

LUAN ALMEIDA DREZZA

Produção de nanopartículas de espinélio de Magnésio
visando a fabricação de cerâmicas transparentes

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

São Paulo

2017

LUAN ALMEIDA DREZZA

Produção de nanopartículas de espinélio de Magnésio
visando a fabricação de cerâmicas transparentes

Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Douglas
Gouvêa

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

São Paulo

2017

Aos meus pais, Edison F. Drezza e Rosalina R. A. Drezza.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pelo amor e carinho.

À minha irmã, Lais A. Drezza, pelos conselhos e parceria.

À minha namorada, Beatriz M. C. Costa, pelo amor, carinho, paciência e solicitude.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Douglas Gouvêa, pela confiança, sabedoria, conhecimento e solicitude.

À Dra. Lorena B. Caliman, pelos conselhos e auxílio no laboratório.

À todos os amigos do Laboratório de Processamento Cerâmico (LPC/PMT-USP), pelas risadas e auxílio.

Ao Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT/PMI-USP), pelas Análises Químicas e Difratometrias de Raio-X.

Ao Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo (Central Analítica/IQ-USP) pelas análises de ICP.

À CNPQ, pela concessão da bolsa de Iniciação Científica.

À Escola Politécnica da USP, pela formação profissional e pessoal.

“O que sabemos é uma gota, o que ignoramos é um oceano.”

(Sir Isaac Newton)

Resumo

Nanocerâmicas são alvos de estudos devido às suas características intrínsecas, como elevada área de superfície específica e maior tenacidade em relação às cerâmicas tradicionais; porém, existe a necessidade de condições especiais para manter a estabilidade dos grãos, pois nanomateriais possuem um grande excesso de energia livre, devido à sua grande área de superfície. Quando mecanismos difusivos são ativados, existe uma tendência de crescimento de grão para que a área de superfície diminua, diminuindo assim o excesso de energia livre. Porém, nesse processo, perde-se as características intrínsecas da escala nanométrica.. Para materiais como o aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$), que é usado como cerâmica transparente para janelas blindadas de tanques e cabeças de mísseis teleguiados, essa maior resistência mecânica é de suma importância para um melhor desempenho, devido ao caráter frágil e sujeição a falhas que materiais cerâmicos possuem. Esse estudo em específico analisou a influência do aditivo fluoreto de lítio na estabilidade dos nanogrãos de aluminato de magnésio. A fabricação dos pós foi feita pelo método patenteado de Pechini, com concentrações de 0%, 1%, 5% e 10% em mol de LiF. Verificou-se que o LiF modifica a superfície do aluminato de magnésio, diminuindo a adsorção de CO_2 , ao mesmo tempo que diminui a temperatura de sinterização do material em 293°C, permitindo assim a diminuição de custos de produção. Além disso, o LiF aumenta a densificação do aluminato de magnésio devido à maior eliminação de poros, além de aumentar a área de superfície específica pela estabilização dos nanogrãos a partir do mecanismo de segregação de superfície.

Palavras-chave: $MgAl_2O_4$, Aluminato de magnésio, espinélio, microestrutura, Pechini, segregação de superfície.

Abstract

Nanoceramics are extensively explored in the literature due to its intrinsic characteristics such as elevated specific surface area, thoughness and particular properties in comparison to a coarser granulometry. Nevertheless, there is always the challenge in promoting the stability to the fine grains, because nanomaterials have a large excess of free energy, due to their large surface area. When diffusive mechanisms are activated, there is a trend of grain growth, so the surface area decreases, thus reducing the excess of free energy. However, in this process, the intrinsic characteristics of the nanometric scale are lost. Nanometric magnesium aluminate present both mechanical resistance and transparency, two difficult-to-combine properties, especially in ceramics. Li-doped magnesium aluminate was synthesized by the polymeric precursors method aiming to stabilize nanoparticles to produce transparent ceramic pieces. Concentrations of 0, 1, 5 and 10% molar ratio of LiF were used. Li as a dopant has modified the aluminate particles surface, decrease the adsorption of CO₂, and at the same time decreasing the sinter temperature in 293°C. Furthermore, the increase in the LiF amount have promoted a better densification through the pores elimination and showed, once more, the surface segregation of additives and its direct effect in the specific surface area increase.

Key-words: MgAl₂O₄, Magnesium aluminate, spinel, microstructure, surface segregation.

Sumário

1. Introdução.....	14
2. Objetivo.....	15
3. Revisão Bibliográfica.....	16
3.1 Aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$)	16
3.2 Sistemas de Blindagem	17
3.3 Cerâmicas Transparentes	19
3.4 Uso do $MgAl_2O_4$ como blindagem transparente.....	20
3.5 Método de Pechini	22
3.6 Sinterização.....	23
3.7 Influência do aditivo LiF durante a sinterização de $MgAl_2O_4$	25
4. Metodologia	26
4.1 Síntese de pó de $MgAl_2O_4$ pelo método de Pechini.....	26
4.2 Termogravimetria (TGA)	28
4.3 Calorimetria diferencial de varredura (<i>Differential Scanning Calorimetry – DSC</i>)	28
4.4 Análise Química (FRX)	29
4.5 Difratometria de Raio X (DRX)	30
4.6 Espectroscopia de Infravermelho por DRIFT (FT-IR/DRIFT)	31
4.7 Lixiviação Seletiva e análise do sobrenadante por ICP OES	31
4.8 Análise de superfície específica BET (Brunauer-Emmett-Teller).....	32
4.9 Moagem dos pós	32
4.10 Prensagem das amostras	32
4.11 Dilatometria	33
4.12 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	33
5. Resultados e Discussões.....	35
5.1 Termogravimetria	35

4.2 Análise Química (Fluorescência de Raio X)	38
4.3 Difratometria de Raio X (DRX)	39
4.4 Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR/DRIFT)	41
4.5 Dilatometria	42
4.6 Análise de Superfície Específica (BET)	44
4.7 Lixiviação Seletiva dos pós e análise do sobrenadante por ICP OES	46
4.8 Amostras Sinterizadas a 1650°C	47
4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	48
6. Conclusões	51
Referências Bibliográficas.....	52

Lista de Figuras

Figura 1 - Célula unitária de espinélio (MURPHY et al., 2009).....	16
Figura 2 - Diagrama de fases MgO-Al ₂ O ₃ . Disponível em: http://www.cheeg.com . Acesso em: 10 dez 2017.....	17
Figure 3 - Sistema de Blindagem transparente (PATEL <i>et al.</i> , 2000).....	18
Figura 4 - a) Comparação óptica entre material orgânico, Al ₂ O ₃ . e espinélio. b) Comparação feita de maneira errada. KRELL et al (2009). Texto da figura: Transparência média (<i>medium transparency</i>), Translúcido (<i>translucent</i>), Espinélio totalmente transparente (<i>fully transparente spine!</i>).....	19
Figura 5 - V50 x Densidade de área para sistemas blindados com diferentes materiais cerâmicos. (PATEL <i>et al.</i> , 2000), com edição do autor.....	22
Figura 6 - Fases da Sinterização: a) Inicial. b) Intermediária. c) Final. (BARSOUM, 2003).....	24
Figura 7 - Esquema da poliesterificação do método de Pechini. (LEE <i>et al</i> , 2003 – adaptado pelo autor)	27
Figura 8 - Figura esquemática da difração construtiva da lei de Bragg. Fonte: CALLISTER, 2001.....	30
Figura 9 - Termogravimetria da Resina de Alumínio (10 °C / min em ar).	35
Figura 10 - Análise DSC da Resina de Alumínio (10°C/min em ar).....	36
Figura 11 - Termogravimetria da resina de Magnésio (10 °C / min em ar).	37
Figura 12 - Análise DSC da Resina de Magnésio (10°C/min em ar)	37
Figura 13 - Resultados de DRX das 4 amostras.....	39
Figura 14 - FT-IR/DRIFT realizada nas quatro amostras para avaliação da superfície do material.....	41
Figura 15 - Dilatometria das quatro amostras de MgAl ₂ O ₄ : retração percentual em função da temperatura.....	42
Figura 16 - Valores da derivada da retração percentual em função da temperatura.	43
Figura 17 - Quantidades de Al e Mg dividido pela Área de Superfície Específica para as 4 amostras.....	46
Figura 18 - Quantidade de Li por Área de Superfície Específica para as 4 amostras. ...	47
Figura 19 - MEV / Dilatometria / 0%LiF	48
Figura 20 - MEV / Dilatometria / 1%LiF	48
Figura 21 - MEV / Dilatometria / 5%LiF	48

Figure 22 - MEV / Dilatometria / 10%LiF	48
Figura 23 - MEV / Sinterizado a 1650°C / 0%LiF	49
Figura 24 - MEV / Sinterizado a 1650°C / 1%LiF	49
Figura 25 - MEV / Sinterizado a 1650°C / 5%LiF	49
Figure 26 - MEV / Sinterizado a 1650°C / 10%LiF	49

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades do Aluminato de Magnésio.	17
Tabela 2 - Análise Química FRX das amostras.....	38
Tabela 3 - Tamanho de Cristalito e Parâmetros de Rede das 4 amostras.....	40
Tabela 4 - Valores de Temperatura de Sinterização para as 4 amostras.	43
Tabela 5 - Valores de Área de Superfície Específica para as 4 amostras.....	44
Tabela 6 – Densidade, Área de Superfície Específica (ASE), retirada da Análise de Adsorção de N ₂ pela análise de BET, Área Total de Superfície (ATS), calculada através do tamanho de cristalito e Área de Contorno de Grão (ACG), calculado a partir dos partâmetros ASE e ATS.	45
Tabela 7 - Valores de densificação para as quatro amostras calcinadas a 1650°C.....	47

Lista de Siglas

TGA : Termogravimetria

DSC: *Differential Scanning Calorimetry* (Calorimetria Diferencial de Varredura)

FRX : Fluorescência de Raio-X

DRX : Difratômetria de Raio-X

FT-IR/DRIFT : Espectroscopia de Infravermelho por análise com técnica de refletância difusa

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

ICP OES : Espectrômetro Ótico de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado

BET : Análise de Área de Superfície Específica (Brunauer, Emmett e Teller)

LCT : Laboratório de Caracterização Tecnológica (PMI-USP)

ASE: Área de Superfície Específica

ATS: Área Total de Superfície

ACG: Área de Contorno de Grão

1. Introdução

Segundo CAO (2004), a nanotecnologia é o desenvolvimento, fabricação e aplicação de nanoestruturas e nanomateriais, além da compreensão das relações físico-químicas do material com o seu tamanho. Esses nanomateriais estão sempre sujeitos à instabilidade termodinâmica devido à sua elevada área de interface, ou seja, há uma maior quantidade de átomos na interface em comparação à quantidade de átomos no interior do material. Esses átomos que se encontram na interface do material possuem ligações químicas interrompidas, o que gera um excesso de energia interfacial. Devido à essa maior quantidade de átomos na interface nos materiais nanométricos, há um maior excesso de energia interfacial em comparação com os materiais com grãos maiores.

