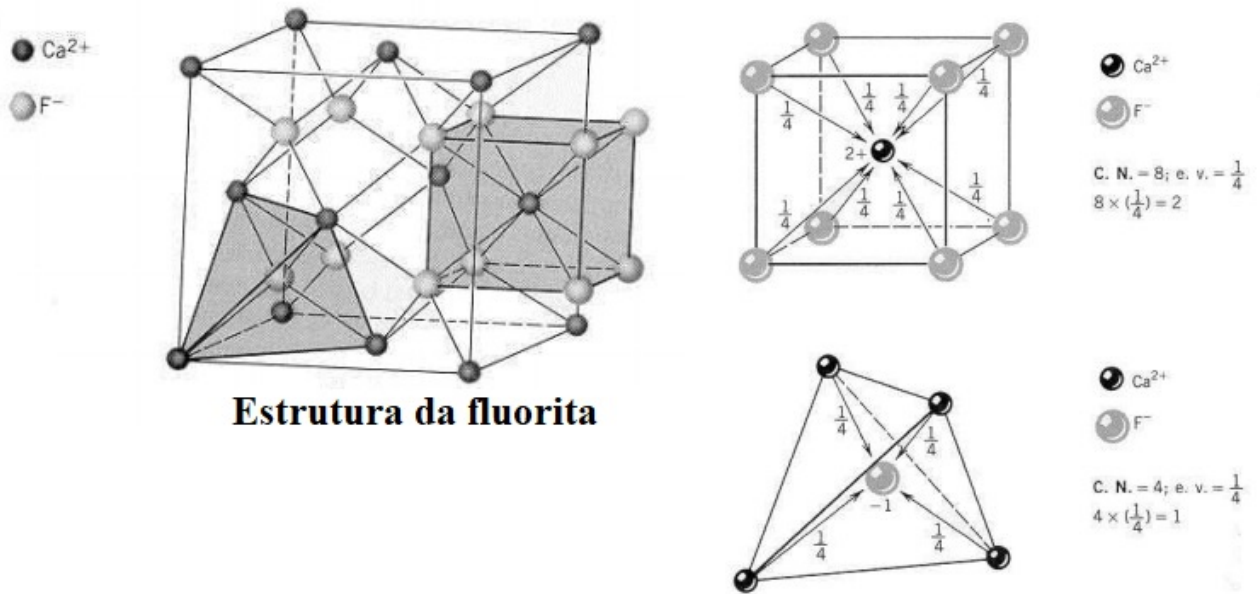


Figura 12: Estrutura CFC da fluorita, semelhante à da céria

Fonte: (COELHO; TOFFOLI, 2013)

Íons de Cério (Ce) pertencem à classe de terras raras e fornecem, segundo Valdez et al. (2014), resistência excepcional à corrosão localizada através da formação de camadas de hidróxido / óxido insolúveis e, devido à sua baixa toxicidade, os sais de terras raras são uma opção para revestimento de ligas de alumínio, em substituição aos acabamentos de metal à base de Cromo, podem ser benéficos se incorporados em epóxi-silicatos produzidos pelo processo sol-gel, são usados para o craqueamento de óleos pesados sobre zeólitas e na síntese de álcoois (KASTEN et al., 2001). Além disso, foi relatado que os elementos de terras raras foram benéficos para melhorar o desempenho mecânico dos aços (ZHANG et al., 2020).

Entretanto, a céria pura raramente é usada, uma vez que é conhecida por ter baixa estabilidade térmica e sofre rápida sinterização sob altas temperaturas, diminuindo enormemente sua capacidade de armazenamento de oxigênio. Para resolver esse problema, o CeO_2 deve ser combinado com outro óxido metálico. A mistura de dois óxidos diferentes oferece uma oportunidade não apenas de melhorar o desempenho do óxido de metal envolvido, mas também de formar novos compostos estáveis que levam a propriedades físicas e químicas totalmente diferentes dos componentes individuais. (NGUYEN et al., 2012).

Na alumina, o CeO_2 é usado para melhorar a dispersão do metal e prevenir a sinterização do metal ativo, enquanto moderam as propriedades ácidas (BIZKARRA et al., 2015). Segundo Chandradass et al. (2009), o sistema misto de $\text{CeO}_2 + \gamma$ -alumina pode atuar como um excelente sistema de suporte para catálise ácida e, tanto o CeO_2

quanto a Al_2O_3 , aumentam a barreira de energia de ativação para a cristalização um do outro. Para Angel et al. (2008), quanto às aplicações industriais, os sistemas suportados por cério-alumina constituem um dos sistemas de óxido misto mais amplamente utilizados para eliminação de poluentes em gases de exaustão de automóveis. Para Silva et al. (2008), a adição prévia de céria à alumina levou à formação de uma solução sólida homogênea e, à medida que aumenta o teor do dopante, maior será a área superficial específica BET, aumentando a estabilidade térmica deste cerâmico; além disso, comprovou que a adição de Ce reduziu a cristalinidade da alumina.

Segundo Jin et al. (2019), o sistema MgO-CeO_2 promove a redução da temperatura de combustão e a melhora da taxa de absorção de CO_2 e da estabilidade; além disso, o tamanho dos poros diminui à medida que a quantidade de cério aumenta nele, porque os poros são presumivelmente bloqueados pelo excesso de CeO_2 , concluindo que uma quantidade adequada de cério é importante para melhorar propriedades texturais. Para Nguyen, Park e Shin (2012), a adição de magnésia à céria forma um óxido binário, cuja área de superfície é maior que a da céria pura e menor que a da magnésia pura; além disso, comprovou que as morfologias das partículas do sistema aparecem como uniformes na forma, onde as partículas de céria se agregam para formar uma cadeia de partículas; e o MgO reage à céria resultando em uma diminuição no parâmetro de rede.

Akbari et al. (2018) dopou um sistema $\text{Ni-MgO-Al}_2\text{O}_3$ com CeO_2 e verificou que existe um teor de cério ideal que fornece condições de preparação adequadas para catalisadores com a área superficial específica elevada, além de concluir que a céria aumentou a redutibilidade dos catalisadores e a estabilidade devido à modificação da interação metal-suporte. Segundo Wang et al. (2015), a adição de Ce a inclusões de espinélio $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ observadas em aços-mola melhora a resistência à fadiga de tais materiais. Seguindo essa mesma linha de raciocínio, Zhang et al. (2020) relatou que, devido à forte afinidade do cério com o oxigênio, este elemento de terra rara pode modificar óxidos de alumina duros e frágeis, melhorando suas propriedades mecânicas.

2.4 Técnicas de Caracterização

As técnicas de caracterização produzem informações úteis sobre propriedades físicas e químicas em diversos materiais. No âmbito das cerâmicas, dentre essas técnicas, destacam-se as seguintes categorias: imagem usando luz visível (ou quase visível); imagem usando elétrons [principalmente microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET)]; imagem usando sondas [microscopia de força atômica (MFA) e outras sondas que “detectam” uma força ou campo]; dispersão e difração (usando raios-X, nêutrons, partículas α , elétrons); espectroscopia e espectrometria [espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), etc.]; análise térmica (medir alterações, por exemplo, da entalpia, em função da temperatura). Através desses recursos, obtém-se

informações acerca de (CARTER; NORTON, 2007):

- Composição química e sua variação ao longo da amostra;
- Estrutura cristalina e/ou amorfa;
- Homogeneidade e uniformidade da estrutura;
- Natureza da superfície;
- Natureza, concentração e distribuição de defeitos pontuais

A adequação de uma técnica de caracterização depende do tipo de informação que espera-se obter e também pode ser ditada pelo tamanho da amostra, qual parte da amostra é importante e se é possível destruí-la. Segundo Carter e Norton (2007), é preciso atentar-se para duas questões primordiais a fim de não haver prejuízo para futuras aplicações do material analisado:

- Quanto de material é necessário para a análise?
- É uma técnica de ensaio destrutivo ou não destrutivo?

2.4.1 Difração de raios X (DRX)

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos e os íons se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X, da ordem de 0,1 nm (ALBERS et al., 2002; SHACKELFORD, 2008).

A difração é o resultado de radiação espalhada por um conjunto regular de centros de difusão cujo espaçamento é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação. Para os raios X, os átomos são os centros de espalhamento. O mecanismo específico de espalhamento é a interação de um fóton de radiação eletromagnética com um elétron orbital no átomo. Um cristal atua como uma grade de difração tridimensional. Para uma rede cristalina simples, a condição para difração aparece na Fig. 13 (SHACKELFORD, 2008).

Feixe de raios X incidente (em fase)

Feixe difratado (em fase)

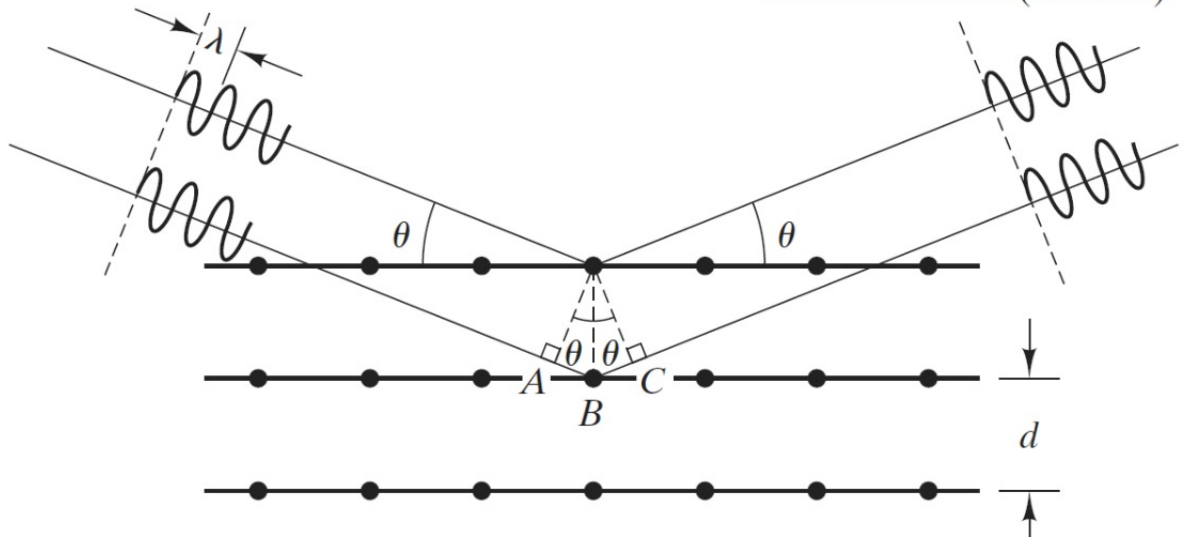


Figura 13: Geometria para difração da radiação X. A estrutura cristalina é uma grade de difração tridimensional. A lei de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$) descreve a condição de difração

Fonte: (SHACKELFORD, 2008)

Para que haja difração, os feixes de raios X espalhados por planos cristalinos adjacentes precisam estar em fase. Caso contrário, ocorre interferência destrutiva de ondas e basicamente nenhuma intensidade espalhada é observada (SHACKELFORD, 2008). Observando a Fig. 13 conclui-se que, para ocorrer interferência construtiva (ondas espalhadas em fase), a diferença de caminho entre os feixes de raios X adjacentes é algum número inteiro (n) de comprimentos de onda da radiação (λ), ou seja,

$$\overline{ABC} = n\lambda \quad . \quad (2.7)$$

Observa-se ainda, pela Fig.13, que

$$\overline{AB} = \overline{BC} = d \sin\theta \quad . \quad (2.8)$$

Com isso, chega-se à equação de Bragg, que traz a relação que demonstra essa condição:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad , \quad (2.9)$$

onde d é o espaçamento entre planos cristalinos adjacentes e θ é o ângulo de espalhamento conforme definido na Fig. 13.

A magnitude do espaçamento interplanar (d na Eq. 2.9) é uma função direta dos índices de Miller para o plano. Para um sistema cúbico, a relação é muito simples: o espaçamento entre planos hkl adjacentes é

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} , \quad (2.10)$$

onde a é o parâmetro de rede (tamanho da aresta da célula unitária).

A lei de Bragg (Eq. 2.9) é uma condição necessária, porém insuficiente, para a difração. Ela define a condição de difração para células unitárias primitivas; ou seja, aquelas redes de Bravais com sítios apenas nos vértices da célula unitária, como a cúbica e a tetragonal simples. As estruturas cristalinas com células unitárias não-primitivas possuem átomos em locais adicionais da rede, localizados ao longo de uma aresta, dentro de uma face ou no interior da célula unitária. Os centros de difração extras podem ocasionar difração fora de fase em certos ângulos de Bragg, não ocorrendo parte da difração prevista (SHACKELFORD, 2008).

O experimento é feito em um difratômetro (Fig. 14 e 15), um sistema de varredura eletromecânico. A intensidade do feixe difratado é monitorada eletronicamente por um detector de radiação com varredura mecanicamente controlada (SHACKELFORD, 2008).

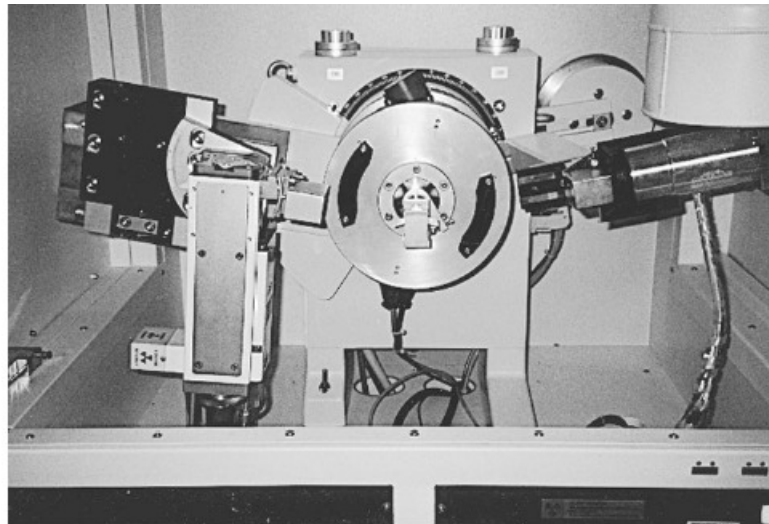


Figura 14: Um difratômetro de raios X

Fonte: (SHACKELFORD, 2008)

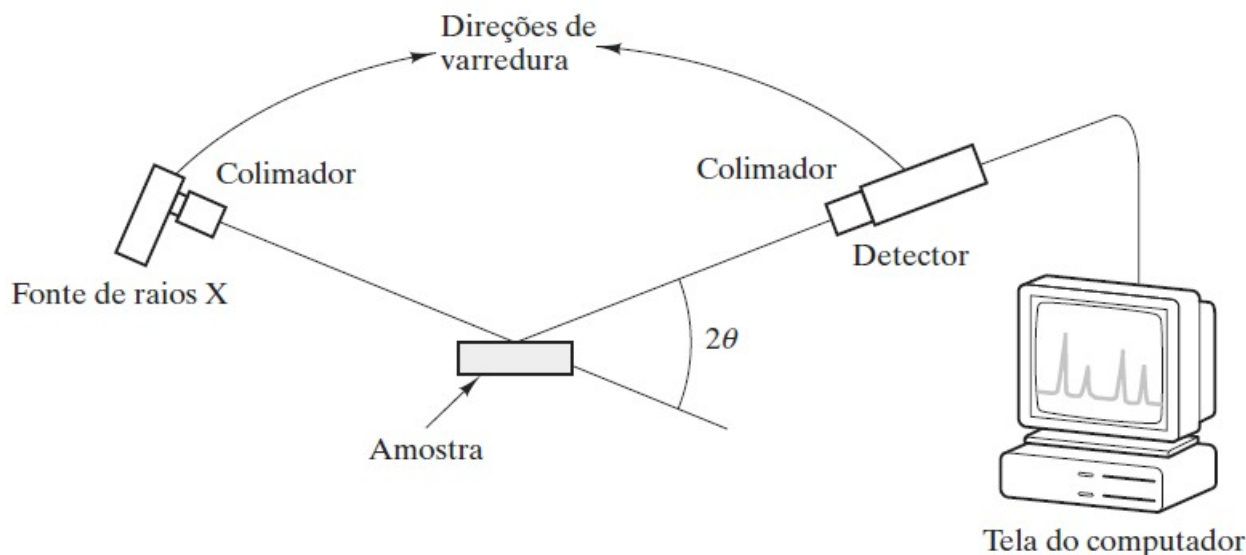


Figura 15: Um esquema do experimento de difração de raios X

Fonte: (SHACKELFORD, 2008)

2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV), mostrado na Fig. 16 é uma ferramenta-padrão para caracterizar os recursos microestruturais/morfologia de uma amostra através de imagens (SHACKELFORD, 2008). Ele pode ter dois detectores de imagem, um para elétrons secundários (SEs) e outro para elétrons de alta energia retroespalhados (BSEs). O MEV normalmente possui uma resolução no modo SE de 0,7 nm a 25 kV e 2,5 nm no modo BSE a 5 kV (CARTER; NORTON, 2007).

