

PROJETO DE GRADUAÇÃO

Avaliação da influência de MgO em suportes cerâmicos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ produzidos pelo processo de freeze casting

Por,
Lucas dos Santos Almansa

Brasília, 19 de Novembro de 2019

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

**FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Faculdade de Tecnologia
Departamento de Engenharia Mecânica

PROJETO DE GRADUAÇÃO

Avaliação da influência de MgO em suportes cerâmicos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ produzidos pelo processo de freeze casting

POR,

Lucas dos Santos Almansa

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

Banca Examinadora

Prof. Alysson Martins Almeida Silva, UnB/ ENM
(Orientador)

Prof. Daniel Monteiro Rosa, UnB/ ENM

Eng. Lais Soares Vieira

Brasília, 19 de Novembro de 2019

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer à minha família, meus pais Leonel e Luciane pelo exemplo e por todo amor e incentivo durante toda a minha vida. A minha irmã Luana pela amizade, parceria e carinho.

A minha namorada Isabela pelo companheirismo, ombro amigo, paciência e apoio incondicional ao longo desta jornada.

Ao professor Dr. Alysson Martins Almeida Silva pela orientação, disponibilidade, conhecimento compartilhado, serenidade e confiança.

Aos alunos de mestrado Leandro e Lais pela orientação no laboratório e por sempre se mostrarem disponíveis a ajudar e instruir.

Aos meus amigos de Rio Grande que estão do meu lado à 16 anos. Sempre com conselhos e incentivos que foram de extrema importância ao longo da minha trajetória.

Aos meus amigos de Cachoeira do Sul que estão comigo desde o ensino médio.

Aos amigos eu fiz em Brasília, Bruno Trindade, Ciro Andrade e Iuri Garin que tornaram a adaptação a cidade nova muito mais fácil.

Aos amigos que fiz na UnB, Bruno, Vitor, João e Leticia que me receberam de braços abertos e vivenciaram comigo horas de estudos com muita amizade e parceria.

E a todos que contribuíram de alguma forma durante a minha formação ou que se sentiram orgulhosos com essa conquista, os meus sinceros agradecimentos.

Lucas dos Santos Almansa

RESUMO

Os materiais cerâmicos com estrutura porosa possuem características que estabelecem sua importância em diversos setores como o eletrônico, automotivo, aeroespacial e construção civil. Por conta disso, este trabalho tem por objetivo produzir suportes cerâmicos de alumina gama ($Al_2O_3-\gamma$) dopadas com óxido de magnésio (MgO) pelo processo de *freeze casting*, uma vez que as técnicas convencionais não possuem capacidade de controle da porosidade. O *freeze casting* é uma técnica flexível de conformação a úmido que origina estrutura de poros controlada, conectada e com propriedades anisotrópicas. Os suportes cerâmicos produzidos por essa rota apresentam resistência mecânica e porosidade com potencial para que sejam utilizados como reparador de tecido ósseo, possibilitando o crescimento de células mesenquimais. Com intuito de avaliar as propriedades e características do material produzido foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização: Difração de Raio x (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e densidade por Princípio de Arquimedes. A fim de identificar e analisar as características das fases atingidas, avaliou-se a influência das duas temperaturas de sinterização utilizadas e do dopante na porosidade e microestrutura geradas. Dessa forma, constata-se que a concentração de MgO e as temperaturas adotadas estabeleceram mudanças consideráveis na microestrutura e no grau de porosidade das amostras produzidas.

ABSTRACT

Porous ceramic materials have characteristics that establish their importance in various sectors such as electronics, automotive, aerospace and construction. Because of this, this work aims to produce magnesium oxide (MgO) doped gamma alumina ($Al_2O_3-\gamma$) ceramic supports by the freeze casting process, since conventional techniques do not have porosity control capability. Freeze casting is a flexible wet shaping technique that results in controlled, connected pore structure with anisotropic properties. The ceramic supports produced by this route have mechanical strength and porosity with potential to be used as bone tissue repairer, enabling the growth of mesenchymal cells. In order to evaluate the properties and characteristics of the produced material, the following characterization techniques were used: X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Dispersive Energy Spectroscopy (EDS) and density by Archimedes' principle. In order to identify and analyze the characteristics of the phases reached, the influence of the two sintering temperatures used and the dopant on the generated porosity and microstructure were evaluated. Thus, it can be seen that the concentration of MgO and the adopted temperatures established considerable changes in the microstructure and the degree of porosity of the samples produced.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 CONTEXTO E MOTIVAÇÃO.....	1
1.2 OBJETIVO.....	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 CERÂMICAS.....	3
2.2 MEMBRANAS E SUPORTES CERÂMICOS.....	4
2.3 ÓXIDOS CERÂMICOS.....	7
2.3.1 Alumina (Al ₂ O ₃).....	7
2.3.2 Óxido de Magnésio (MgO).....	8
2.3.3 Al ₂ O ₃ /MgO.....	9
2.4 FREEZE CASTING.....	10
2.4.1 Preparo da Suspensão.....	11
2.4.2 Solidificação.....	12
2.4.3 Sublimação.....	15
2.4.4 Sinterização.....	16
2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	17
2.5.1 Difração de Raio-X (DRX).....	17
2.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS).....	18
2.5.3 Princípio de Arquimedes.....	20
3 MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1 PROCESSO DE <i>FREEZE CASTING</i> – Al ₂ O ₃ - γ / MgO.....	22
3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	25
3.2.1 Determinação da Porosidade (Princípio de Arquimedes).....	25
3.2.2 Análise por Difração de Raios X (DRX).....	25
3.2.3 Análise da Microestrutura (MEV).....	25
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1 POROSIDADE.....	26
4.2 ANÁLISE DRX.....	29
4.3 MICROESTRUTURA.....	33
5 CONCLUSÃO	42
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Grupos de cerâmicos devido a sua aplicação (CALLISTER, 2012).....	3
Figura 2. Relação da porosidade com o módulo de elasticidade da alumina (CALLISTER, 2012)	4
Figura 3. Esquema do processo de separação via membranas (PORTAL, 2009).	5
Figura 4. Formas de membranas (BURGGRAAF, 1996).	5
Figura 5. Esquema do conjunto membrana-suporte: 1) Suporte poroso; 2) Camada intermediário; 3) Camada de separação; 4) Modificação de 3 para camada de microporos (BURGGRAAF, 1996).....	6
Figura 6. Ilustração do Processo Bayer (WAO, 2019).	8
Figura 7. Estrutura cristalina do sal-gema (CALLISTER, 2012).....	9
Figura 8. Diagrama de fases Al_2O_3/MgO (CALLISTER, 2012).....	10
Figura 9. Ilustração das quatro etapas do processo de <i>freeze casting</i> (DEVILLE, 2008)..	11
Figura 10. Resultados morfológicos possíveis com a variação da velocidade de solidificação: a) Frente plana com todas as partículas sendo empurradas; b) Frente lamelar, modelam as partículas; c) Partículas aprisionadas. Adaptado de (WASCHKIES, 2011).	12
Figura 11. Canfeno como solvente: a) estrutura dendrítica de canfeno; b) porosidade da alumina após a sublimação do canfeno (ARAKI, 2005).	14
Figura 12. Morfologia dos poros de amostras produzidas por <i>freeze casting</i> , quando se utiliza a) Partículas pequenas e b) Partículas grandes. Adaptado de (DEVILLE, 2008)....	15
Figura 13. Etapas da sinterização, (a) Partículas soltas, (b) Inicial, (c) Intermediária e (d) Final (LEE, 1994).....	16
Figura 14. Ilustração da difração de raios X por planos de átomos (CALLISTER, 2012). .	18
Figura 15. Esquema ilustrativo do princípio de funcionamento do Microscópio Eletrônico de Varredura (MALISKA, 2005).	19
Figura 16. Ilustração dos passos para produção de amostras de $Al_2O_3-\gamma/MgO$ via <i>freeze casting</i>	22
Figura 17. Esquema da solidificação unidirecional da suspensão com o uso do nitrogênio líquido.....	23
Figura 18. Duas amostras de 72% $Al_2O_3-\gamma$ / 28%MgO.....	24
Figura 19. Três amostras de 85% $Al_2O_3-\gamma$ / 15%MgO.....	24
Figura 20. Difratorômetro D8 FOCUS da marca Bruker.	25
Figura 21. Porosidade em função do tempo de agitação da suspensão.	28
Figura 22. Porosidade total e aberta em função da concentração de MgO para as duas temperaturas de sinterização.	28

Figura 23. Difração de raios X para amostras de 72% Al₂O₃ - γ /28%MgO sinterizadas a 1500°C.	30
Figura 24. Difração de raios X para amostra de 85% Al₂O₃ - γ /15%MgO sinterizadas a 1300°C.	31
Figura 25. Difração de raios X para amostras de 85% Al₂O₃ - γ /15%MgO sinterizadas a 1500°C.	32
Figura 26. Difração de raios X para amostra de 65% Al₂O₃ - γ /35%MgO sinterizadas a 1300°C.	32
Figura 27. Microestrutura das amostras com concentração 85% Al₂O₃ - γ /15%MgO e zoom x950. a) Temperatura de sinterização de 1300 °C, b) Temperatura de sinterização de 1500°C.	33
Figura 28. Microestrutura das amostras com concentração 85% Al₂O₃ - γ /15%MgO e zoom x1600. a) Temperatura de sinterização de 1300 °C, b) Temperatura de sinterização de 1500°C.	34
Figura 29. Microestrutura das amostras com concentração 85% Al₂O₃ - γ /15%MgO, temperature de sinterização de 1300 °C e zoom x1100.	34
Figura 30. Análise EDS da concentração de cada substância presente na microestrutura exposta pela Fig. (30).	35
Figura 31. Microestrutura das amostras com concentração 85% Al₂O₃ - γ /15%MgO, temperature de sinterização de 1500 °C e zoom x3300.	36
Figura 32. Análise EDS da concentração de cada substância presente na microestrutura exposta pela Fig. (31).	36
Figura 33. Microestrutura das amostras com concentração 72% Al₂O₃ - γ /28%MgO, sinterizadas a de 1500°C obtidas com zoom de x900.	37
Figura 34. Microestrutura das amostras com concentração 72% Al₂O₃ - γ /28%MgO, sinterizadas a de 1500°C obtidas com zoom de x1000.	37
Figura 35. Microestrutura das amostras com concentração 72% Al₂O₃ - γ /28%MgO, sinterizadas a 1500°C e obtidas com zoom de x1500.	38
Figura 36. Microestrutura das amostras com concentração 65% Al₂O₃ - γ /35%MgO, sinterizadas a 1300°C e obtidas com zoom de x1200.	38
Figura 37. Microestrutura das amostras com concentração 65% Al₂O₃ - γ /35%MgO, sinterizadas a 1300°C e obtidas com zoom de x1500.	39
Figura 38. Microestrutura das amostras com concentração 65% Al₂O₃ - γ /35%MgO, sinterizadas a 1300°C e obtidas com zoom de x2200.	39
Figura 39. Microestrutura das amostras com concentração 65% Al₂O₃ - γ /35%MgO, sinterizadas a 1300°C e obtidas com zoom de x850.	40
Figura 40. Análise EDS da concentração de cada substância presente na microestrutura exposta pela Fig. (40).	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Componentes utilizados para obtenção da solução.	23
Tabela 2. Grau de porosidade das duas amostras 78%Al ₂ O ₃ -γ / 22%MgO.....	26
Tabela 3. Grau de porosidade das duas amostras com 72%Al ₂ O ₃ -γ / 28%MgO.....	26
Tabela 4. Grau de porosidade das três amostras com 85%Al ₂ O ₃ -γ / 15%MgO.....	27
Tabela 5. Grau de porosidade da amostra com 65%Al ₂ O ₃ -γ / 35%MgO.....	27

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTO E MOTIVAÇÃO

A aplicação de materiais cerâmicos porosos justifica-se devido a propriedades específicas que viabilizam a sua aplicação em diversos ramos. Para (ROMANO, 2006) os benefícios que o emprego desses materiais oferece são relacionados com características como massa específica baixa, elevada temperatura de fusão, resistência à corrosão, resistência ao desgaste, alta dureza e estabilidade química. Por conta disso, possuem aplicação como biocerâmicos, catalisadores, máquinas térmicas, aeronaves espaciais, filtro de líquidos e gases quentes, membranas de separação e arcabouços artificiais para regeneração do tecido ósseo (GUZMAN, 2003). Em contrapartida, cerâmicas porosas possuem baixa tenacidade, apresentam pouca ou nenhuma absorção de energia até a fratura e, por isso, são frágeis quando comparadas com metais e polímeros. Somado a isso, os poros funcionam como concentradores de tensão, facilitando a propagação de trincas e explicando a baixa resistência mecânica dos cerâmicos (STUDART, 2006). Estabelecendo a necessidade de pesquisas que elevem o aprendizado sobre métodos de produção de cerâmicos com porosidade controlada. A fim de que se obtenha um material com resistência mecânica superior quando comparado com os produzidos pelas técnicas convencionais, nas quais, podem ser citadas: queima de partículas orgânicas, réplica e *gel casting* de espumas cerâmicas (COLOMBO, 2005).

Um material cerâmico detém a sua performance relacionada com a fração volumétrica de sólido, estrutura de poros e as propriedades intrínsecas dos materiais de partida (peso molecular, calor específico, etc). Para que se tenha uma melhora das propriedades exibidas por um material cerâmico, é essencial um controle rigoroso da morfologia, fração volumétrica e tamanho dos poros. Uma vez que as técnicas convencionais não possuem essa capacidade de controle, o processo que tem gerado interesse ao longo dos últimos é o *freeze casting* (SILVA, 2015). Uma técnica flexível que origina uma estrutura de poros controlada e com propriedades anisotrópicas. A técnica baseia-se na preparação de uma suspensão contendo partículas cerâmicas – metálicas dispersas em meio aquoso ou orgânico (solvente), seguido pela solidificação do solvente e posterior sublimação. Uma última etapa, a sinterização, promove a consolidação do corpo verde (DEVILLE, 2008; KUMAR, 2010; SILVA, 2015).

O processo via *freeze casting* busca produzir cerâmicas com porosidade e morfologia controladas, diferente do que se encontra nos materiais produzidos pelos processos tradicionais. Além de possibilitar à obtenção de poros conectados, é uma técnica versátil utilizada na fabricação de cerâmicas, polímeros e metais (SILVA, 2015). Devido a isso, tem conquistado destaque nos últimos anos por possuir baixo custo, pequeno impacto ambiental e estrutura de poros unidirecional que estabelecem potencial para utilização desses materiais em aplicações biomédicas, dispositivos microfluídicos, eletrônica orgânica e membranas (LI, 2012). Além disso, durante a produção de uma cerâmica, o processo de fabricação

escolhido e os parâmetros selecionados em cada etapa do processo determinam a capacidade do material final e, por este motivo, técnicas que possuem flexibilidade nas etapas da conformação são motivo de estudo. Por isso, o potencial dos materiais produzidos por essa rota tem gerado diversas pesquisas dedicadas ao tema (SOFIE, 2001).

Por essa razão, este trabalho tem como objetivo produzir suportes cerâmicos de alumina gama dopadas com óxido de magnésio pela técnica de *freeze casting*. Para que se obtenha suportes com estabilidade química, estabilidade térmica e estrutura de poros controlada pelos parâmetros utilizados durante as etapas do processo. Com esse propósito, avaliou-se a influência do dopante (MgO) com relação a microestrutura e as características das fases geradas, da mesma maneira que a dos parâmetros de sinterização adotados durante o processo foram analisados. Com intuito de verificar o potencial dos suportes produzidos utilizou-se as seguintes técnicas de caracterização: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por energia dispersiva (EDS), Princípio de Arquimedes e Difração de Raios X (DRX). Deste modo, com base nos resultados obtidos a técnica quando utilizada com os parâmetros e componentes adequados demonstrou-se promissora para produção de suportes cerâmicos.

1.2 OBJETIVO

Neste trabalho, busca-se produzir suportes cerâmicos de alumina ($Al_2O_3-\gamma$) via *freeze casting* e avaliar a influência da inclusão do óxido de magnésio (MgO) nas propriedades das amostras produzidas.

A fim de obter o objetivo geral apresentado, colocam-se os seguintes objetivos específicos:

- Identificar e analisar as características das fases do material produzido.
- Avaliar a influência das duas temperaturas e do tempo utilizado durante a sinterização.
- Avaliar a influência do dopante (MgO) na porosidade e na microestrutura produzida.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CERÂMICAS

Os materiais cerâmicos são compostos por elementos metálicos e não-metálicos que possuem ligações interatômicas de natureza iônica. Devido à sua composição química, detém características que estabelecem sua grande importância em diversos setores como o eletrônico, automotivo, aeroespacial e construção civil. São divididos nos respectivos grupos apresentados pela Fig. (1): vidros, produtos à base de argila, louças brancas, refratários, abrasivos, cimentos e cerâmicas avançadas. Em até setenta anos atrás, pertenciam a essa categoria somente os materiais conhecidos como “cerâmicas tradicionais”, compostas principalmente por argila. Alguns exemplos são a porcelana usada em louças, tijolos, telhas e vidros. Com expressivos avanços no entendimento da natureza desses materiais surgiu uma nova geração de cerâmicos. Esses materiais possuem uma aplicação mais complexa, como em computadores, eletrônicos, fibras ópticas, biomateriais entre outros (CALLISTER, 2012; NORTON, 1973).

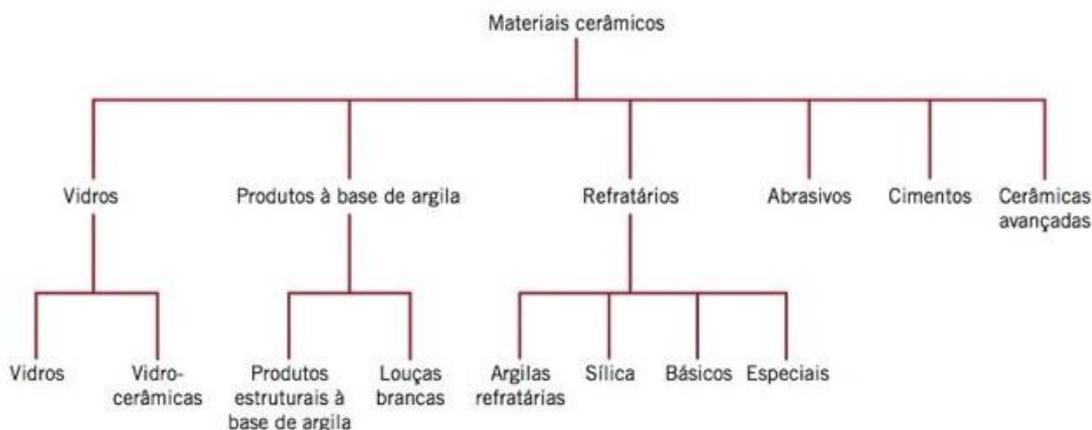


Figura 1. Grupos de cerâmicos devido a sua aplicação (CALLISTER, 2012).

As principais características que estabelecem sua grande aplicação são alta dureza, resistência à corrosão e a sua utilização como isolante térmico e elétrico. Em contrapartida, materiais cerâmicos são frágeis, possuem baixa tenacidade, propriedade correspondente a quantidade de energia que um material pode absorver até à fratura. A porosidade dos cerâmicos provoca efeitos negativos nas propriedades do material, é prejudicial em relação a resistência à flexão. Primeiramente, origina uma redução da área reta do material, fazendo com que a carga seja aplicada em uma área menor. Do mesmo modo, os poros atuam como concentradores de tensão, ou seja, existindo um poro esférico isolado, sendo aplicada uma tensão de tração, ela será ampliada em até duas vezes. Expondo assim, o quão extrema é a atuação da porosidade para a resistência mecânica do material, por meio da Fig. (2) pode-se observar a influência

da fração volumétrica de poros no módulo de elasticidade da alumina. Não é incomum que uma porosidade de 10% de volume seja responsável por uma diminuição de 50% na resistência à flexão, se comparado ao valor medido sem porosidade (CALLISTER, 2012).