Essa instabilidade gerada pelo acúmulo de energia na interface pode gerar crescimento de grão caso haja a exposição a ambientes que favoreçam mecanismos difusivos, como aumento de temperatura e/ou aumento de defeitos causados por radiação. O aumento de temperatura provoca o aumento no tamanho dos grãos, causando perda de propriedades inerentes à escala nanométrica (CASTRO, 2013). A radiação gera vacâncias e defeitos intersticiais, podendo provocar amorfização da estrutura, além de aumento de vibração atômica, podendo gerar mecanismos difusivos similares ao aumento da temperatura. Portanto, o maior desafio no estudo de materiais nanométricos é garantir a estabilidade dos grãos nanométricos em ambientes que causem aumento do tamanho de grão e consequente perda de propriedades inerentes à escala nanométrica. (BAI *et al.*, 2010; SICKAFUS *et al.*, 2007).

Segundo CHOOKAJORN *et al.* (2012), estudos recentes mostram que caso seja selecionado um aditivo com potencial de segregação no contorno de grão, pode-se obter um controle da estabilidade termodinâmica do contorno de grão, criando uma grande resistência ao crescimento de grão.

A interpretação termodinâmica para a segregação pode ser feita utilizando-se a teoria de adsorção de Gibbs, que relaciona a variação de energia de superfície devido a segregação do soluto com o excesso de superfície através da equação:

$$\Gamma a = -\frac{\partial \gamma}{RT \partial \ln C a} \quad (1)$$

onde Γ_a é o excesso de superfície ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$) de um aditivo na superfície da matriz e Ca é a concentração do aditivo dissolvido na matriz. Essa equação mostra que com o aumento do excesso de superfície, menor será o valor do excesso de energia de superfície, gerando uma maior estabilidade da fase mesmo com áreas de superfície específica altas, extremamente necessária para a estabilidade de nanoestruturas.

O aluminato de magnésio é considerado hoje um material estratégico devido ao excelente desempenho como cerâmica transparente, e também à grande resistência mecânica, o que leva a ter aplicações em vidros blindados, cabeças de mísseis teleguiados e barreiras de tolerância à radiação.

Devido à sua vasta possibilidade de aplicações, investigou-se a influência do emprego de LiF no comportamento de um sistema de Aluminato de Magnésio, visando utilização nas aplicações supracitadas.

2. Objetivo

O objetivo desse trabalho é estudar o efeito da adição de LiF em pós de Aluminato de Magnésio (MgAl_2O_4) e a influência na estabilização termodinâmica dos grãos, além de determinar a melhor concentração do aditivo visando obter cerâmicas com densificação próxima de 100%, transparentes e com tamanho de grão nanométrico, com a menor temperatura de processo possível.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Aluminato de magnésio (MgAl_2O_4)

Segundo MURPHY *et al.* (2009), o aluminato de magnésio pertence ao grupo do espinélio, com fórmula geral AB_2O_4 , sendo A um cátion bivalente, B um cátion trivalente e o ânion O^{2-} . A célula unitária pode ser considerada CFC (cúbica de face centrada) de íons O^{2-} . O espinélio contém 56 átomos na célula unitária, sendo 24 cátions e 32 ânions. No espinélio em específico, MgAl_2O_4 , o Mg^{2+} ocupa 8 dos 64 sítios tetraédricos (cor amarela na figura 1) e o Al^{3+} ocupa 16 dos 32 sítios octaédricos (cor verde na figura 1).

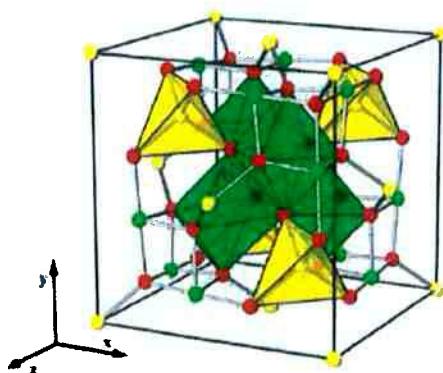


Figura 1 - Célula unitária de espinélio (MURPHY *et al.*, 2009).

Sem birrefringência, as cerâmicas com estrutura cristalina cúbica não possuem perda de luz transmitida por espalhamento e são ótimas candidatas para atuarem como materiais transparentes (KRELL *et al.*, 2009).

Segundo ZHANG *et al.* (2005), o ponto de fusão do aluminato de magnésio é 2135°C. O diagrama de fases $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ mostra que a composição do espinélio é aproximadamente 70% de Al_2O_3 e 30% de MgO .

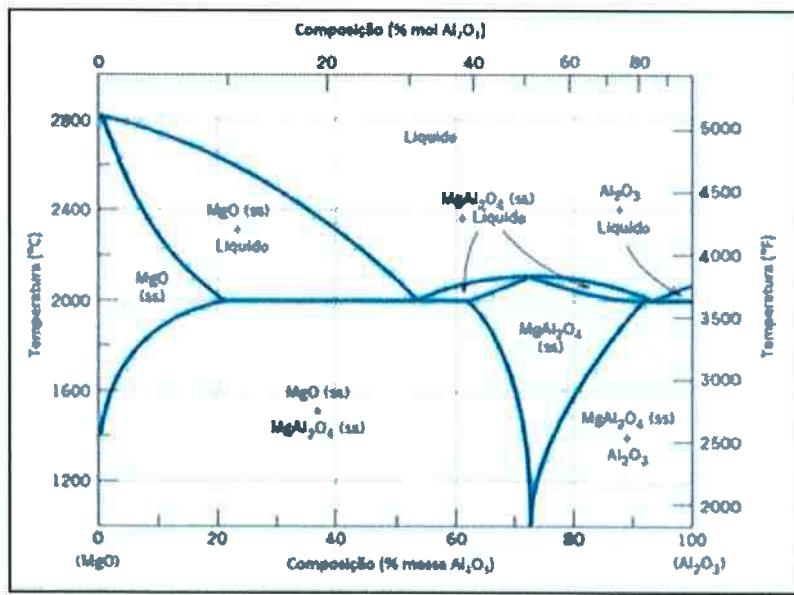


Figura 2 - Diagrama de fases MgO-Al₂O₃. Disponível em: <http://www.cheeg.com>. Acesso em: 10 dez 2017.

Algumas propriedades físicas e mecânicas do aluminato de magnésio podem ser conferidas na tabela 1:

Tabela 1 - Propriedades do Aluminato de Magnésio.

Propriedades	Valores
Densidade (g/cm ³)	3,58
Módulo de Elasticidade (GPa)	277
Resistência à Flexão (MPa)	241
Módulo de Weibull	19,5
Tenacidade à Fratura (MPa.m ^{1/2})	1,72 ± 0,06

Fonte: PATEL *et al.*, 2000

3.2 Sistemas de Blindagem

Um sistema de blindagem transparente é um material ou sistema de materiais projetado para ser transparente e garantir a proteção contra fragmentação ou impacto balísticos (PATEL *et al.*, 2000). Um requisito primário para a escolha do tipo de sistema de blindagem a ser utilizado é a capacidade de não somente prover a proteção contra

uma única ameaça, mas gerar uma proteção contra múltiplos impactos com a mínima distorção possível das regiões ao redor do impacto. Os sistemas de blindagem transparente utilizados atualmente são formados por diversas camadas. A figura 3 mostra um esquema de um sistema de blindagem transparente.

A primeira camada é constituída por um material cerâmico de alta dureza, projetado para quebrar e deformar a ponta dos projéteis durante o impacto com o seu alvo. Camadas subsequentes são adicionadas a fim de aumentar a resistência à penetração, podendo ou não ser utilizado o mesmo material da primeira camada. As camadas são separadas por material polimérico com o objetivo de reduzir as tensões causadas por expansão térmica, além de reduzir a propagação das trincas das camadas cerâmicas. Por fim, utiliza-se uma camada de policarbonato, pois se evita assim o espalhamento do material cerâmico quebrado. Esses sistemas podem ser projetados para oferecer diversos níveis de proteção, a partir da variação de componentes como: material utilizado, espessura das camadas, dureza das camadas e o número de camadas.

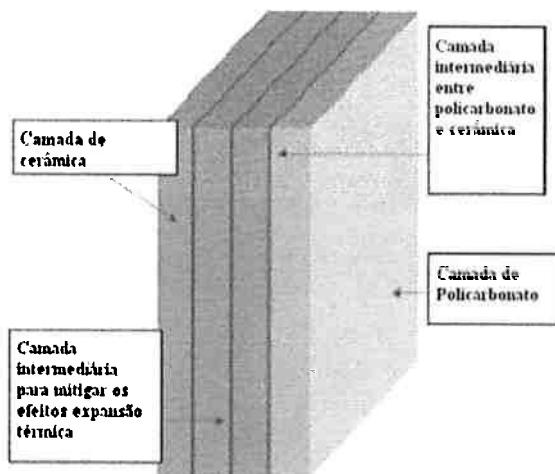


Figure 3 - Sistema de Blindagem transparente (PATEL *et al.*, 2000).