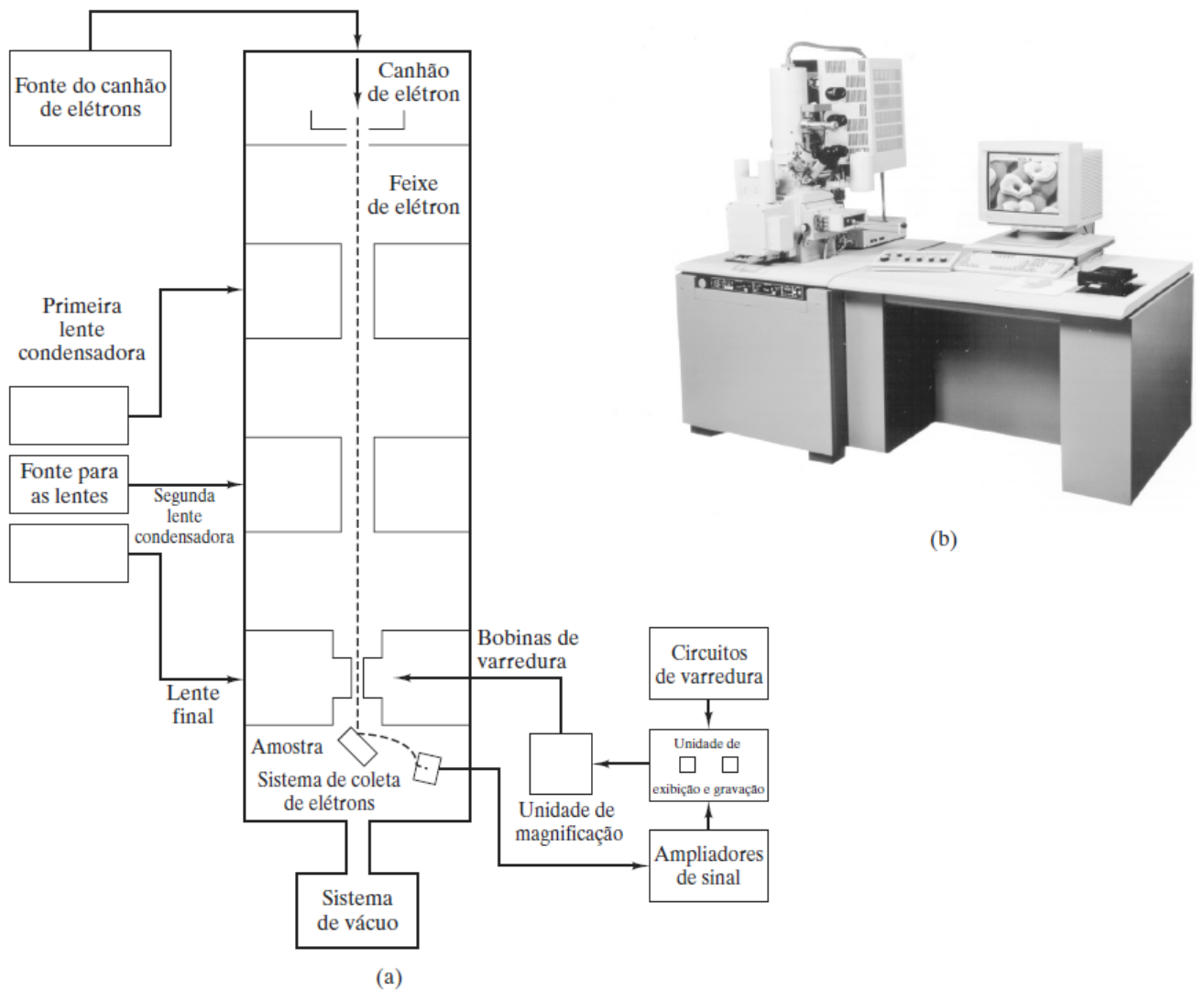


Figura 16: (a) Esquema do desenho de um microscópio eletrônico de varredura (MEV).
 (b) Um MEV comercial

Fonte: (SHACKELFORD, 2008)

A ampliação possível com o MEV é limitada pela largura do feixe, com aumentos de até 300.000 vezes. A sua grande profundidade de campo contribui para a característica mais importante de sua imagem: ela se parece com uma imagem visual de uma peça em escala grande, ou seja, as imagens parecem mais tridimensionais. A razão física para isso é que o feixe de elétrons é muito estreito. O MEV é especialmente útil para inspeções convenientes de estruturas granulares, ou seja, superfícies irregulares. Uma característica adicional do MEV permite a monitoração de variações de composição em escala microestrutural. Além de ejetar elétrons secundários, o feixe de elétrons incidente do MEV gera raios X com comprimentos de onda característicos, que identificam a composição elementar do material sob estudo (SHACKELFORD, 2008; DUARTE et al., 2003; CARTER; NORTON, 2007).

SEs são elétrons de baixa energia, portanto são muito sensíveis à topografia da superfície. BSEs são elétrons de energia mais alta e são sensíveis ao número atômico dos átomos espalhados. Portanto, a intensidade do sinal de BSE depende de uma combinação do número atômico médio e da densidade da cerâmica. À medida que a tensão elétrica é reduzida, o volume de átomos espalhados se torna mais localizado próximo à superfície da amostra, isto é, os elétrons do BSE penetram ainda mais na amostra. Portanto, a imagem da BSE pode oferecer excelente caracterização de massa, mesmo em baixas tensões (CARTER; NORTON, 2007).

O seu funcionamento, no modo SE, por exemplo, ocorre da seguinte maneira: um feixe de elétrons com $\approx 1 \mu\text{m}$ de diâmetro varre repetidamente a superfície da amostra; pequenas variações na topografia da superfície produzem variações notáveis na intensidade do feixe de elétrons secundários – elétrons ejetados da superfície da amostra em função da colisão com os elétrons primários do feixe eletrônico; o sinal do feixe de elétrons secundários é exibido em uma tela de televisão em um padrão de varredura sincronizado com a varredura do feixe de elétrons da superfície da amostra (SHACKELFORD, 2008).

2.4.3 Princípio de Arquimedes

O princípio de Arquimedes afirma que todo corpo imerso em um fluido (gás ou líquido) sofre ação de uma força cuja intensidade é igual ao peso do fluido deslocado pelo corpo e cujo sentido é direcionado para cima, tal que o volume do fluido deslocado é o volume que caberia dentro da parte imersa do corpo no fluido. A força em questão é denominada de empuxo (MARTINS et al., 2015; SANTOS et al., 2007).

Através desta técnica é possível determinar as porosidades total, aberta e fechada de amostras (SILVA, 2015). Segundo a norma ASTM B962-13, o volume aparente de uma amostra, isto é, incluindo os volumes do sólido, dos poros abertos e dos poros fechados, é dado por

$$V_{aparente} = \frac{m_u - m_i}{\rho_{H_2O}} \quad , \quad (2.11)$$

em que m_i é a massa da amostra imersa, obtida com a mesma mergulhada em água deionizada (Fig. 17), m_u é a massa úmida, obtida com a retirada do excesso de água da superfície do corpo de prova, e ρ_{H_2O} é a massa específica do fluido de ensaio, apresentado aqui como a água. É necessário deionizar esse fluido antes do ensaio a fim de evitar que ocorra qualquer reação química entre possíveis íons presentes nele com elementos das

amostras. O volume de poros abertos é caracterizado por

$$V_{aberto} = \frac{m_u - m_s}{\rho_{H_2O}} , \quad (2.12)$$

em que m_s é a massa da amostra seca. Para definir o volume total de poros é necessário obter-se o volume da fração de sólidos (desconsiderando os poros), dado por

$$V_{sólido} = \frac{m_s}{\rho_i} , \quad (2.13)$$

em que ρ_i é a massa específica das partículas da amostra em questão. Dessa maneira, é possível obter o volume total de poros através de

$$V_{total} = V_{aparente} - V_{sólido} . \quad (2.14)$$

Com isso, alcança-se o volume de poros fechados, dado por

$$V_{fechado} = V_{total} - V_{aberto} . \quad (2.15)$$

Com todas essas considerações, pode-se calcular as quantidades relativas de cada volume por meio da razão

$$\%V_i = \frac{V_i}{V_{aparente}} \cdot 100 , \quad (2.16)$$

em que V_i é o volume cuja quantidade relativa deseja-se saber e $\%V_i$ é o valor percentual desta quantidade (SILVA, 2015).

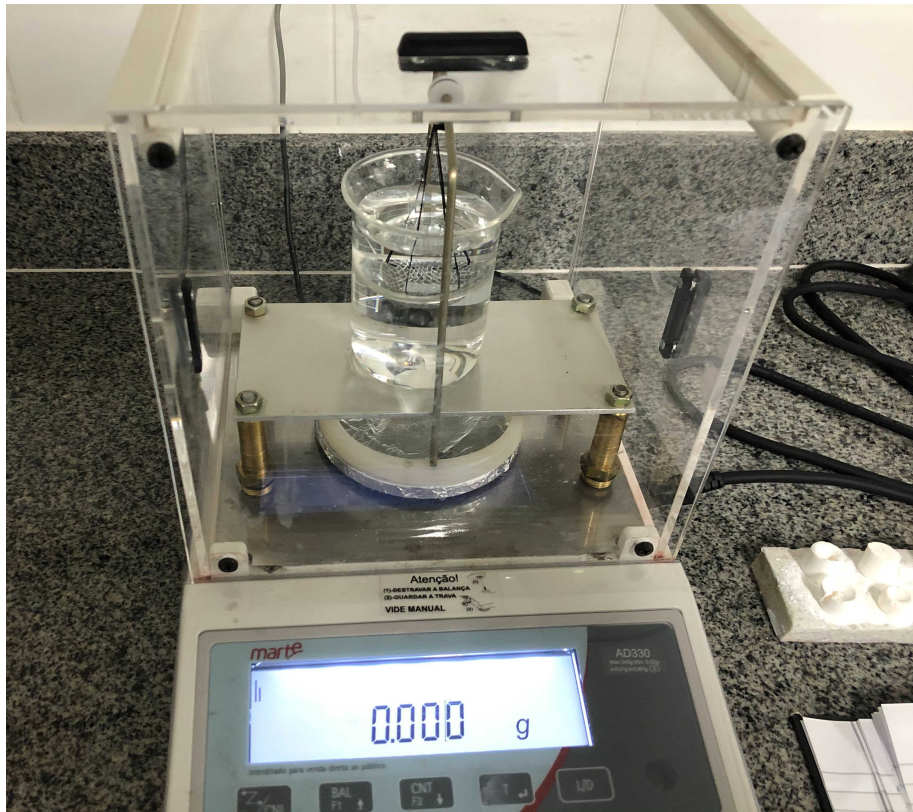


Figura 17: Aparato experimental utilizado para prática do princípio de Arquimedes

Fonte: Autor

2.4.4 Ensaio de Resistência à Compressão

Se uma carga é estática ou se ela se altera de uma maneira relativamente lenta ao longo do tempo e é aplicada uniformemente sobre uma seção reta ou superfície de um membro, o comportamento mecânico pode ser verificado mediante um simples ensaio de tensão-deformação, esquematizado na Fig. 18. A máquina de ensaios de compressão é projetada para comprimir o corpo de prova a uma taxa constante, além de medir contínua e simultaneamente a carga instantânea aplicada (com uma célula de carga) e os alongamentos resultantes (usando um extensômetro) (CALLISTER, 2000).

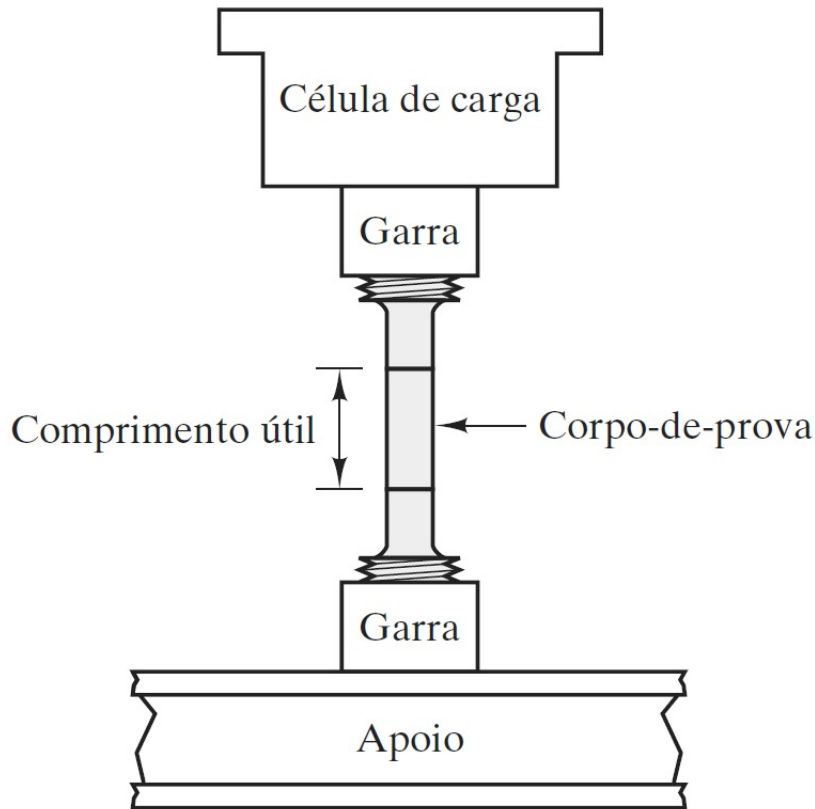


Figura 18: Esquema de um ensaio de resistência à compressão

Fonte: (SHACKELFORD, 2008)

Os ensaios tensão-deformação de compressão podem ser conduzidos se as forças nas condições de serviço forem desse tipo. Devido à natureza da força, o corpo de prova se contrai ao longo da direção da tensão. Para minimizar fatores geométricos, a carga e o alongamento são normalizados de acordo com os seus respectivos parâmetros de tensão de engenharia (σ) e deformação de engenharia (ϵ). A tensão de engenharia é definida pela relação

$$\sigma = \frac{F}{A_0} , \quad (2.17)$$

onde F é a carga instantânea aplicada em uma direção perpendicular à seção reta da amostra e A_0 representa a área da seção reta original antes da aplicação de qualquer carga. Por convenção, uma força compressiva é considerada como sendo negativa, o que produz uma tensão também negativa. A deformação de engenharia é definida de acordo com a expressão

$$\epsilon = \frac{l_i - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} , \quad (2.18)$$

onde l_0 é o comprimento original antes de qualquer carga ser aplicada, e l_i é o comprimento instantâneo. Algumas vezes a grandeza $l_i - l_0$ é simbolizada por Δl , e representa o alongamento da deformação ou a variação no comprimento a um dado instante,

conforme referência ao comprimento original. A deformação de engenharia é adimensional. As deformações compressivas calculadas a partir da Eq. 2.18 são, necessariamente, também negativas, uma vez que l_0 é maior do que l_i (CALLISTER, 2000).

Os materiais cerâmicos geralmente possuem fragilidade inerente à tração, o que os torna mais fortes na compressão, ou seja, esse tipo de material suporta maiores cargas de compressão até o colapso da estrutura, quando comparado com as cargas trativas. Como a cerâmica falha após apenas cerca de 0,1% de tensão, as amostras em teste devem estar perfeitamente alinhadas ou serão introduzidas tensões de flexão, o que complicará os resultados (CARTER; NORTON, 2007).

A Fig. 19 mostra resultados característicos para o carregamento não-axial do Al_2O_3 denso policristalino. Na Fig. 19a, a ruptura da amostra ocorreu ainda na região linear e elástica, o que caracteriza a fratura frágil, propriedade das cerâmicas e vidros. Nota-se a diferença entre as partes da Fig. 19. A Figura 19a ilustra a resistência à fratura em um ensaio de tração (280 MPa), enquanto a Figura 19b mostra o mesmo para um ensaio de compressão (2.100 MPa). Esse é um exemplo especialmente dramático pelo fato de as cerâmicas serem relativamente fracas (suportarem apenas baixas tensões) sob tração, mas relativamente fortes sob compressão (SHACKELFORD, 2008). Dessa maneira, afirma-se que as cerâmicas são materiais que se rompem sem sofrer uma quantidade significativa de carga no regime plástico, caracterizando-as como corpos frágeis, que apresentam baixíssima ductilidade.

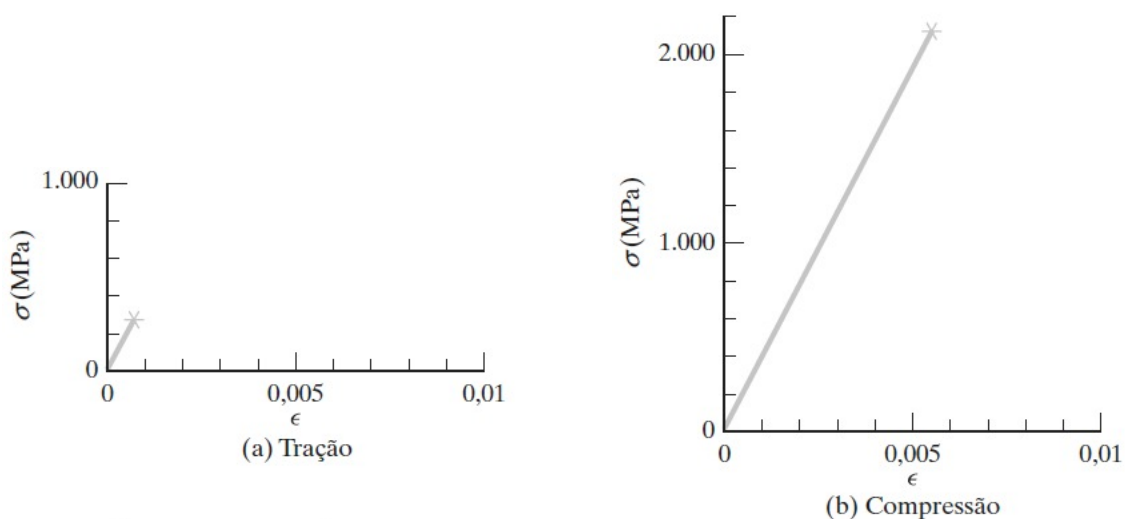


Figura 19: Curvas de tensão–deformação de um corpo de prova de Al_2O_3 densa e policristalina

Fonte: (SHACKELFORD, 2008)

Na tração, a preocupação é com a maior fissura, a “falha crítica”, principalmente

se estiver na superfície. Já na compressão, o mais importante a ser analisado é o tamanho médio da falha, c_{av} . Pode-se estimar a tensão compressiva até a falha substituindo c_{av} em

$$K_I = \sigma Y \sqrt{c} \quad (2.19)$$

e usando um multiplicador Y entre 10 e 15. Na Eq. 2.19, K_I , dado em $MPa \cdot \sqrt{m}$, é o fator de intensidade de tensão, que é uma combinação do tamanho da falha, c , da tensão aplicada, σ , e de um parâmetro adimensional que depende das geometrias de trinca e carregamento, Y (CARTER; NORTON, 2007).

K é um conceito utilizado para corpos elásticos lineares, isotrópicos e de material homogêneo, com trincas estacionárias. Este parâmetro é utilizado para quantificar o comportamento de uma trinca durante a fase de propagação até a falha em materiais frágeis. Dessa maneira, K quantifica a magnitude de tensão que está ocorrendo na região mais afetada, no extremo da trinca. Um limite para o fator K também é definido, o fator crítico K_C que, quando atingido, ocorre a propagação da trinca (MALDANER, 1993).

Dependendo da maneira que o carregamento é aplicado, eles são denominados como modos I, II e III, correspondendo, respectivamente, aos modos de carregamento por abertura (associado ao Fator de Intensidade de Tensões K_I), cisalhamento (K_{II}) e rasgamento (K_{III}). O modo de abertura (K_I) é, em geral, o mais crítico e que ocorre com maior frequência na prática (QUINAN, 2005).

3 Materiais e Métodos

Este capítulo se destina a apresentar os procedimentos de preparação de amostras para posterior análise. Serão definidos os percentuais em massa de cada constituinte/dopante, o passo a passo e os parâmetros utilizados para obtenção dos produtos cerâmicos, bem como a sua manipulação para ficarem aptas para as diversas técnicas de caracterização.