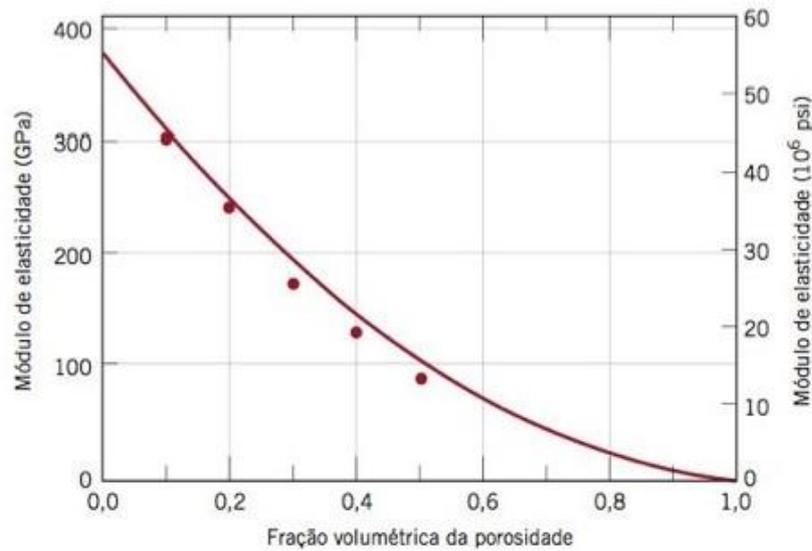


Figura 2. Relação da porosidade com o módulo de elasticidade da alumina (CALLISTER, 2012)

Os cerâmicos mais tradicionais possuem como matéria-prima argila mineral e caulinita, enquanto materiais mais atuais incluem os óxidos, alumina, magnésia, dióxido de titânio, titanato de alumínio, entre outros. Atualmente, a inserção de componentes como tungstênio, silício e carboneto de silício possibilitam a produção das cerâmicas avançadas, expandindo as possibilidades de funcionalidade desses materiais. As cerâmicas convencionais e as modernas apresentam características semelhantes, porém, algumas peculiaridades são levadas em conta na escolha do cerâmico para a respectiva aplicação. Enquanto as cerâmicas avançadas são utilizadas em equipamentos médicos, elétricos e eletrônicos, as cerâmicas convencionais são utilizadas em equipamentos de mineração durante a trituração e para trabalhos semelhantes, no qual necessita-se resistência à abrasão e elevada dureza. Dado isso, observa-se a necessidade da existência de diversos métodos para geração de cerâmicas, porque interferem diretamente na performance do material. Possibilitando assim que se origine diversas pesquisas referentes ao modo de fabricação dos cerâmicos, em que são estudadas e desenvolvidas novas técnicas. Com isso, a seleção do método e os parâmetros utilizados no processo vão estabelecer o nível de controle da estrutura de poros gerada (SUBEDI, 2013).

2.2 MEMBRANAS E SUPORTES CERÂMICOS

As membranas podem ser compostas por polímeros, cerâmicos ou metais. O seu desempenho é estabelecido pelo fluxo e seletividade que proporciona, por isso, a função principal exercida por uma membrana é a separação das fases de uma substância, executando um bloqueio entre as duas fases dessa

mesma substância, como mostra à Fig. (3). As características e as propriedades funcionais da membrana vão definir a escolha por uma membrana densa ou porosa. Em que, para ambas pode-se destacar a não necessidade do emprego de produto químico, operar em temperatura ambiente e possuir a capacidade de utilização tanto na separação de líquido como na de gás. Dependendo do emprego e do tipo das características do meio, membranas possuem geometrias variadas, discos planos, tubos, multicanais, colmeia, demonstrados pela Fig. (4) (BURGGRAAF, 1996; HABERT, 2006; MEDEIROS, 2013).

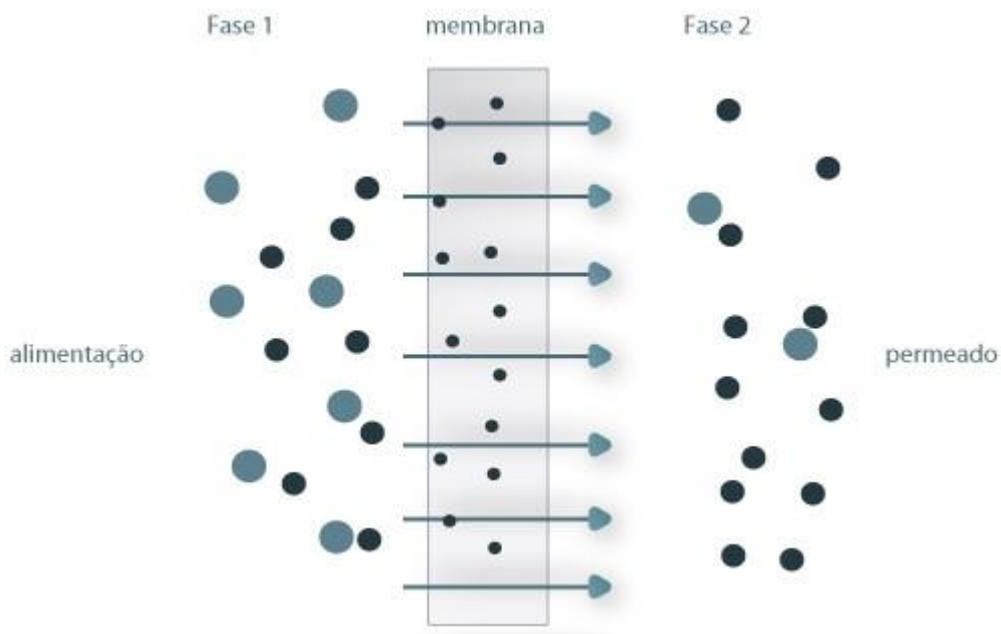


Figura 3. Esquema do processo de separação via membranas (PORTAL, 2009).

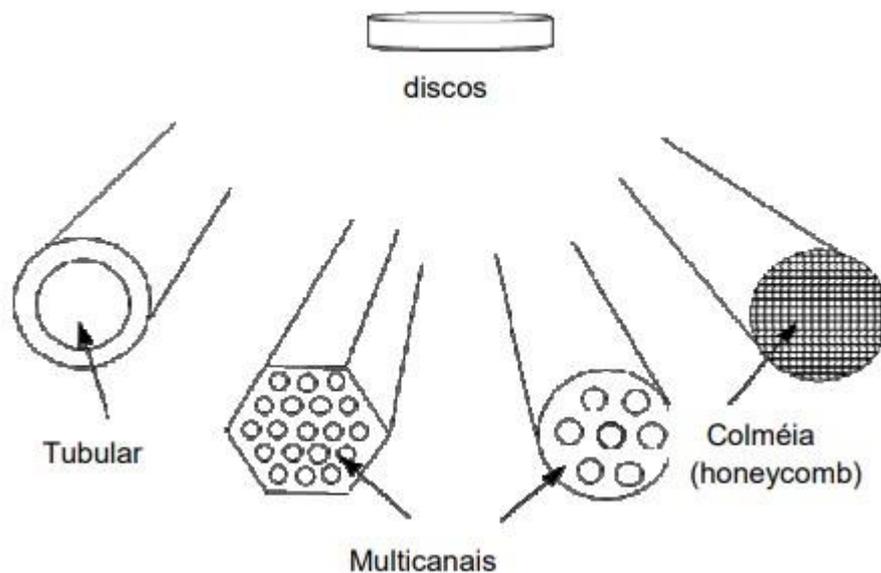


Figura 4. Formas de membranas (BURGGRAAF, 1996).

Membranas são muito encontradas em processos que necessitam do tratamento de rejeitos, como nas áreas da medicina, lixo industrial, alimentos processados, dessalinização da água e processos químicos, exercendo o papel de separar substâncias nesses processos. Dentre os tipos existentes, quando em comparação com membranas poliméricas, a membrana cerâmica é a que mais apresenta vantagens, é estável quimicamente e biologicamente além de possuir maior resistência a altas temperaturas e pressões. Somado a isso, as membranas cerâmicas ocupam um espaço físico pequeno, possuem vida útil longa e facilidade de limpeza. São utilizadas em conjunto com suportes cerâmicos para aumento da resistência mecânica das membranas (BURGGRAAF, 1996; BHAVE, 2012; CRESPO, 2013; CHEN, 2010).

Os suportes cerâmicos são disponíveis comercialmente em geometrias como tubos e discos. São confeccionados por meio de prensagem convencional uniaxial e isostática do pó ou técnicas como *freeze casting*, extrusão, *tape casting*, *slip casting* e outros. São compostos por camadas diferentes e possuem uma diminuição progressiva no tamanho dos poros e na espessura, porém, devem possuir poros com diâmetro superior aos da membrana. Com objetivo de proporcionar resistência mecânica para as membranas, a alumina é um dos materiais mais utilizados em suportes, pela sua estabilidade química e térmica, o conjunto suporte e membrana é posicionado conforme a ilustração da Fig. (5). Estabelecendo assim, a influência da escolha do suporte na capacidade da membrana de executar suas funções. Devido a isso, suportes com defeitos e imprecisões acarretam defeitos na membrana (BURGGRAAF, 1996; CHEN, 2010).

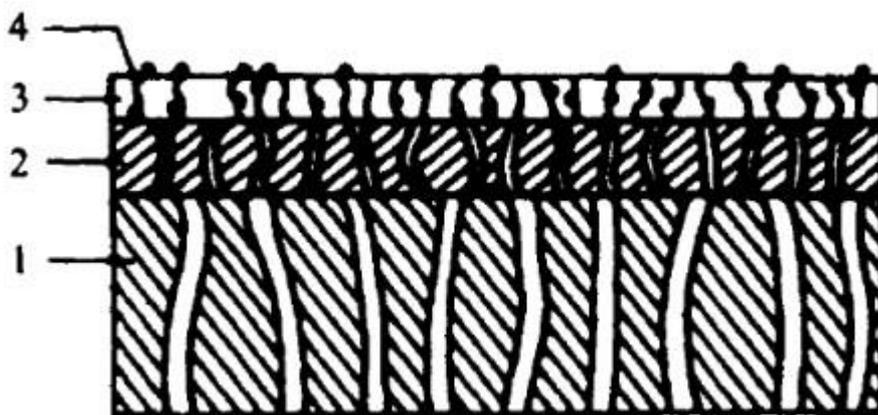


Figura 5. Esquema do conjunto membrana-suporte: 1) Suporte poroso; 2) Camada intermediária; 3) Camada de separação; 4) Modificação de 3 para camada de microporos (BURGGRAAF, 1996).

Por sua vez, as características que todo suporte deve apresentar para ser considerado eficiente são: superfície lisa, constante, homogênea, somados a inércia química e resistência mecânica. Também necessitam da existência de uma alta permeabilidade e uma porosidade elevada que não interfira negativamente no fluxo do fluido. Em contrapartida poros maiores originam uma superfície rugosa que pode gerar particularidades indesejadas na membrana (BIESHEUVEL, 1999; MULDER, 2012).

2.3 ÓXIDOS CERÂMICOS

2.3.1 Alumina (Al_2O_3)

A alumina é um óxido cerâmico formado pela combinação do alumínio com oxigênio e que é utilizado em forma calcinada ou fundida. O alumínio é o elemento metálico mais abundante da Terra, além do mais, é o mais moderno dos metais comuns, foi isolado em 1825 e só em 1855 foi inserido ao dia-dia do público em geral. De maneira oposta ao cobre ou ferro, ele não ocorre naturalmente em sua forma metálica. É encontrado sempre combinado a outros elementos, principalmente o oxigênio, que somado ao alumínio forma esse óxido de diversas aplicações na indústria cerâmica (ABAL, 2000; ALVES, 2011).

As características da alumina oferecem propriedades específicas e úteis em inúmeros materiais. Em contato com altas temperaturas, perde muito pouco da sua resistência mecânica, ela é utilizada em materiais dielétricos e funciona como um excelente isolante térmico, além de oferecer resistência contra corrosão. Por esse motivo, alumina de alta pureza e com uma densidade elevada foi o primeiro material biocerâmico utilizado na medicina. Outros lugares do nosso meio que temos a alumina inserida são nas janelas de micro-ondas, ferramentas de corte, vela de ignição, núcleos de resistores eletrônicos, ladrilhos para proteção ao desgaste, dissipadores de calor, catalisadores para indústria química, entre outros (HENCH, 1998).

A alumina pode ser sintetizada de várias maneiras, sofre uma variedade de transformações durante o emprego de temperatura e possui fases estável e metaestável. A alumina calcinada é produzida principalmente pelo processo Bayer ilustrado na Fig. (6). Primeiramente, a bauxita é moída e colocada em uma solução de NaOH (Soda Caústica) obtendo um licor verde ($\text{NaAl}(\text{OH})_4$). Avançando o processo, ocorre uma clarificação para separação dos resíduos, seguido da precipitação por esfriamento e separação do licor verde. Por fim, a calcinação, em que a alumina é lavada para retirar os resíduos que sobraram e enfim desidratada gerando alumina pura (MCCOLM, 1983; MOULSON, 2008).

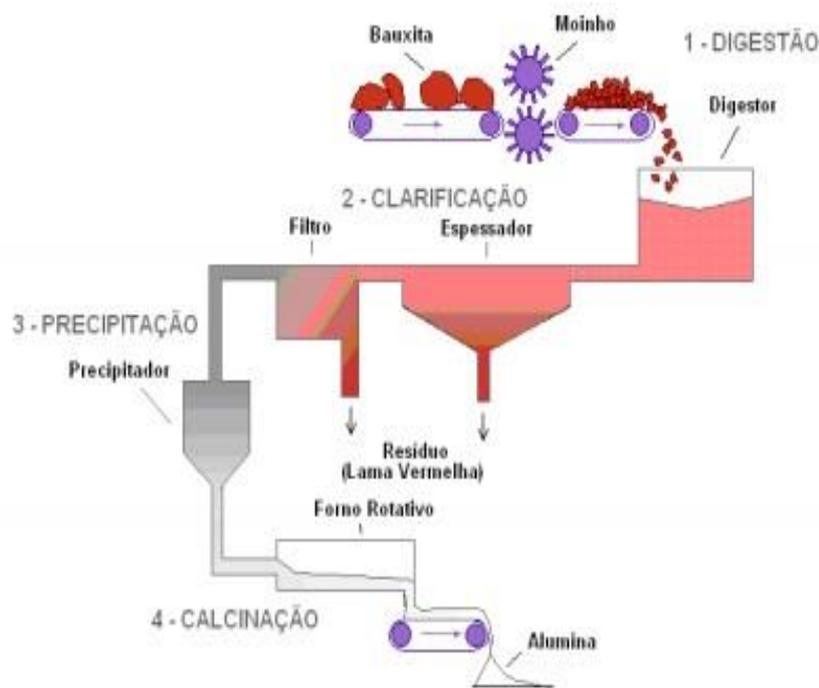


Figura 6. Ilustração do Processo Bayer (WAO, 2019).

Uma das particularidades da alumina são suas sete fases de transição: Chi (χ), Delta (δ), Eta (η), Gama (γ), Kapa (κ), Rho (ρ), Teta (θ) e uma fase estável termodinamicamente denominada alfa (α). A fase estável α -alumina possui estrutura hexagonal, e é obtida a partir do hidróxido de alumínio, por meio de tratamento térmico com temperaturas superiores a 1000°C . Das fases de transição, a γ -alumina de estrutura cúbica de empacotamento é extremamente importante em processos industriais atuando como adsorvente, catalisador ou suporte. Possui elevada área de superfície específica e grande estabilidade térmica quando comparada com as outras fases da alumina (FIGUEIREDO, 1997).

2.3.2 Óxido de Magnésio (MgO)

O óxido de magnésio (MgO) é um dos elementos mais abundantes no planeta, ocupa a sexta posição dos mais abundantes com 2,76% do total. A formação do MgO utilizado na indústria é originado através do processo de calcinação da magnesita (MgCO_3). O MgO faz parte da família dos óxidos de metais alcalinos terrosos, é altamente estável quimicamente e formado a partir de uma estrutura simples denominada sal-gema exibida pela Fig. (7). Também conhecida como cloreto de sódio (NaCl), a estrutura é gerada por um arranjo CFC para os ânions e contém um cátion localizado no centro do cubo e no centro de cada uma das arestas (ARAÚJO, 2011; CALLISTER, 2012).

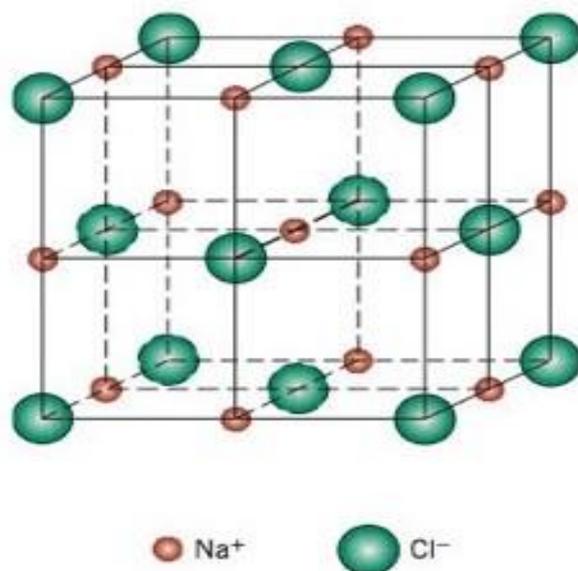


Figura 7. Estrutura cristalina do sal-gema (CALLISTER, 2012).

Existem dois tipos de magnésia, a cáustica e a magnésia sintetizada. A primeira é alcançada em baixas temperaturas (800 a 1000°C), gerando um material muito utilizado na alimentação de gado, controle ambiental, elaboração de cimentos específicos, entre outros. Já a segunda ocorre com temperatura na faixa de (1800 a 2000°C), concebendo um artefato de grande pureza que é extensivamente utilizado pela indústria de refratários, devido a sua estabilidade quando em contato com temperaturas elevadas (GARCIA, 2005).

O MgO possui densidade de 3,58 g/cm³, essa propriedade, somada a sua estabilidade térmica justificam sua capacidade de emprego na fabricação de peças da indústria aeronáutica, na elaboração de ligas com alumínio, zinco e manganês. Ademais, possui aplicação como material refratário, da mesma maneira que é extensivamente utilizado na catálise. A existência de áreas específicas elevadas que somadas a presença de sítios em sua superfície, estabelecem os motivos para que esse óxido possa ser utilizado como catalisador. Sendo responsável por elevar a velocidade de uma reação química (LEE, 1999; MESHKANI, 2009).

2.3.3 Al₂O₃/MgO

As propriedades físicas e químicas de um cerâmico variam quando utilizado um aditivo. A temperatura de sinterização e a taxa de densificação alternam conforme as concentrações dos óxidos. O óxido de magnésio como dopante da alumina reduz a mobilidade do contorno de grão, arrastando o soluto e possibilitando uma melhora na sinterização. Ocorre uma prevenção ao crescimento exagerado dos grãos, os poros tendem a seguir ligados aos contornos de grão (TONELLO, 2009).

O diagrama de fases do sistema Al_2O_3/MgO é apresentado na Fig. (8) e observa-se a fase intermediária denominada espinélio, representado no diagrama de fases como um campo monofásico. A solubilidade de Al_2O_3 no MgO é limitada a temperaturas menores que $1400^\circ C$. Do mesmo modo, analisando o lado direito do diagrama de fases, não visualiza-se uma solução sólida terminal, assim, tem-se que o MgO é praticamente insolúvel no Al_2O_3 (CALLISTER, 2012).