Uma possível solução para aumentar o desempenho do sistema de blindagem é aumentar a sua espessura. Porém, essa solução pode ser impraticável em algumas aplicações, devido a restrições de espaço e peso em diversos componentes que se utilizam desse tipo de material. Além disso, vidros blindados espessos tendem a possuir maiores distorções ópticas em comparação a vidros blindados finos, reduzindo a

transparência. Por isso, materiais que possuam uma maior performance balística e que ofereçam redução de peso são estudados.

3.3 Cerâmicas Transparentes

A transparência é uma propriedade física de transmitir a luz sem que ocorra os fenômenos de espalhamento, reflexão elevada ou absorção (WANG *et al.*, 2013). Segundo KRELL *et al.* (2009), os materiais são considerados transparentes somente se fornecerem imagens limpas e claras a uma longa distância entre o objeto analisado e a janela transparente. Estas imagens, limpas e claras, precisam propagar a luz de maneira que a intensidade do feixe se mantenha em linha e não seja desviado. Segundo esses pesquisadores, a simples observação do material pode servir como uma evidência qualitativa da transparência do material.

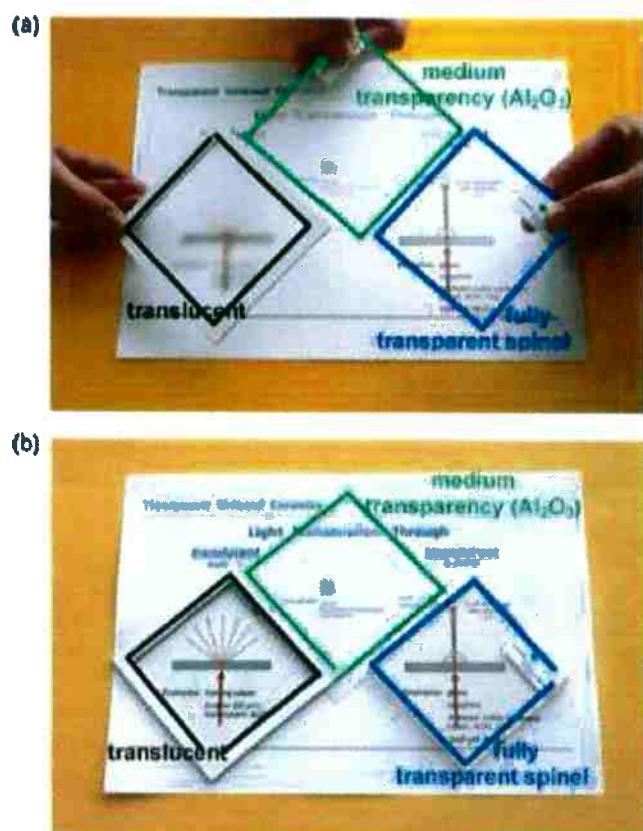


Figura 4 - a) Comparação óptica entre material orgânico, Al₂O₃, e espinélio. b) Comparação feita de maneira errada. KRELL *et al* (2009). Texto da figura: Transparência média (*medium transparency*), Translúcido (*translucent*), Espinélio totalmente transparente (*fully transparent spinel*).

Estudos relacionados à obtenção de alguns compostos na forma de monocristais são realizados, pois esses materiais possuem propriedades ópticas interessantes do ponto de vista de transparência. Porém, esses materiais possuem custos elevados devido à necessidade de instalações e processos sofisticados, além de tempos de processo elevados, o que torna inviável a produção em larga escala desses produtos. Nesse sentido, materiais cerâmicos policristalinos transparentes apresentam vantagens comerciais em relação aos monocristalinos, uma vez que podem ser obtidos a partir de processos de menor custo (WANG *et al*, 2013).

As propriedades ópticas de materiais cerâmicos são afetadas diretamente pela presença de poros, presença de contornos de grão e fases secundárias. Por possuir estrutura diferente da matriz, esses componentes encontrados no material cerâmico possuem comportamentos ópticos distintos do restante do material, constituindo, portanto, em sítios de espalhamento de luz, o que resulta em uma redução da transparência do material (WANG *et al*, 2013).

RAMISETTY *et al* (2015) destacam o papel da densidade, pureza e microestrutura em relação às propriedades ópticas das cerâmicas. Para que um material cerâmico apresente transparência, o material deve possuir densidade superior a 99,9%, alto grau de pureza e ausência de fases secundárias. Segundo WANG *et al* (2013), a estrutura cristalina do material possui um papel importante para as propriedades ópticas, pois surge um espalhamento adicional da luz nos contornos de grão em materiais que possuem cristais com anisotropia ótica, no momento que a luz atravessa de um grão para o outro. Devido a esse fato, materiais com estruturas cúbicas possuem tendência a serem transparentes.

3.4 Uso do MgAl₂O₄ como blindagem transparente

O aluminato de magnésio é conhecido por ser um material refratário e por possuir propriedades mecânicas como: alta dureza, baixo coeficiente de dilatação térmica, alta estabilidade química, alta resistência ao choque térmico, resistência à corrosão e alta tolerância à radiação. Devido a essas propriedades, é considerado um material estratégico devido ao excelente desempenho como cerâmica transparente, e

também à grande resistência mecânica, o que leva a ter aplicações em vidros blindados, cabeças de mísseis teleguiados e barreiras de tolerância a radiação. Além dessas propriedades, possui uma estrutura cristalina que possui alta transmitância na faixa de 0,2 a 5,0 μm (região visível e infravermelho médio. Em sua forma policristalina, o aluminato de magnésio possui uma tendência de ser transparente, pois apresenta uma estrutura cristalina cúbica, sem birrefrigeração. (INOSHIRO, 2004). Para todas as aplicações citadas, a transformação de partículas soltas em materiais densos se faz necessária, e para que isso ocorra se usam aditivos e/ou sinterização por pressão (RAMISETTY *et al.*, 2013). Segundo MROZ *et al* (2012), independentemente do método utilizado, o processo de sinterização de partículas com alta densidade é crucial para adquirir nanogrãos densos para as aplicações descritas. Para a completa densificação do MgAl_2O_4 durante a sinterização, são necessários altas temperaturas e longos períodos, onde as partículas sofrem aglomeração e crescimento grãos, que é indesejado para a produção de cerâmicas com nanogrãos.

PATEL *et al.* (2000) realizaram um teste de desempenho de proteção balística de diferentes materiais cerâmicos por meio do ensaio V_{50} . Esse ensaio baseia-se na avaliação da velocidade em que a probabilidade do projétil atravessar o material cerâmico é de 50%. O gráfico abaixo mostra que há uma redução de material necessário para a fabricação do sistema de blindagem com a utilização de materiais cerâmicos, comparados com o material BAL31, que é um material laminado com camadas de vidro e policarbonato. O gráfico também mostra que o Espinélio possui uma performance como proteção balística superior a materiais como Oxinitreto de Alumínio (ALON), Safira. O Espinélio possui desempenho parecido, porém abaixo, do Oxinitreto de Alumínio juntamente com vidro laminado (ALON/VIDRO/PC), mas apresenta menor Densidade de Área, podendo ser utilizado em ambientes no qual o ALON/VIDRO/PC não poderia, devido ao peso do sistema de blindagem.

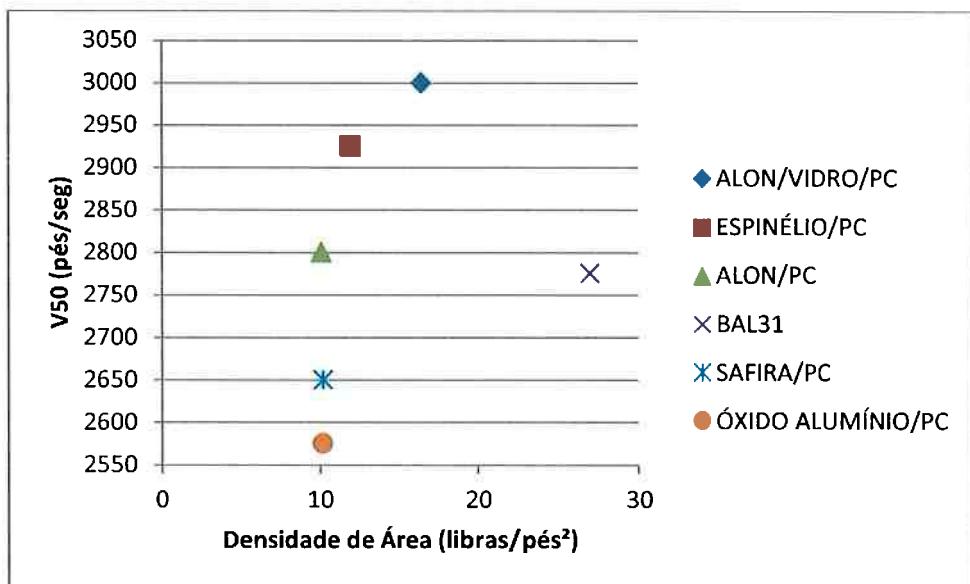


Figura 5 - V₅₀ x Densidade de área para sistemas blindados com diferentes materiais cerâmicos. (PATEL *et al.*, 2000), com edição do autor.

Segundo BAUMAN *et al.* (2005), existem vários métodos para síntese dos nanopós, mas para esse trabalho foi escolhido o método de Pechini. O uso desse método se justifica através da sua facilidade de processamento e da não dependência de solubilidade dos óxidos, podendo assim produzir misturas de óxidos com concentrações muito pequenas de aditivos até óxidos mistos.