O passo a passo para a obtenção das amostras está ilustrado na Fig. 20 e o fluxo das análises realizadas sobre as amostras está representado na Fig. 21.

Objetiva-se observar a influência tanto do cério quanto do *MgO* na alumina no que diz respeito a alterações na microestrutura, devido à possível formação de novas fases, às propriedades mecânicas, porosidade, entre outros.

Dentre as análises presentes neste projeto estão:

- Determinação das fases cristalinas via difração de raios-X (DRX);
- Verificação da microestrutura/morfologia das amostras via microscópio eletrônico de varredura (MEV);
- Mensuração da porosidade via princípio de Arquimedes;
- Determinação da resistência à compressão via máquina universal de ensaio mecânico;
- Mensuração da densificação das amostras.

3.1 Definição das proporções e temperaturas de sinterização

Pretende-se analisar o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ na fase espinélio rica em MgO dopado com diferentes percentuais em massa de Nitrato de Cério III Hexahidratado 99% P.A. ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Segundo o diagrama de fases visto na Fig. 11, utilizar-se-á uma temperatura de sinterização de $1.300\text{ }^\circ\text{C}$ e, em relação ao soluto, as seguintes proporções de óxidos para obter o sistema desejado:

- 60% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;

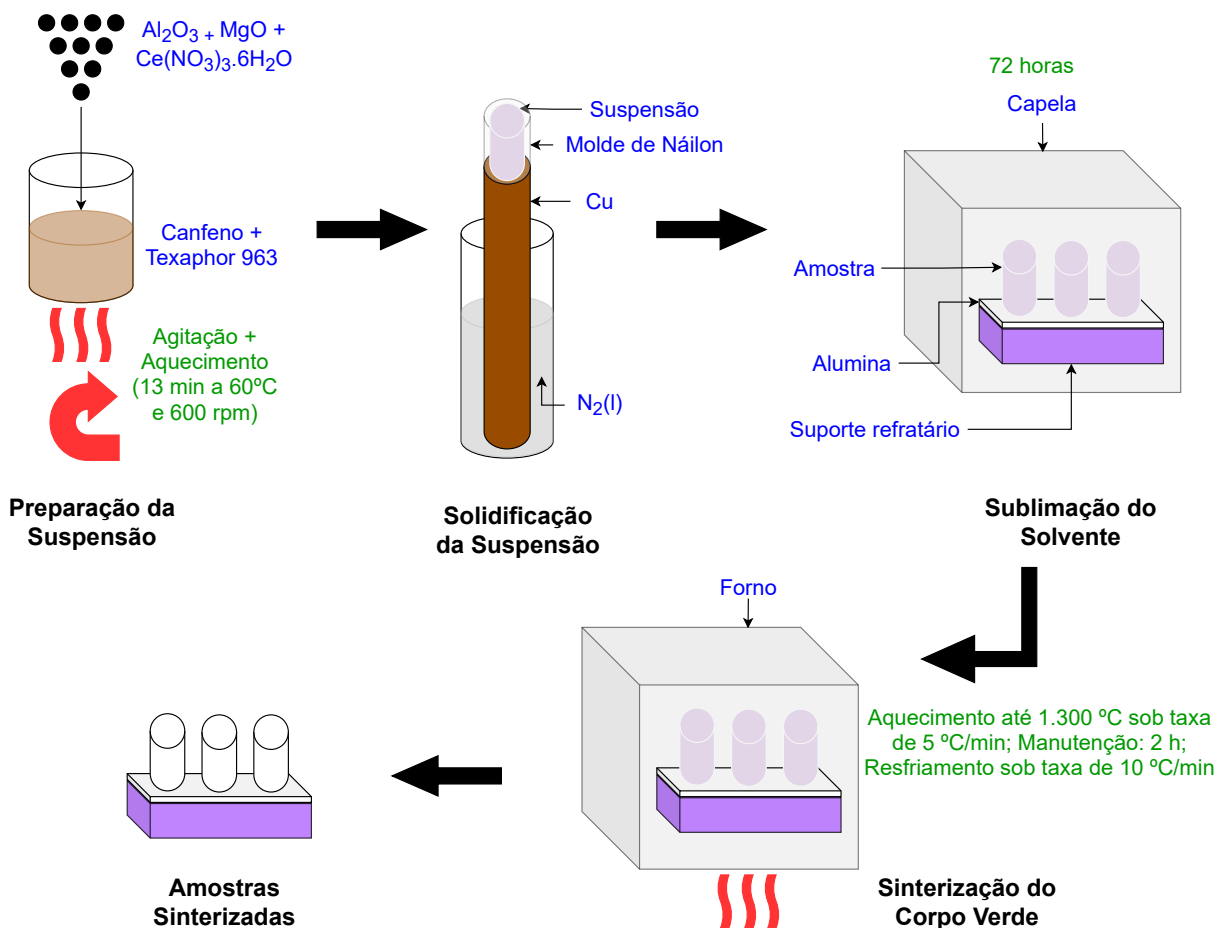


Figura 20: Diagrama do passo a passo para produção das amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma/\text{MgO}/\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ via *freeze casting*

Fonte: Autor

- 40% de MgO;

Durante a preparação da solução, o soluto representará uma parcela de 20% em volume (%vol.), enquanto o restante será compreendido pelo solvente com um dispersante. O solvente utilizado será um orgânico, o canfeno ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$), e o dispersante será o Texaphor 963, para auxiliar na distribuição uniforme do pó cerâmico no solvente. Inicialmente, planejou-se analisar amostras dopadas com 1%, 3% e 5% de Nitrato de Cério III Hexahidratado da concentração de soluto. Entretanto, devido à irrisória quantidade de tal substância observada, decidiu-se produzir amostras dopadas com 10%, 15% e 20% dela mediante a concentração de soluto.

3.2 Preparação das amostras para o *freeze casting*

Os óxidos de magnésio e de alumínio, o nitrato de cério e o canfeno foram fornecidos pela Sigma-Aldrich (Brasil).

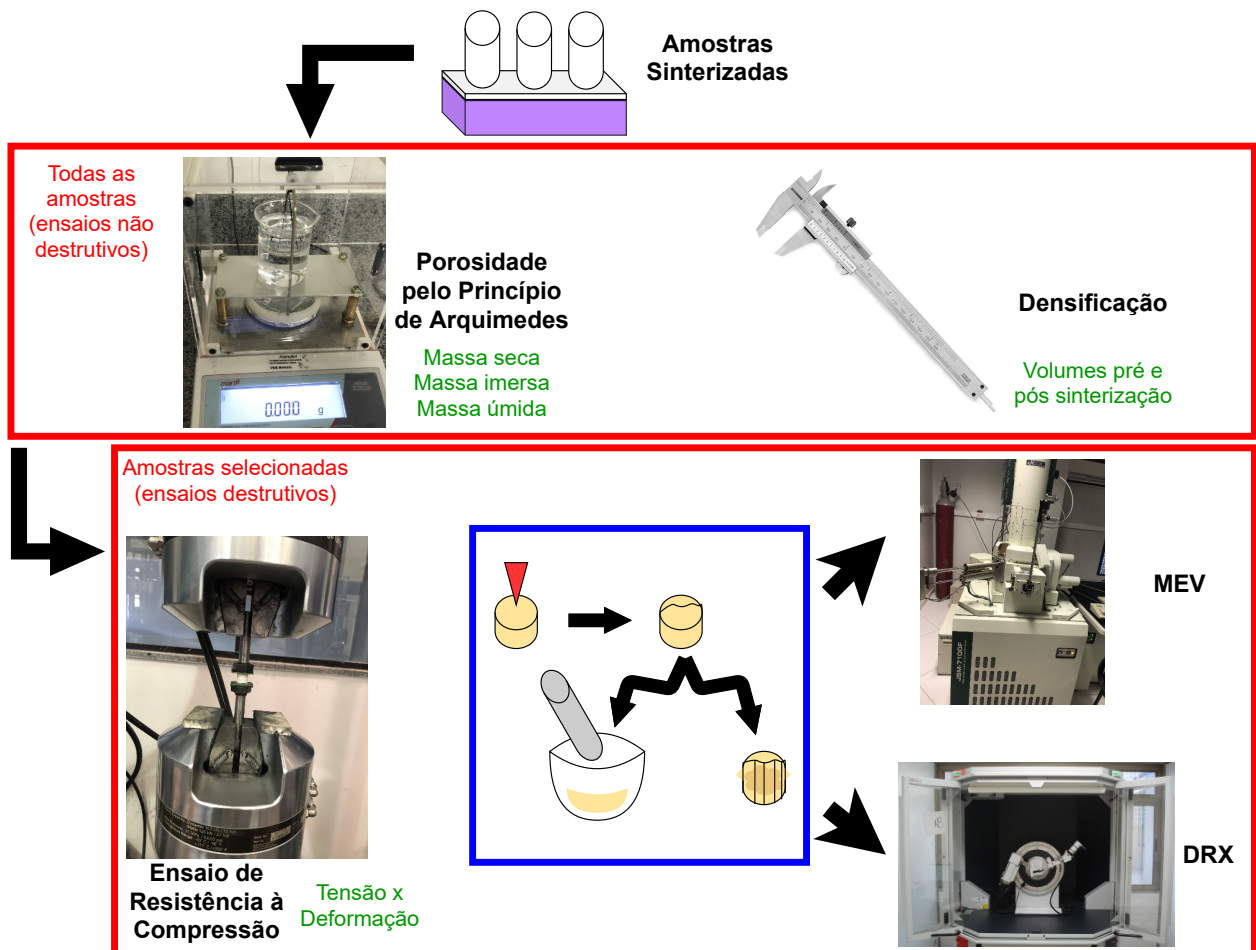


Figura 21: Diagrama do fluxo para analisar as amostras

Fonte: Autor

As amostras representam o volume interno de moldes cilíndricos vazados de *nylon*. Eles possuem, geralmente, uma altura de 1,50 *cm* e diâmetro de 1,71 *cm*, conforme Fig. 20. Preparou-se um soluções com volume suficiente para ser vertida em 4 amostras, em média.

Preparou-se várias amostras para as três condições de solução descritas na seção 3.1, além de amostras apresentando apenas a alumina-gama como soluto. Durante esta etapa, primeiramente pesou-se o cério III hexahidratado segundo as suas concentrações. Após isso, mensurou a massa de óxido de magnésio a 40 % de massa dos 20% em volume de solução e a γ -alumina, a 60%, em béqueres separados. Em seguida, pesou-se o Texaphor a 3% em massa de sólidos, adicionando no mesmo béquer o canfeno para completar os 80% em volume de solução. A Tab. 2 apresenta as porcentagens usadas, sendo a abreviação *wt* - *weight total* correspondente ao peso total da solução, as massas calculadas e as medidas de fato na balança, para as amostras com 10% de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, denominadas de A-10. Houve a produção de novas amostras com essa composição, denominadas de A-v2-10, com as proporções descritas na Tab. 3. Já as Tab. 4 e 5 apresentam tais valores para as amostras com 15% e 20% da respectiva substância, designadas como A-15 e A-20, respectivamente.

Além disso, a Tab. 6 apresenta os valores para as amostras com alumina-gama pura, denominadas como A-0. Tentou-se fazer amostras com 60% de $Al_2O_3-\gamma$ e 40% de MgO porém, em duas tentativas, a solução se solidificou ainda durante a agitação. Assume-se que um aumento na quantidade de Texaphor corrigiria tal problema.

Tabela 2: Composição de A-10

	<i>MgO</i>	$\gamma-Al_2O_3$	<i>Canfeno</i>	<i>Texaphor</i>	<i>Cério III Hexahidratado</i>	Total
<i>Porcentagem (%wt)</i>	18,455	27,683	47,723	1,480	4,659	100,00
Massa calculada (g)	5,324	7,986	13,670	0,403	1,344	28,727
Massa medida (g)	5,324	7,986	13,767	0,427	1,344	28,848

Tabela 3: Composição de A-v2-10

	<i>MgO</i>	$\gamma-Al_2O_3$	<i>Canfeno</i>	<i>Texaphor</i>	<i>Cério III Hexahidratado</i>	Total
<i>Porcentagem (%wt)</i>	18,455	27,683	47,723	1,480	4,659	100,00
Massa calculada (g)	3,902	6,438	13,745	0,325	1,084	25,494
Massa medida (g)	3,902	6,436	13,749	0,356	1,083	25,526

Tabela 4: Composição de A-15

	<i>MgO</i>	$\gamma-Al_2O_3$	<i>Canfeno</i>	<i>Texaphor</i>	<i>Cério III Hexahidratado</i>	Total
<i>Porcentagem (%wt)</i>	13,014	22,710	57,296	1,254	5,726	100,00
Massa calculada (g)	3,129	5,467	13,791	0,276	1,381	24,044
Massa medida (g)	3,134	5,469	13,798	0,302	1,379	24,082

Tabela 5: Composição de A-20

	<i>MgO</i>	$\gamma-Al_2O_3$	<i>Canfeno</i>	<i>Texaphor</i>	<i>Cério III Hexahidratado</i>	Total
<i>Porcentagem (%wt)</i>	11,384	21,064	59,291	1,141	7,120	100,00
Massa calculada (g)	2,647	4,914	13,818	0,248	1,654	23,281
Massa medida (g)	2,654	4,911	13,823	0,266	1,660	23,314

Tabela 6: Composição de A-0

	$\gamma-Al_2O_3$	<i>Canfeno</i>	<i>Texaphor</i>	Total
<i>Porcentagem (%wt)</i>	48,294	50,014	1,692	100,00
Massa calculada (g)	8,819	9,117	0,265	18,201
Massa medida (g)	8,818	9,132	0,309	18,259

Conforme descrito na seção 2.2.1, o canfeno deve ser preparado a uma temperatura próxima de 60 °C para que esteja no estado líquido. Dessa maneira, a solução foi aquecida em agitador magnético (Fig. 20) com aquecimento na temperatura citada pois,

ao aumentar o seu valor, observou-se já a presença de vapor, o que não era interessante. Como primeiro ato, posicionou-se o béquer do canfeno + Texaphor no agitador para aquecimento e, a partir do momento em que o solvente orgânico se fundiu visivelmente por completo adicionou-se os óxidos e o cério previamente pesados, nesta ordem, pois pretendeu-se verter primeiramente os mais densos. Após a adição dos solutos iniciou-se a contagem do tempo de agitação. Todas as soluções foram agitadas a uma velocidade de 600 *rpm* e o tempo mínimo de mistura foi de 13 minutos.

3.3 Solidificação da suspensão

Terminado o período de agitação, as amostras foram despejadas nos moldes de *nylon*, conforme Fig. 20, e submetidas a um resfriamento anisotrópico, a fim de induzir uma solidificação direcional. Antes de verter a solução no molde, aplicou-se uma fina camada de graxa de silicone para auto vácuo, da marca Dinâmica Química Contemporânea Ltda., nas superfícies internas do mesmo, a fim de auxiliar na posterior remoção da amostra e, quanto à forma de vertedura, precaveu-se visando à formação mínima de bolhas de ar, fazendo isso de maneira devagar e ininterrupta sobre a face lateral interna do molde. Ao contrário do que ocorre com a água, o canfeno, conforme descrito na seção 2.2.2, tem seu volume retraído ao se solidificar. Desta maneira, não há a preocupação de se utilizar um molde mais volumoso, já que ocorre o oposto da expansão volumétrica. Para a realização do tipo de resfriamento pretendido, fez-se uso de uma barra de cobre (ótimo condutor de calor) contida em um recipiente tomado por nitrogênio líquido, conforme esquematizado na Fig. 20. Dessa forma, a face inferior do molde ficou em contato com a barra de cobre, enquanto a face superior tinha apenas o ar em sua volta. Para solidificar o canfeno a temperatura ambiente já é suficiente, porém utilizou-se o nitrogênio líquido para obter o tipo de resfriamento desejado e de maneira mais rápida. Para assegurar a unidirecionalidade do resfriamento, aqueceu-se também previamente os moldes a mesma temperatura da solução, sobre a base do agitador (Fig. 20), minimizando a possibilidade de transferência de calor entre a parede lateral do molde e a solução.

As amostras ficaram sobre o componente de cobre até que a amostra estivesse visivelmente solidificada por completo.

Por conta da presença de apenas um aparato para solidificação das amostras, a solução era colocada novamente sobre o agitador. O novo tempo de agitação para cada amostra seguinte era igual ao tempo de solidificação e remoção da amostra atual do molde. A disposição de vários moldes facilitou a preparação de um bom número de amostras.

Após completar a transformação de fase, as amostras foram desmoldadas, sendo interessante a aferição da altura de ambas, a fim de mensurar a densificação após sua sinterização.

3.4 Sublimação

Após as desmoldagens das amostras, estas foram colocadas em suportes cobertos com alumina (Al_2O_3) para facilitar a próxima etapa, a sinterização no forno. As Fig. 22 e 23 mostram o conjunto de amostras A-10, A-15 e A-20 sobre alumina depositada em um suporte cerâmico, que foi utilizado para evitar danificar o revestimento do forno usado para sinterização. O pó cerâmico foi colocada sobre o suporte para impedir as amostras de se prenderem nele enquanto são sinterizadas.



Figura 22: Amostras A-10 solidificadas dispostas sobre suporte cerâmico coberto com alumina

Fonte: Autor



Figura 23: Amostras A-15 e A-20, segundo sua identificação, solidificadas dispostas sobre suporte cerâmico coberto com alumina

Fonte: Autor

Após a solidificação das amostras, ambas foram acomodadas dentro de uma capela, ou seja, à temperatura ambiente e sob pressão atmosférica para que ocorresse a sublimação do solvente, conforme recomendado na seção 2.2.3. Esta etapa durou, no mínimo, 72 horas, de forma a assegurar a total transformação de fase.

3.5 Sinterização

Para o processo de sinterização, as amostras foram submetidas a uma temperatura de $1.300\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas, com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em um forno da marca Nabertherm, e a uma taxa de resfriamento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3.6 Análise das amostras

Avaliou-se as amostras segundo características macro e microscópicas. Para o primeiro grupo, mensurou-se a porosidade segundo o princípio de Arquimedes, a resistência à fratura em um ensaio de compressão e a densificação. Já a caracterização microscópica compreende a visualização da morfologia microestrutural das amostras, a avaliação do tamanho dos poros, bem como a identificação das fases cristalinas/composição química presentes nas mesmas.

3.6.1 Princípio de Arquimedes

Toda a metodologia para mensuração das massas seca, úmida e imersa e posterior identificação das porosidades aberta, fechada e total das amostras foi relatada na seção 2.4.3. A Fig. 17 ilustra o aparato experimental para mensuração da massa imersa das amostras.