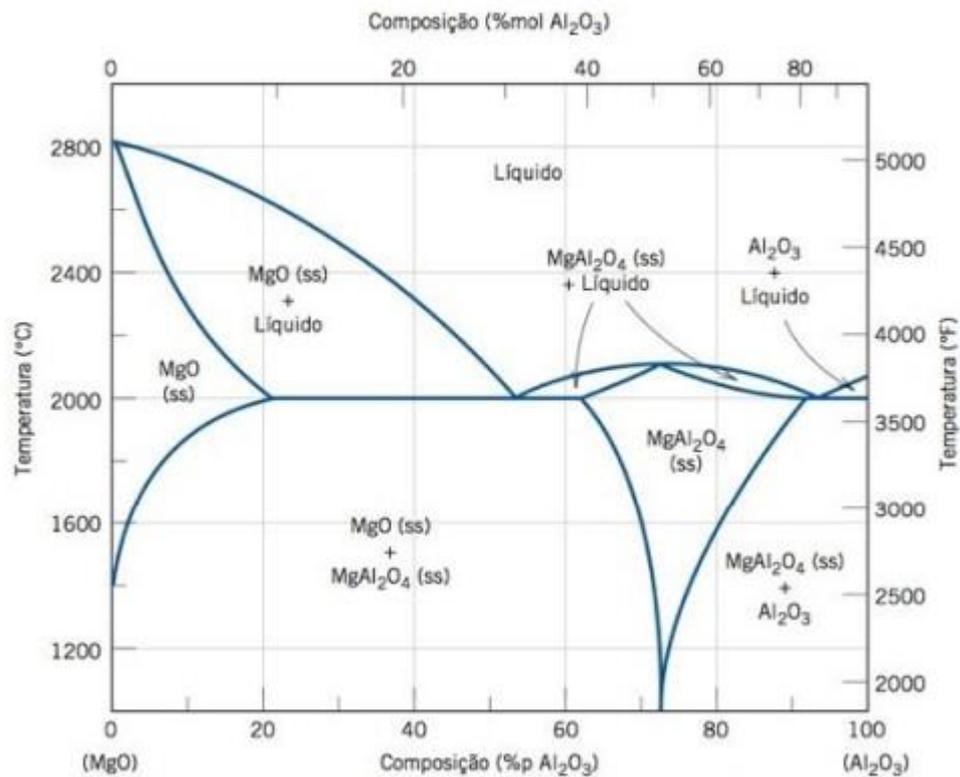


Figura 8. Diagrama de fases Al_2O_3/MgO (CALLISTER, 2012).

2.4 FREEZE CASTING

No ano de 1954 foi a primeira vez que a técnica de *freeze casting* foi apontada como uma possibilidade para obtenção de refratários por conformação a úmido. Porém, tanto a retração quanto a tenacidade restringem a produção de cerâmicos com grandes dimensões. A retração ocorre durante a sinterização, em que é bastante evidente em peças maiores, afetando negativamente as tolerâncias dimensionais e interferindo no futuro emprego desse material. Já em relação à tenacidade, sabe-se da impossibilidade de usar materiais cerâmicos de grande complexidade devido à sua fragilidade. Por essas razões, evidenciou-se a necessidade do desenvolvimento de novas técnicas, dentre elas, tem-se o processamento por *freeze casting* (MORITZ, 2006; SOFIE, 2001).

Primeiramente, a técnica baseia-se na preparação de suspensão contendo partículas cerâmicas – metálicas dispersas em meio aquoso ou orgânico (solvente), seguido pela solidificação do solvente e

posterior sublimação. Uma última etapa, a sinterização, promove a consolidação do corpo verde, conservando a estrutura porosa e preservando a disposição congelada pelo solvente. A Fig. (9) ilustra as quatro etapas básicas do *freeze casting* (DEVILLE, 2008).

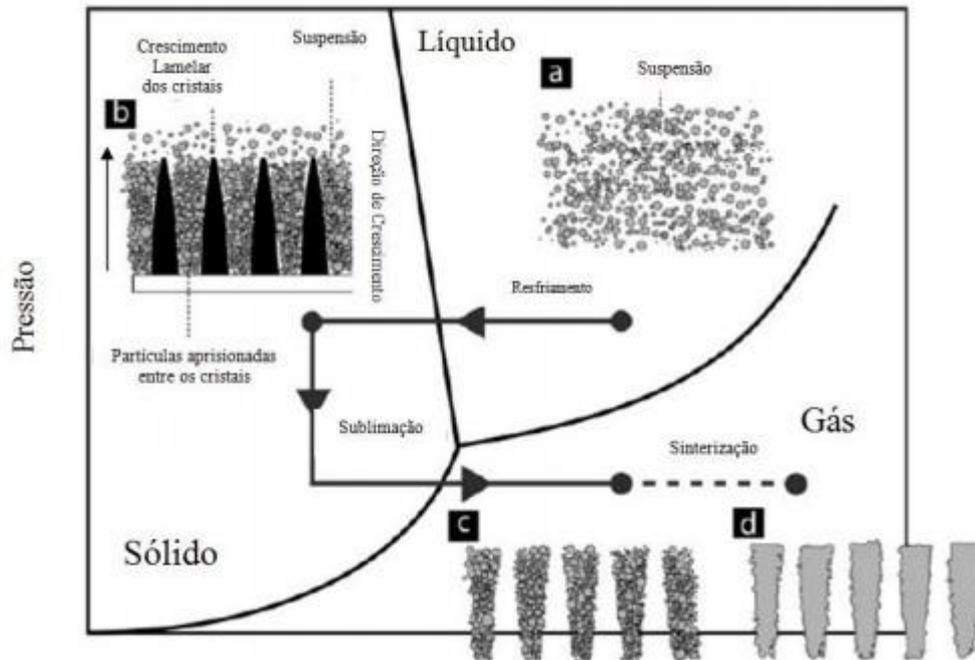


Figura 9. Ilustração das quatro etapas do processo de *freeze casting* (DEVILLE, 2008).

Os quatro estágios a, b, c, d são respectivamente: preparo da suspensão, solidificação, sublimação e sinterização. Em que, a escolha das partículas cerâmicas e do solvente vão influenciar diretamente no processo.

2.4.1 Preparo da Suspensão

O estágio de preparo é semelhante ao aplicado em outros processamentos mais tradicionais, nos quais se utiliza partículas dispersas em uma mistura de solvente. A fim de eliminar gradientes de concentração na suspensão congelada, busca-se facilitar a dispersão das partículas, para que não origine defeitos na microestrutura do material. Desse modo, a porosidade pode ser controlada com a variação da carga sólida introduzida na suspensão. A suspensão deve apresentar-se em estado líquido, para isso, a temperatura e o tempo de agitação da suspensão devem ser escolhidos de acordo com o solvente utilizado. De modo que, promova a estabilidade do processo e que a suspensão seja homogênea (DEVILLE, 2008; LI, 2012).

2.4.2 Solidificação

É nesta etapa que é determinada a porosidade correspondente ao ordenamento estabelecido pelos cristais gerados, influenciando na morfologia final. Por conta disso, a solidificação é a fase mais delicada do procedimento. Busca-se um padrão regular tal e qual acontece no crescimento unidirecional. É nesse estágio que são gerados cristais do solvente no interior da suspensão, onde as partículas cerâmicas ali presentes são empurradas por esse movimento durante o congelamento, no qual pode acontecer de três modos diferentes. A primeira possibilidade acontece com velocidades de solidificação muito baixas e as partículas sendo empurradas por uma frente plana, dando origem a uma estrutura sem poros como ilustra a Fig. (10a). Já a segunda ocorre com o aumento moderado da velocidade de solidificação, em que as partículas interagem de maneira significativa com a estrutura de congelamento do solvente, como é demonstrado pela Fig. (10b). Nesta imagem visualiza-se a disposição lamelar estabelecida pelo congelamento da água. A interação estabelecida por esse segundo modo é o indicado para materiais produzidos por *freeze casting*. E por fim, a terceira possibilidade ocorre com velocidades de solidificação muito altas, fazendo com que as partículas tenham tempo insuficiente para segregar da suspensão, resultando no aprisionamento das partículas dentro da frente de congelamento como observa-se na Fig. (10c) (DHAVALE, 2016; WASCHKIES, 2011).

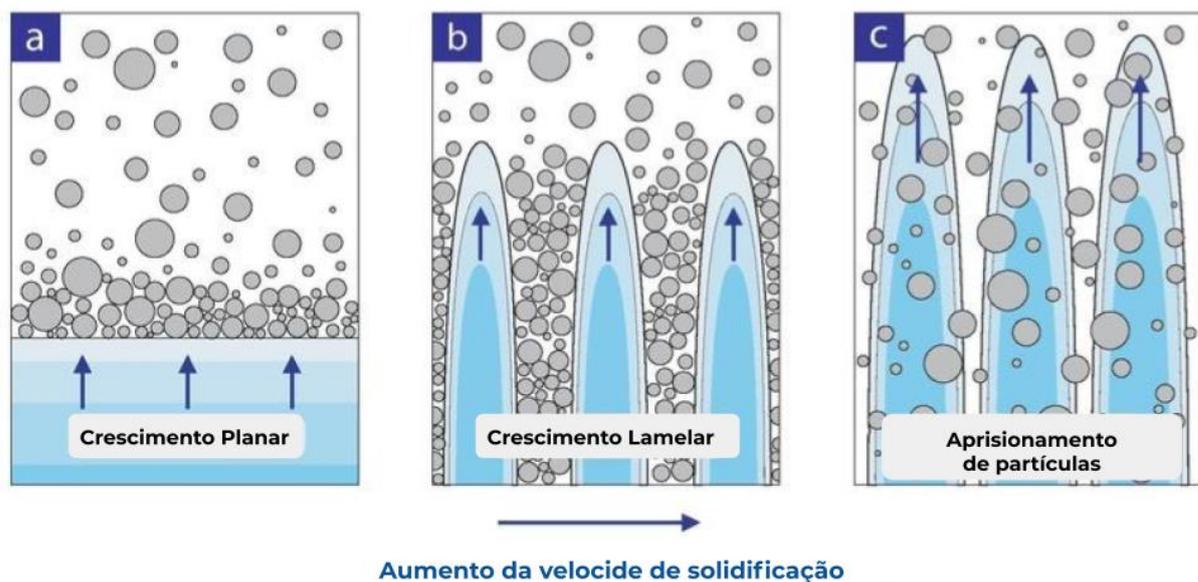


Figura 10. Resultados morfológicos possíveis com a variação da velocidade de solidificação: a) Frente plana com todas as partículas sendo empurradas; b) Frente lamelar, modelam as partículas; c) Partículas aprisionadas. Adaptado de (WASCHKIES, 2011).

Utilizando a termodinâmica para analisar, a soma da energia livre interfacial da mistura sólido-líquido (σ_{sl}) somada com a energia livre interfacial partícula-líquido (σ_{pl}) precisa ser menor do que a

energia interfacial entre as partículas e a frente de solidificação (σ_{sp}), para que as partículas sejam repelidas de forma eficiente e que a porosidade exista. A Eq. (1) mostra a relação das energias (HUNT, 2001; YOON, 2007).

$$\Delta\sigma = \sigma_{sp} - (\sigma_{sl} + \sigma_{pl}) > 0 \quad (1)$$

No momento em que as partículas encontram-se aprisionadas pela solidificação existem critérios termodinâmicos que estabelecem as forças que agem nesse processo, dentre elas, as mais importantes para que as partículas sejam rejeitadas são as forças repulsivas (F_{σ}) e as forças de arraste (F_{η}) que são encontradas através das equações (3) e (4) respectivamente. Em que, a_0 é a distância intermolecular média, R trata-se do raio da partícula, d refere-se a distância da partícula a frente de resfriamento, v é a velocidade que o cristal cresce, η é a viscosidade da suspensão e n é uma constante que possui variação entre 1 e 4 (REED, 1995).

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

$$F_{\eta} = \frac{6\pi\eta v R^2}{d} \quad (3)$$

Somado ao fundamento termodinâmico, para que ocorra transferência de moléculas do solvente líquido para o cristal em crescimento é necessário que exista um filme líquido entre a frente de solidificação e as partículas que estão à sua frente. A velocidade de solidificação estabelece a espessura deste filme, no momento que a velocidade de solidificação se encontra acima da velocidade crítica (v_c) o filme se torna inexistente. Portanto, a equação que representa a velocidade crítica descrita pelas variáveis do processo é apresentada pela Eq. (4) (DEVILLE, 2009; KÖRBER, 1985).

$$v_c = \frac{\Delta\sigma d}{3\eta r} \left(\frac{a_0}{d}\right)^n \quad (4)$$

Da mesma maneira, o solvente selecionado para o início do método irá interferir diretamente nos parâmetros utilizados durante a solidificação. Caso seja feita a escolha pelo canfeno, que possui ponto de solidificação entre 44°C e 48°C, a temperatura ambiente de 25°C é suficiente para executar o congelamento. Já no caso da opção pela água como solvente, qualquer temperatura menor do que 0°C acarreta a solidificação do solvente. Os parâmetros adotados no resfriamento e a escolha do solvente darão as características do crescimento dos cristais e da porosidade. Com o canfeno como solvente, a solidificação acontece através de cristais com forma dendrítica Fig. (11a), auxiliando a formação de microestruturas direcionais. Na próxima etapa o solvente será sublimado e exibirá a estrutura de poros estabelecida pela solidificação Fig. (11b). O nível de concentração de sólidos presente na mistura e as hipóteses de resfriamento agem sobre a nucleação e o crescimento dos cristais (LI, 2012; WAMSER, 2014).

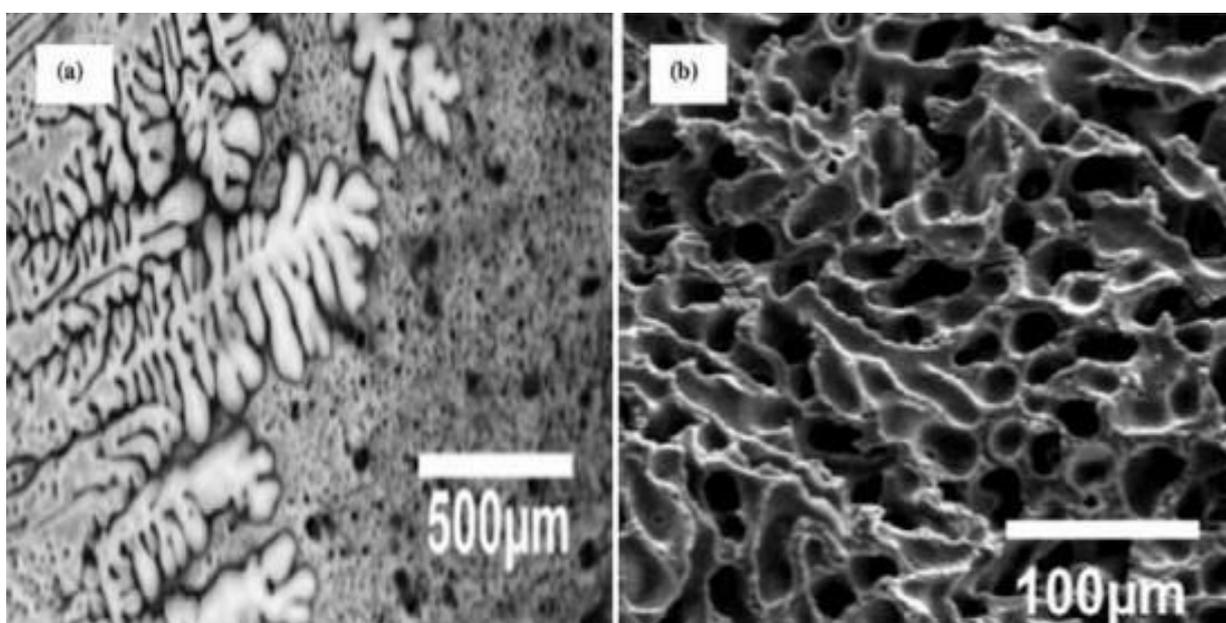


Figura 11. Canfeno como solvente: a) estrutura dendrítica de canfeno; b) porosidade da alumina após a sublimação do canfeno (ARAKI, 2005).

A concentração de sólidos na suspensão, o tamanho das partículas e a taxa de resfriamento influenciam a nucleação e o crescimento dos cristais de solvente. Com uma concentração maior de sólidos, a quantidade de solvente é reduzida, acarretando uma limitação na formação dos cristais. Já o excesso de partículas pode modificar a morfologia dos poros, ocasionando o aumento do número de sítios de nucleação. Em que, pode-se observar através da Fig. (12a) uma amostra obtida via *freeze casting*, em caso de partículas pequenas tem-se os detalhes replicados, diferente do que ocorre quando utiliza-se partículas grandes Fig. (12b) (DEVILLE, 2008).

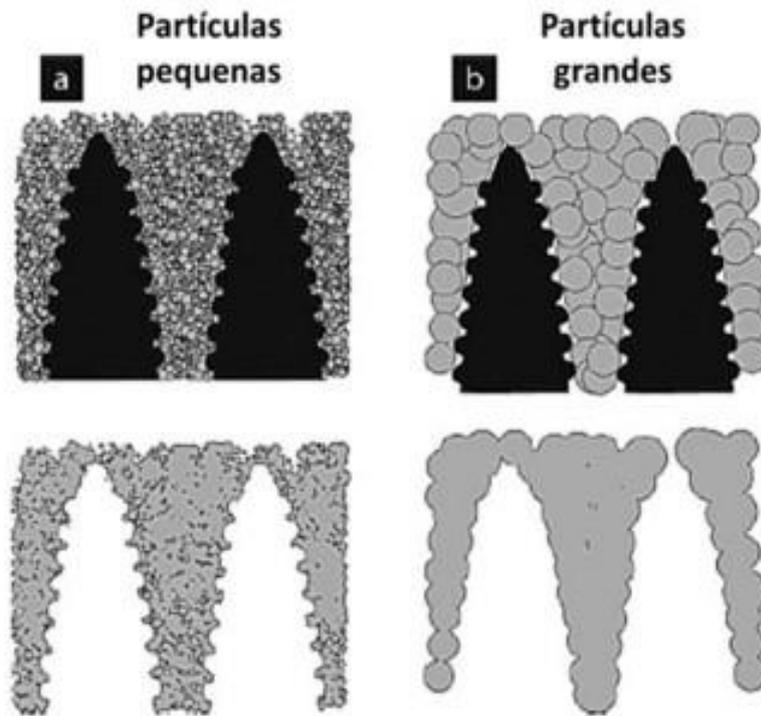


Figura 12. Morfologia dos poros de amostras produzidas por *freeze casting*, quando se utiliza a) Partículas pequenas e b) Partículas grandes. Adaptado de (DEVILLE, 2008).

Na medida que se adota uma taxa de resfriamento alta, a nucleação torna-se mais favorável do que o crescimento do cristal, originando uma estrutura de poros com diâmetros reduzidos. Por isso, a redução da taxa de resfriamento estabelece uma reorganização e um empacotamento das partículas de maneira mais eficiente. Com a suspensão sujeita a um elevado gradiente de temperatura, o solvente irá apresentar cristais com uma direção preferencial. Em contrapartida, com a diminuição do gradiente térmico, o crescimento dos cristais da suspensão será aleatório (HADJI, 2004; LI, 2012).

2.4.3 Sublimação

A sublimação depende do solvente que foi utilizado no processo. Em caso de água a amostra deve ser mantida em temperatura baixa e pressão reduzida, já com o uso do canfeno, a temperatura e a pressão ambientes conservam a amostra, para que então o solvente sublime. Logo, a sublimação do solvente estabelece o surgimento de poros no corpo cerâmico (LI, 2012).

Essa porosidade gerada pelo solvente utilizado apresenta uma morfologia exclusiva. No caso da água, a solidificação estabelece uma estrutura lamelar, e no do canfeno uma estrutura dendrítica, entre outros solventes que podem ser utilizados. A partir disso, o solvente selecionado, ao ser sublimado, deve fornecer uma estrutura de poros organizada (DEVILLE, 2006; SHANTI, 2006).

2.4.4 Sinterização

A sinterização é um tratamento térmico, no qual, o emprego de temperatura é utilizado para aumentar a ligação entre as partículas. O processo físico estabelece uma forte ligação entre as partículas, transformando o conjunto de partículas do material que estão em contato mútuo em um corpo íntegro com acréscimo da resistência mecânica. Por sua vez, considere-se durante o tratamento térmico, os parâmetros referentes ao corpo verde como composição, densidade, porosidade, tamanho e forma da partícula. O processo pode ser controlado através das taxas de aquecimento e resfriamento utilizados durante a sinterização (REED, 1995).