3.5 Método de Pechini

O método de Pechini tem demonstrado bastante eficácia na preparação de pós com alta homogeneidade e alta reatividade química. Sua vantagem está principalmente ligada à nucleação múltipla e isolada durante a pirólise do polímero e a formação de óxidos, bem como na facilidade de inclusão de dopantes, bastando para isso a utilização de soluções dos sais de metais aditivos (PECHINI, 1967).

O método se baseia na formação de quelatos entre cátions dissolvidos em solução de um ácido hidróxi-carboxilíco (ácido cítrico, por exemplo) com um poli (álcool hidroxílico). Nitratos são preferidos pela relativa facilidade de eliminação durante a calcinação. Os nitratos e o ácido nítrico são misturados com um poli (álcool

hidroxílico), podendo ser o etíleno glicol e agitado enquanto aquecido a temperatura de 70°C a 110°C até solução completa dos componentes. Aquecimento a temperaturas moderadas (120 a 250°C) causa uma reação de condensação entre o ácido cítrico e o etíleno glicol com a formação de H₂O como sub-produto. Durante esse aquecimento moderado há a poliesterificação e a maior parte do excesso de H₂O é eliminada, resultando numa resina polimérica (PECHINI, 1967).

A ideia geral desse método é a distribuição dos átomos aleatoriamente pela estrutura do polímero. A calcinação da resina sob o ar ou outros gases causa a quebra do polímero e a consequente estruturação a 400°C. Os cátions são então oxidados para formar os cristalitos das misturas dos óxidos de 500°C a 900°C. O processo é bastante complexo e uma série de variáveis experimentais afeta o produto final. Nessas variáveis conta-se as impurezas incluídas nos precursores, bem como as condições de pirólise e calcinação. Isto inclui a atmosfera utilizada, que pode favorecer oxidações e processos químicos e a velocidade e tempo de aquecimento, que podem beneficiar um determinado fator cinético ou estado termodinâmico (PECHINI, 1967).

Contudo, o processo baseado na patente de Pechini é potencialmente interessante, pois o único tipo de ânion presente no momento da oxidação pode também ser pirolisado. Ademais, a presença de água no momento da cristalização dos óxidos pode ser controlada. Por esses motivos, a atividade da água e de diferentes cátions e ânions durante a cristalização dos óxidos é possível de ser verificada sob condições controladas.

3.6 Sinterização

A sinterização é um tratamento térmico para unir as partículas em uma estrutura coerente e sólida através do transporte de massa; um processo considerado como uma microsoldagem. Esse processo aumenta a resistência mecânica e demais propriedades dos materiais. Esse processo atua reduzindo o excesso de energia livre na superfície das partículas através da diminuição da área de superfície específica, sendo de grande importância para a formação de cerâmicas transparentes, devido à melhora das propriedades macroscópicas (GERMAN, 1996).

A força motriz para a sinterização é a redução do excesso de energia associado a superfícies (BARSOUM, 2003).

Os processos de eliminação das superfícies e formação das interfaces estão relacionados a fatores tanto termodinâmicos, quanto cinéticos. Deve-se levar em consideração o crescimento de grão, resultante das modificações de superfícies e interfaces (GOUVÉA, 2004).

O processo de sinterização pode ser dividido em três fases, como mostra a figura 5: inicial, intermediária e final. A fase inicial é caracterizada por um aumento na área de contato entre duas partículas adjacentes devido à formação de pescoços, o que aumenta a densidade relativa em 65% da densidade teórica. A fase intermediária é caracterizada por grãos dodecaédricos, que anexam canais de poros contínuos entre os contornos de grão, resultando em um aumento da densidade relativa para 90% da densidade teórica. Já na fase final, os poros são fechados e se tornam inclusões tetraédricas nos pontos de intersecção de quatro dodecaedros, acompanhado de uma baixa densificação, podendo não chegar na densidade teórica máxima, e crescimento de grão associado à cinética de difusão pelo contorno de grão (BARSOUM, 2003).

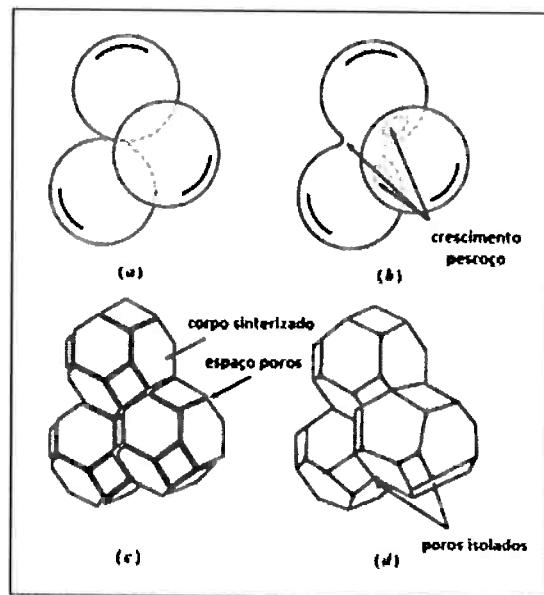
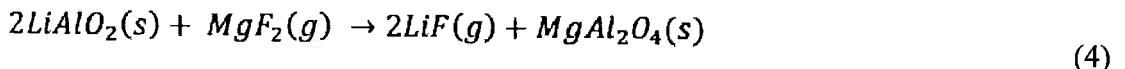
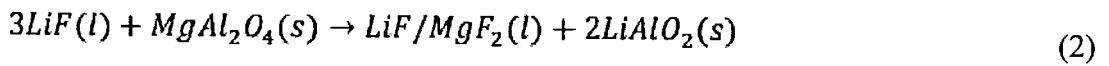


Figura 6 - Fases da Sinterização: a) Inicial. b) Intermediária. c) Final. (BARSOUM, 2003).

3.7 Influência do aditivo LiF durante a sinterização de MgAl₂O₄

Segundo ROZEMBURG *et al.* (2007), o aditivo LiF segregava nos contornos de grão do aluminato de magnésio influenciando também a sinterização, pois esse processo se baseia no transporte de massa na região dos contornos de grão. Esses pesquisadores supõem que o LiF reage com o espinélio quando se encontra perto da temperatura de fusão (845°C). Essa reação gera uma substituição dos íons Mg²⁺ e Al³⁺ pelo íon Li⁺, de menor valência. Isso reflete numa geração de vacâncias de oxigênio, o que acelera o transporte de massa nos contornos de grão, não sendo necessária uma temperatura muito alta para o acionamento dos mecanismos difusivos, diminuindo assim a temperatura de sinterização do espinélio. Esses dados foram determinados a partir de dados experimentais partindo-se de uma técnica de dopagem baseada na impregnação superficial do aluminato de magnésio em pó com solução de LiF, o que constatou a presença de LiAlO₂ e MgF₂ durante a sinterização das amostras. As seguintes reações entre o MgAl₂O₄ e LiF foram sugeridas para explicar como o LiF influencia na sinterização do aluminato de magnésio:



A fase rica em fluoreto, na primeira reação, aumenta o transporte de massa, aumentando a difusividade atômica para a formação do espinélio. A reprecipitação do espinélio, na terceira reação, acontece a 1050°C (ROZENBURG *et al.*, 2007).

4. Metodologia

Esta seção dedica-se à descrição dos materiais e métodos utilizados para produção e caracterização do material estudado. Os pós com diferentes concentrações do aditivo LiF (0%, 1%, 5% e 10% em mol) foram sintetizados pelo método de Pechini, as resinas de alumínio e magnésio foram submetidas à uma análise termogravimétrica (TGA) para determinar o rendimento de cada um dos óxidos (Al_2O_3 e MgO) e analisados por Calorimetria diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry* – DSC). O pó de MgAl_2O_4 então passou por uma análise química (FRX), difratometria de raio X (DRX), espectroscopia de infravermelho por DRIFT (FT-IR/DRIFT), Análise da microestrutura através de Microscopia eletrônica de Varredura (MEV), Lixiviação Seletiva e posterior análise química do líquido sobrenadante via Espectrômetro Ótico de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES, Radial), medidas de superfície específica (BET), prensadas e medidas de dilatometria, além de amostras prensadas e calcinadas a 1650°C por 4 horas com taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 1200°C, permanecendo nela por 15 min e com uma taxa de aquecimento posterior de 5°C/min até a temperatura de 1650°C, para análise de densificação através do princípio de Arquimedes. As amostras serão identificadas a partir da quantidade em mol de LiF adicionado (0% LiF, 1% LiF, 5% LiF e 10% LiF).

4.1 Síntese de pó de MgAl_2O_4 pelo método de Pechini

Foram produzidas duas resinas, uma para Al_2O_3 e outra para MgO . Na primeira resina adicionou-se nitrato de alumínio [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98%] (Sigma Aldrich Inc.) e na segunda resina adicionou-se nitrato de magnésio [$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%] (Sigma Aldrich Inc.). Em cada uma das resinas adicionou-se quantidades apropriadas de ácido cítrico [CA, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 99%] e etilenoglicol [EG, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, 99.8%] (Sigma Aldrich Inc.).

Nesse trabalho, a proporção é de 60% em massa de ácido cítrico para 40% em massa de etilenoglicol para as duas resinas. Utilizou-se também uma proporção de 3 mols de ácido cítrico para 1 mol do cátion correspondente (alumínio ou magnésio).