3.6.2 Densificação

Após a solidificação, anota-se a altura das amostras visto que é uma medida presumivelmente menor que a do molde, já que o canfeno sofre contração de seu volume durante a solidificação, conforme descrito na seção 2.2.2. Já em relação ao diâmetro da amostra, confere-se a essa medida o próprio diâmetro interno do molde, pois são valores bem próximos.

Para calcular a densificação ao final do processo, as dimensões citadas nesta subseção foram novamente mensuradas após a sinterização das amostras. Caso as amostras venham a apresentar a face superior desuniforme, realiza-se diversas medições para se ter uma média da altura bem como o erro associado. Todas essas medidas foram obtidas através de um paquímetro.

3.6.3 DRX

Após as medições de porosidade e densificação, sujeitou-se as amostras a ensaios em um difratômetro de raios-X a fim de qualificar as fases cristalinas, bem como os elementos químicos presentes nas mesmas. O preparo para este ensaio consistiu em clivar uma amostra de cada composição, conforme esquematizado na Fig. 24, aproveitando uma porção clivada para análise no DRX e outra para caracterização no MEV, conforme detalhado na seção 3.6.4.

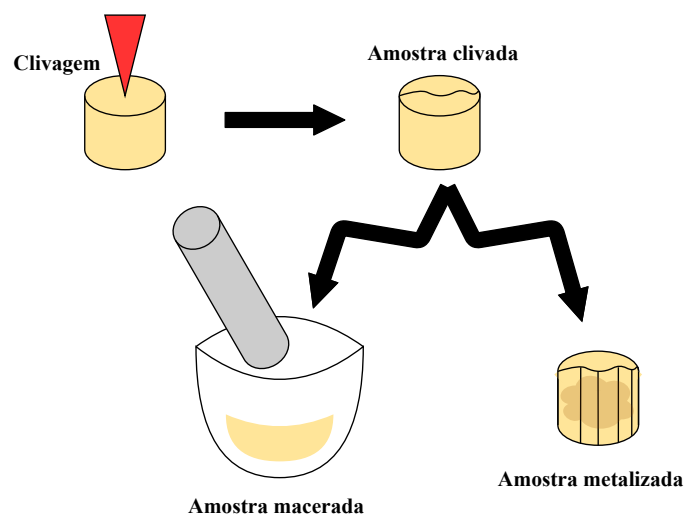


Figura 24: Preparo das amostras para análise no MEV e no DRX

Fonte: Autor

Conforme a Fig. 24, para análise no DRX, fez-se necessário macerar a amostra até que se tornasse um pó finamente disperso. Após isso, foram colocadas em frascos microtubo tipo Eppendorf e levadas para caracterização. Utilizou-se o difratômetro D8 FOCUS, da marca Bruker. Em relação às condições de análise, programou-se no equipamento os seguintes parâmetros:

- Radiação: Cu $K\alpha$;
- Faixa 2θ : 10-80°;
- Incremento (*step*): 0,02°;
- Velocidade (°/min): 1.

Feitas as análises no difratômetro, os gráficos foram gerados pelo programa *Match!*, que traz possíveis fases existentes na amostra, segundo probabilidades, e cabe ao usuário

selecionar aquelas que possuem os elementos químicos cabíveis, em ordem de probabilidade. Este programa traz, ainda, as proporções percentuais de cada fase na amostra analisada. De maneira a facilitar/evidenciar a visualização dos picos nos gráficos, utilizou-se o programa *Origin*. Nele, realizou ainda um processamento de sinal no modo *smooth*, a fim de reduzir os ruídos e suavizar os gráficos. O tamanho dos cristalitos das amostras foi determinado através da equação de Scherrer levando em consideração o respectivo pico principal (maior). A equação é dada por

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\cos(\theta)} \quad , \quad (3.1)$$

Em que D é o diâmetro médio das partículas, k é uma constante que depende da forma das partículas, λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética, θ é o ângulo de difração e $\beta(2\theta)$ é a largura na metade da altura do pico de difração.

3.6.4 MEV

De forma adicional, foram preparadas as amostras para serem analisadas no MEV, quanto ao tamanho dos poros e à morfologia das redes de grãos. Fez-se necessário clivar as amostras na metade, no sentido longitudinal, através de uma cunha com o objetivo de expor a parte interna da amostra, conforme ilustrado na Fig. 24, e submetê-las a um banho ultrassônico, a fim de possibilitar uma visualização efetiva da estrutura de grãos, sem a presença de impurezas tampouco de pó no interior dos poros.

Para possibilitar a visualização precisa da estrutura de grãos no microscópio eletrônico de varredura, as amostras foram metalizadas com uma camada de ouro, conforme esquematizado na Fig. 24. Para isso, foi utilizado o equipamento LEICA EM SCD 500. O microscópio utilizado foi da marca JEOL, modelo JSM-7100F. Utilizou-se uma tensão de 15 kV.

3.6.5 Ensaio de resistência à compressão

Os ensaios de resistência à compressão realizados neste projeto obedeceram às normas NBR 5739, de ABNT (2018), NBR 5738, de ABNT (2015), e ASTM C1161-13, de ASTM (2014).

ABNT (2015) determina a preparação das bases do corpo de prova antes dos ensaios, de modo que se tornem superfícies planas e perpendiculares ao eixo longitudinal do mesmo. A preparação das bases pode ser feita por retificação ou capeamento. Neste trabalho, lança-se mão da primeira opção, por ser mais simples, exigir insumos de fácil acesso e porque as amostras sinterizadas se mostraram facilmente desbastáveis, o que foi feito com o auxílio de uma lixa d'água 211Q de granulometria 400, da marca 3M.

ABNT (2018) determina que o corpo de prova cilíndrico seja posicionado de maneira que, quando centrado, seu eixo coincida com o da máquina, fazendo com que a resultante das forças passe pelo centro. O diâmetro utilizado para o cálculo da área da seção transversal deve ser determinado, com exatidão de ± 1 mm, pela média de dois diâmetros, medidos ortogonalmente na metade da altura do corpo-de-prova. Ainda segundo esta norma, a carga de ensaio deve ser aplicada continuamente e sem choques, com velocidade de carregamento de 0,3 MPa/s a 0,8 MPa/s. Entretanto, devido à característica porosa das amostras, utilizou-se a norma ASTM (2014) para a escolha da taxa de carregamento, mais adequada a este tipo de material cerâmico, compreendendo taxas muito pequenas.

Utilizou-se a máquina de ensaio universal MTS Series 647 Hydraulic Wedge Grips. Programou-se na máquina uma velocidade de avanço de 0,05 mm/min, de maneira a atender as exigências da ASTM C1161-13 (ABNT, 2018). De modo a oferecer maior estabilidade ao ensaio, prendendo bem a amostra e aumentando o atrito com os pratos da máquina, utilizou-se neoprene em ambos os lados, conforme ilustrado na Fig. 25. A borracha serviu também para aproximar ao máximo o prato superior da máquina ao corpo de prova, encostando minimamente no neoprene e iniciando o deslocamento predeterminado do ensaio.



Figura 25: Equipamento utilizado para realização dos ensaios mecânicos de resistência à compressão

Fonte: Autor

4 Resultados e Discussões

Como relatado na seção 3.2, foram preparadas dezoito amostras no total, sendo sete com nitrato de cério III hexahidratado a 10% da concentração de soluto, sete a 15% e quatro a 20%. Para facilitar a identificação, as amostras de cada grupo, que foram analisadas neste relatório, foram nomeadas mediante o posicionamento de ambas em seus respectivos suportes cerâmicos.

As amostras após sinterização são apresentadas nas Fig. 28, 26 e 27. Nota-se que as amostras dos grupos A-15 e A-20 apresentaram um rechupe na face superior durante a solidificação. A contração volumétrica do canfeno ao passar para o estado sólido já é esperada porém esse fenômeno visto especificamente nessas amostras pode ser explicado pela maneira em que se verteu a solução nos moldes: o recipiente utilizado não possuía uma geometria que favorecesse o direcionamento da solução sobre a parede do molde, como é identificado no béquer, recipiente utilizado para obtenção das amostras do grupo A-10. Portanto, a maneira de verter-se a solução diretamente no fundo do molde pode ter fomentado o surgimento do rechupe. Outro fator que foi observado durante a produção de várias amostras foi que a taxa de resfriamento também contribuiu para esse rechupe, já que, para amostras que foram solidificadas após a evaporação total do nitrogênio líquido dentro do recipiente, elas apresentaram um rechupe reduzido, ou seja, quando a barra de cobre estava com uma temperatura próxima a do $N_2(l)$. Utilizou-se o recipiente diferente do béquer pois ele possui uma tampa, o que impede a perda do canfeno por evaporação durante a agitação da solução, já que esse solvente é muito instável às condições de pressão e temperatura normais.

De forma geral e, segundo o aspecto visual, a sinterização ocorreu de maneira satisfatória já que as amostras apresentaram nenhum dano visível, tal como desprendimento da superfície exterior ou formação de flocos. Entretanto, a Fig. 30 mostra que uma amostra com nitrato de cério III hexahidratado a 15% da concentração de soluto apresentou trincamento em sua parte superior, o que dificultou algumas caracterizações.

A rachadura superficial observada na amostra da Fig. 30 pode ser explicada pelo grande intervalo de tempo em que as amostras A-15 e A-20 ficaram em repouso na capela para que o canfeno sublimasse. Precisamente foram 26 dias, quando o recomendado são 72 horas. Essa demora deu-se pelas medidas de isolamento social mais rígidas adotadas na cidade durante a pandemia do novo coronavírus. As amostras A-10 (Fig. 28) não expe-

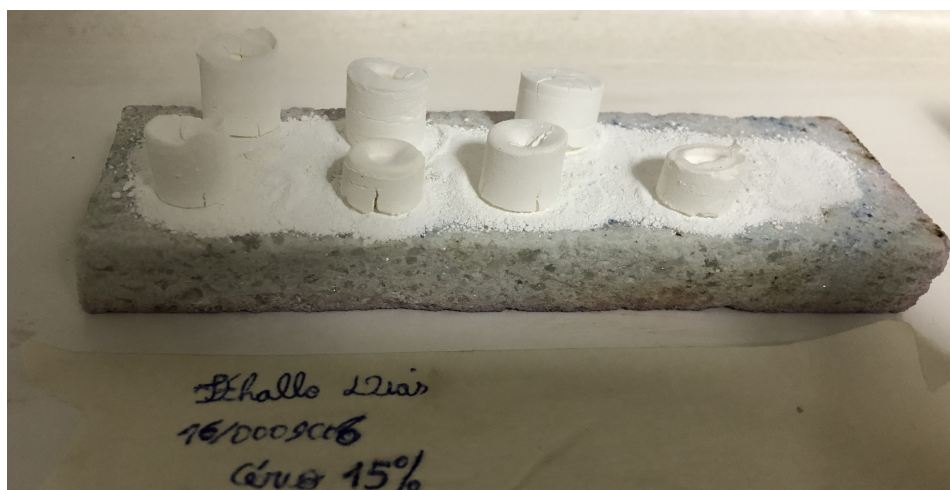


Figura 26: Amostras A-15 sinterizadas

Fonte: Autor

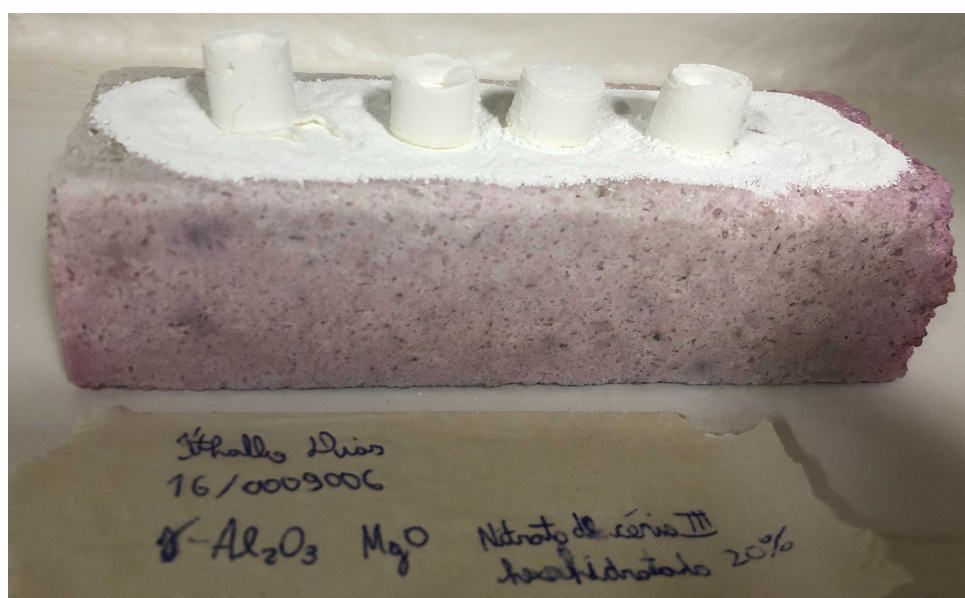


Figura 27: Amostras A-20 sinterizadas

Fonte: Autor

rimentaram qualquer defeito visível logo após a sinterização já que foram submetidas ao referido processo após o tempo conveniente. Entretanto, sabendo-se que elas foram produzidas em novembro de 2020, notou-se rachaduras em algumas delas ao final deste trabalho, conforme Fig. 28, requerendo a produção de novas amostras com 10% de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, denominadas A-v2-10 (Fig. 29) para a realização de ensaios de compressão. Nestas amostras, tomou-se o cuidado de retirar, com o auxílio de um estilete, a porção onde havia rechupe, de maneira a facilitar as medições e trazer uma caracterização mais precisa da densificação.



Figura 28: Amostras A-10 trincadas

Fonte: Autor



Figura 29: Amostras A-v2-10 solidificadas

Fonte: Autor

Desse modo, após a sublimação de todo o solvente, que é o elemento que desempenha o papel de agente estruturante e aglutinante, principalmente, somado ao longo período de espera das amostras na etapa pós-solidificação, a ausência de um aglutinante (plastificante) orgânico favoreceu um certo colapso de algumas amostras, já que esse produto químico é amplamente conhecido por fornecer resistência ao corpo verde após a sublimação.

4.1 Densificação

Mediante a posse do diâmetro d e da altura h das amostras antes e após a síntese, foi possível calcular o volume V de ambas através de

$$V = \frac{\pi d^2}{4} \cdot h . \quad (4.1)$$

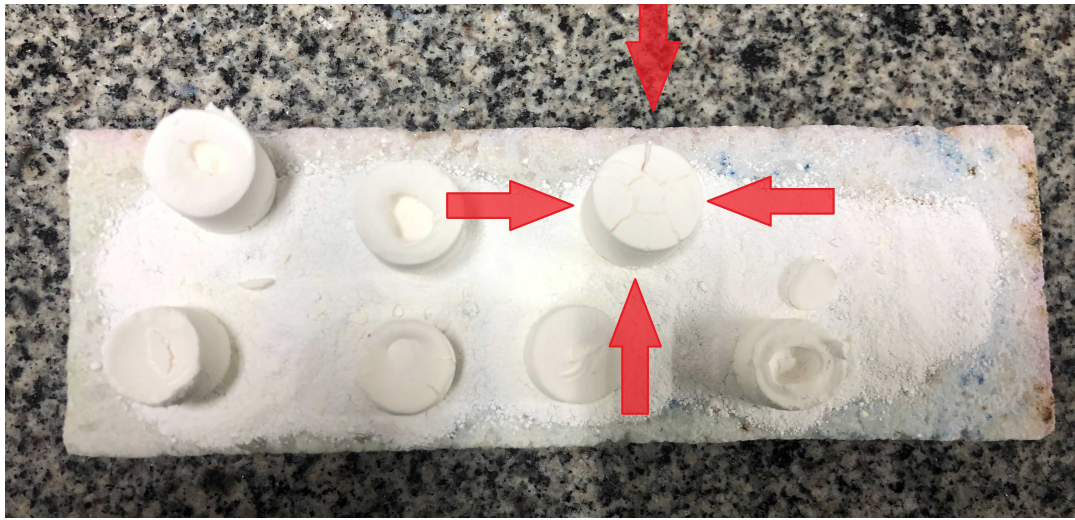


Figura 30: Amostra A-15-3 após sinterização: trincada

Fonte: Autor

A Tab. 7 apresenta os volumes calculados, nos dois momentos, como também a redução percentual %V desta grandeza, considerando a média para amostras do mesmo grupo. Essas reduções foram calculadas por meio de

$$\%V = \left(1 - \frac{V_{sint}}{V_{solid}}\right) \cdot 100, \quad (4.2)$$

onde V_{sint} é o volume após sinterização e V_{solid} após a solidificação.

Tabela 7: Volumes médios das amostras com diferentes concentrações de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e reduções percentuais dos volumes

Amostras	Solidificadas	Sinterizadas	Redução (%V)
	Volume (mm^3)	Volume (mm^3)	
A-v2-10	3.283,01	2.017,91	38,82
A-15	3.316,92	1.645,67	50,43
A-20	3.275,50	1.743,79	46,06

Observa-se que houve, para as amostras A-v2-10, A-15 e A-20, uma redução média de 38,82%, 50,43% e 46,06%, respectivamente. A Tab. 31 mostra esses valores graficamente.

As amostras A-10 apresentaram coloração, densificação e aparente resistência diferentes das A-v2-10 por motivos desconhecidos até a publicação deste trabalho.