Desse modo, o processo de sinterização pode ser dividido em três etapas: inicial, intermediária e final, como pode-se ver na Fig. (13). A primeira consiste em um aumento da densidade relativa em 10% pelo rearranjo das partículas de pó que formam uma forte ligação, um sistema de partículas em contato começa a se formar, dando origem ao crescimento e formação do “pescoço”. A segunda e intermediária estabelece um aumento do contato somado a uma diminuição da porosidade, não existem poros fechados, ocorre uma retração que estabelece uma densidade relativa de 90% e vai até o momento que os poros apresentam-se isolados. Por fim, é na etapa final que os poros já sem contato são fechados. (LEE, 1994).

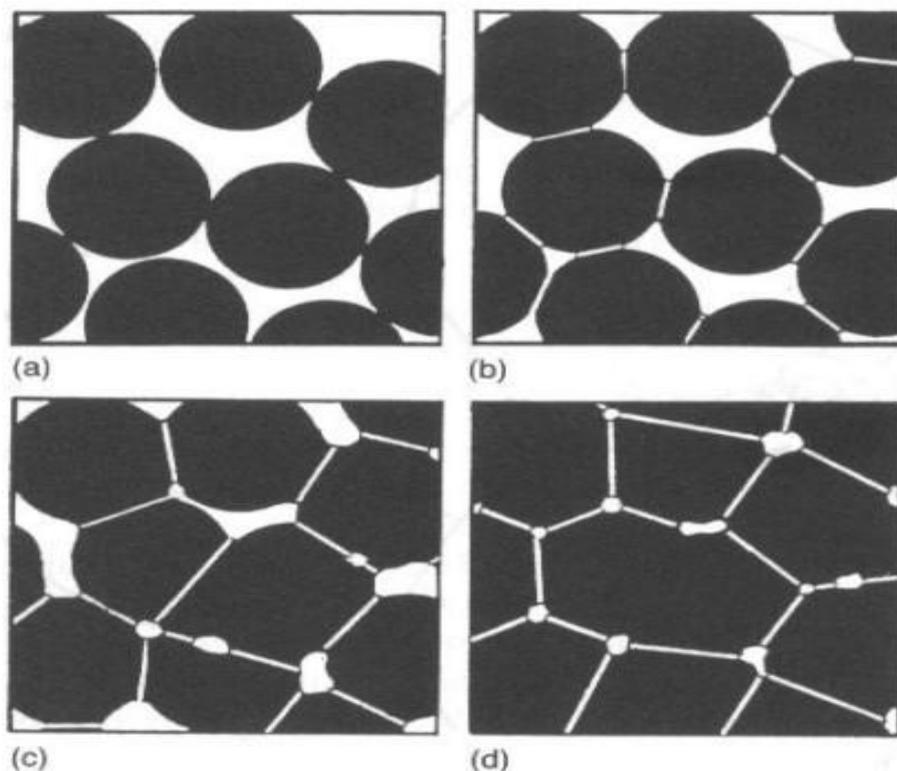


Figura 13. Etapas da sinterização, (a) Partículas soltas, (b) Inicial, (c) Intermediária e (d) Final (LEE, 1994).

2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As técnicas existentes para caracterizar um material são voltadas à utilização de fundamentos químicos e físicos a fim de que se possa desenvolver materiais com propriedades necessárias em uma dada aplicação tecnológica. Através de uma análise que possibilite uma clareza a respeito dos aspectos referentes à composição, estrutura, propriedades mecânicas, óptica, catalítica adquire-se informações essenciais para definir a aplicação do material estudado (ZARBIN, 2007).

Com o objetivo de converter as informações gerais para uma forma mais específica e interpretável é que as técnicas são implementadas. Para isso, a amostra pode ser estimulada de várias formas, seja por eletromagnetismo, calor, reação química ou outro com o objetivo de obter respostas que somada aos conhecimentos de física e química, fornece as conclusões a respeito da microestrutura. Por conta disso, é necessário o conhecimento prático e teórico dos vários instrumentos capacitados para fornecer dados qualitativos e quantitativos sobre a estrutura do material em estudo, a fim de que seja compreendido de maneira correta e eficiente (SKOOG, 2002).

2.5.1 Difração de Raio-X (DRX)

Essa técnica tem por objetivo identificar as fases cristalinas presentes em materiais sólidos. O termo estrutura cristalina corresponde ao arranjo dos átomos, enquanto o termo microestrutura engloba os constituintes estruturais, tais como composição, fases, quantidades, grãos, trincas, vazios, maclas, etc. No momento que um feixe de raios-X atinge um cristal acontece uma interação do raio com os átomos da amostra, originando o fenômeno da difração de raios-X ilustrado pela Fig. (14). Para isso, é necessário um ordenamento dos átomos e que os planos cristalinos estejam separados a uma distância de mesma ordem dos comprimentos de onda estabelecidos pelos raios-X. A técnica da análise estrutural e microestrutural se baseia na presença de uma rede cristalina ou na periodicidade do arranjo atômico. Esse sólido com estrutura cristalina bem definida é diferente de gases, líquidos e sólidos amorfos, esses no qual o método encontra uma restrição e não pode ser aplicado (CALLISTER, 2012).

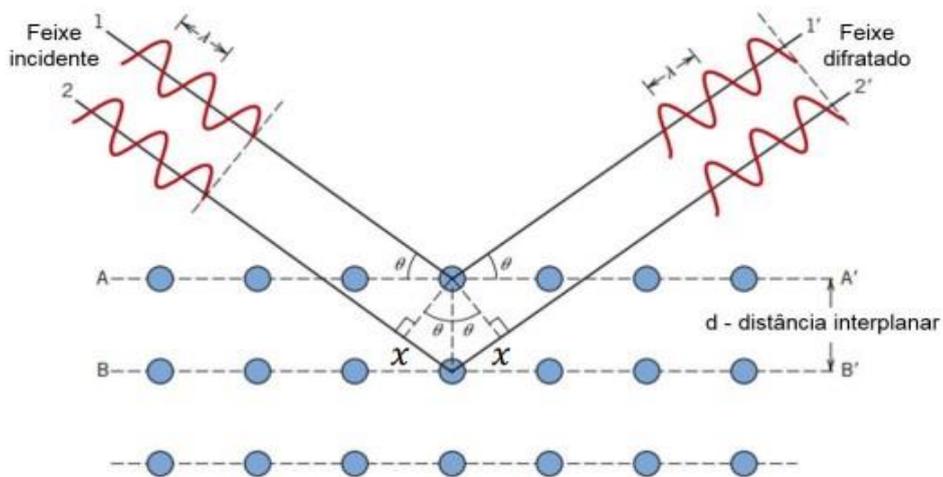


Figura 14. Ilustração da difração de raios X por planos de átomos (CALLISTER, 2012).

A estrutura cristalina do material pode ser descoberta através da Lei de Bragg exibida pela Eq. (2). Por meio do ângulo de difração (theta) calcula-se a distância entre os átomos no cristal. Cada material submetido a essa técnica de caracterização possui um ângulo de difração distinto, possibilitando definir sua constituição. Os materiais mais cristalinos concebem picos bem definidos e com maiores intensidades porque refletem melhor os feixes de raios-X. A análise é feita através do difratograma, que é um gráfico do ângulo theta em relação à intensidade. Em contrapartida, os materiais amorfos e pouco cristalinos produzem picos com base mais larga e baixa intensidade (DE OLIVEIRA, 2012; SMART, 2016).

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (2)$$

Onde:

n: número inteiro

λ : comprimento de onda do raio-X (angstrom)

d: distância interplanar

Θ : ângulo de incidência

2.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um equipamento que permite analisar de maneira detalhada a microestrutura de um material através de uma interpretação da imagem gerada pelo aparelho.

Em que, justifica-se à sua utilização pela aparência tridimensional que somada a alta resolução atingida durante a observação das amostras possibilita analisar com grande profundidade e foco. O MEV é um instrumento versátil que detém a capacidade de fornecer informações referentes à morfologia e aos componentes químicos da amostra de maneira rápida e eficiente. Devido a isso, possui aplicação em ramos da biologia, odontologia, engenharia, farmácia, química, física, medicina e geologia (NAGATANI, 1987).

Além das informações estruturais, o MEV possui capacidade de fornecer dados analíticos referentes às amostras. Os componentes que formam o MEV são os seguintes: coluna óptica eletrônica, sistema de varredura, sistema de vácuo, detectores, amplificador e o monitor. O funcionamento é ilustrado pela Fig. (15) e ocorre através da varredura executada por um feixe de elétrons que percorre e examina toda a superfície da amostra, esse feixe é orientado por uma bobina de deflexão, gerando o sinal da imagem com a interação da superfície com o feixe. Por fim, esse sinal chega ao detector que é quem transforma esse sinal para possibilitar a observação (DEDAVID, 2007; JAMES, 2009, MALISKA, 2005).

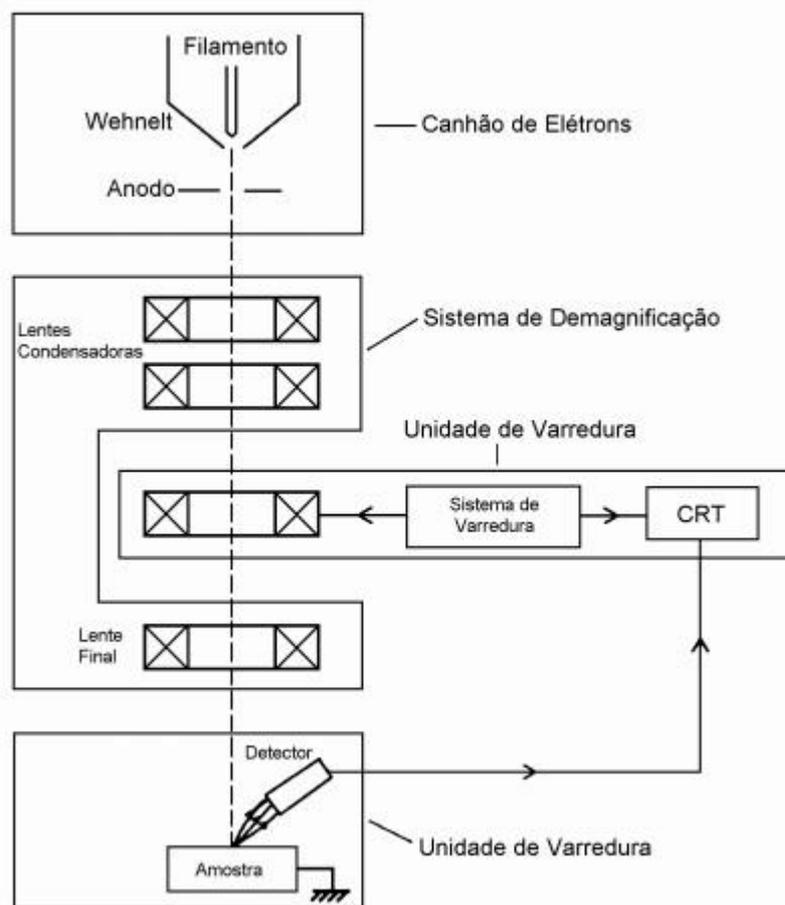


Figura 15. Esquema ilustrativo do princípio de funcionamento do Microscópio Eletrônico de Varredura (MALISKA, 2005).

De maneira complementar, o detector de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) é utilizado para obter a composição química de uma amostra. Cada elemento possui uma estrutura atômica única,

estabelecendo que os raios X emitidos por essa estrutura identifiquem o elemento. O EDS oferece uma visualização do espectro inteiro de raios X de maneira simultânea, facilitando uma análise qualitativa dos elementos existentes na amostra. Sendo um método de fácil interpretação que permite relacionar a metalografia ótica com dados referentes a composição química (CRUZ, 2004).

2.5.3 Princípio de Arquimedes

O princípio de Arquimedes consiste em uma técnica para obter informações sobre a estrutura interna de um material sem danificá-lo. Um corpo sólido quando submerso totalmente ou parcialmente em um fluido, recebe uma força vertical de baixo para cima do fluido, aplicada no centro de gravidade do volume deslocado. Essa força é denominada empuxo e possui a mesma intensidade do peso desse volume deslocado. A densidade é a grandeza que relaciona a massa do sólido com o volume ocupado por esse sólido. Desse modo, quando um sólido é submerso, o volume de água deslocado pelo sólido é igual ao próprio volume do sólido (SILVA, 2013).

Conforme a NBR 6220 da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) o método consiste em verificar o volume de líquido deslocado com a imersão em água da amostra e assim obter a densidade do material. Sabendo da densidade real obtida por Arquimedes e a densidade teórica pela bibliografia, a diferença entre essas duas densidades nos apresenta a grau de porosidade do material. Para execução do método, é necessário que se obtenha as massas da amostra saturada, imersa e seca. Após a imersão da amostra em água, por meio da Eq. (3) obtém-se o volume aparente, que representa o volume total, poros abertos, poros fechados e o volume sem porosidade. E pela Eq. (4) calcula-se o volume dos poros abertos (SILVA, 2013).

$$V_{aparente} = \frac{m_s + m_i}{\rho_{H_2O}} \quad (3)$$

$$V_{aberto} = \frac{m_s + m_{seca}}{\rho_{H_2O}} \quad (4)$$

Onde,

m_s : massa saturada da amostra

m_i : massa imersa da amostra

É necessário também, saber o volume do sólido com poros fechados, calculado através da Eq. (5).

$$V_{pf} = \frac{m_{seca}}{\rho_{material}} \quad (5)$$

Onde,

V_{pf} : Volume do sólido contabilizando somente os poros fechados

m_{seca} : massa da amostra seca

Fazendo uso dos resultados obtidos, pode-se calcular através da Eq. (6) e da Eq. (7) o volume total dos poros e volume dos poros fechados.

$$V_{total} = V_{aparente} - V_{pf} \quad (6)$$

$$V_{fechado} = V_{total} - V_{aberto} \quad (7)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PROCESSO DE *FREEZE CASTING* – $Al_2O_3-\gamma / MgO$

Foram produzidas amostras de $Al_2O_3-\gamma/MgO$ utilizando os passos ilustrados pela Fig. (16) e os componentes da Tab. (1).

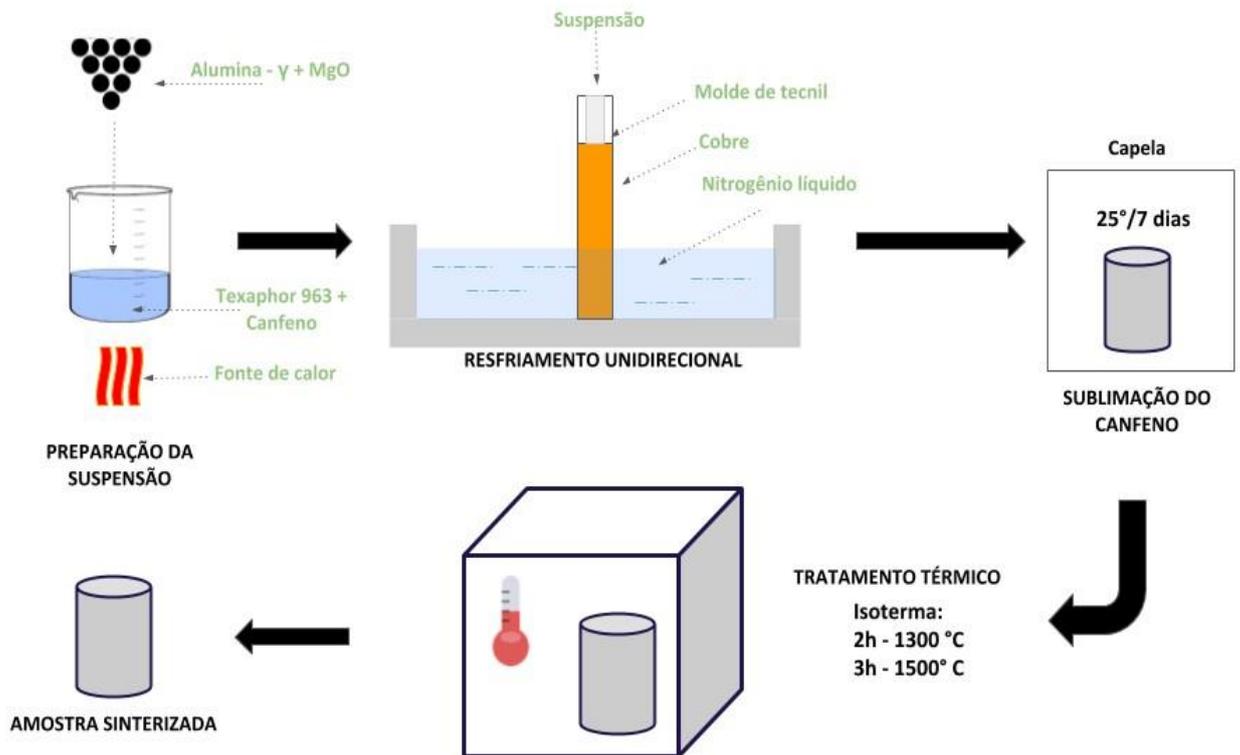


Figura 16. Ilustração dos passos para produção de amostras de $Al_2O_3-\gamma/MgO$ via *freeze casting*.

Passo 1: Primeiramente, uma solução com dispersante (Texaphor 963) e canfeno (Sigma-Aldrich/ $\geq 96\%$) foi produzida. A solução foi colocada sob agitação em um agitador eletromagnético (AccuPlate Analog Hot Plate Stirrer) até total liquefação do solvente (canfeno). Posteriormente, Alumina- γ (Almatis A16SG) e Óxido de Magnésio (Sigma-Aldrich/325 mesh/ $\geq 99\%$) foram adicionados à solução sob forte agitação. A concentração de sólido foi de 18% e 20% do volume total, no qual, a concentração de $Al_2O_3-\gamma$ variou entre 72%, 78% e 85% em peso do total de sólido. Já a concentração de MgO variou entre 28%, 22% e 15% em peso do total de sólido. A concentração de canfeno na suspensão variou entre 79% e 80% do volume total, enquanto a concentração do dispersante foi de 4% e 2% em peso da concentração de alumina. O tempo de agitação da suspensão completa variou de 12 a 40 minutos com temperatura de 60°C e rotação de 400 rpm.

Tabela 1. Componentes utilizados para obtenção da solução.

Componente	Especificação	Função
$Al_2O_3-\gamma$	Almatis A16SG	Sólido
MgO	Sigma-Aldrich/325 mesh/ $\geq 99\%$	Sólido
Canfeno	Sigma-Aldrich/ $\geq 96\%$	Solvente
Texaphor 963	Cognis, Southampton Hampshire, UK	Dispersante

Passo 2: Na sequência, a suspensão foi vertida no molde de tecnil sob placa de cobre resfriada em nitrogênio líquido, de acordo com a Fig. (17). A parte superior do molde foi mantida aberta em condições de temperatura e pressão ambientes. O resfriamento da suspensão foi interrompido após total solidificação.

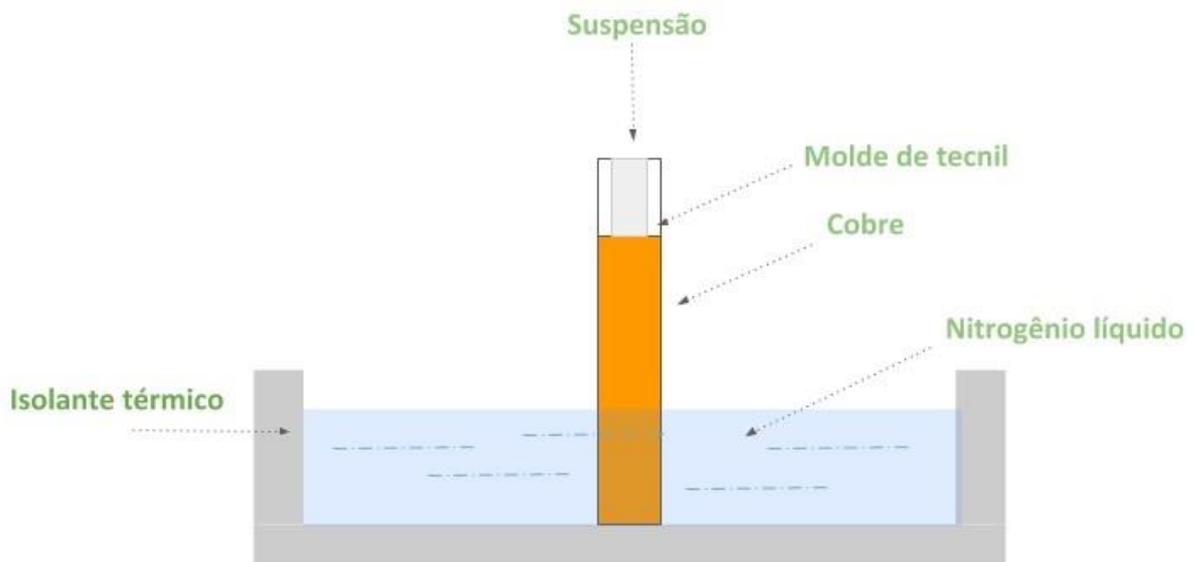


Figura 17. Esquema da solidificação unidirecional da suspensão com o uso do nitrogênio líquido.