Aqueceu-se o etilenoglicol previamente separado até a temperatura de 70°C. Adicionou-se lentamente o ácido cítrico e o nitrato do cátion correspondente, até completa dissolução das duas substâncias nessa temperatura. A reação de poliesterificação foi iniciada por um lento aquecimento e mexendo até 120°C. Durante essa reação, não há precipitação enquanto a viscosidade da solução aumenta e gás NO_x é produzido pela decomposição dos nitratos. A mistura foi mantida a 120°C até não ser visto nenhum gás se desprendendo. A complexação e polimerização podem ser melhor entendidos através da figura abaixo:

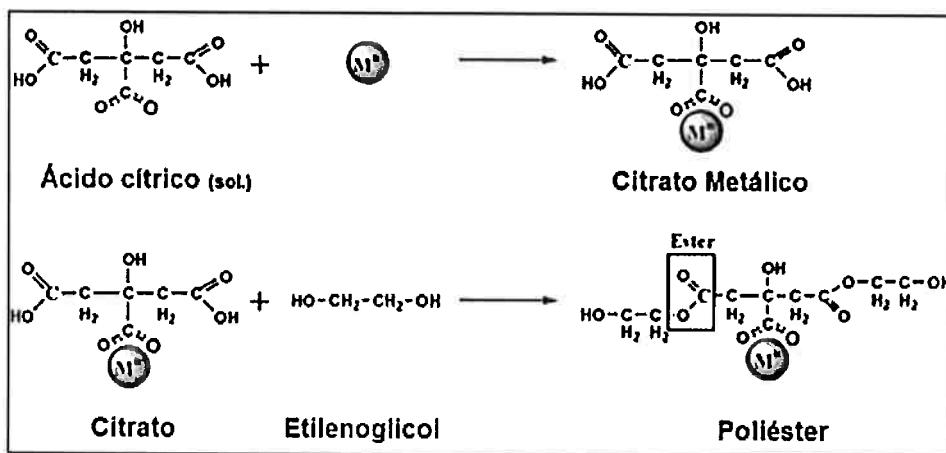


Figura 7 - Esquema da poliesterificação do método de Pechini. (LEE *et al*, 2003 – adaptado pelo autor)

Feitas as resinas para o Alumínio e o Magnésio, misturou-se as duas resinas em proporções estequiométricas para a produção do aluminato de magnésio, aquecendo-as levemente e agitando-as. Adicionou-se o aditivo (LiF) nas devidas proporções, dependendo da amostra a ser feita, dissolvendo o LiF em água destilada e adicionando-se diretamente às resinas, com leve aquecimento e agitação. Aqueceu-se essa mistura das duas resinas em um forno com atmosfera oxidante até 450°C por 5 horas, com taxa de aquecimento de 1°C/min, para pirolisar parcialmente a matéria orgânica do polímero. O pó marrom resultante foi então desaglomerado em um almofariz e pilão, e posteriormente calcinou-se até 900°C por 15h, com taxa de aquecimento de 5°C/min, sob atmosfera oxidante, para garantir a completa pirólise do polímero e cristalização da fase espinélio, resultando no pó final de aluminato de magnésio para cada amostra correspondente.

4.2 Termogravimetria (TGA)

A termogravimetria (TGA) é um método baseado na medição da variação de massa da amostra em função do aumento da temperatura. Essas curvas de variação de massa permitem tirar conclusões a respeito da estabilidade térmica das amostras e dos produtos intermediários, além da composição residual (VILLALOBOS *et al*, 2005). Utilizou-se a TGA para determinar a quantidade de cada resina (Alumínio e Magnésio) que se deve misturar para que se obtenha o Espinélio com quantidades estequiométricas.

4.3 Calorimetria diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry – DSC*)

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica que é utilizada para determinar se os processos que estão ocorrendo são exotérmicos ou endotérmicos pela quantificação do calor absorvido ou liberado pela amostra durante seu aquecimento, resfriamento ou a temperatura constante. A técnica consiste em dispor em um mesmo forno dois cadinhos, amostras e referência térmica em uma base de metal altamente condutor, geralmente platina. A amostra e a referência são aquecidas pelo mesmo sistema de fornecimento de energia para que cada vez que haja uma transformação, também haja uma alteração no balanço de energia, um fluxo de energia se estabeleça entre os cadinhos através da base de platina. O fluxo é então mensurado através dos sensores de temperatura posicionados sob cada cadinho, obtendo-se um sinal proporcional à diferença da capacidade térmica entre a amostra e a referência (CASTRO *et GOUVÊA*, 2005).

Neste trabalho o DSC foi utilizado concomitantemente a TGA das resinas para determinação da temperatura de início da reação de decomposição dos compostos orgânicos do precursor polimérico, além da determinação da temperatura mínima para a formação dos óxidos correspondentes.

4.4 Análise Química (FRX)

A fluorescência de raio X (FRX) é uma técnica analítica utilizada para a identificação dos elementos químicos presentes no material examinado. A técnica se baseia na identificação das intensidades de raio X características de cada elemento químico quando os elétrons são excitados, realizam transição eletrônica e, posteriormente, emitem radiação pelo retorno à camada original (PARREIRA, 2006).

A equação que correlaciona a intensidade de raio X característicos emitidos com a concentração dos elementos presentes na amostra é apresentada na equação abaixo:

$$I_i = C_i S_i A \quad (5)$$

Onde I_i é a intensidade de raio X do elemento i , C_i é a concentração do elemento i na amostra, S_i é a sensibilidade do sistema de medida para o elemento i e A é o fator de absorção da matriz.

A análise química (FRX) foi realizada pelo Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT, localizado no prédio do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. A análise mostra os teores mássicos percentuais de elementos químicos ou compostos químicos com número atômico compreendido entre o flúor e o urânio, em um espectrômetro por fluorescência de raio X Axios Advanced, marca PANalytical, sendo os valores expressos normalizados a 100%.

Essa análise foi utilizada para determinar se as amostras possuem quantidades estequiométricas de Al_2O_3 e MgO necessárias para existência do Espinélio.

4.5 Difratometria de Raio X (DRX)

A difratometria de raios X é uma técnica baseada na lei de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (6)$$

onde os comprimentos de onda (λ) da radiação X e os espaçamentos atômicos dos materiais (d) cristalinos são da mesma ordem de grandeza. Quando um feixe de raios X incidente com ângulo θ encontra com o material, gera o efeito de difração e o sinal é recebido pelo aparelho.

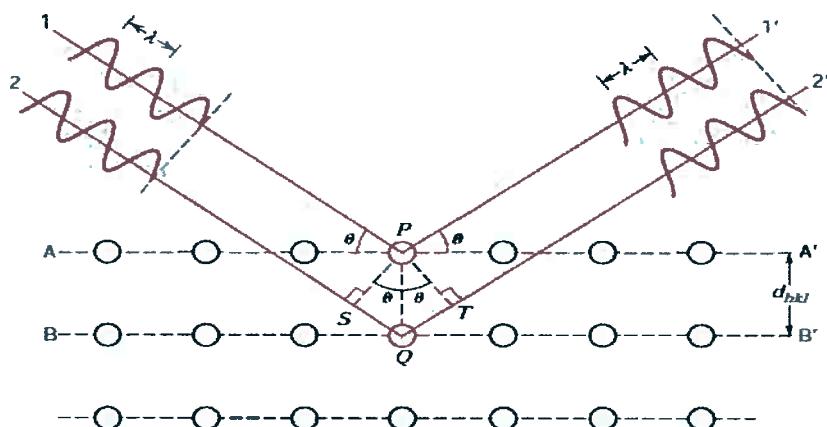


Figura 8 - Figura esquemática da difração construtiva da lei de Bragg. Fonte: CALLISTER, 2001.

A análise de DRX foi realizada nesse trabalho para determinar a formação da fase desejada nas quatro amostras e se houve formação de fase parasita. O DRX foi realizado pelo Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT, localizado no prédio do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. A medição foi feita com um difratômetro PANalytical, modelo X'Pert PRO com detector X'Celerator com radiação K α do Cobre ($\lambda=1,5418$ nm) com passo de $0,02^\circ$ por 50 segundos no intervalo de 5° a 70° .

A partir dos resultados do DRX, pôde-se determinar o tamanho de cristalito a partir da utilização do software Materials Studio, que utiliza-se da largura a meia altura da linha difratada para o cálculo do tamanho de cristalito e parâmetros de rede.

4.6 Espectroscopia de Infravermelho por DRIFT (FT-IR/DRIFT)

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é uma das técnicas utilizadas de forma eficaz para analisar a superfície de sólidos. A técnica baseia-se na interação de uma radiação eletromagnética com a matéria onde há absorção de energia devido à vibração das ligações químicas de determinados grupos estruturais (funcionais) numa molécula ou em uma estrutura (BUSCH *et al.*, 2004).

Para o estudo da superfície do material-alvo desse trabalho, as análises foram conduzidas com a técnica de refletância difusa (DRIFT), utilizando-se um equipamento Thermo-Nicolet 6700 em varredura de 4000 a 400 cm^{-1} (infravermelho médio) e resolução de 4 cm^{-1} .

Essas análises foram conduzidas para avaliar algum tipo de mudança na superfície do material pela adição dos íons aditivos, como a variação da concentração de gás carbônico adsorvido na superfície.

4.7 Lixiviação Seletiva e análise do sobrenadante por ICP OES

Para o estudo da segregação do LiF na superfície do material-alvo desse trabalho, foi-se feita uma lavagem das amostras de 0%, 1%, 5% e 10% de LiF em mol. Para cada uma das amostras foram feitas 2 amostras e centrifugadas por 1 hora com 14000 rpm. Foi-se utilizada 0,2g de material para 2g de água destilada. O líquido sobrenadante foi retirado e fez-se uma espectrometria ótica de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, Radial) no Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo (Central Analítica - IQ). A técnica consiste na capacidade dos átomos emitirem radiação eletromagnética quando submetidos a condições especiais. A ionização dos elementos, nesse caso, será feita a partir da indução de plasma de argônio. A técnica se difere da absorção atômica, pois a temperatura varia de 7000 K a 10000 K, podendo assim excitar a maioria dos elementos químicos existentes, possibilitando a quantificação de uma ampla faixa de elementos (IQ-USP).