No trabalho de Marçal (2014) foram sinterizadas amostras de alumina pura e foi constatado que no intervalo de temperatura entre 1.000 °C e 1.400 °C a densificação se resume a valores estatisticamente iguais, algo em torno de 55%, havendo, em contrapartida, um grande salto de redução volumétrica, 68% e 80%, quando tal temperatura chega a valores altos como 1.500 °C e 1.600 °C, respectivamente. Portanto, para fins de comparação somente em relação a diferentes temperaturas, como para este trabalho a temperatura de

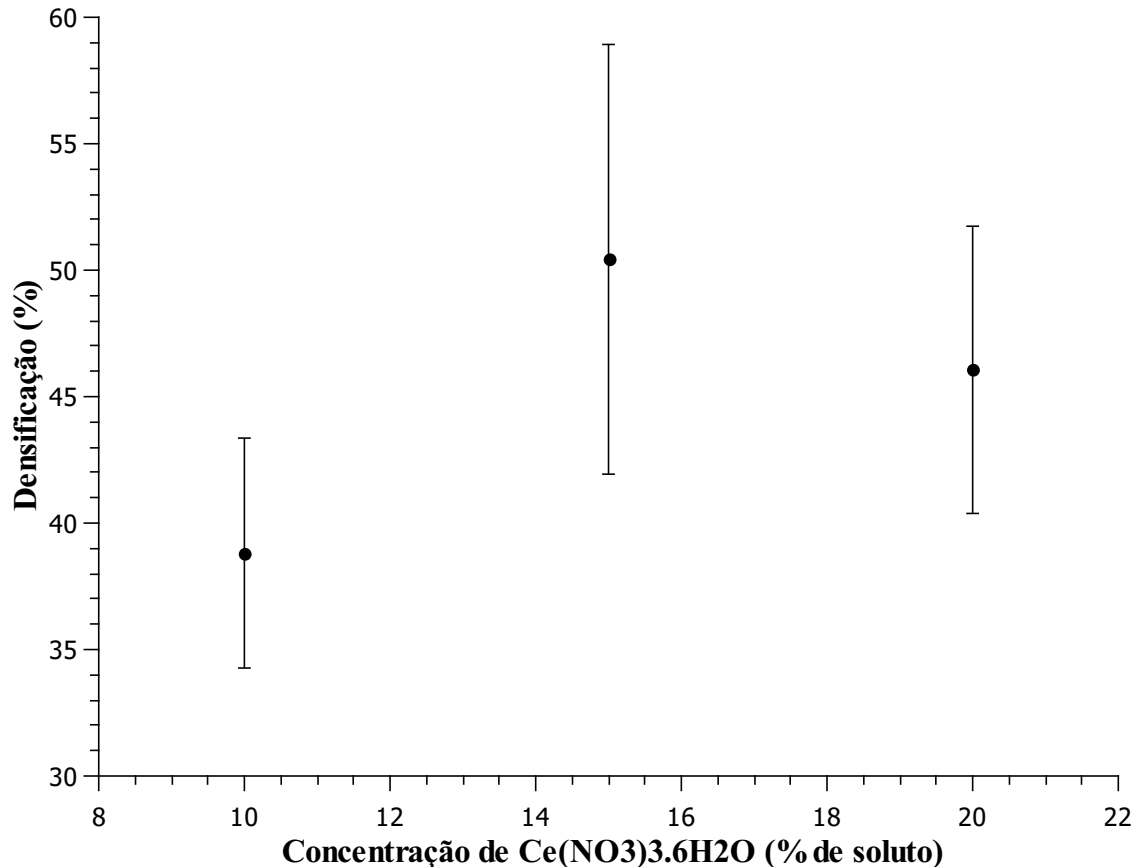


Figura 31: Porcentagem de sinterização (densificação) das amostras em função da porcentagem de nitrato de cério III hexahidratado

Fonte: Autor

sinterização se configurou em uma magnitude relativamente mediana ($1.300\text{ }^{\circ}\text{C}$) e levando em consideração que a alumina foi o soluto com maior concentração, conclui-se que as densificações de 38,82%, 50,43% e 46,06% foram coerentes com o comumente observado. Entretanto, é preciso esclarecer a diferença para o trabalho de Marçal (2014), em relação aos materiais e às condições de processamento.

Vale ressaltar que as medições de densificação apresentadas no capítulo 3 são apenas de medidas macroscópicas, devendo ser complementadas por análises de porosidade a fim de se obter uma quantificação mais clara e confiável do quanto as condições de concentração de nitrato de cério III hexahidratado influenciaram no processo de densificação durante a sinterização.

4.2 Porosidade pelo princípio de Arquimedes

Os dados quantitativos de porosidade foram calculados conforme metodologia apresentada na seção 2.4.3, através da obtenção das massas. Considerou-se a massa específica da água como $\rho_{H_2O} = 1.000\text{ kg/m}^3$ (RESENDE et al., 2008) e das partículas das

amostras A-0, A-v2-10, A-15 e A-20 como $\rho_i = 3.200 \text{ kg/m}^3$, 3.400 kg/m^3 , 3.350 kg/m^3 e 3.200 kg/m^3 , respectivamente, conforme média ponderada das densidades de cada sólido, descritas no capítulo 2 mediante a concentração de cada uma delas. As caracterizações estão dispostas na Tab. 8.

Tabela 8: Porosidades das amostras com diferentes concentrações de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ medidas pelo princípio de Arquimedes

	A-0	A-v2-10	A-15	A-20
Porosidade aberta (%V)	73,30	66,73	70,03	68,87
Porosidade fechada (%V)	0,53	3,37	1,49	2,78
Porosidade total (%V)	73,83	70,10	71,52	71,64

Tabela 9: Porosidades das amostras com 15% de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ medidas pelo princípio de Arquimedes

	A-15-1	A-15-2	A-15-3	A-15-5	A-15-6	A-15-7
Porosidade aberta (%V)	71,06	71,09	74,70	67,67	68,18	67,49
Porosidade fechada (%V)	1,86	1,53	0,74	1,48	1,97	1,35
Porosidade total (%V)	72,92	72,62	75,44	69,16	70,15	68,83

Antes de qualquer discussão, é válido salientar que as amostras A-15-1, A-15-2 e A-15-3 não foram corretamente agitadas já que, durante a etapa final de preparação da solução, a energia elétrica do laboratório caiu. Dessa maneira, aproveita-se para verificar como as condições de agitação interferem nas características do produto final. Segundo a Tab. 9 observa-se que, realmente, houve variação entre os dados obtidos para as amostras de A-15-1 a A-15-3 em relação às de A-15-4 a A-15-7, que foram agitadas segundo o previsto no capítulo 3. Para o primeiro grupo, a dispersão de sólidos na suspensão não ocorreu de maneira adequada e, com isso, os sólidos ficaram mais concentrados em locais específicos, proporcionando sítios maiores de poros, o que pode-se concluir mediante o maior volume de poros abertos.

Segundo os valores da Tab. 8, observa-se que as médias percentuais de volume de poros totais nas amostras A-0, A-v2-10, A-15 e A-20 foram de 73,83%, 70,10%, 71,52% e 71,64%, respectivamente. Já as médias percentuais de volume de poros abertos nas amostras foram de 73,30%, 66,73%, 70,03% e 68,87%, respectivamente. A Fig. 32 mostra esses valores graficamente.

É válido salientar que, observando a Tab. 9, para cada grupo as amostras apresentaram porosidades relativamente discrepantes entre si mas próximas. Tais diferenças entre as porosidades de cada amostra da mesma composição podem ser atribuídas ou à formação de bolhas de ar durante a vertedura da solução nos moldes, o que origina, nos corpos sinterizados, bolsões de ar com características similares às dos poros, porém mais volumosos; ou devido a uma ineficaz agitação, seja pela técnica utilizada, seja pelo tempo de mistura, o que acarreta em uma dispersão heterogênea dos sítios onde se acomoda o

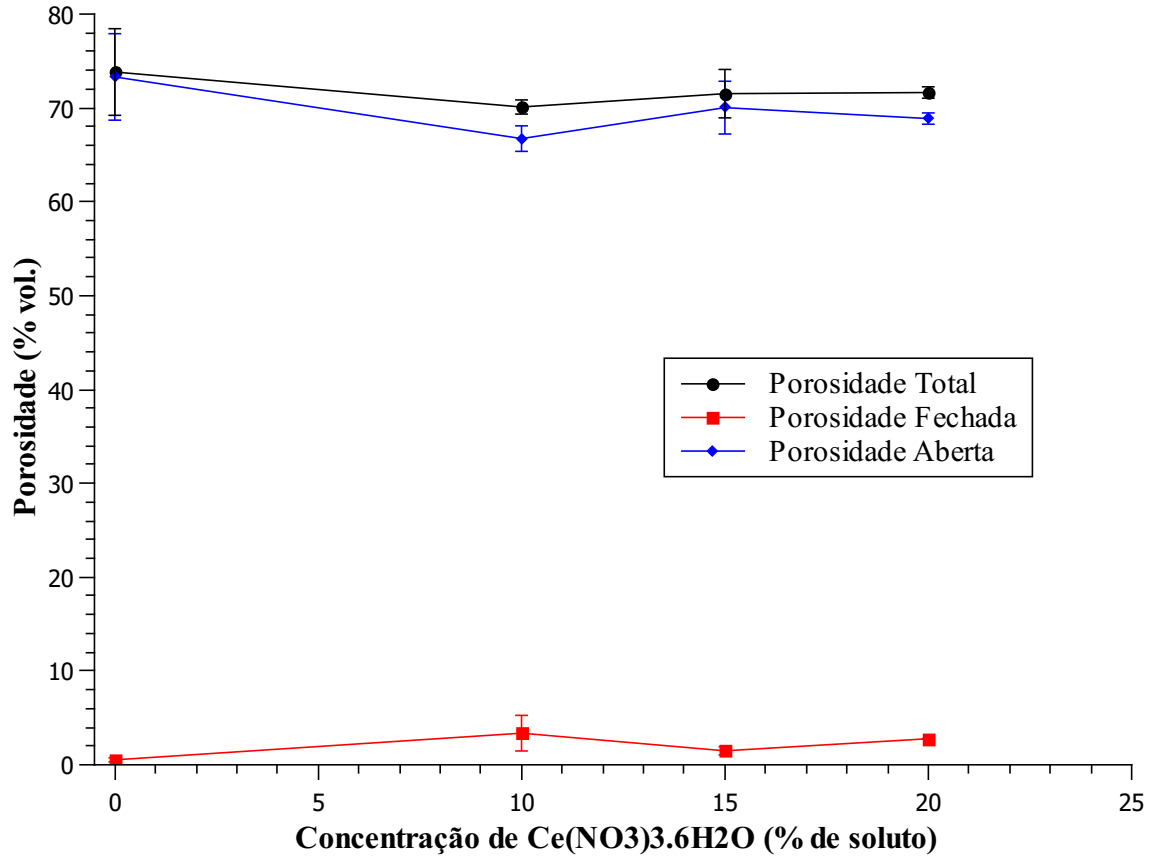


Figura 32: Porosidades total, aberta e fechada medidas pelo princípio de Arquimedes em função da porcentagem de nitrato de cério III hexahidratado

Fonte: Autor

solvente. Portanto, a maneira distinta a qual verteu-se a solução em cada molde pode ter gerado diferenças entre as porosidades das amostras.

O grande volume de poros nas amostras pode ser explicado pela baixa carga de sólidos usada na preparação da solução (20% em vol.) e pela temperatura de sinterização não tão alta, como explicado na seção 4.1. Classificou-se como baixo os 20% em vol. devido às considerações feitas por Deville (2008), relatadas na seção 2.2.1. Essa baixa carga de sólidos também contribui para uma maior conectividade dos poros (SILVA, 2015). Isso é uma característica interessante já que as amostras pareceram visual e relativamente resistentes, mesmo apresentando esse alto volume de poros. Posteriormente, no ensaio de compressão, quantificar-se-á tal parâmetro para melhor conclusão.

A alta conectividade dos poros, ou seja, grande percentual de poros abertos, mostra-se também um resultado de grande relevância uma vez que suportes porosos para separação de gases deve apresentar tal característica (SILVA, 2015).

Segundo Silva (2015), quanto maior a temperatura de sinterização, menor o volume de poros na amostra e maior a porcentagem de porosidade fechada. Isso ocorre devido ao aumento da taxa de sinterização com o aumento da temperatura, que gera, além da

diminuição da porosidade, o fechamento dos poros de baixa dimensão. Portanto, como a referida temperatura utilizada neste trabalho não se caracteriza em um valor elevado, esperava-se um baixo volume de poros fechados, o que foi corroborado.

É possível concluir que a concentração de nitrato de cério III hexahidratado presente entre os solutos não influencia significativamente nos resultados finais das densificações, principalmente quando realizadas à mesma temperatura de sinterização. Nem mesmo em relação às amostras de alumina-gama pura houve evidente variação. Entretanto, segundo os gráficos das Fig. 31 e 32 observa-se que entre as amostras A-15 e A-20 houve uma ligeira redução na densificação e, conseqüentemente, aumento na porcentagem de porosidade total. O fato da concentração de soluto, em volume, não variar nos ensaios, ou seja, ser fixa em 20%, se mostrou também determinante para não haver variação significativa nas porosidades.

4.3 Ensaio de Resistência à Compressão

Segundo a figura da norma ABNT (2018), que classifica os tipos de ruptura de corpos de prova cilíndricos, observou-se o tipo colunar nas amostras deste trabalho, onde as trincas se propagam paralelamente à direção axial da amostra.

Os gráficos 33, 34 e 35 apresentam os resultados dos ensaios para as amostras de 10%, 15% e 20% de nitrato de cério III hexahidratado, respectivamente. Nas representações gráficas, foi quantificada a carga em função do deslocamento. Considerando as seções de área transversal das amostras ensaiadas, obtém-se a tensão de engenharia máxima de compressão suportada pelas amostras: 0,76, 0,95 e 0,62 MPa para as amostras em ordem crescente de concentração de cério.

Observa-se pelos gráficos que, devido à grande porosidade das amostras, há um momento que, dado um deslocamento, a amostra começa a se compactar, preenchendo os poros. Isso é explicado pela diminuição da tangente da curva e, pelo gráfico da Fig. 33, é possível observar até uma descontinuidade da curva, remetendo à menor resistência oferecida pela amostra no momento que começa a se compactar. A grande quantidade de defeitos no suporte cerâmico explica a não padronização dos gráficos no aspecto visual, após o ponto mencionado.

Analisando os dados obtidos, pode-se concluir que a adição de cério no sistema binário Al_2O_3 - MgO promove um certo aumento na resistência mecânica do suporte até um valor ótimo, onde, a partir dessa concentração nota-se uma diminuição dessa resistência. Seria ideal que fossem feitas mais amostras com concentrações menores que 10% e maiores que 20% para se ter mais clareza nessa conclusão, bem como mais ensaios com as amostras deste trabalho, também para se ter mais precisão quanto à resistência. Os dados de densificação, discutidos na seção 4.1, corroboram com essa conclusão, já que as amostras com 15% de cério, ou seja, com a porcentagem mediana desse elemento de

terra rara, apresentaram a maior densificação, caracterizando um valor próximo do ótimo quando o objetivo a alcançar são suportes mais resistentes.