Passo 3: Após a solidificação da suspensão, a amostra foi mantida em uma capela com temperatura ambiente ($24^{\circ}C$) por aproximadamente 7 dias. Esse procedimento é necessário para provocar a

evaporação do solvente e conseqüente formação da estrutura de poros. As Fig. (18) e (19) apresentam amostras na capela durante a sublimação do solvente.

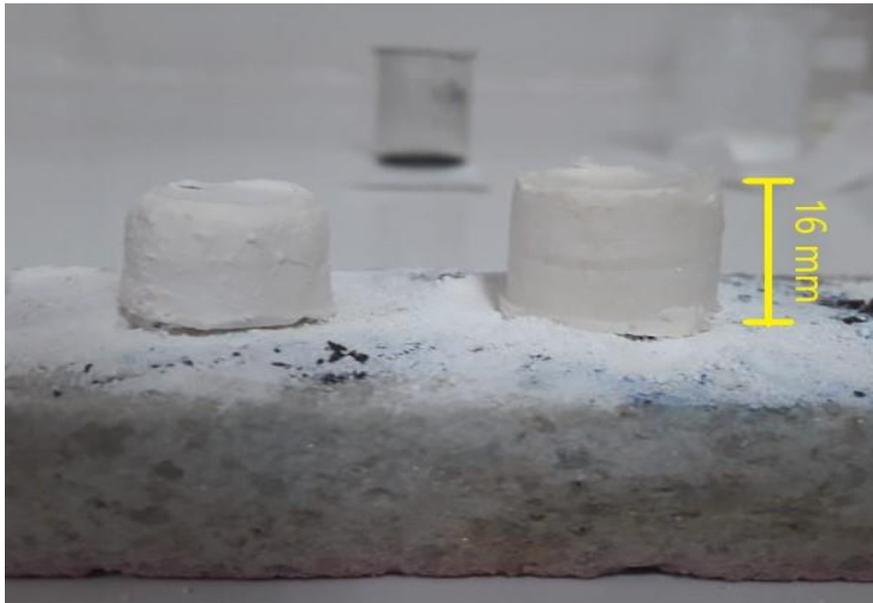


Figura 18. Duas amostras de 72% $Al_2O_3-\gamma$ / 28% MgO.



Figura 19. Três amostras de 85% $Al_2O_3-\gamma$ / 15% MgO.

Passo 4: Com o objetivo de aumentar a resistência mecânica, as amostras foram submetidas a tratamento térmico de sinterização. Para isso, foram colocadas em um forno tipo mufla (Nabertherm / 30-3000 °C) e tratadas com isotermas de 2 e 3 horas a 1300 °C e 1500 °C, utilizando uma rampa de aquecimento de 10 °C /min. E para todas as amostras produzidas o resfriamento foi realizado com o forno desligado.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a caracterização das duas amostras produzidas, foram utilizados dois métodos. Para determinar a porosidade das amostras utilizou-se o Princípio de Arquimedes, já para uma análise da microestrutura e das questões referentes a morfologia utilizou-se uma microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.2.1 Determinação da Porosidade (Princípio de Arquimedes)

Obteve-se a porosidade das duas amostras produzidas conforme as instruções descritas no Capítulo 2. Pesou-se as amostras de três maneiras diferentes: seca, imersa em água destilada e úmida. Com os dados das massas denomina-se pelo Princípio de Arquimedes o volume total, volume total de sólido, volume de poros abertos e volume de poros fechados.

3.2.2 Análise por Difração de Raios X (DRX)

As difrações de raios X foram realizados utilizando difratômetro D8 FOCUS da marca Bruker exposto na Fig. (20). Os padrões de difração foram realizados no intervalo de $10-80^\circ$ (2θ), incremento de $0,02^\circ$ e velocidade de $1^\circ/\text{min}$. A identificação das fases foi efetuada utilizando software Origin e para comparação usou-se do banco de dados obtido do ICDD (International Center Diffraction Data).

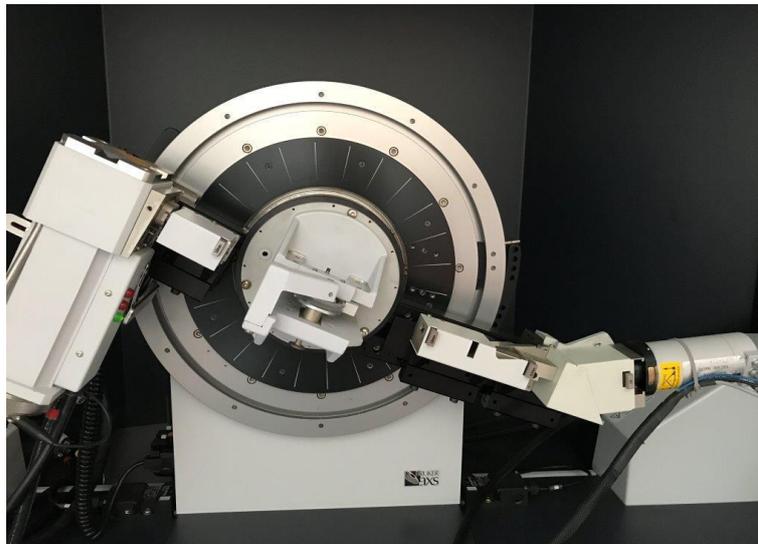


Figura 20. Difratômetro D8 FOCUS da marca Bruker.

3.2.3 Análise da Microestrutura (MEV)

Primeiramente, as amostras precisaram ser clivadas e metalizadas com uma camada de ouro. Posterior a isso, utilizou-se o equipamento JSM-7100F para efetuar a visualização da microestrutura das amostras.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 POROSIDADE

A porosidade foi estipulada pelo Princípio de Arquimedes exposto no Capítulo 2. As amostras foram produzidas com duas temperaturas de sinterização, variação na concentração dos sólidos e no tempo de agitação da suspensão. Na Tab. (2) é apresentado o grau de porosidade junto do tempo de agitação da suspensão que é representado pela letra (t) e dado em minutos. Para as amostras obtidas com a temperatura de sinterização de 1300 °C, isoterma de 2 horas e com a concentração de 20% de soluto em volume, em que, deste soluto 78% é $Al_2O_3-\gamma$ e 22% é MgO. Da mesma forma, a concentração de canfeno foi de 78% do volume total e a do dispersante de 4% do peso da alumina.

Tabela 2. Grau de porosidade das duas amostras 78% $Al_2O_3-\gamma$ / 22% MgO.

Com relação ao volume total	Amostra 1 (t = 12 min)	Amostra 2 (t = 18 min)
Poros Abertos	65 %	67%
Porosidade Total	70%	73%

A Tab. (3) apresenta o grau de porosidade junto do tempo de agitação da suspensão para as amostras obtidas com a temperatura de sinterização de 1500 °C, isoterma de 3 horas e com a concentração de 20% de soluto em volume, em que, deste soluto 28% é MgO e 72% é $Al_2O_3-\gamma$. Da mesma forma, a concentração de canfeno foi de 79% do volume total e a do dispersante de 2% do peso da alumina.

Tabela 3. Grau de porosidade das duas amostras com 72% $Al_2O_3-\gamma$ / 28% MgO.

Com relação ao volume total	Amostra 1 (t = 15min)	Amostra 2 (t = 25 min)
Poros Abertos	41%	33%
Porosidade Total	52%	45%

A Tab. (4) exhibe o grau de porosidade junto do tempo de agitação da suspensão para as amostras com mesma concentração obtidas com temperaturas distintas de sinterização. Em que, as amostras 1 e 2 foram produzidas com a temperatura de 1500 °C e uma isoterma de 3 horas e a amostra 3 foi produzida

com uma temperatura de sinterização de 1300 °C e uma isoterma de 2 horas. No qual, utilizou-se a concentração de 20% de soluto em volume, em que, deste soluto 15% é MgO e 85% é $Al_2O_3-\gamma$. Da mesma forma, a concentração de canfeno foi de 79% do volume total e a do dispersante de 2% do peso da alumina.

Tabela 4. Grau de porosidade das três amostras com 85% $Al_2O_3-\gamma$ / 15% MgO.

Com relação ao volume total	Amostra 1 (t = 12 min)	Amostra 2 (t = 30 min)	Amostra 3 (t = 40 min)
Poros Abertos	53%	52%	66%
Porosidade Total	62%	60%	68%

A Tab. (5) expõe o grau de porosidade junto do tempo de agitação da suspensão para a amostra obtida com a temperatura de sinterização de 1300 °C, isoterma de 2 horas e com a concentração de 20% de soluto em volume, em que, deste soluto 35% é MgO e 65% é $Al_2O_3-\gamma$. Já a concentração de canfeno foi de 79% do volume total e a do dispersante de 2% do peso da alumina.

Tabela 5. Grau de porosidade da amostra com 65% $Al_2O_3-\gamma$ / 35% MgO.

Com relação ao volume total	Amostra 1 (t = 15 min)
Poros Abertos	68%
Porosidade Total	71%

Primeiramente, foi plotado um gráfico da porosidade em função do tempo de agitação da suspensão para as duas temperaturas de sinterização utilizadas. Em que, observa-se por meio da Fig. (21) que para a temperatura de 1300 °C o tempo de agitação não interferiu de maneira considerável no grau de porosidade. Em contrapartida, para a temperatura de 1500 °C obteve-se porosidade distintas em relação ao tempo de agitação. A tendência é que a temperatura tenha interferido de maneira considerável, não constatando uma relevante atuação do tempo de agitação na porosidade total das amostras com concentrações distintas de MgO e Al_2O_3 .

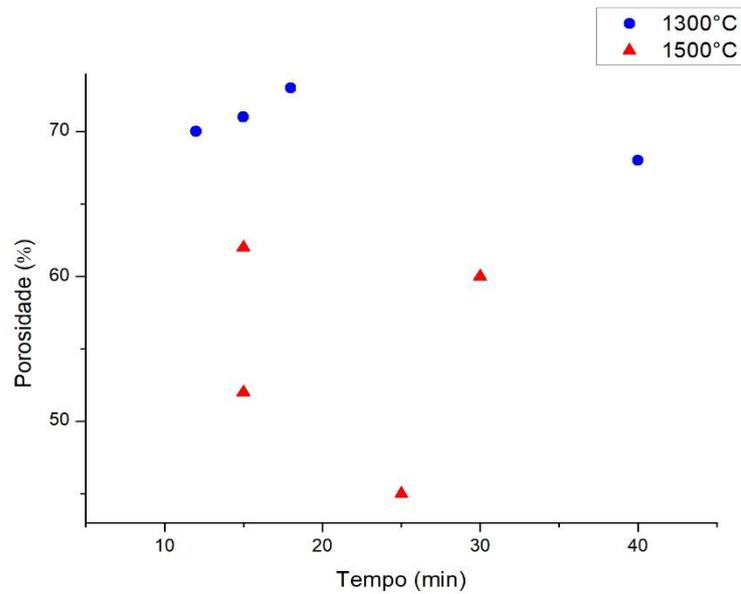


Figura 21. Porosidade em função do tempo de agitação da suspensão.

Do mesmo modo, os valores calculados para as duas temperaturas de sinterização utilizadas neste trabalho possibilitaram construir o gráfico exibido pela Fig. (22) da porosidade em relação a concentração de MgO.

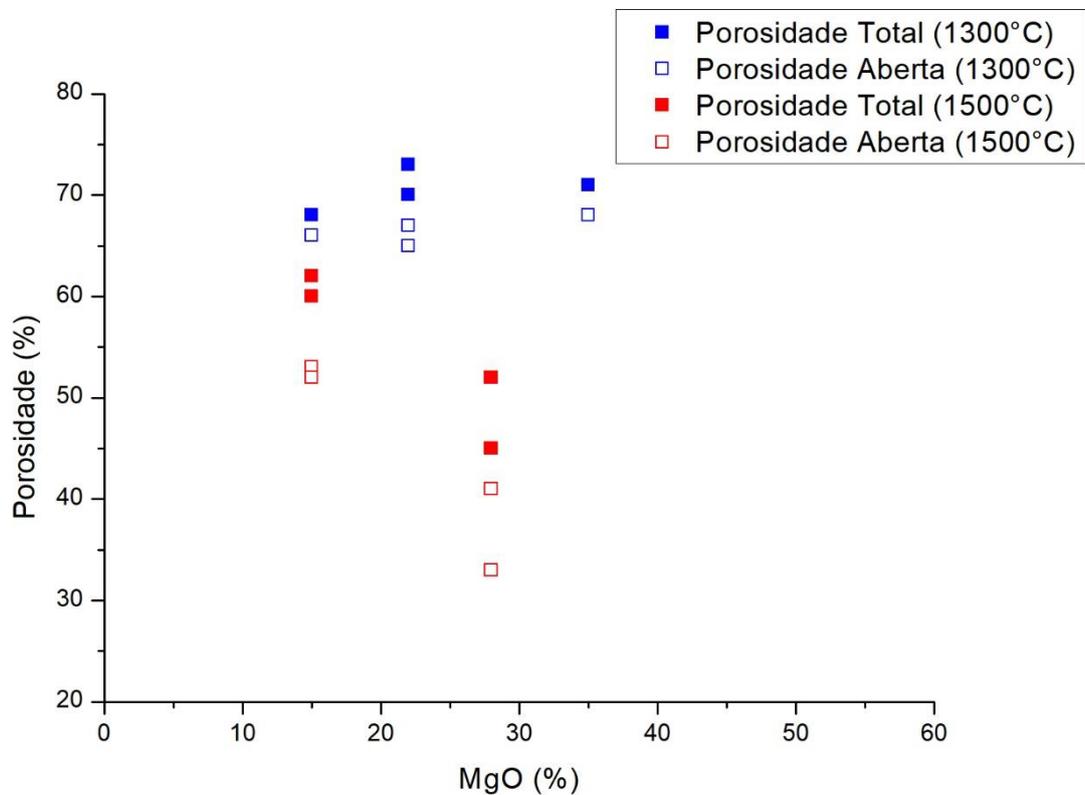


Figura 22. Porosidade total e aberta em função da concentração de MgO para as duas temperaturas de sinterização.

Em relação as temperaturas de sinterização utilizadas constata-se uma relação direta com o grau de porosidade. Em que, como esperado, quanto maior a temperatura de sinterização menor será a porosidade total e teremos uma quantidade de poros fechados superior quando comparado com o processo executado com a mesma concentração de MgO e com temperaturas mais baixas. Conforme exposto no Capítulo 2, isso ocorre devido à redução de volume e consequente contração das amostras que acontece com maior intensidade em temperaturas mais altas. Para (SILVA, 2015), isso ocorre porque no processo de sinterização a força motriz é a redução da energia livre superficial do conjunto de partículas. Fazendo com que no estágio intermediário da sinterização surjam os “pescoços” entre as partículas, diminuindo a porosidade e a distância entre os centros das partículas, e assim, promovendo a densificação.

Para as amostras produzidas com a temperatura de sinterização de 1300°C a porosidade total variou somente de 68% a 73%, no qual, a mais inferior foi registrada com a menor concentração de MgO (15%) e a média da porosidade fechada nessa temperatura foi de 4%. Já com a temperatura de sinterização de 1500°C obteve-se porosidades mais reduzidas, com a concentração em 15% de MgO a porosidade total foi em média 61%, já com 28% de MgO a porosidade total foi em média de 48% e a porosidade fechada em média 10%. O menor valor de porosidade encontrado foi com 72% $Al_2O_3-\gamma$ / 28% MgO e temperatura de 1500 °C, utilizados para que se atinja a fase ($MgAl_2O_4$), justifica-se essa porosidade mais baixa devido a densificação de 38% no volume, diferente do que aconteceu com todas as outras amostras em que a densificação foi em média de 13% em volume. Isso se explica porque materiais cristalinos sofrem auto empacotamento pela definição da sua estrutura. Por conta disso, quando ocorre uma transição de estrutura cristalina verifica-se um aumento de densidade em forma de empacotamento atômico. A estrutura espinélio formada é altamente empacotada, justificando o seu maior grau de compactação. Devido a isso, com a mesma temperatura de sinterização obteve-se nesse trabalho uma maior redução da amostra 72% $Al_2O_3-\gamma$ / 28% MgO com relação as outras.

Da mesma forma, pode-se dizer que o processo de sinterização deste trabalho é predominantemente difusional por matéria provida do pó, permitindo que o material tenha uma redução de volume significativa. O processo de difusão gerado forma o pescoço com matéria que provém da partícula, explicando a grande densificação da fase espinélio ($MgAl_2O_4$).

4.2 ANÁLISE DRX

De acordo com o que foi exposto no capítulo sobre a metodologia, através do DRX identificou-se as diferentes fases presentes nas amostras. Buscou-se detectar a formação de três fases distintas nas amostras produzidas. De acordo com o diagrama de fases da composição Al_2O_3 /MgO presente no

Capítulo 2, no qual, espera-se identificar a fase correspondente a temperatura e concentração de MgO utilizadas.

Primeiramente, baseado no diagrama de fases buscou-se produzir amostras pertencentes a fase espinélio ($MgAl_2O_4$). A Fig. (23) mostra o padrão de difração de raios X para temperatura de sinterização de $1500^\circ C$ e a composição de $72\% Al_2O_3-\gamma / 28\% MgO$. Em que, através do banco de dados obtido do ICDD (International Center Diffraction Data) identificou-se os picos correspondentes as fases presentes no material. Como esperado a fase espinélio foi alcançada, porém, a fase não ocorreu em sua totalidade, sendo identificados picos referentes a Al_2O_3 (α) e (γ). Segundo (MA, 2010) esse comportamento pode estar relacionado à sedimentação de MgO durante a etapa de congelamento, porque suas partículas são muito maiores que as partículas da Al_2O_3 . E por isso a transformação para a fase ($MgAl_2O_4$) não ocorre totalmente.

(VITOR, 2016) e (CARVALHAES, 2008) citam a fase espinélio ($MgAl_2O_4$) atingida como um material com alto ponto de fusão ($2135^\circ C$), resistência mecânica em temperaturas elevadas, transparência a luz visível e resistência ao choque térmico. Por conta disso, detém aplicação como isolante elétrico em reatores de fusão nuclear, metalurgia, eletroquímica, radiotecnologia e placa cerâmicas em circuitos.