4.8 Análise de superfície específica BET (Brunauer-Emmett-Teller)

As medidas de área de superfície específica para as amostras foram feitas através da adsorção de gás N₂. As amostras passaram previamente por um tratamento térmico a vácuo para retirada de substâncias adsorvidas na superfície, principalmente vapor d'água. A medida é baseada na quantificação do volume de gás necessário para formar uma camada monomolecular na superfície analisada. Os valores então são tratados segundo o modelo derivado de BET, o qual considera a formação da camada variável de acordo com a pressão e temperatura. O equipamento utilizado foi o Gemini III 2375 Surface Area Analyser da Micromeritics. O tratamento térmico a vácuo para retirada de substâncias adsorvidas foi realizado a 300°C sob pressão de 100µm de Hg (1,32 x 10⁻⁴ atm) numa unidade VacPre 061 acoplada da Micromeritics.

4.9 Moagem dos pós

Os pós das 4 amostras, depois de serem calcinados no forno mufla, passaram por um processo de moagem onde foram utilizados elementos de moagem de zircônia em meio de isopropanol, por 4 horas.

4.10 Prensagem das amostras

A prensagem das amostras em formato cilíndrico foi feita em um equipamento Carver Inc, modelo 3393 com pressão aplicada de aproximadamente 1000kg.cm⁻², com solução de éter dietílico com ácido esteárico na matriz para efetiva prensagem, sendo a base da pastilha com diâmetro de 1,1 cm e altura de 1,1 cm para a dilatometria e diâmetro de 1,1 cm e altura de 0,3 cm para a sinterização, e posterior cálculo da densificação.

4.11 Dilatometria

A dilatometria é uma análise na qual quantifica-se a variação do comprimento de uma amostra em função do aumento da temperatura. A técnica consiste na colocação da amostra em um forno tubular, prensado por duas pastilhas de alumina, com um termopar de platina e um sensor pressionando uma das pastilhas de alumina em direção à amostra. No decorrer do experimento no qual a temperatura é aumentada, a amostra varia seu comprimento, e essa variação é transmitida para o sensor. O resultado do experimento é uma curva na qual se obtém a variação percentual do comprimento da amostra ($\Delta L/L_0$, sendo ΔL a variação de comprimento e L_0 o comprimento inicial da amostra), além de mostrar os valores da derivada percentual do comprimento em relação à temperatura; isto é, como a variação de comprimento varia em função da temperatura. O equipamento utilizado para a dilatometria foi um dilatômetro modelo RB-115, da empresa BP Engenharia.

A dilatometria foi utilizada nesse trabalho para se determinar a temperatura de sinterização do material de acordo com a concentração de aditivo e o valor percentual de retração do material quando sinterizado.

4.12 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia Eletrônica de Varredura é um ensaio realizado que permite obter informações morfológicas ao analisar a superfície das amostras. A imagem é gerada ao incidir um feixe de elétrons na amostra em uma câmara a vácuo.

Quando há incidência de feixe de elétrons na amostra, há ejeção de elétrons secundários a partir da superfície do material. O sinal obtido através dos elétrons secundários retroespalhados é exibido em uma tela de análise, podendo-se realizar uma varredura em torno de toda a superfície (Fonte: Australian Microscopy & Microanalysis Research Family).

A microscopia foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica do PMT-USP, utilizando o microscópio F50 (com tensão de feixe de 10 kV) e o equipamento de recobrimento Balzer SCD 050.

5. Resultados e Discussões

Essa seção dedica-se a mostrar os resultados obtidos e discussões utilizando-se das técnicas apresentadas na Metodologia.

5.1 Termogravimetria

Resina de Alumínio

Foi feita a TGA da resina de Alumínio produzida pelo método de Pechini, representado pela figura abaixo, na qual pode-se observar uma perda de massa até perto de 600°C com pequenas variações até perto de 900°C, que corresponde à saída de compostos orgânicos do precursor polimérico através de uma atmosfera altamente oxidante. Pode-se determinar a quantidade de Óxido de Alumínio residual com a queima do precursor polimérico.

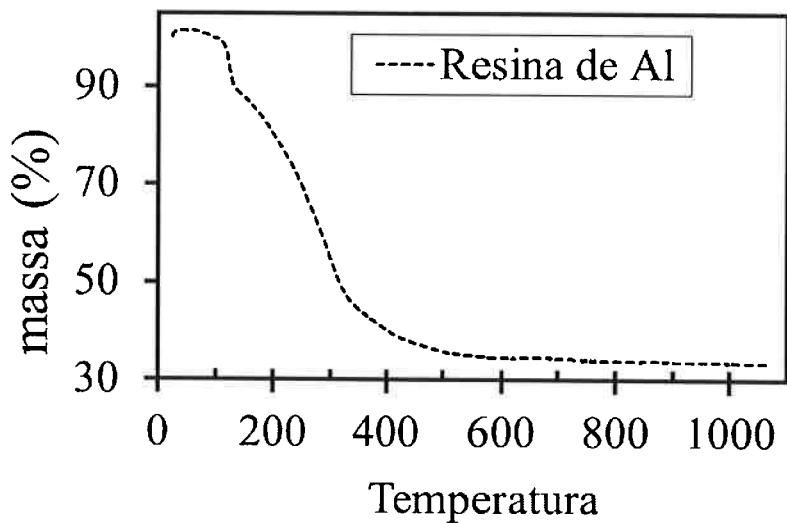


Figura 9 - Termogravimetria da Resina de Alumínio (10 °C / min em ar).

Concomitantemente à TGA foi realizada uma DSC mostrada na figura abaixo, na qual observa-se um fluxo de calor com queda constante, relativo ao aquecimento do material, seguido de um pico, que caracteriza o começo da pirólise parcial do precursor

polimérico em atmosfera oxidante; posteriormente observa-se um segundo vale perto de 650°C, o que caracteriza a cristalização do Al_2O_3 .

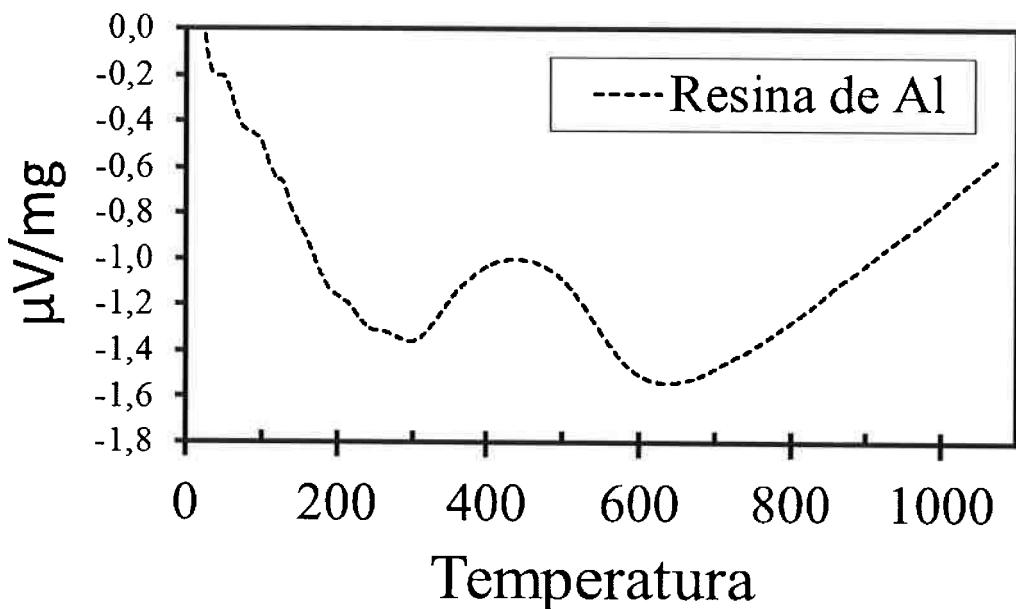


Figura 10 - Análise DSC da Resina de Alumínio (10°C/min em ar).

Resina de Magnésio

Foi feita a TGA da resina de Magnésio produzida pelo método de Pechini, representado pela Figura 6, na qual pode-se observar uma perda de massa até perto de 550°C com pequenas variações até perto de 700°C, que corresponde à saída de compostos orgânicos do precursor polimérico através de uma atmosfera altamente oxidante.

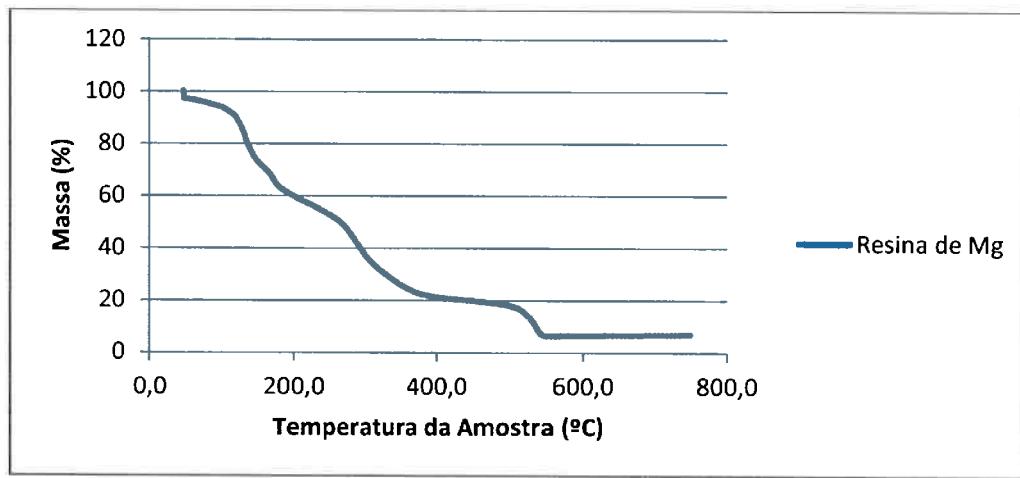


Figura 11 - Termogravimetria da resina de Magnésio (10 °C / min em ar).

Concomitantemente à TGA foi realizada uma análise de DSC mostrada na figura abaixo, na qual observa-se um vale, que pode ser associado ao aquecimento do material, com um pico perto de 550°C, que caracteriza o começo da pirólise parcial do precursor polimérico em atmosfera oxidante. Não foi observado o vale relativo à cristalização do MgO.