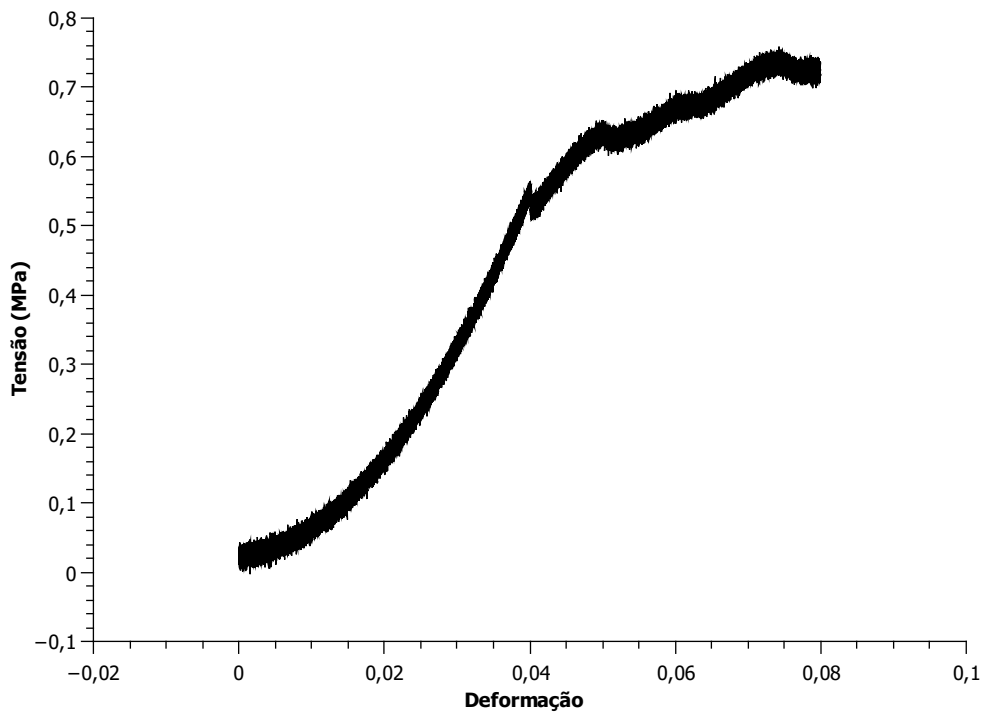


Figura 33: Resistência mecânica à compressão para amostra A-v2-10

Fonte: Autor

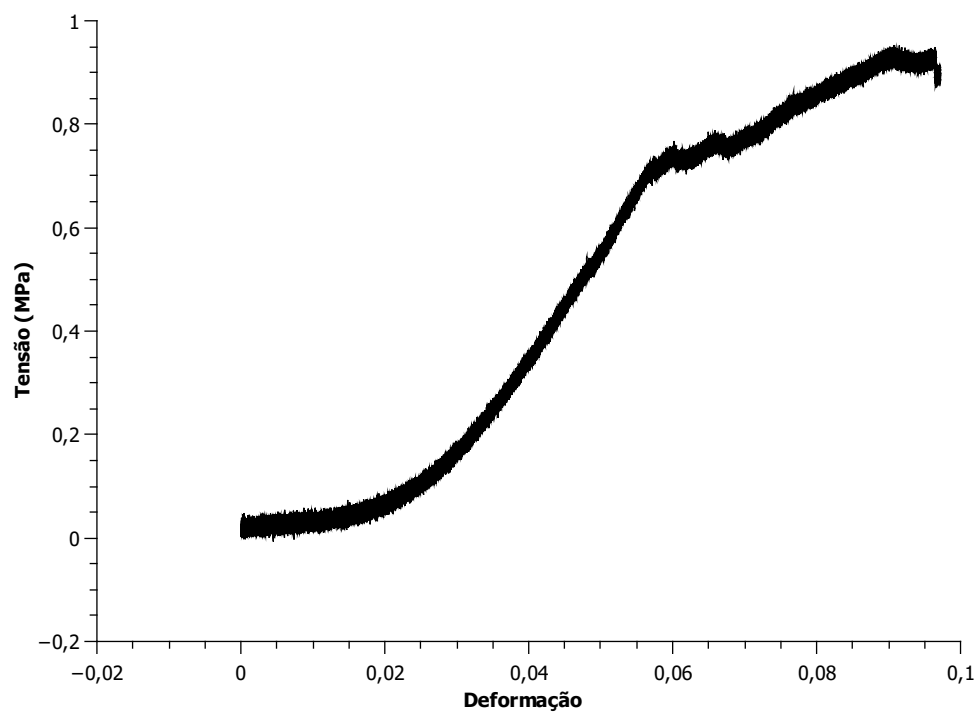


Figura 34: Resistência mecânica à compressão para amostra A-15

Fonte: Autor

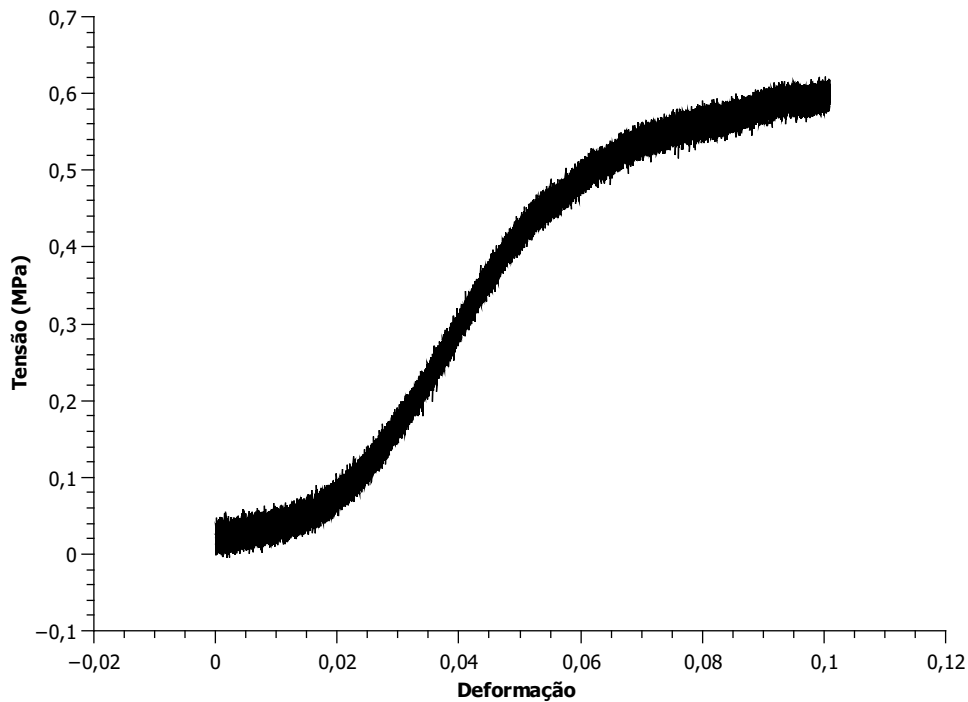


Figura 35: Resistência mecânica à compressão para amostra A-20

Fonte: Autor

Comparando com o trabalho de Silva (2015), que analisou a resistência à compressão de suportes porosos de alumina- α , dentre outros, observa-se que, para amostras com porosidade de 70%, próximo à observada nas do presente trabalho, a resistência à compressão ficou em torno de 17 MPa. Devido à tal divergência nos números absolutos com o presente relatório, acredita-se que a sinterização feita para amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ não foi efetiva no sentido de formar corpos resistentes, mas efetiva diante do objetivo de obter suportes com alta porosidade.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Com as amostras metalizadas, a análise por microscopia eletrônica de varredura foi feita com o objetivo de observar os defeitos gerados durante o processo, a estrutura de poros e sua direcionalidade, se os processos atômicos (difusão dos elementos nas estruturas, rearranjo dos poros, entre outros) levaram à densificação ou ao *coarsening*, a estrutura de grãos, dentre outros.

Vale ressaltar que algumas imagens, como as Fig. 40, 41 e 43 não ficaram nítidas por conta de dificuldades geradas durante a metalização das amostras. A principal causa é a grande porosidade das amostras, na casa dos 70%. Isso dificulta o processo de formação de vácuo, necessário para a correta metalização e o resultado é que as imagens obtidas pelo MEV ficam desfocadas, com listras e regiões com luz mais intensa.

É possível observar conglomerados de partículas nas imagens, em especial no centro da Fig. 36, caracterizando um processo não tão eficaz de agitação das soluções, durante o preparo das amostras. Isso se reflete nos valores de porosidade distintas para amostras irmãs, em especial do grupo A-15, em que houve a produção de soluções bem agitadas e outras não tão.

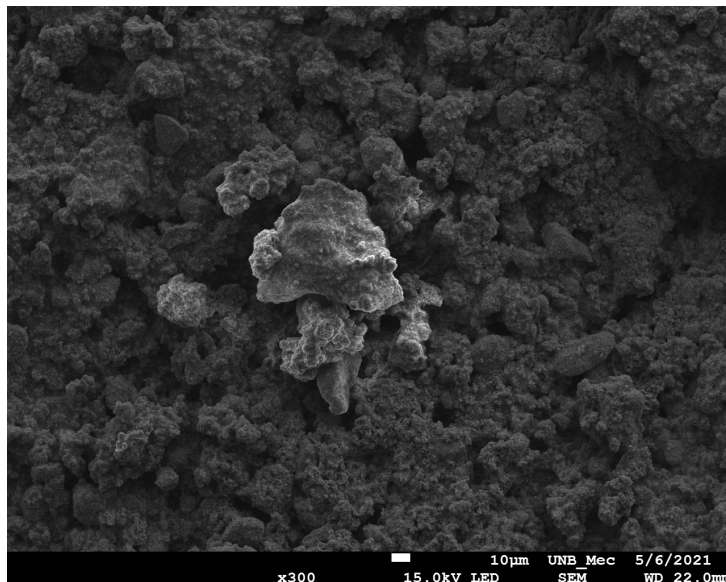


Figura 36: Microestrutura das amostras A-v2-10, obtida com zoom de x300, enfatizando conglomerado de partículas

Fonte: Autor

Analisando a Fig. 37, pode-se inferir que os processos atômicos dominantes nas amostras A-v2-10 durante a sinterização foi o *coarsening*, com a formação de grãos maiores, e com extrema dificuldade de identificar a formação dos “pescoços” na estrutura de grãos. O fato de haver partículas e poros maiores (Fig. 38 e 39) dificulta também a identificação da estrutura dendrítica de poros pois, ao contrário disso, quando há a presença de partículas com tamanho reduzido, também ocorre a formação de poros menores, facilitando a identificação da formação de dendritas. Neste caso, porém, foi mais difícil identificar os braços secundários ligados a um braço principal de poros. Isso ocorre porquanto a ordem de tamanho das partículas decide se elas são capazes ou não de se acomodar nos espaçamentos interdendríticos. Na Fig. 37, é possível observar que os poros apresentaram tamanhos variando entre 10 e 18 μm , classificados como macroporo segundo a IUPAC (Fig. 1). Como houve aumento do tamanho dos grãos, poros muito pequenos podem ter desaparecido no processo de formação desses grãos maiores.

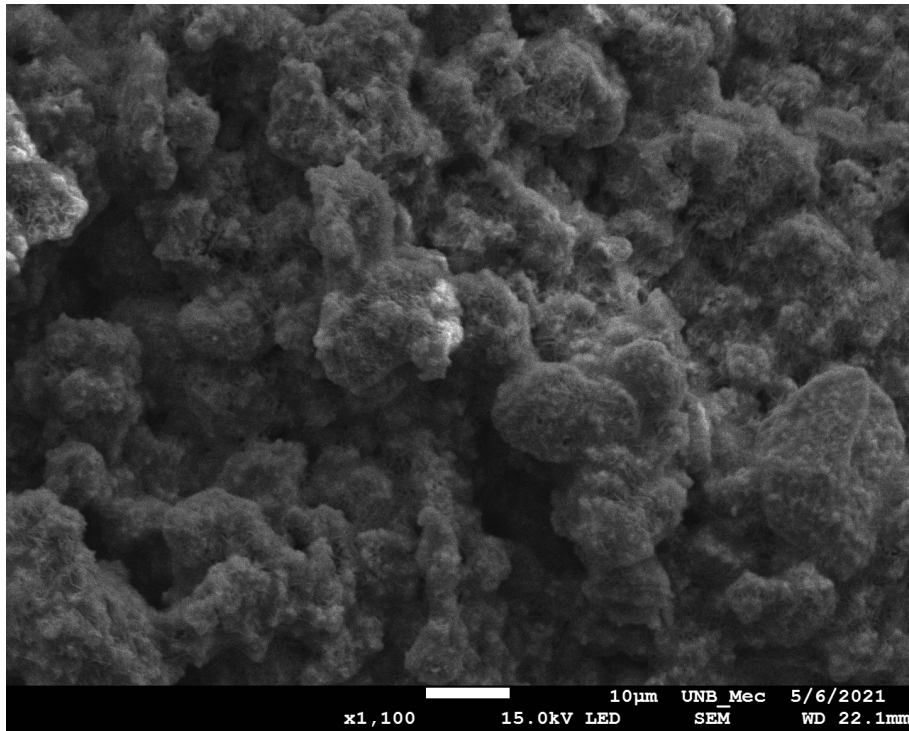


Figura 37: Microestrutura das amostras A-v2-10, obtida com zoom de x1.100, enfatizando os poros

Fonte: Autor

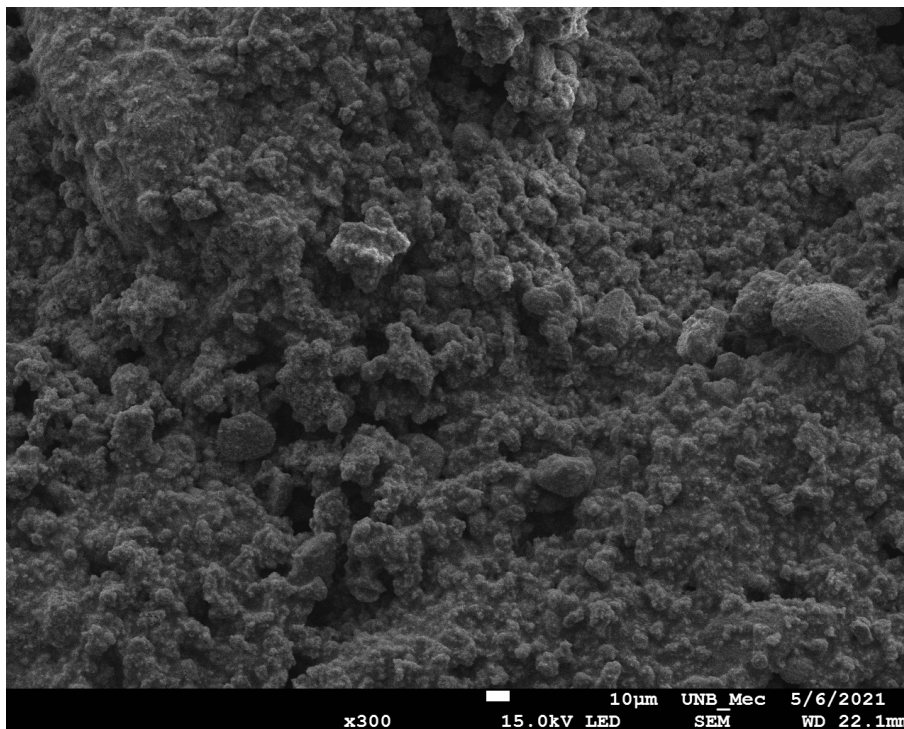


Figura 38: Microestrutura das amostras A-v2-10, obtida com zoom de x300, enfatizando geometria das partículas

Fonte: Autor

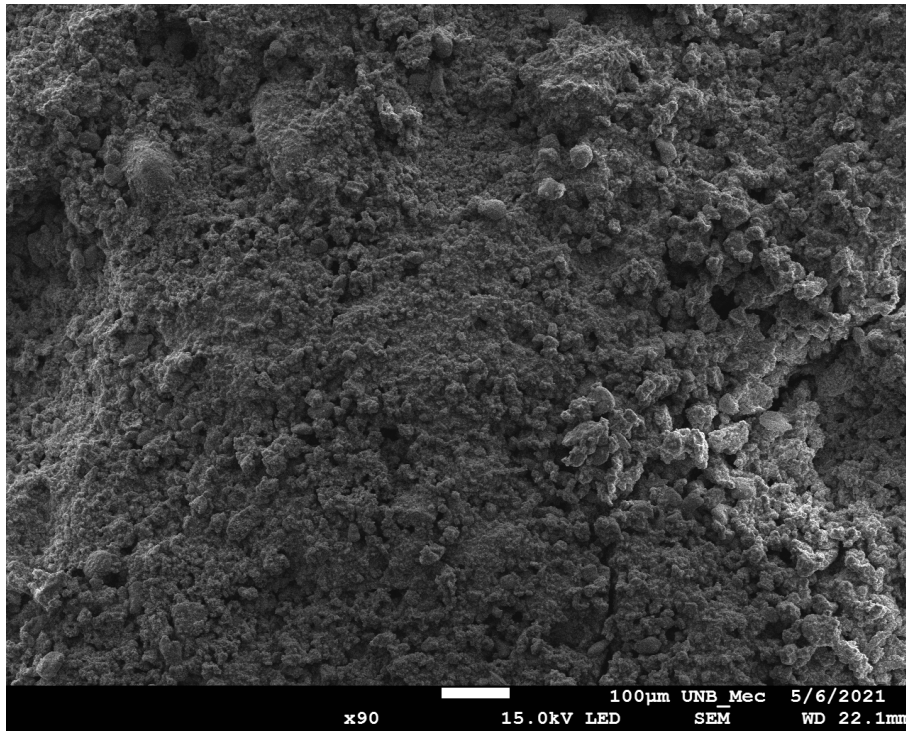


Figura 39: Microestrutura das amostras A-v2-10, obtida com zoom de x90, enfatizando geometria das partículas

Fonte: Autor

Segundo as Fig. 40 e 41 pode-se observar que, nas amostras A-15, os poros apresentaram um tamanho reduzido (na faixa de 2 a 8 μm), comparados com as A-v2-10, na mesma ampliação de 1.100x, e grãos mais arredondados, com visível formação de pescoços. Com isso, é possível inferir que o mecanismo predominante foi o de densificação, em oposição ao *coarsening*. Esse “empescoçamento” interpartículas indica aumento da resistência mecânica, corroborando com o observado na seção 4.3.

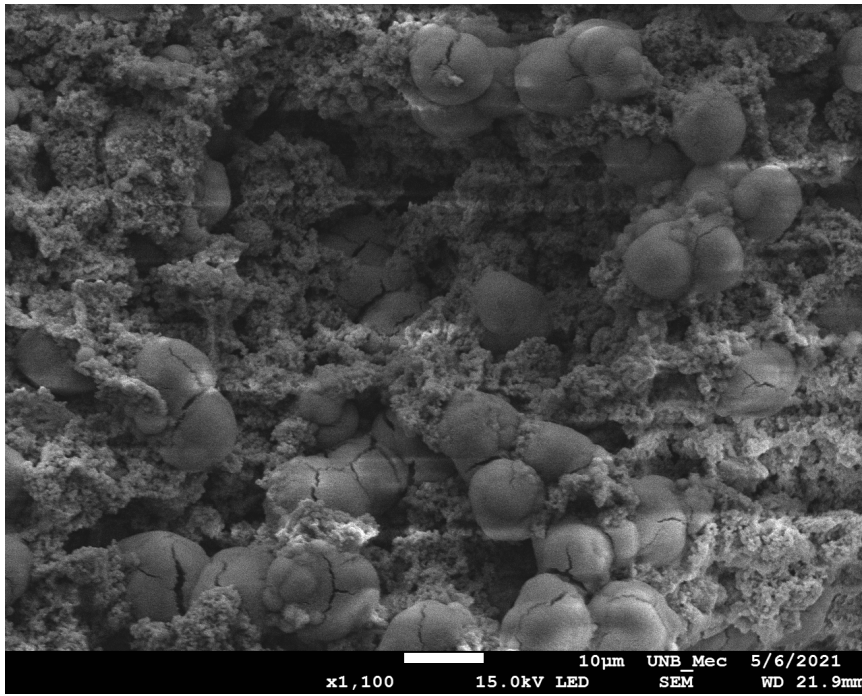


Figura 40: Microestrutura das amostras A-15, obtida com zoom de x1.100, enfatizando os poros

Fonte: Autor

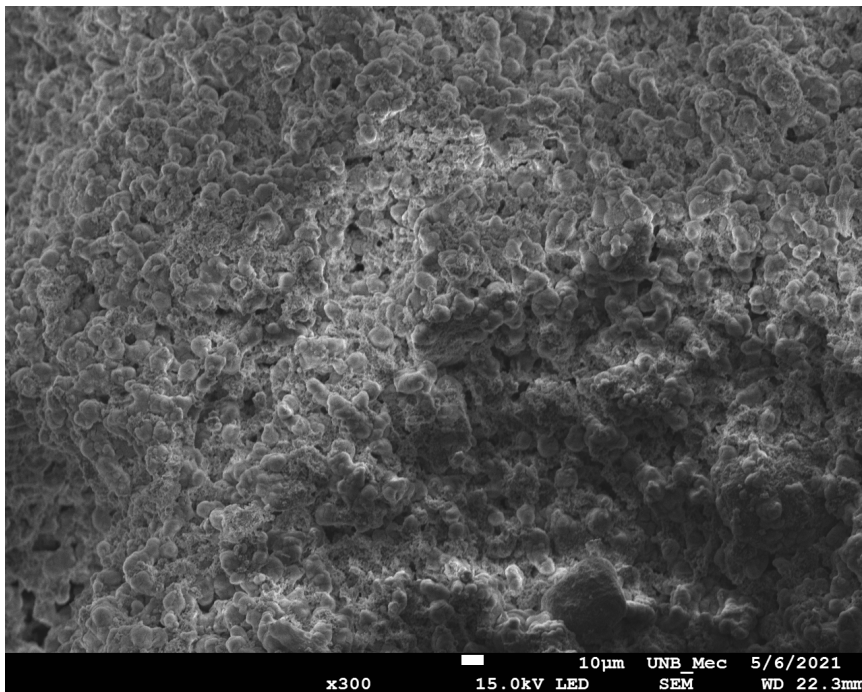


Figura 41: Microestrutura das amostras A-15, obtida com zoom de x300, enfatizando os poros

Fonte: Autor

Segundo as Fig. 42, 43 e 44, nota-se que, nas amostras A-20, os poros também apresentaram um tamanho reduzido, porém a qualidade da imagem impossibilitou algu-

mas observações, não podendo assegurar e evidenciar o “empescoamento”. Aqui, é notório que a metalização não foi satisfatória.