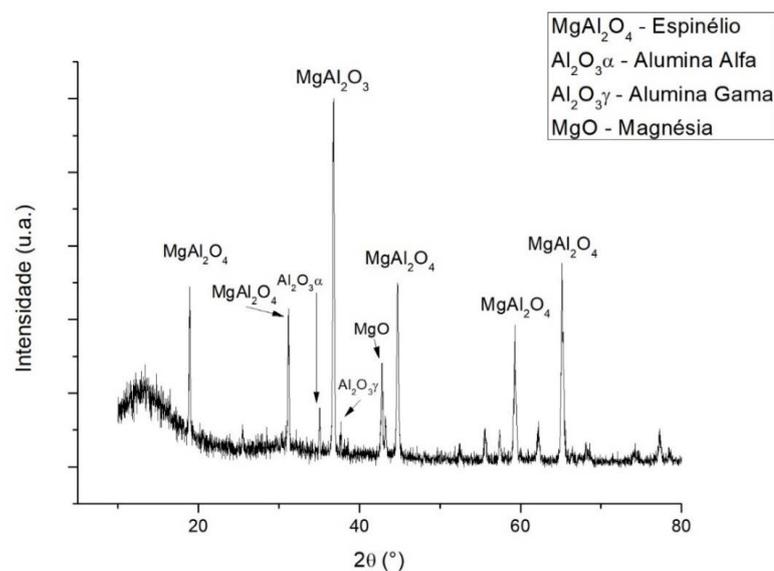


Figura 23. Difração de raios X para amostras de $72\% Al_2O_3-\gamma / 28\% MgO$ sinterizadas a $1500^\circ C$.

Já com o intuito de produzir amostras referentes a fase espinélio rico em alumina ($MgAl_2O_4 + Al_2O_3$), as amostras foram sinterizadas com as temperaturas de $1300^\circ C$ e $1500^\circ C$ e composição de $85\% Al_2O_3-\gamma / 15\% Mg$. As Figuras (24) e (25) exibem o padrão do difratômetro para as respectivas temperaturas e constata a formação da fase ($MgAl_2O_4 + Al_2O_3$). Segundo (SALEM, 2014), com temperaturas na ordem de $1200^\circ C$ as aluminas de transição se transformam na fase alfa (α), legitimando

os picos referentes a $Al_2O_3-\alpha$ e constatando que mesmo com as temperaturas utilizadas não ocorreu uma total transformação, restando um pico pertencente a $Al_2O_3-\gamma$.

Com a mesma concentração buscou-se avaliar a influência da temperatura nas fases presentes. Em que, observou-se por meio da Fig. (24) que com a temperatura de $1300^\circ C$ os picos de Al_2O_3 e MgO ocorreram com intensidade superior quando comparados com os mesmos picos da Fig. (25) referente a temperatura de $1500^\circ C$. Para (BUFFON, 2014) isso acontece porque com a isoterma de duas horas na temperatura de $1300^\circ C$ ocorre uma difusão reduzida do MgO no interior da estrutura cristalina da Al_2O_3 resultando com que a transformação para a fase espinélio ($MgAl_2O_4$) seja menor do que na temperatura de $1500^\circ C$ e isoterma de três horas. Por fim, o espinélio rico em alumina ($MgAl_2O_4 + Al_2O_3$) obtido é classificado por (FUJII, 1992) e (NEVES, 2011) como um material com enorme potencial para ofertar uma melhora da resistência a penetração de escória.

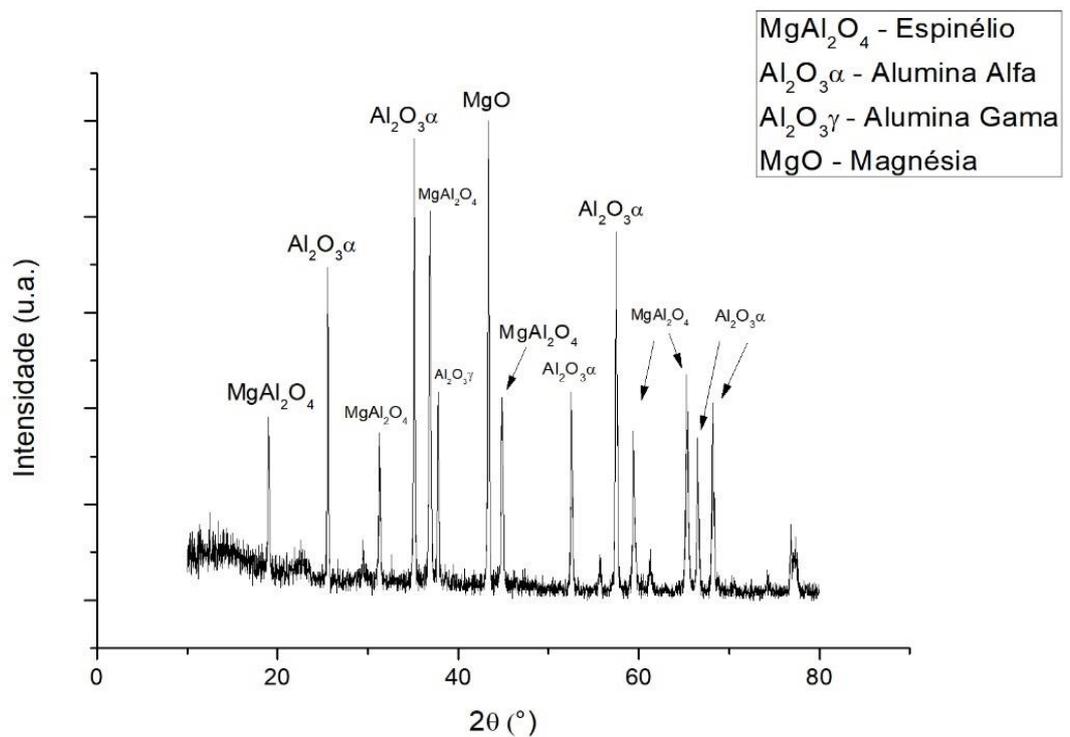


Figura 24. Difração de raios X para amostra de $85\%Al_2O_3-\gamma/15\%MgO$ sinterizadas a $1300^\circ C$.

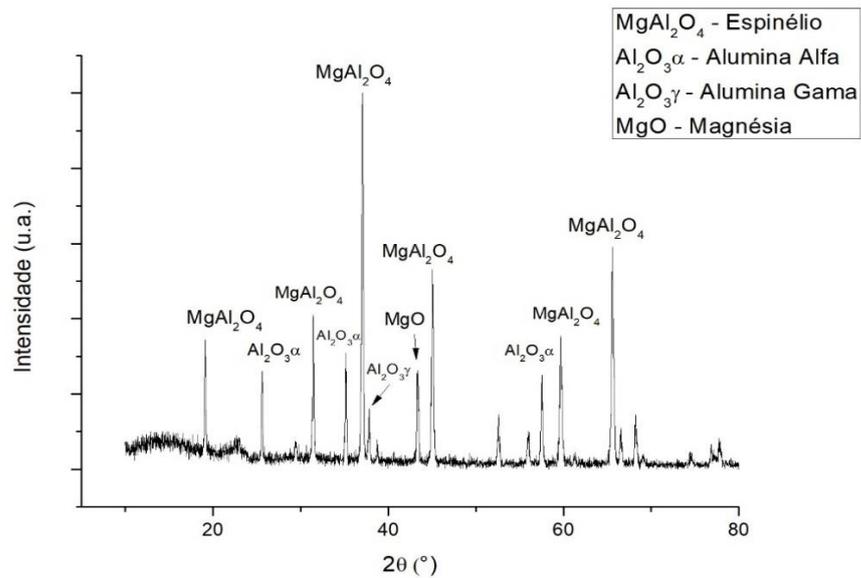


Figura 25. Difração de raios X para amostras de 85% Al_2O_3 - γ /15% MgO sinterizadas a 1500°C.

A Fig. (26) exhibe o padrão do difratômetro para a concentração de 65% Al_2O_3 - γ /35% MgO com a temperatura de 1300°C. Esperava-se a obtenção da fase espinélio rico em magnésia ($MgAl_2O_4$ + MgO), porém, mesmo com dois picos referentes ao MgO, os picos de Al_2O_3 ocorreram em maioria. A tendência é que a temperatura de 1300°C e as duas horas de isoterma não foram suficientes para efetuar a difusão esperada dos 35% de MgO. O ($MgAl_2O_4$ + MgO) é apontado por (NEVES, 2011) como um material que proporciona a melhora da resistência ao choque térmico porque produz microtrincas na matriz do refratário validando que seja utilizado em fornos de cimento.

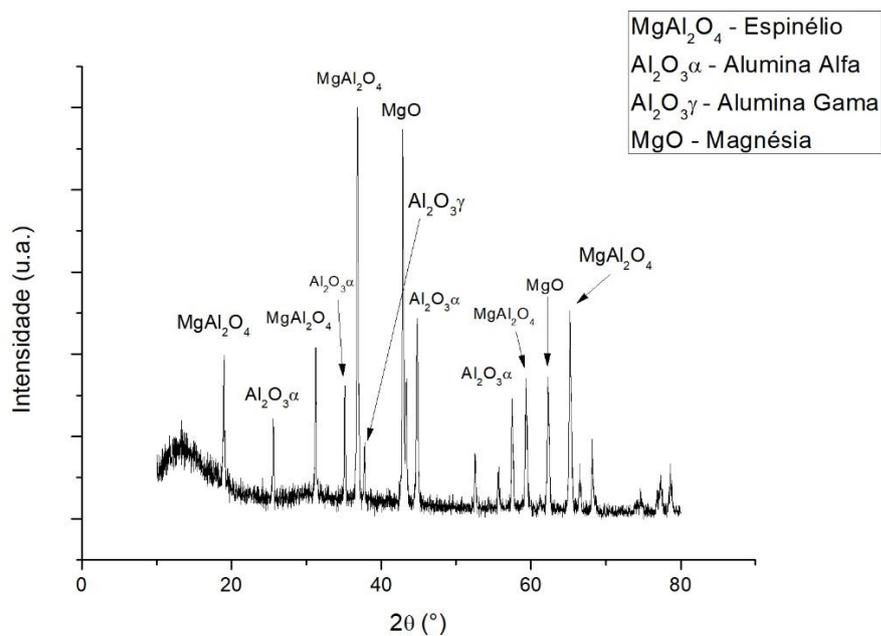


Figura 26. Difração de raios X para amostra de 65% Al_2O_3 - γ /35% MgO sinterizadas a 1300°C.

4.3 MICROESTRUTURA

Com as amostras preparadas a análise por microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o propósito de observar as microrregiões, os poros, a estrutura do congelamento e os defeitos gerados pelo processo. Utilizando a concentração de 85% Al_2O_3 - γ /15%MgO percebe-se a influência da temperatura de sinterização na estrutura de poros. Observa-se a densificação que gera o empescoamento interpartículas que indica aumento da resistência mecânica coexistindo com intensidade mais elevada nas Figuras (27b) e (28b) sinterizadas a 1500°C quando comparadas com as amostras sinterizadas a 1300°C exibida pelas Figuras (27a) e (28a). Do mesmo modo, percebe-se a ação da temperatura na porosidade, em que, para as Figuras (27a) e (28a) a porosidade fechada é significativamente inferior com relação as Figuras (27b) e (28b). Sendo possível visualizar o que já foi dito e exposto nos resultados referentes ao grau de porosidade das amostras 85% Al_2O_3 - γ /15%MgO.

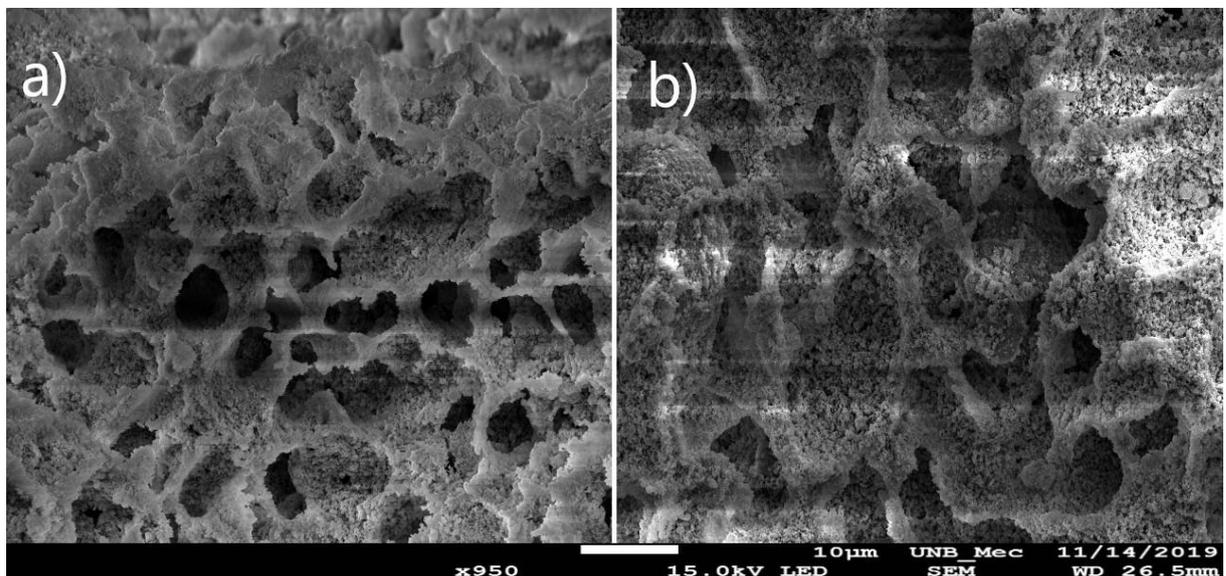


Figura 27. Microestrutura das amostras com concentração 85% Al_2O_3 - γ /15%MgO e zoom x950. a) Temperatura de sinterização de 1300 °C, b) Temperatura de sinterização de 1500°C.

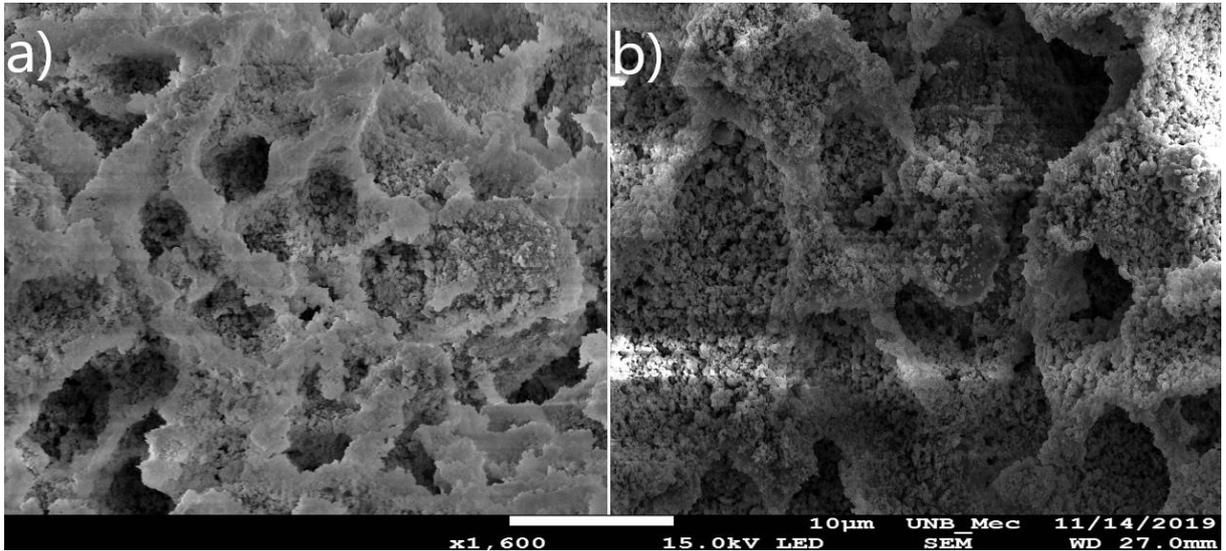


Figura 28. Microestrutura das amostras com concentração 85% Al_2O_3 - γ /15% MgO e zoom x1600. a) Temperatura de sinterização de 1300 °C, b) Temperatura de sinterização de 1500°C.

Por meio do detector de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) executou-se uma varredura na microestrutura exposta pelas Figuras (29) e (31) a fim de verificar e quantificar as substâncias presentes. As Figuras (30) e (32) mostram que mesmo com a variação de temperatura as ambas amostras de 85% Al_2O_3 - γ /15% MgO apresentaram pontos na sua microestrutura em que não ocorreu uma difusão do MgO na Al_2O_3 . E a concentração de alumina Al_2O_3 e MgO indicadas pelas Figuras (30) e (32) é condizente com a fase obtida ($MgAl_2O_4 + Al_2O_3$).

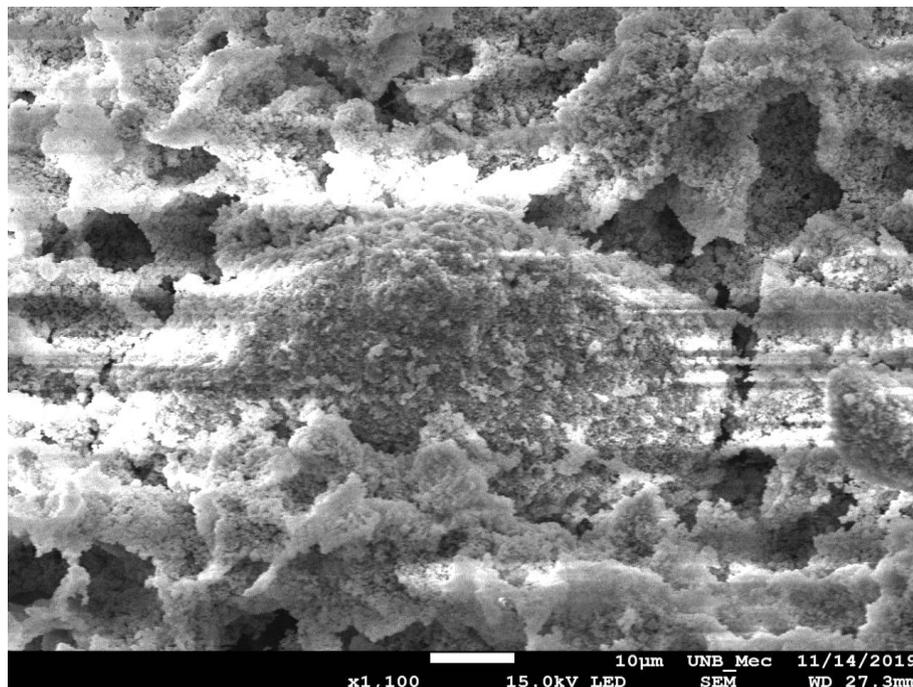
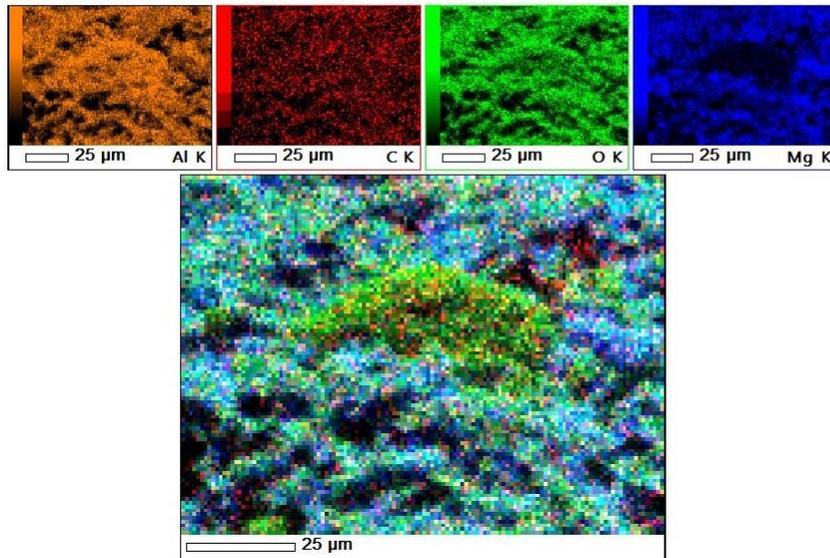
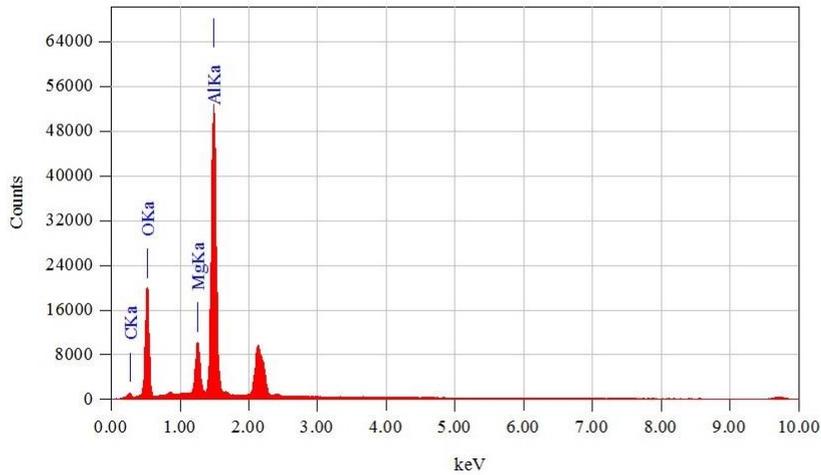


Figura 29. Microestrutura das amostras com concentração 85% Al_2O_3 - γ /15% MgO, temperature de sinterização de 1300 °C e zoom x1100.