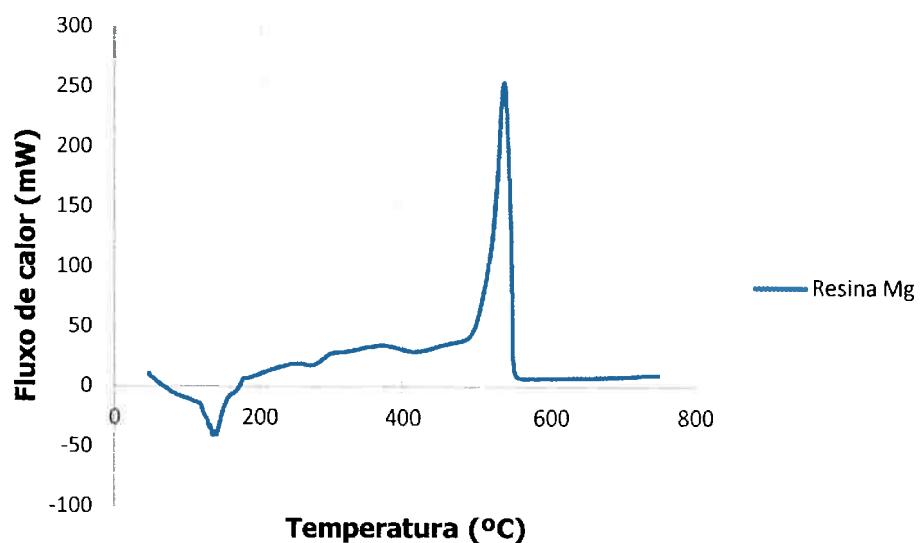


Figura 12 - Análise DSC da Resina de Magnésio (10°C/min em ar)

A partir desses dados, determinou-se a que a calcinação das duas resinas seria realizada a 900°C, pois há pequenas variações de massa na resina de Alumínio até essa temperatura, caracterizada por resquícios do precursor polimérico após a pirólise. Caso

não seja feita essa retirada desses resquícios do precursor polimérico das amostras, quando se realizar o processo de sinterização, esses resquícios podem se transformar em gases e causar a formação de bolhas ou poros no produto sinterizado, comprometendo suas características mecânicas e ópticas.

4.2 Análise Química (Fluorescência de Raio X)

Foram feitas as análises químicas das 4 amostras, representada na tabela abaixo. Observa-se a presença do íon fluoreto nas amostras com 5% e 10% em mol de concentração, sendo que em 1% molar não foi evidenciado pois suspeita-se que o fluoreto se transforme em gás na temperatura na qual a análise foi feita. Para determinar a quantidade de LiF presente na amostra, deve-se realizar uma termogravimetria com Espectrometria de Massa na saída do gás, para evidenciar a quantidade de F nas amostras. O lítio não foi identificado pois a análise foi realizada de modo a começar a identificação a partir de átomos com número atômico maior ou igual a 9 (especificado na metodologia).

Tabela 2 - Análise Química FRX das amostras.

Espécies	Fração Molar			
	0% LiF	1% LiF	5% LiF	10% LiF
MgO	53,5%	53,1%	48,9%	50,6%
Al ₂ O ₃	46,5%	46,9%	44,4%	46,7%
F	0,0%	0,0%	6,6%	2,7%
SnO ₂	0,0%	0,0%	0,1%	0,0%
Razão MgO/Al ₂ O ₃	1,15	1,13	1,10	1,08

Observa-se que a razão molar entre o MgO e Al₂O₃ não é estequiométrica, evidenciando um pequeno excesso de MgO nas 4 amostras.

Observa-se uma pequena quantidade de SnO₂ presente na amostra com 5% de LiF nominal (0,1% em mol de SnO₂). Essa contaminação pode ter ocorrido devido à utilização de cadinhos do laboratório e que foram utilizados para a produção de pós de

SnO_2 . Acredita-se que essa baixa concentração molar não interfira nos resultados apresentados de maneira significativa.

4.3 Difratometria de Raio X (DRX)

Foi feita uma análise de DRX em todas as amostras a fim de determinar a formação da fase desejada e se houve a formação de alguma fase metaestável para essa mesma temperatura. Os resultados estão abaixo:

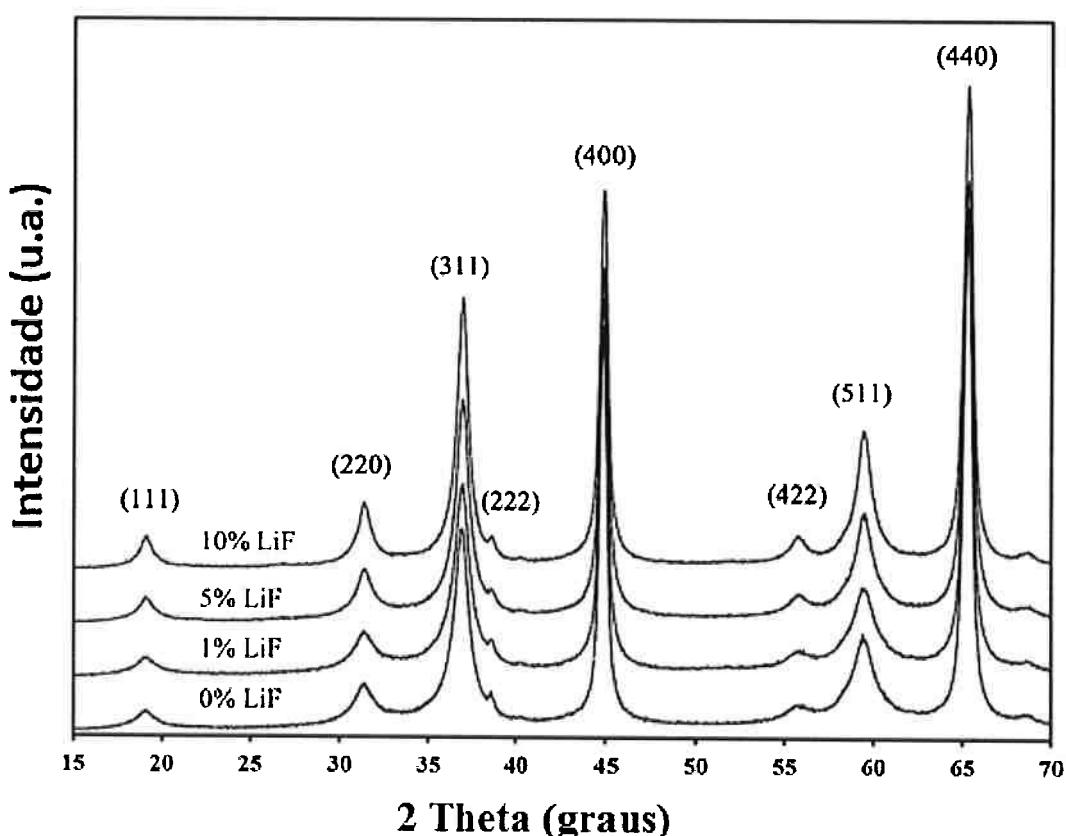


Figura 13 - Resultados de DRX das 4 amostras.

Analizando-se os picos e comparando-os com a base de dados mantida pelo ICDD (*International Crystal Diffraction Database*), não houve formação de nenhuma segunda fase indesejável, somente espinélio de Magnésio, apesar do excesso de MgO nas amostras, evidenciado pela Análise Química.

Utilizando-se do Software Materials Studio, foi possível determinar os tamanhos de cristalito e parâmetros de rede.

Tabela 3 - Tamanho de Cristalito e Parâmetros de Rede das 4 amostras.

Nome da amostra	Tamanho de cristalito (nm)	Parâmetros de rede (nm)
0% Li	$12,637 \pm 1,813$	$0,805945 \pm 0,001685$
1% Li	$11,163 \pm 1,593$	$0,806542 \pm 0,001789$
5% Li	$7,719 \pm 0,523$	$0,796412 \pm 0,001670$
10%Li	$9,261 \pm 0,710$	$0,796506 \pm 0,001375$

Houve uma diminuição do tamanho de cristalito de 0% LiF até 5% LiF, o que é esperado, pois o LiF tem potencial de segregação, sendo um soluto que segraga na superfície do Espinélio, diminuindo seu excesso de energia de superfície. Porém, há um aumento no tamanho de cristalito na amostra com 10% de LiF. Especula-se que haja sinterização do pó na hora da sua produção no forno mufla, devido ao abaixamento brusco da temperatura de sinterização, ocasionado pelo uso do aditivo LiF. Com essa sinterização, há um crescimento de grão associado.

4.4 Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR/DRIFT)

Foi feita a espectroscopia de infravermelho (FT-IR) pelo método DRIFT das quatro amostras antes de ser realizada a moagem dos pós, como mostra a figura abaixo.