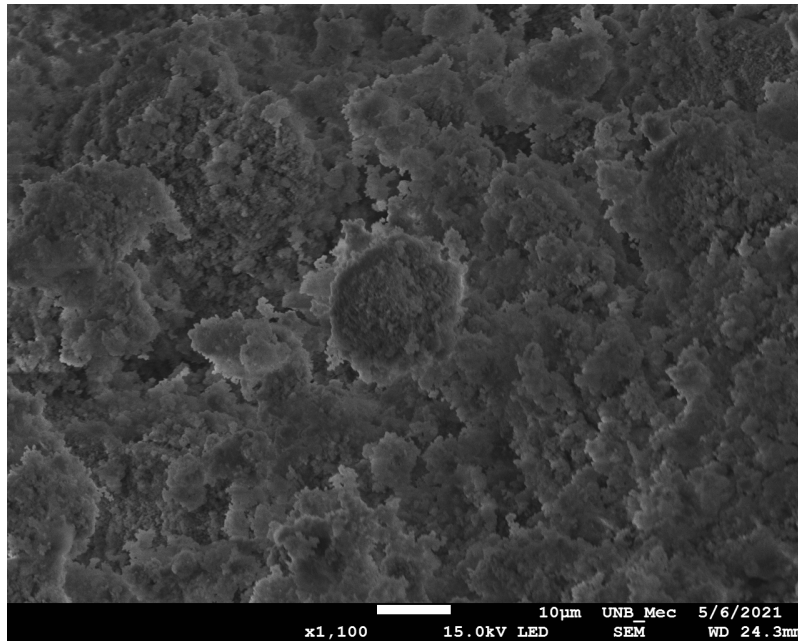


Figura 42: Microestrutura das amostras A-20, obtida com zoom de x1.100, enfatizando geometria das partículas

Fonte: Autor

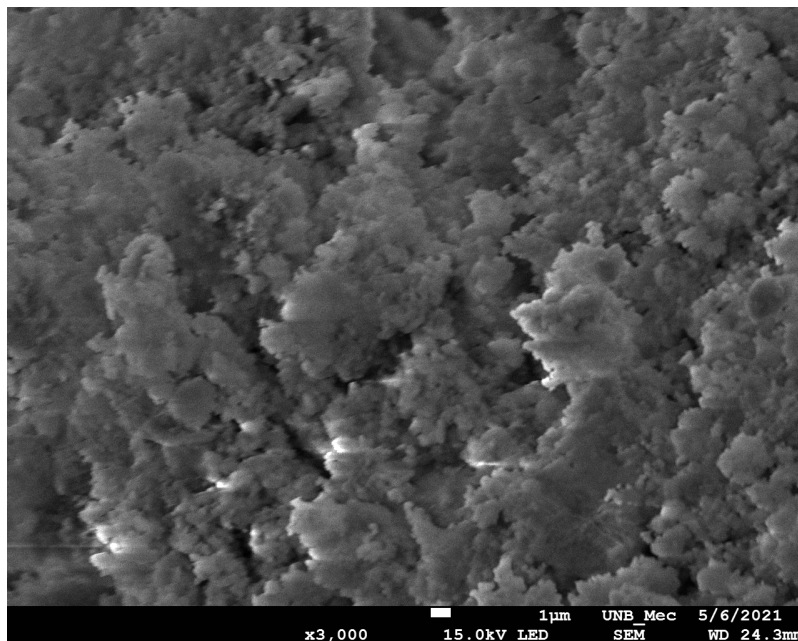


Figura 43: Microestrutura das amostras A-20, obtida com zoom de x3.000, enfatizando geometria das partículas

Fonte: Autor

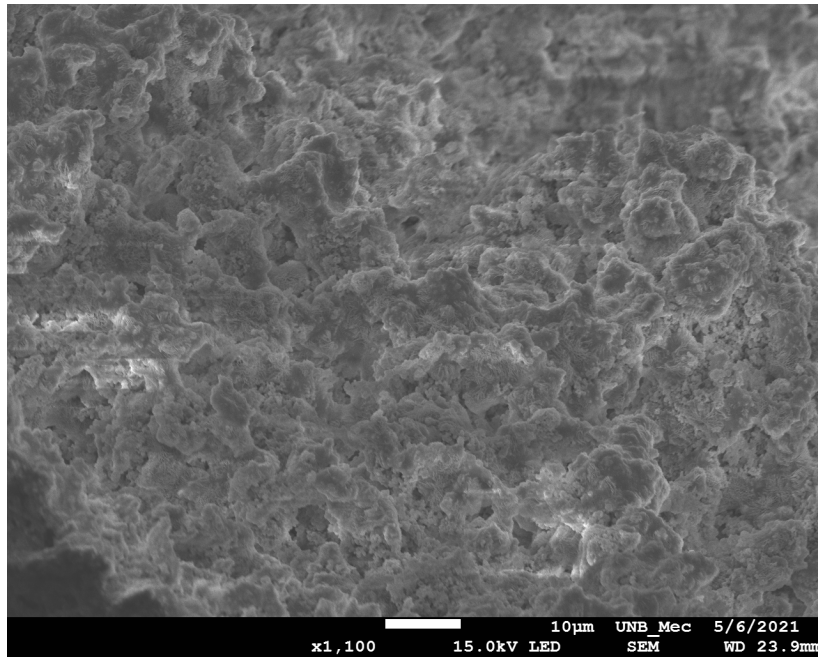


Figura 44: Microestrutura das amostras A-20, obtida com zoom de x1.100, enfatizando geometria das partículas (2)

Fonte: Autor

Observando a Fig. 45, é possível visualizar um caráter peculiar dos grãos, com a presença de fios microscópicos na sua superfície. Isso pode ser indícios da formação de fases diferentes no processo de sinterização. As fases são visíveis pela diferença de textura e coloração nos grãos (visto, principalmente, no canto inferior esquerdo), onde há um tom mais escuro e outro mais claro.

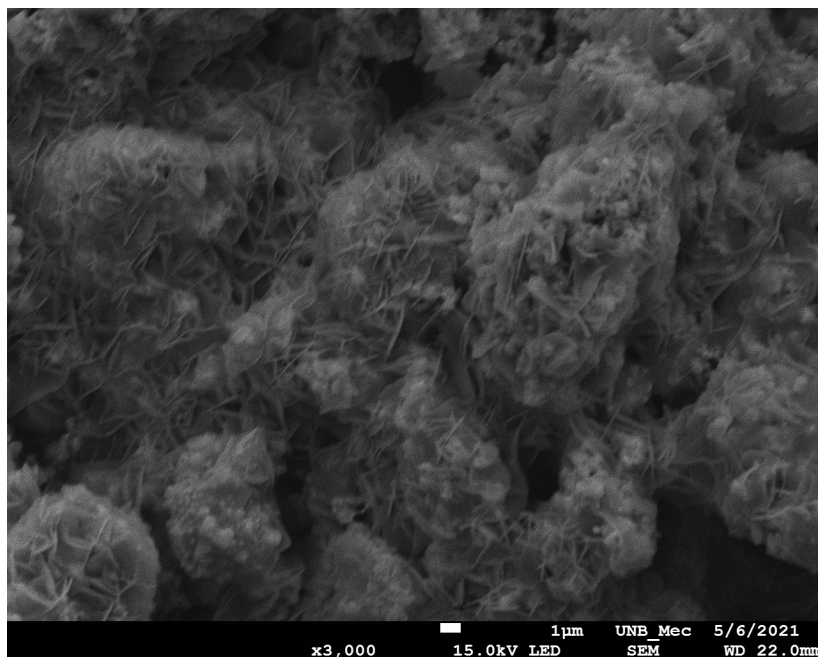


Figura 45: Microestrutura das amostras A-v2-10, obtida com zoom de x3.000, enfatizando geometria das partículas

Fonte: Autor

4.5 Difração de raios X

Segundo o relatado na seção 3.6.3, através do DRX identificou-se as diferentes fases presentes nas amostras e, através do programa *Match!*, suas quantidades nas amostras foram estimadas. Dentre as fases indicadas pelo programa, as cabíveis foram:

- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ - Corundum;
- MgO - Periclásio;
- Al_2MgO_4 - Espinélio;
- CeO_2 - Dióxido de Cério;

Esperava-se, de fato, a formação do dióxido de cério, bem como da fase espinélio, proveniente a partir da interação entre a alumina e a óxido de magnésio a partir de temperaturas de sinterização a partir de 1.100 °C, aproximadamente, conforme diagrama apresentado na Fig. 11. Devido à produção inicial de amostras com percentual relativo de 60% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 40% de MgO esperava-se, segundo a Fig. 11, que surgissem, na temperatura de 1.300 °C, as fases MgO + Al_2MgO_4 , além de óxidos de cério.

Obteve-se as proporções percentuais de cada fase nas amostras analisadas, abordadas na Tab. 10.

Tabela 10: Proporções percentuais de cada fase nas amostras

	A-v2-10	A-15	A-20
Corundum (%)	9,1		10,3
Periclásio (%)	25,5	48,1	18,6
Espinélio (%)	59,8	42,4	64,8
Dióxido de Cério (%)	5,6	9,5	6,3

Foi calculado o tamanho do cristalito de espinélio para as amostras de ambas composições. A Tab. 11 apresenta esses dados.

Tabela 11: Tamanho do cristalito de espinélio nas diferentes amostras

	Tamanho do cristalito (nm)
A-v2-10	41,71
A-15	43,57
A-20	45,44

Segundo a Fig. 46, de uma amostra A-10, primeiramente observa-se que a fase utilizada inicialmente na preparação das amostras, a $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$, não esteve presente após a sinterização. Segundo Salem et al. (2014), a formação de α -alumina a partir da γ -alumina ocorre, durante o aquecimento, através da série de transformações polimórficas: γ -alumina

→ δ -alumina → θ -alumina → α -alumina, com a formação de α -alumina em temperaturas próximas a 1200 °C. Como a temperatura de sinterização chegou a 1.300 °C, os resultados do DRX corroboram tal fato. Ainda assim, segundo a Fig. 11, não esperava-se a presença de alumina. Segundo Rocha (2011), essa ocorrência pode estar relacionada à sedimentação de MgO durante a etapa de solidificação pois, tratando-se de partículas mais pesadas (massa específica de 3,58 g/cm³) que as das alumina-gama, a heterogeneidade da mistura impossibilitou que toda a alumina reagisse com a magnésia durante a sinterização, não formando fase espinélio na proporção esperada, restando ainda sítios com α -Al₂O₃.

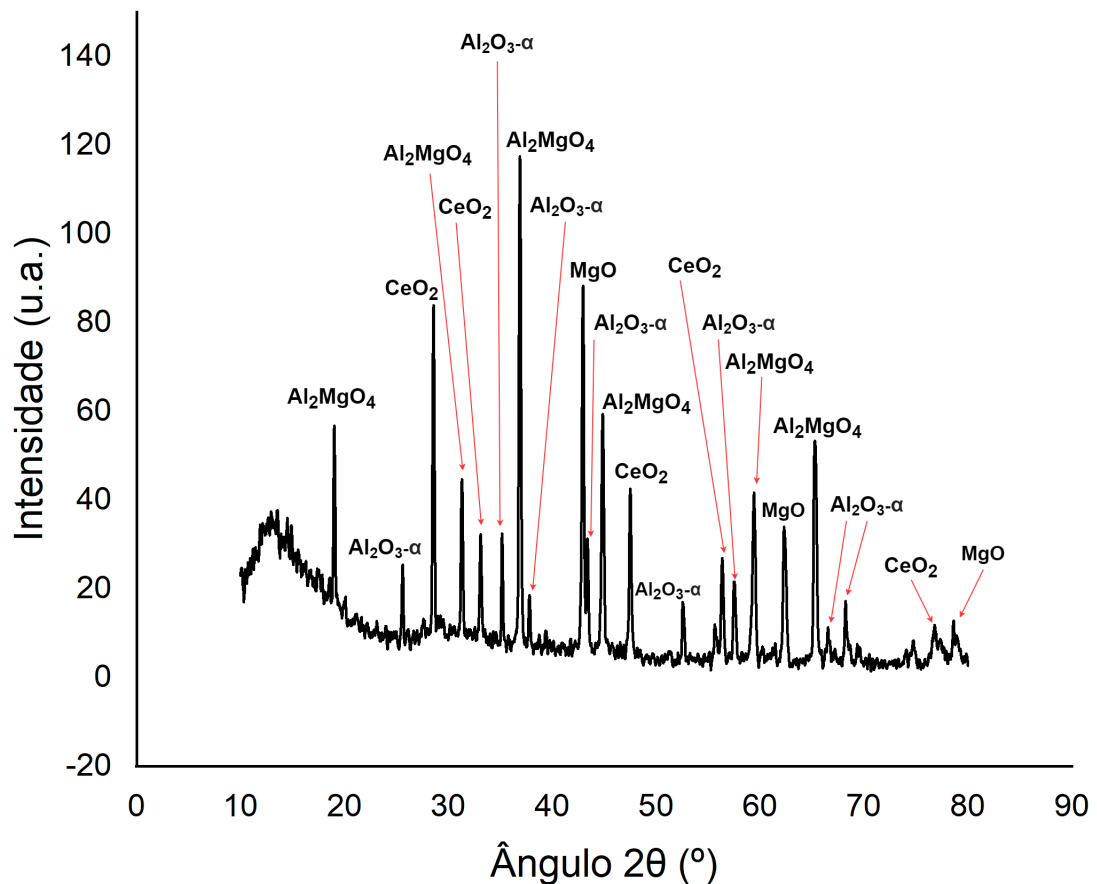


Figura 46: Difração de raios X para amostras A-10

Fonte: Autor

Analisando a Fig. 47, de uma amostra A-15, observa-se que não houve a presença de alumina ao final da sinterização, como esperado para tais condições de concentração e temperatura. Entretanto, a fase espinélio se mostrou em uma proporção menor em relação ao periclásio. Em contrapartida, a concentração de dióxido de cério subiu em relação ao observado na amostra A-10, corroborando com o realizado na preparação da amostra. Percebe-se então que, mais uma vez, houve uma maior sedimentação de MgO

(representando 48,1% da amostra sinterizada). Com isso, nota-se que boa parte dos íons de oxigênio presente no corundum se combinou com os íons de cério do $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, caracterizando quase 10% das fases presentes na amostra.

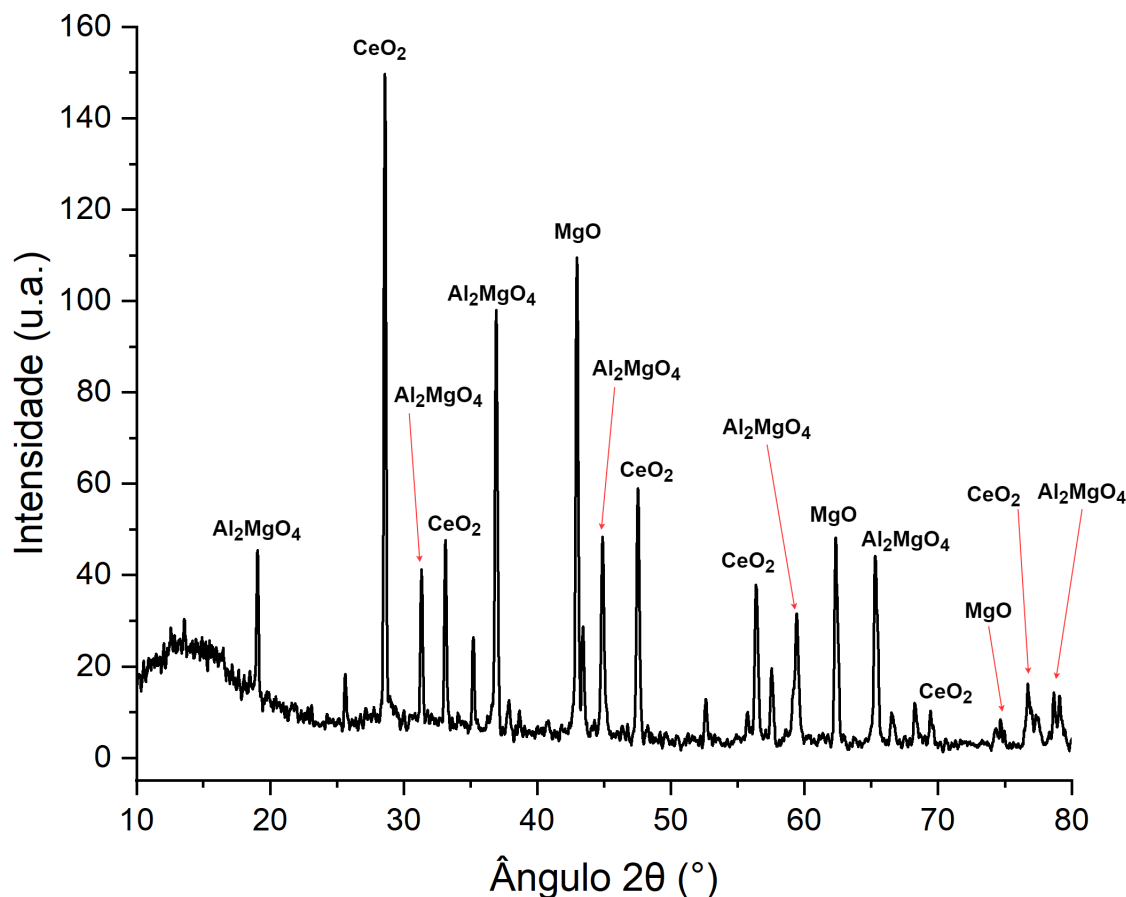


Figura 47: Difração de raios X para amostras A-15

Fonte: Autor

De acordo com a Fig. 48, de uma amostra A-20, observa-se que, assim como na amostra A-10, picos referentes às fases cristalinas da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e MgO também foram encontrados indicando que o método de preparação não proporcionou somente a formação da estrutura MgAl_2O_4 . Segundo Buffon et al.(2014), tal fato já era esperado uma vez que a transformação de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ no espinélio MgAl_2O_4 requer a difusão do magnésio no interior da estrutura cristalina da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e rearranjo dos íons alumínio e magnésio entre os sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos. Contudo, na prática, os espinélios dificilmente existem com 100% de ordenação em sua estrutura, pois existe uma probabilidade finita, baseada em equilíbrio termodinâmico, do íon magnésio ocupar um sítio octaédrico normalmente ocupado pelo íon alumínio.