Date : 14/11/2
Resolution : 128 x 9

Instrument : 7100F
Acc. Volt. : 15 kV
Magnification : x 1,100
Dwell Time : 0.2 mse
Sweep Count : 50



Acquisition Parameter
Instrument : 7100F
Acc. Voltage : 15.0 kV
Probe Current: 1.00000 nA
PHA mode : T2
Real Time : 122.88 sec
Live Time : 116.35 sec
Dead Time : 5 %
Counting Rate: 9986 cps
Energy Range : 0 - 20 keV

Figura 30. Análise EDS da concentração de cada substância presente na microestrutura exposta pela Fig. (30).

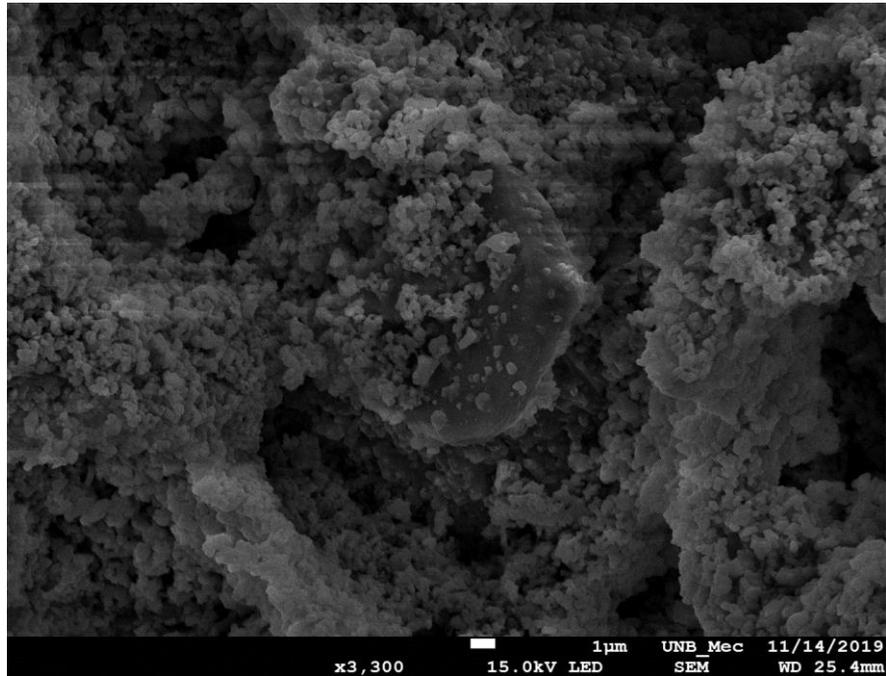


Figura 31. Microestrutura das amostras com concentração 85% Al_2O_3 - γ /15%MgO, temperature de sinterização de 1500 °C e zoom x3300.

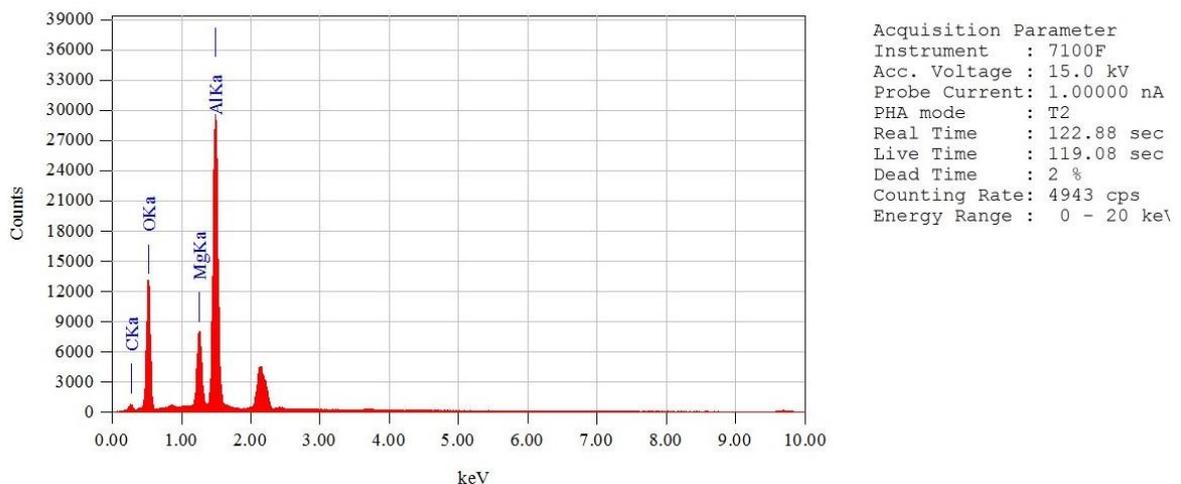


Figura 32. Análise EDS da concentração de cada substância presente na microestrutura exposta pela Fig. (31).

As Figuras (33), (34) e (35) mostram a microestrutura da amostra 72% Al_2O_3 - γ /28%MgO produzida com 1500°C como temperatura de sinterização. Em que, nota-se uma elevada densificação gerando o empescoamento entre as partículas do material e provocando a transformação para a fase ($MgAl_2O_4 + Al_2O_3$) que foi discutida nos resultados referentes ao DRX. Da mesma forma, também é possível observar a porosidade da microestrutura, no qual, é perceptível o menor volume de poros quando comparado com as imagens das outras amostras. E assim, ilustrando os valores obtidos pelo Princípio de Arquimedes discutido neste trabalho.

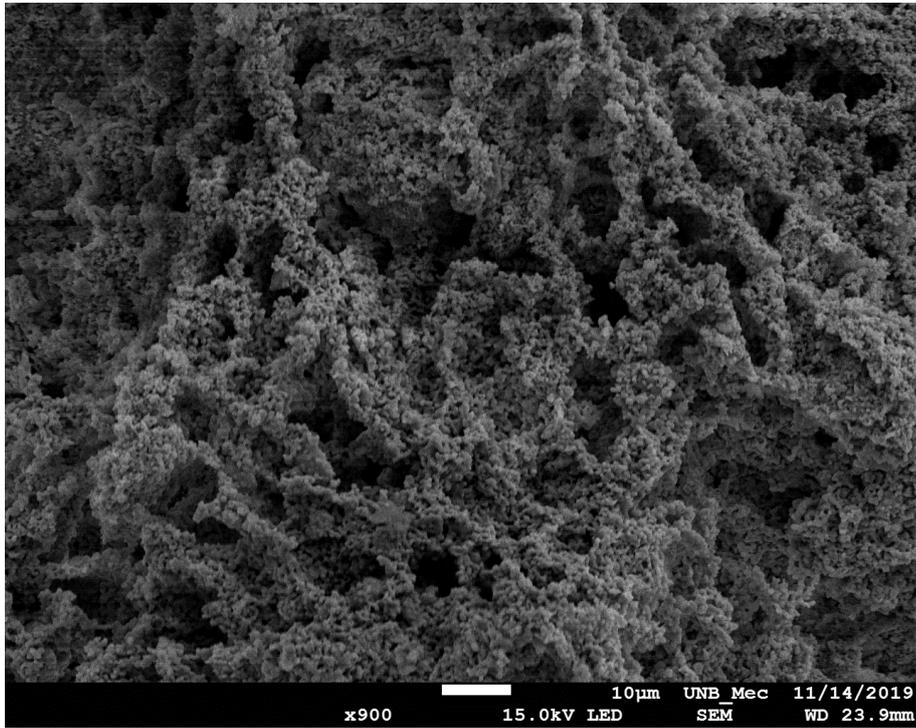


Figura 33. Microestrutura das amostras com concentração 72% $Al_2O_3-\gamma$ /28% MgO, sinterizadas a de 1500°C obtidas com zoom de x900.

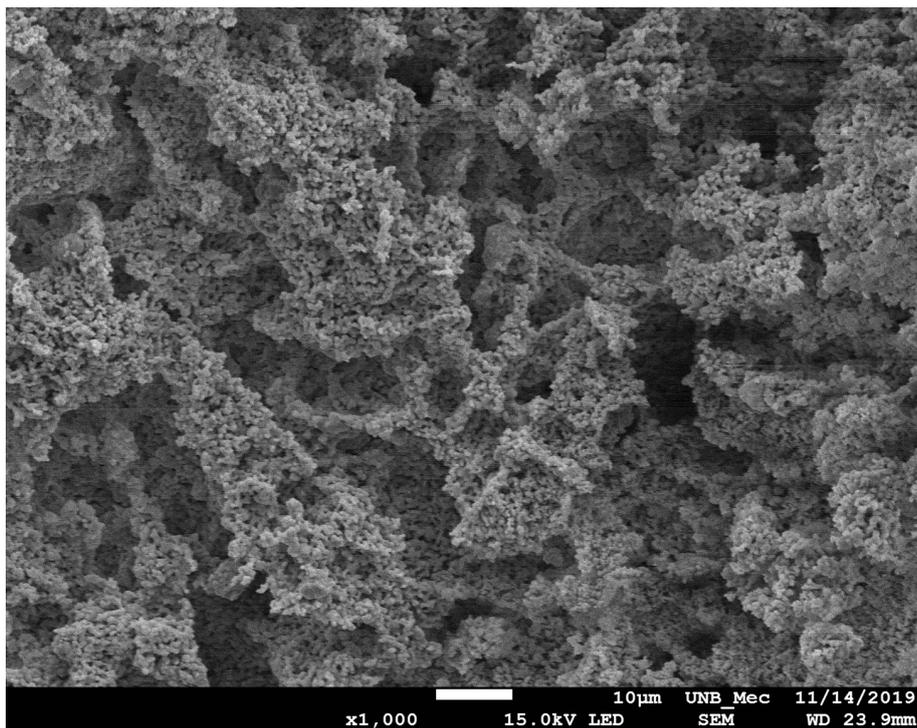


Figura 34. Microestrutura das amostras com concentração 72% $Al_2O_3-\gamma$ /28% MgO, sinterizadas a de 1500°C obtidas com zoom de x1000.

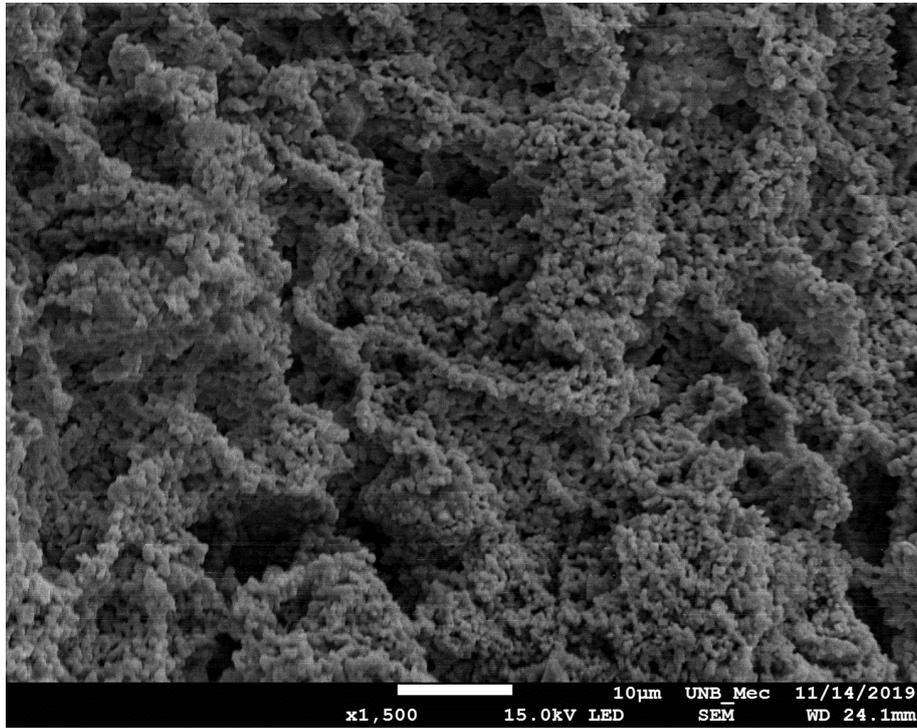


Figura 35. Microestrutura das amostras com concentração 72% Al_2O_3 - γ /28%MgO, sinterizadas a 1500°C e obtidas com zoom de x1500.

Com a amostra 65% Al_2O_3 - γ /35%MgO sinterizada a 1300°C obteve-se a microestrutura apresentada pelas Figuras (36), (37) e (38). E nelas identifica-se o alto grau de porosidade total, assim como, a ausência de poros fechados em quantidade considerável, como quantificado pelos cálculos relativos Princípio de Arquimedes.

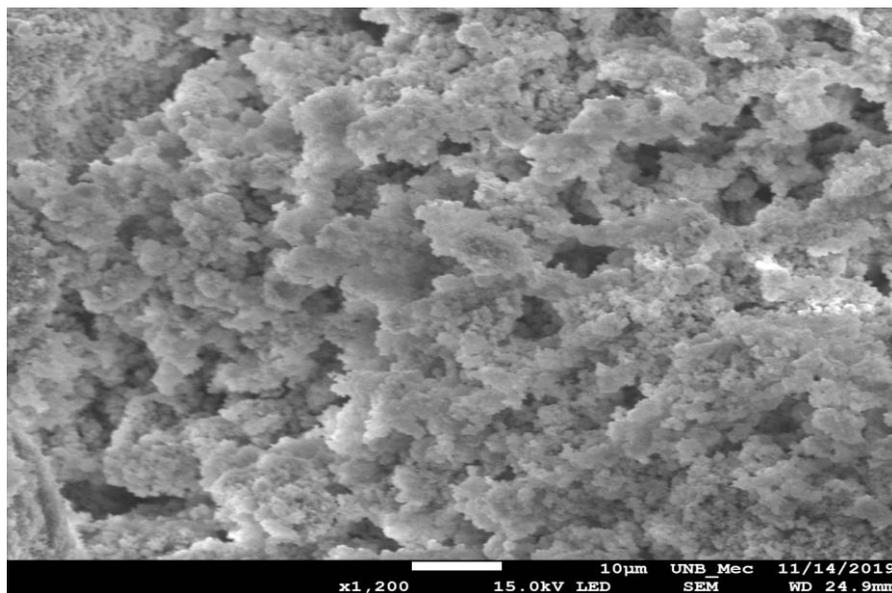


Figura 36. Microestrutura das amostras com concentração 65% Al_2O_3 - γ /35%MgO, sinterizadas a 1300°C e obtidas com zoom de x1200.

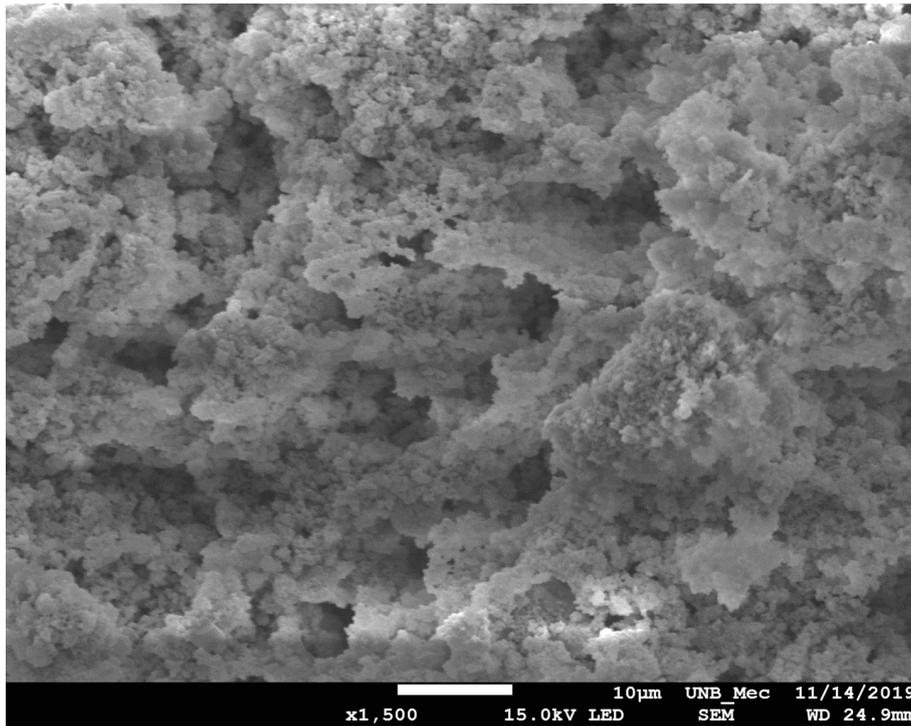


Figura 37. Microestrutura das amostras com concentração 65% Al_2O_3 - γ /35% MgO, sinterizadas a 1300°C e obtidas com zoom de x1500.

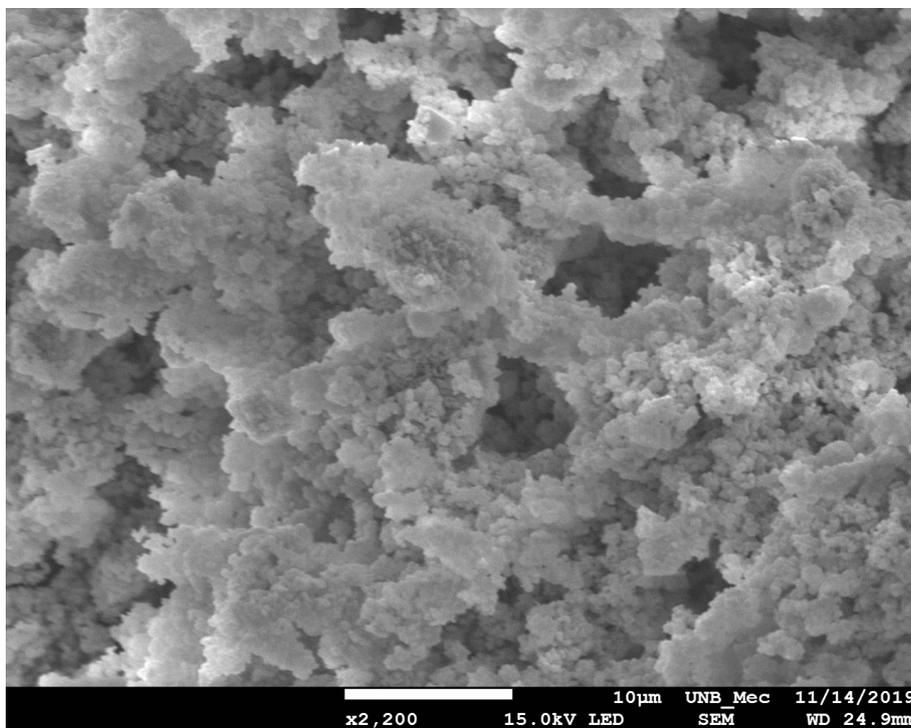


Figura 38. Microestrutura das amostras com concentração 65% Al_2O_3 - γ /35% MgO, sinterizadas a 1300°C e obtidas com zoom de x2200.