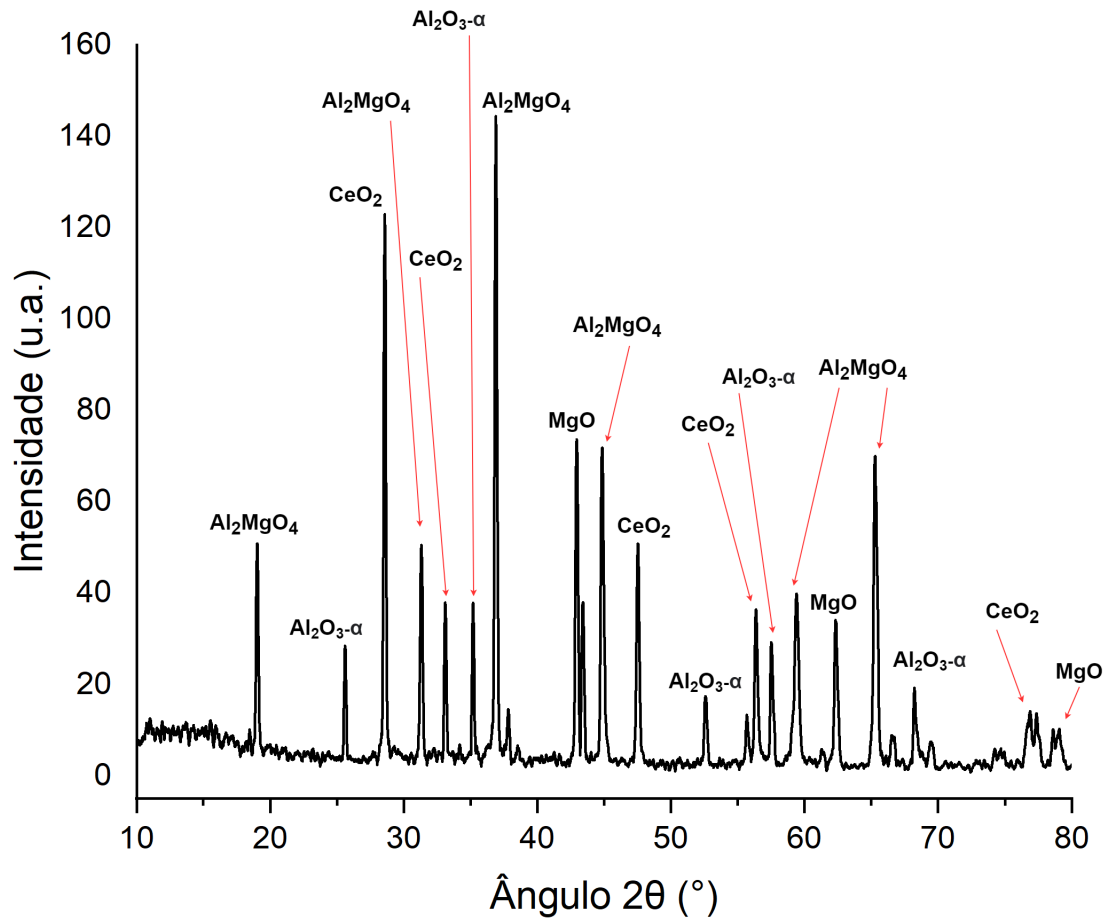


Figura 48: Difração de raios X para amostras A-20

Fonte: Autor

Por outro lado, a constatação de conglomerados de partículas a partir da análise de microscopia de varredura (seção 4.4) também pode ter ocasionado a baixa transformação de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ no espinélio MgAl_2O_4 nas amostras A-10 e A-20, onde não ocorreu a total difusão do magnésio no interior do corundum.

5 Conclusão

Suportes cerâmicos de $Al_2O_3 - \gamma$ dopadas com MgO e $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ foram produzidas por meio da técnica de *freeze casting* direcional. Por meio dos processos de preparação, solidificação, sublimação e sinterização, foi possível obter amostras que foram posteriormente caracterizadas quanto à densificação do corpo verde, ao volume de poros abertos e fechados presentes nelas, quanto à formação de novas fases, à microestrutura de ambas e à resistência a compressão.

Observou-se que o sistema ternário $Al_2O_3-\gamma/MgO/Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ possui uma tendência de densificação reduzida comparado com o trabalho de Marçal (2014), que caracterizou amostras de alumina pura. A temperatura de sinterização de $1.300\text{ }^\circ C$ não é suficiente para formar suportes com grande densificação, já que as amostras com 10%, 15% e 20% de cério apresentaram, aproximadamente, 39%, 50% e 46% de redução volumétrica, respectivamente. Atrelado a isso, os valores percentuais de porosidade total foram de 74%, 70% e 72%, respectivamente, condizente com o relatado por Marçal (2014), em que somente a partir de $1.500\text{ }^\circ C$ pode-se apreciar reduções mais significativas da porosidade. Constatou-se ainda que cargas de sólido em torno de 20% (baixa, tendo como base o trabalho de Deville (2008)) tendem a originar, através do *freeze casting*, suportes com volume percentual de poros em torno de 72%, aliado à referida temperatura de $1.300\text{ }^\circ C$. Somente a mudança de concentração de nitrato de cério na composição inicial de preparo das amostras não representou um fator importante para mudanças na porosidade, tampouco na densificação, em uma visão macroscópica.

Observou-se que, quanto maior é a concentração do dopante nitrato de cério III hexahidratado, menor será a resistência mecânica à compressão do suporte. Entretanto, seguindo a teoria apresentada no capítulo 2, infere-se que há um valor ótimo de adição de dopante, melhorando as propriedades mecânicas do espinélio $MgAl_2O_4$.

Com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura, foi possível identificar poros maiores, relativamente, atrelando esta característica à baixa resistência mecânica à compressão das amostras (menor que 1 MPa), em especial aquelas com grande percentual inicial de nitrato de cério (20%). Os poros maiores, bem como os grãos maiores avaliados, evidenciaram a ocorrência do *coarsening* em tais amostras. Por outro lado, notou-se em exemplares com percentual intermediário de cério (15%), a presença de poros menores e grãos arredondados, com a formação de “pescoços” entre eles. Estas amostras apresenta-

ram a maior resistência à compressão entre os exemplares caracterizados: 0,95 MPa.

Constatou-se a presença das novas fases MgAl_2O_4 e CeO_2 nas amostras após a sinterização. Em adição, percebeu-se que a alumina-gama se transforma na fase mais estável da alumina (α) em temperaturas acima de 1.200 °C e que a temperatura de 1.300 °C não foi suficiente para proporcionar a total difusão do magnésio no interior da estrutura cristalina da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e, conseqüentemente, o rearranjo dos íons alumínio e magnésio entre os sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos, restando ainda algumas moléculas de corundum em algumas amostras.

Verificou-se, ainda, que as condições de agitação da solução influencia no produto final, observando variação entre as porosidades, já quantificadas neste capítulo.

5.1 Proposta de trabalhos futuros

Durante a realização deste trabalho, percebeu-se a necessidade de uma metodologia mais avançada e complexa para assegurar as conclusões acerca do sistema ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma\text{/MgO/Ce(NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Dentre os possíveis estudos que potencializariam tais comprovações, destacam-se:

- Produzir amostras com concentrações de $\text{Ce(NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ inferiores a 10% e superiores a 20% e quantificar a tensão de ruptura através de ensaios de compressão;
- Utilização de um aparato experimental mais eficiente para agitar as soluções, como um homogeneizador por esferas;

Dentre estudos adicionais que enriqueceriam o conhecimento baseado no que foi discutido neste trabalho, pode-se listar:

- Variação nas condições de resfriamento (resfriamento difuso ou com baixas taxas) e análise da microestrutura;
- Utilização de solvente aquoso e análise da estrutura de grãos;
- Análise do fenômeno de sedimentação do MgO no sistema compósito;
- Variação na concentração de $\text{Ce(NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e análise da nova microestrutura.

Referências

- ABNT. *NBR 5738 - Concreto — Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova*. 9 p. Norma Brasileira. Segunda Edição, 2015. Citado na página 43.
- ABNT. *NBR 5739 - Concreto — Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos*. 9 p. Norma Brasileira. Terceira Edição, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 43, 44 e 52.
- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios x. *Associação Brasileira de Cerâmica*, v. 48, n. 305, p. 34–37, 2002. Citado na página 24.
- ALUMÍNIO, B. *Processo de Fabricação*. Brasil Alumínio, 2016. Acesso em: 05 de set. de 2020. Disponível em: <<http://brasilaluminio.com.br/pt/processos.php?id=1>>. Citado na página 18.
- AMARAL, L. F.; SALOMÃO, R.; FROLLINI, E.; PANDOLFELLI, V. C. Mecanismos de hidratação do óxido de magnésio. *Cerâmica*, v. 53, n. 328, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 18.
- ANGEL, G. D.; PADILLA, J. M.; CUAUHTÉMOC, I.; NAVARRETE, J. Toluene combustion on γ - Al_2O_3 - CeO_2 catalysts prepared from boehmite and cerium nitrate. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 281, p. 173–178, 2008. Citado na página 23.
- ARAUJO, D. R. *Síntese e Caracterização de Óxido de Magnésio Obtido por Diferentes Técnicas e sua Aplicação na Produção de Biodiesel*. Dissertação de Mestrado — Universidade de Brasília, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 16.
- ARRUDA, C. C. de. *Processos de Hidroxilação do Óxido de Magnésio (MgO): Síntese e Magnésia Cáustica*. Dissertação de Mestrado — Universidade de São Paulo, 2014. Citado na página 15.
- ASTM, I. *ASTM C1161-13 - Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature*. 19 p. Norma Brasileira. Terceira Edição, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 43 e 44.
- BAK, K.; HILAIRE, L. Quantitative xps analysis of the oxidation state of cerium in $\text{Pt-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. *Applied Surface Science*, v. 70-71, p. 191–195, 1993. Citado na página 21.
- BARSOUM, M. W. *Fundamentals of ceramics*. [S.l.]: Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 2002. Citado 4 vezes nas páginas 11, 12, 13 e 14.
- BIZKARRA, K.; BARRIO, V. L.; YARTU, A.; REQUIES, J.; ARIAS, P. L.; CAMBRA, J. F. Hydrogen production from n-butanol over alumina and modified alumina nickel

- catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, p. 5272–5280, 2015. Citado na página 22.
- CALLISTER, W. D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. [S.l.]: John Wiley Sons, Inc, 2000. 590 p. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 33.
- CARTER, C. B.; NORTON, M. G. *Ceramic Materials: Science and Engineering*. [S.l.]: Springer, 2007. 716 p. Citado 6 vezes nas páginas 24, 27, 28, 29, 33 e 34.
- CASTRO, R. H. R. d. *Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina*. Tese de Doutorado — Universidade de São Paulo, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 18.
- CHANDRADASS, J.; BALASUBRAMANIAN, M.; BAE, D.-s.; KIM, K. H. Effect of different fuels on the alumina–ceria composite powders synthesized by sol–gel auto combustion method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 479, p. 363–367, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 22.
- COELHO, A. C. V.; TOFFOLI, S. M. *Estrutura Cristalina dos Materiais Cerâmicos*. USP, 2013. Acesso em: 08 de set. de 2020. Disponível em: <[http://www.pmt.usp.br/pmt5783/AulaCerâmica1\(Estruturas\)-2013.pdf](http://www.pmt.usp.br/pmt5783/AulaCerâmica1(Estruturas)-2013.pdf)>. Citado na página 22.
- DEVILLE, S. Freeze-casting of porous ceramics: A review of current achievements and issues. *Advanced Engineering Materials*, v. 10, p. 155–169, 2008. Citado 9 vezes nas páginas 1, 2, 6, 7, 8, 11, 15, 51 e 65.
- DUARTE, L. d. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M. d.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (mev) e sistema de energia dispersiva (eds) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. *Pesquisas em Geociências UFRGS*, v. 30, n. 2, p. 3–15, 2003. ISSN 1518-2398. Citado na página 28.
- FERREIRA, A. R.; MARTINS, M. J. F.; KONSTANTINOVA, E.; CAPAZ, R. B.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A. Direct comparison between two -alumina structural models by dft calculations. *J. Solid State Chem.*, v. 184, p. 1105–1111, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 18.
- FONSECA, M. H. d. F.; BARBOSA, M. P. S.; VILAR, Z. T.; JUNIOR, U. P. d. L.; LOBO, C. J. d. S. Estudo da influência da porosidade em materiais cerâmicos. *22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, p. 1341–1352, 2016. Citado na página 1.
- FREIRE, R. M. *Obtenção de Nanocarreadores Magnéticos para Hipertermia e Liberação Controlada de Fármacos*. Dissertação de Mestrado — Universidade Federal do Ceará, 2012. Citado na página 19.
- HECK, A. L.; TAFFAREL, S. R.; HOFFMANN, R.; JR., U. L. P.; JAHN, S. L.; FOLETTO, E. L. Síntese do espinélio mgal_2o_4 via “sol-gel”. *Associação Brasileira de Cerâmica*, v. 51, n. 318, p. 117–120, 2005. Citado na página 19.
- IBAR. *Óxido de magnésio AGROMAG*. Ibar Nordeste, 2018. Acesso em: 05 de set. de 2020. Disponível em: <<https://www.ibarnordeste.com.br/agromag/produtos/>>. Citado na página 15.

- JIN, S.; BANG, G.; LIU, L.; LEE, C.-H. Synthesis of mesoporous mgo-ceo₂ composites with enhanced co₂ capture rate via controlled combustion. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 288, n. 109587, p. 145–152, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 23.
- KASTEN, L. S.; GRANT, J. T.; GREBASCH, N.; VOEVODIN, N.; ARNOLD, F. E.; DONLEY, M. S. An xps study of cerium dopants in sol-gel coatings for aluminum 2024-t3. *Surface and Coatings Technology*, v. 140, p. 11–15, 2001. Citado na página 22.
- LIMA, N. C. *Obtenção e Caracterização de Espinélio MgAl₂O₄ Nanoestruturado através de Síntese por Combustão em Solução*. Dissertação de Mestrado — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 20.
- LYCKFELDT, O.; FERREIRA, J. M. F. Processing of porous ceramics by ‘starch consolidation’. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 18, p. 131–140, 1998. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 5.
- MALDANER, M. *Obtenção do Fator de Intensidade de Tensão pelo Método da Função de Green Local Modificado*. Dissertação de Mestrado — Universidade Federal de Santa Catarina, 1993. Citado na página 34.
- MARÇAL, R. L. S. B. *Combinação de “Freeze Casting” e Colagem por Barbotina para Produção de Alumina Densa/Porosa*. Tese de Doutorado — Instituto Militar de Engenharia, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 48, 49 e 65.
- MAXWELL, W.; GURNICK, A. R.; FRANCISCO, A. C. Preliminary investigation of the freeze casting method for forming refractory powders. *NACA Research Memorandum*, 1954. Citado na página 5.
- MONTEIRO, A. P. d. M. *Influência do método de preparação nas propriedades do óxido de ferro suportado*. Dissertação de Mestrado — Universidade Federal da Bahia, 2005. Citado na página 16.
- NGUYEN, V.-K.; PARK, J.-H.; SHIN, C.-H. Synthesis, characterization and catalytic performance of binary ceo₂-mgo oxides in the dehydrogenation of ethylbenzene. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 107, p. 157–165, 2012. Citado na página 23.
- OHJI, T.; FUKUSHIMA, M. Macro-porous ceramics: processing and properties. *International Materials Reviews*, v. 57, p. 115–131, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 5.
- PARK, P. W.; LEDFORD, J. S. Effect of crystallinity on the photoreduction of cerium oxide: A study of ceo₂ and ce/al₂o₃ catalysts. *American Chemical Society*, v. 12, p. 1794–1799, 1996. Citado na página 21.
- QUINAN, M. A. D. *Uma Metodologia para Determinação do Fator de Intensidade de Tensões Causado por Tensões Térmicas Utilizando a Fotoelasticidade*. Tese de Doutorado — Universidade de São Paulo, 2005. Citado na página 34.
- RESENDE, O.; CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; RIBEIRO, D. M. Propriedades físicas do feijão durante a secagem: determinação e modelagem. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 32, n. 1, p. 225–230, 2008. Citado na página 49.
- ROCHA, C. D. *Estudo do Processamento da Alumina visando aplicação em Geometria Hemisférica*. Dissertação de Mestrado — Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011. Citado na página 62.

SAKO, E. Y.; PANDOLFELLI, V. C. Artigo revisão - a relação entre a corrosão e a microestrutura: a chave para o desenvolvimento de concretos refratários espinelizados de alto desempenho. *Associação Brasileira de Cerâmica*, v. 60, n. 353, p. 127–143, 2014. Citado na página 21.

SHACKELFORD, J. F. *Introdução à ciência dos materiais para engenheiros*. [S.l.]: Pearson Prentice Hall, 2008. 556 p. Citado 8 vezes nas páginas 24, 25, 26, 27, 28, 29, 32 e 33.

SILVA, A. M. A. *Otimização da Densificação de Suportes de Alumina Porosas Fabricadas pelo Processo de Freeze Casting*. Tese de Doutorado — Universidade Federal de Minas Gerais, 2015. Citado 4 vezes nas páginas 29, 30, 51 e 54.

SILVA, F. A.; MARTINEZ, D. S.; RUIZ, J. A. C.; MATTOS, L. V.; HORI, C. E.; NORONHA, F. B. The effect of the use of cerium-doped alumina on the performance of pt/ceo₂/al₂o₃ and pt/cezro₂/al₂o₃ catalysts on the partial oxidation of methane. *Applied Catalysis A: General*, v. 335, p. 145–152, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 23.

SOFIE, S. W.; DOGAN, F. Freeze casting of aqueous alumina slurries with glycerol. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 84, p. 1459–1464, 2001. Citado na página 1.

STORION, A. G. *Corpos Cerâmicos Porosos Obtidos Via Gelatinização: Estudo e Caracterização*. Trabalho de Conclusão de Curso — Universidade Federal de Alfenas, 2015. Citado na página 1.

TONELLO, K. P. d. S. *Compósitos à Base de Al₂O₃, com Adições de NbC e de MgO*. Dissertação de Mestrado — Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 13, 14 e 20.

UFRJ. *Cap. 3 - Estruturas Cristalinas*. Instituto de Física - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019. Acesso em: 05 de set. de 2020. Disponível em: <<https://www.if.ufrj.br/~capaz/fmc/cap3-estrutura.pdf>>. Citado na página 16.

VALDEZ, B.; KIYOTA, S.; STOYTCHEVA, M.; ZLATEV, R.; BASTIDAS, J. M. Cerium-based conversion coatings to improve the corrosion resistance of aluminium alloy 6061-t6. *Corrosion Science*, v. 87, p. 141–149, 2014. Citado na página 22.

WANG, L. J.; LIU, Y. Q.; WANG, Q.; CHOU, K. C. Evolution mechanisms of mgo·al₂o₃ inclusions by cerium in spring steel used in fasteners of high-speed railway. *ISIJ International*, v. 55, n. 5, p. 970–975, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 23.

WEGST, U. G. K.; SCHECTER, M.; DONIUS, A. E.; HUNGER, P. M. Biomaterials by freeze casting. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, v. 368, p. 2099–2121, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 7.

YOON, B.-H.; LEE, E.-J.; KIM, H.-E.; KOH, Y.-H. Highly aligned porous silicon carbide ceramics by freezing polycarbosilane/camphene solution. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 90, p. 1753–1759, 2007. Citado na página 10.

ZHANG, L.; CHENG, L.; REN, Y.; ZHANG, J. Effect of cerium on the wettability between 304 stainless steel and mgo-al₂o₃-based lining refractory. *Ceramics International*, v. 46, p. 15674–15685, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 23.