Novamente recorreu-se do detector de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para executar uma varredura da microestrutura expressa pela Fig. (39). E com isso obteve-se os resultados exibidos pela Fig. (40) que indica uma alta concentração de MgO. Expondo que a não ocorrência da fase ($\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{MgO}$) se deve pela não difusão desse MgO presente em grande concentração na Al_2O_3 com a temperatura de sinterização de 1300°C . Em que, analisa-se que mesmo com a elevada concentração de MgO não obteve-se o espinélio rico em óxido de magnésio. Com a temperatura de fusão de 2100°C e 2800°C para alumina e para o MgO respectivamente, sabe-se que a Al_2O_3 possui maior tendência de sinterização do que o MgO, evidenciando a necessidade de temperaturas de sinterização superiores a 1300°C ou uma isoterma superior à duas horas para que ocorra a transformação completa para a fase ($\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{MgO}$). Com altas concentrações de MgO como a utilizada na produção dessa amostra com 35% de MgO a tendência é que uma alteração no tempo da isoterma ou uma temperatura mais elevada que 1300°C sejam suficientes para que ocorra a difusão esperada do MgO no interior da alumina.

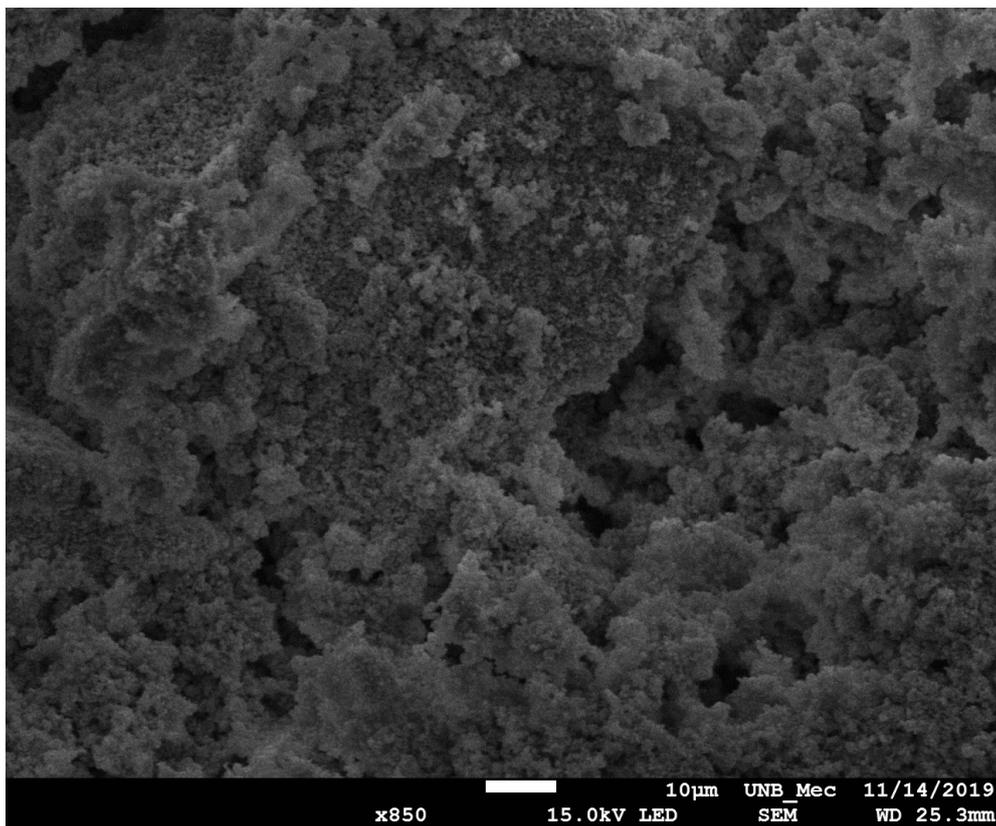
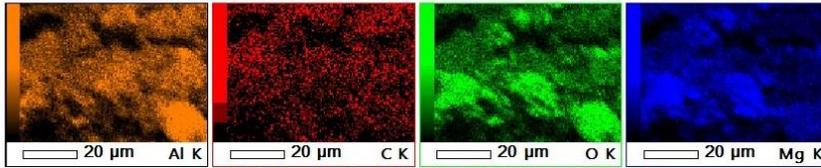
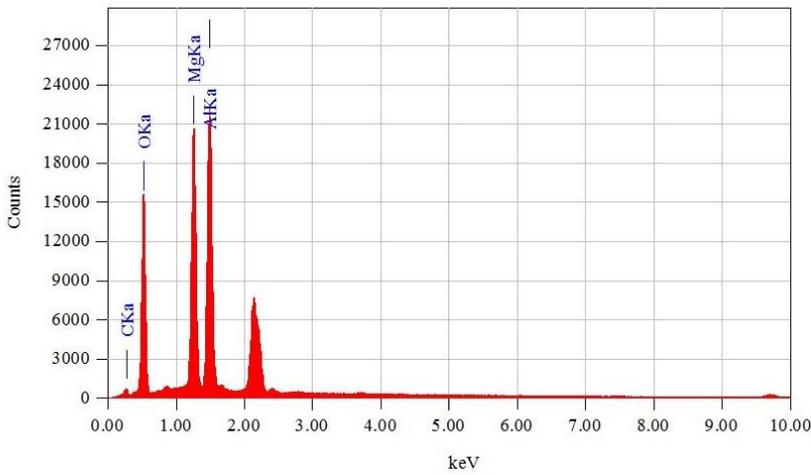
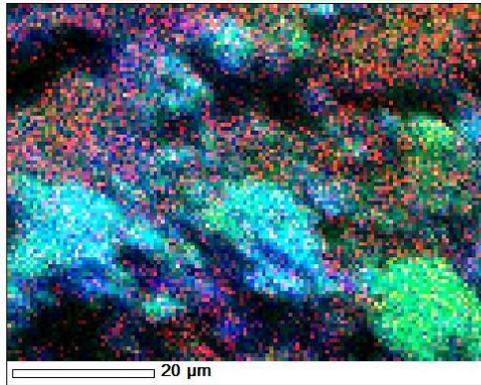


Figura 39. Microestrutura das amostras com concentração $65\% \text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma/35\% \text{MgO}$, sinterizadas a 1300°C e obtidas com zoom de x850.



Date : 14/11/2
Resolution : 128 x 9

Instrument : 7100F
Acc. Volt. : 15 kV
Magnification : x 1,800
Dwell Time : 0.2 mse
Sweep Count : 50



Acquisition Parameter
Instrument : 7100F
Acc. Voltage : 15.0 kV
Probe Current: 1.00000 nA
PHA mode : T2
Real Time : 122.88 sec
Live Time : 118.12 sec
Dead Time : 3 %
Counting Rate: 7051 cps
Energy Range : 0 - 20 keV

Figura 40. Análise EDS da concentração de cada substância presente na microestrutura exposta pela Fig. (40).

5 CONCLUSÃO

Através deste trabalho, suportes cerâmicos de $Al_2O_3 - \gamma$ dopados com MgO foram produzidos por *freeze casting* e analisados. A técnica demonstrou ser eficaz, inovadora e flexível possibilitando que alterações durante os seus processos gerem propriedades e características distintas. Com relação as fases geradas, duas das três esperadas foram atingidas, a tendência é que a fase ($MgAl_2O_4 + MgO$) não ocorreu porque a temperatura de $1300^\circ C$ não foi suficiente para efetuar a difusão esperada dos 35% de MgO na Al_2O_3 . Evidenciando a influência dos parâmetros referentes a concentração e temperatura adotados na fase alcançada.

As duas temperaturas de sinterização utilizadas somadas a concentração de MgO influíram nas porosidades total e fechada atingidas. Em que, temperaturas mais altas promoveram uma difusão mais elevada entre as partículas do material. Neste trabalho, a maior redução de volume obteve-se na fase espinélio ($MgAl_2O_4$). Isso ocorreu porque materiais cristalinos sofrem auto empacotamento pela definição da sua estrutura e, por consequência, quando ocorre uma transição de estrutura cristalina verifica-se um aumento de densidade em forma de empacotamento atômico. Dessa forma, o alto grau de compactação explica-se por que a estrutura espinélio alcançada é altamente empacotada e o processo de sinterização utilizado foi predominantemente difusional por matéria provida do pó, permitindo que o material tenha uma redução de volume significativa. O processo de difusão gerado forma o pescoço com matéria que provém da partícula, explicando a grande densificação.

Através das imagens do (MEV) foi possível visualizar as diferenças sofridas pela microestrutura devido a concentração do MgO e as temperatura de sinterização utilizadas. Observou-se a densificação que gera o empescoçamento interpartículas, que indica aumento da resistência mecânica coexistindo com intensidade mais elevada nas amostras sinterizadas a $1500^\circ C$. Em ambas as temperaturas, verificou-se por meio do (EDS) pontos na microestrutura em que não ocorreu uma difusão do MgO na Al_2O_3 . Do mesmo modo, foi visível através do (MEV) e calculado pelo Princípio de Arquimedes o menor volume de poros na amostra 72% $Al_2O_3 - \gamma$ /28%MgO devido a sua alta densificação. A tendência é que essa amostra possua resistência mecânica superior as demais, em contrapartida, a presença de poros fechados pode inibir a capacidade de transporte do suporte.

Por fim, constatou-se a necessidade da realização de ensaios que testem a resistência mecânica dos suportes produzidos. Com o intuito de validar o seu uso para um ramo maior de aplicações é importante que se obtenha resultados referentes a tensão de ruptura. Com esse fim, coloca-se para trabalhos futuros a necessidade de que sejam realizados ensaios de flexão e compressão nos suportes produzidos que, somados as técnicas de caracterização deste trabalho, possibilitem uma análise completa das características e prováveis aplicações destes suportes.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABAL, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. A História do Alumínio no Brasil. São Paulo: Antonio Belline Editora & Cultura, 2000. 119 p.
- ABNT, NBR. 6220. Materiais refratários densos conformados—Determinação do volume aparente, densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida, 2011.
- ALVES, Cláudia Geralda de Souza Maia. Análise comparativa dos impactos ambientais e dos aspectos tecnológicos da produção de alumínio primário em Minas Gerais. 2011.
- ARAKI, Kiyoshi; HALLORAN, John W. Porous ceramic bodies with interconnected pore channels by a novel freeze casting technique. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 88, n. 5, p. 1108-1114, 2005.
- ARAÚJO, Daniel Ribeiro. Síntese e caracterização de óxido de magnésio obtido por diferentes técnicas e sua aplicação na produção de Biodiesel. 2011.
- BHAVE, Ramesh. *Inorganic Membranes Synthesis, Characteristics and Applications: Synthesis, characteristics, and applications*. Springer Science & Business Media, 2012.
- BIESHEUVEL, P. Maarten; VERWEIJ, Henk. Design of ceramic membrane supports: permeability, tensile strength and stress. *Journal of membrane science*, v. 156, n. 1, p. 141-152, 1999.
- BUFFON, E.; PROFETI, D.; PROFETI, L. P. R. Síntese e caracterização do espinélio MgAl₂O₄. *Blucher Physics Proceedings*, 2014, 1.2: 15-16.
- BURGGRAAF, Anthonie Jan; COT, Louis (Ed.). *Fundamentals of inorganic membrane science and technology*. Elsevier, 1996.
- CALLISTER, William. *Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. Grupo Gen-LTC, 2012.
- CARVALHAES, Roberto Paiva Magalhães. Correntes de despolarização termicamente estimuladas, ressonância paramagnética eletrônica e absorção óptica aplicadas no estudo de defeitos dipolares em MgAl₂O₄. PhD Thesis. Universidade de São Paulo.
- CHEN, Weidong et al. On the assembling of Pd/ceramic composite membranes for hydrogen separation. *Separation and Purification Technology*, v. 72, n. 1, p. 92-97, 2010.
- CHIAVERINI, Vicente. *Tecnologia mecânica*. McGraw Hill, 1986.
- COLOMBO, Paolo. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 364, n. 1838, p. 109-124, 2005.
- CRESPO, João G.; BÖDDEKER, Karl W. (Ed.). *Membrane processes in separation and purification*. Springer Science & Business Media, 2013.
- CRUZ, Gabriela Alessandra da et al. *Microscopia eletrônica de varredura e microanálise de raio X aplicada ao estudo de substitutos ósseos*. 2004.

- DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. EdIPUCRS, 2007.
- DE OLIVEIRA, Leandro Carvalho; RODRIGUES, José Augusto Jorge. Síntese e caracterização de aluminas e aluminas modificadas para uso como suporte de catalisadores na propulsão de satélites e no controle ambiental. Relatório final de iniciação científica, 2012.
- DEVILLE, Sylvain et al. Freezing as a path to build complex composites. *Science*, v. 311, n. 5760, p. 515-518, 2006.
- DEVILLE, Sylvain et al. Metastable and unstable cellular solidification of colloidal suspensions. *Nature materials*, v. 8, n. 12, p. 966, 2009.
- DEVILLE, Sylvain. Freeze-casting of porous ceramics: a review of current achievements and issues. *Advanced Engineering Materials*, v. 10, n. 3, p. 155-169, 2008.
- DHAVALA, Nikhil D. A Comparison of Microstructure and Uniaxial Compressive Response of Ice-Templated Porous Alumina Scaffolds Fabricated from Two Different Particle Sizes. 2016.
- FIGUEIREDO, CMC; MORGADO JR, E.; TORRES MOURE, G. Aluminas cataliticamente ativas e suportes de catalisadores: dez anos de pesquisa. *Boletim técnico da Petrobras*, v. 40, n. 2-4, p. 67-78, 1997.
- GARCIA, L. R. A; BRANDÃO, P. R. G; LIMA, R. M. F. Magnesita. *Rochas e Minerais Industriais*. Cap. 23, p. 489-514, 2005.
- GUZMAN, I. Ya. Certain principles of formation of porous ceramic structures. Properties and applications (a review). *Glass and Ceramics*, 2003, 60.9-10: 280-283.
- HABERT, Alberto Cláudio. Processos de separação por membranas. Editora E-papers, 2006.
- HADJI, Layachi. Morphological instability induced by the interaction of a particle with a solid-liquid interface. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, v. 37, n. 1, p. 85-89, 2004.
- HENCH, L. L., Bioceramics. *J Am Ceram Soc.*, 1998, 81 (7), 1705-1728.
- HUNT, J. D. Pattern formation in solidification. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 2, n. 1, p. 147-155, 2001.
- JAMES, B. Advances in “wet” electron microscopy techniques and their application to the study of food structure. *Trends in Food Science & Technology*, v. 20, n. 3-4, p. 114-124, 2009.
- KESTENBACH, Hans-Jürgen et al. Resolução lamelar num novo microscópio eletrônico de varredura. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 1, p. 58-66, 1997.
- KÖRBER, Ch et al. Interaction of particles and a moving ice-liquid interface. *Journal of Crystal Growth*, v. 72, n. 3, p. 649-662, 1985.
- KUMAR, BV Manoj; KIM, Young-Wook. Processing of polysiloxane-derived porous ceramics: a review. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 11, n. 4, p. 044303, 2010.
- Lee, J. D.; *Química Inorgânica não tão Concisa*, trad. da 5ª edição inglesa, Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 1999.

- LEE, William E.; RAINFORTH, Mark. Ceramic microstructures: property control by processing. Springer Science & Business Media, 1994.
- LI, W. L.; LU, K.; WALZ, J. Y. Freeze casting of porous materials: review of critical factors in microstructure evolution. *International materials reviews*, v. 57, n. 1, p. 37-60, 2012.
- MA, Beiyue, et al. Synthesis of Al₂O₃-SiC composite and its effect on the properties of low-carbon MgO-C refractories. *Journal of Materials Science & Technology*, 2010, 26.8: 715-720.
- MALISKA, Ana Maria. Microscopia eletrônica de varredura. Florianópolis: Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens. Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.
- MCCOLM, Ian J.; PHIL, D. Ceramic science for materials technologists. New York: Hill, 1983.
- MEDEIROS, K. M. et al. Avaliação do comportamento térmico de membranas planas de poliamida/argila obtidas pela técnica de inversão de fases. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 8, n. 1, p. 36-43, 2013.
- MESHKANI, Fereshteh; REZAEI, Mehran. Facile synthesis of nanocrystalline magnesium oxide with high surface area. *Powder Technology*, v. 196, n. 1, p. 85-88, 2009.
- MORITZ, Tassilo; RICHTER, Hans-Jürgen. Ceramic bodies with complex geometries and ceramic shells by freeze casting using ice as mold material. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, n. 8, p. 2394-2398, 2006.
- MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M., *Electroceramics: materials, properties, and applications*. Chapman and Hall. 2 Ed. New York 2008.
- MULDER, J. *Basic principles of membrane technology*. Springer Science & Business Media, 2012.
- NAGATANI, Tal-cashi. Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field-emission source and in-lens system. *Scanning Microsc.*, v. 1, p. 901-909, 1987.
- NORTON, F. H. *Introdução à tecnologia cerâmica*. Tradução Jefferson Vieira de Souza, São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo, 1973.
- Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos. Disponível em: <http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=57&Itemid=206>. Acesso em: 29 jul. 2019
- REED, James Stalford. *Principles of ceramics processing*. 1995.
- ROMANO, R. C. O.; PANDOLFELLI, V. C. Obtenção e propriedades de cerâmicas porosas pela técnica de incorporação de espuma. *Cerâmica*, v. 52, p. 213, 2006.
- SALEM, R. E. P.; CHINELATTO, A. S. A.; CHINELATTO, A. I. Síntese de pós de alumina por meio de um método Pechini modificado com adição de sementes em diferentes atmosferas de calcinação. *Cerâmica*, 2014, 60: 108-116.
- SHANTI, Noah O.; ARAKI, Kiyoshi; HALLORAN, John W. Particle redistribution during dendritic solidification of particle suspensions. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, n. 8, p. 2444-2447, 2006.
- SILVA, Alysson. Obtenção e Caracterização de Cerâmicas Porosas pelo Processo de Freeze Casting. In: TESE DE DOUTORADO, 2015, Minas Gerais. Obtenção e Caracterização de Cerâmicas Porosas pelo Processo de Freeze Casting. UFMG, 2015.

- SILVA, L. P. Utilização do Processamento Digital de Imagens para Obtenção da Porosidade do Carbetto de Boro. Universidade do Estado do Rio de Janeiro-UERJ, 2013.
- SKOOG, Douglas A. et al. Princípios de análise instrumental. 2002.
- SMART, Lesley E.; MOORE, Elaine A. Solid state chemistry: an introduction. CRC press, 2016.
- SOFIE, Stephen W.; DOGAN, Fatih. Freeze casting of aqueous alumina slurries with glycerol. Journal of the American Ceramic Society, v. 84, n. 7, p. 1459-1464, 2001.
- STUDART, Andre R., et al. Processing routes to macroporous ceramics: a review. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89.6: 1771-1789.
- SUBEDI, Mitra Mani. Ceramics and its Importance. Himalayan Physics, v. 4, p. 80-82, 2013.
- TONELLO, Karolina Pereira dos Santos. Compósitos à base de Al_2O_3 , com adições de NbC e de MgO. 2009. Tese de Doutorado. Dissertação de mestrado, IPEN, USP, São Paulo/SP: USP,(94 p.).
- VITOR, Pedro Augusto Machado, et al. Preparação e caracterização de espinélio $MgAl_2O_4$ nanoestruturado através de síntese por combustão em solução. Cerâmica. São Paulo, SP. Vol. 62, n. 363 (jul./set. 2016), p. 230-236, 2016.
- WAMSER, Thomas et al. Novel oxide fiber composites by freeze casting. Journal of the European Ceramic Society, v. 34, n. 15, p. 3827-3833, 2014.
- WAO – World Aluminium Organization, <http://www.world-aluminium.org>. Acessado em maio de 2019.
- WARNKE, Patrick H. et al. The mechanical integrity of in vivo engineered heterotopic bone. Biomaterials, v. 27, n. 7, p. 1081-1087, 2006.
- WASCHKIES, T.; OBERACKER, Rainer; HOFFMANN, M. J. Investigation of structure formation during freeze-casting from very slow to very fast solidification velocities. Acta Materialia, v. 59, n. 13, p. 5135-5145, 2011.
- YOON, Byung-Ho et al. Generation of large pore channels for bone tissue engineering using camphene-based freeze casting. Journal of the American Ceramic Society, v. 90, n. 6, p. 1744-1752, 2007.
- ZARBIN, Aldo JG. Química de (nano) materiais. Química Nova, v. 30, n. 6, p. 1469, 2007.