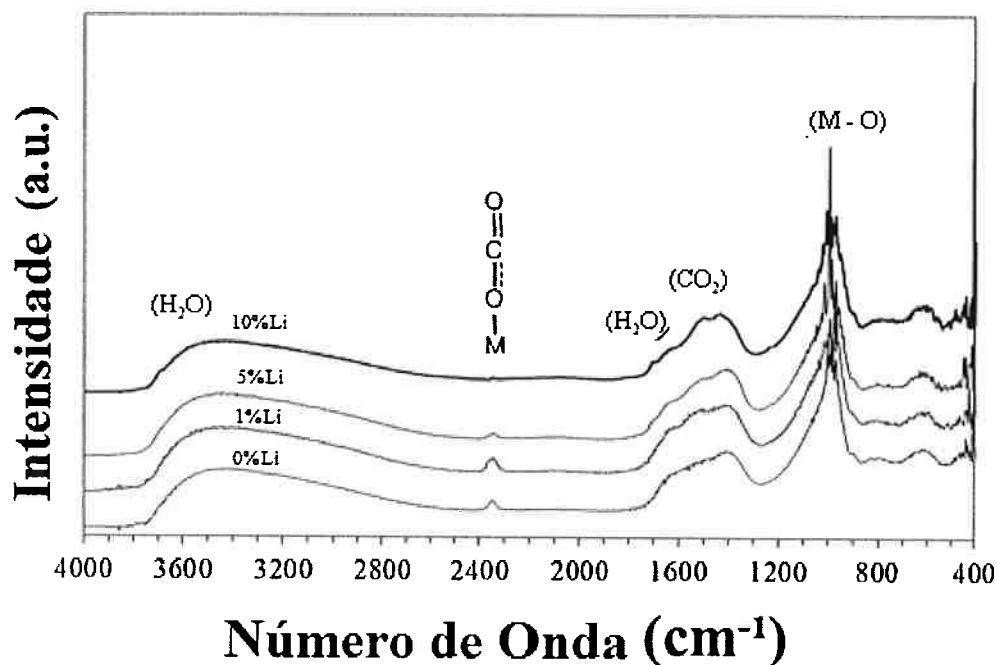


Figura 14 - FT-IR/DRIFT realizada nas quatro amostras para avaliação da superfície do material.

A vibração que possui número de onda 3465 cm⁻¹ compreende ao estiramento de O-H que provém de duas contribuições: moléculas de O-H não dissociadas e espécies de O-H (H₂O dissociada) na forma adsorvida. A vibração em 1620 cm⁻¹ corresponde à deformação do estiramento O-H observado em 3465 cm⁻¹ (BUSCH et al, 2004; DELMASTRO, 1992; MARCOS, 2006; PHILLIPPI, 2007). O número de onda 2330 cm⁻¹ corresponde à ligação do CO₂ adsorvido na forma linear na superfície do material, o qual sofre diminuição da intensidade observada, mostrando que há uma modificação da superfície do material pela adição do aditivo, impedindo a adsorção de CO₂. Esse impedimento de adsorção é de extrema importância, pois para produzir cerâmicas transparentes, frequentemente utiliza-se prensagem a quente ou SPS (*Spark Plasma Sintering*), dois processos que partem do pressuposto de confinamento do material e aquecimento até temperaturas elevadas. Caso haja CO₂ adsorvido, pode haver liberação desse gás e gerar porosidades. A vibração com número de onda 1380 cm⁻¹

correspondem a presença dos grupos com carbono resultantes da queima do material orgânico do precursor polimérico. As vibrações com número de onda entre 900 e 1100 cm^{-1} correspondem a ligações entre alumínio e oxigênio, característica marcante desse tipo de material, devido à forte estabilidade entre a ligação Al-O (BOUMAZA et al, 2009).

4.5 Dilatometria

Foi feita a dilatometria para as quatro pastilhas feitas com os pós das amostras supracitadas, até uma temperatura de 1550°C com taxa de aquecimento de 10°C/min, e o resultado está representado na figura abaixo. Observa-se uma diminuição drástica no comprimento das pastilhas devido a sinterização (eliminação de poros). Observa-se também uma maior retração nas amostras com 5% e 10% em mol de LiF, chegando a 33,7% de retração.

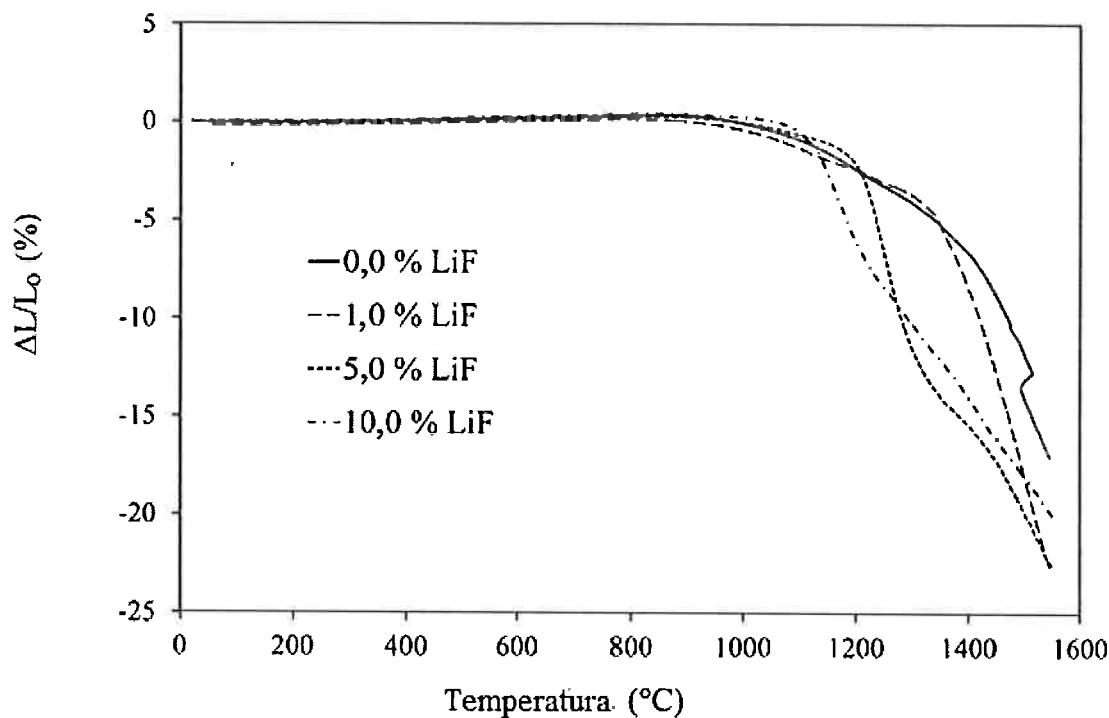


Figura 15 - Dilatometria das quatro amostras de MgAl_2O_4 : retração percentual em função da temperatura.

O equipamento de dilatometria também fornece o valor da derivada da redução percentual de tamanho da pastilha em relação a temperatura ($d(\Delta L/L_0)/dT$), ou seja, como a redução percentual varia em relação a temperatura, e os valores estão apresentados na figura abaixo. Dessa maneira, pode-se determinar a temperatura de sinterização como os valores de temperatura nos quais o módulo dessa derivada é máximo; isto é, os vales.

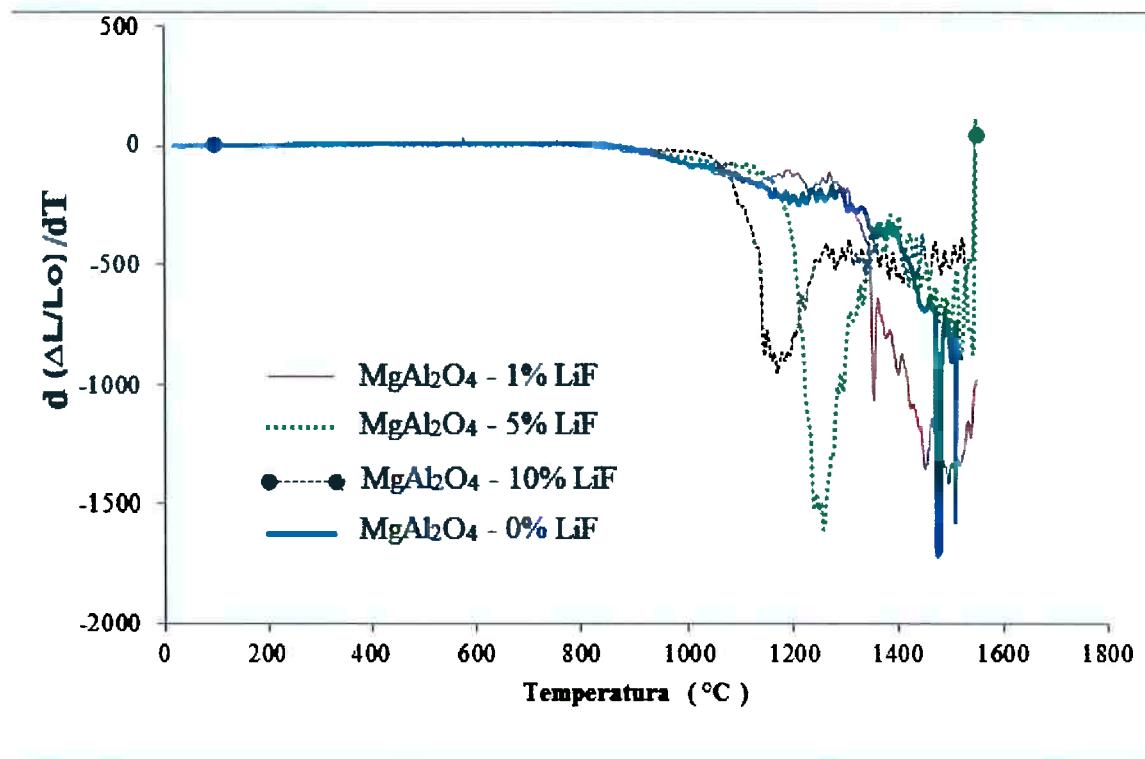


Figura 16 - Valores da derivada da retração percentual em função da temperatura.

Determina-se, então, os valores de temperatura de sinterização.

Tabela 4 - Valores de Temperatura de Sinterização para as 4 amostras.

Amostra	Temperatura de Sinterização ($^{\circ}\text{C}$)
0% LiF	1479
1% LiF	1374
5% LiF	1255
10% LiF	1186

Quanto maior a concentração de LiF , menor é a temperatura de sinterização (que é caracterizada pelos vales, pois quanto mais negativo for o valor da derivada, maior é a retração em uma mesma temperatura). Isso pode ser explicado pelas experiências

realizadas por ROZENBURG et al, 2007, que argumentam que o LiF sofre fusão (845°C) e, com isso, aumenta sua molhabilidade em relação ao espinélio, garantindo uma maior substituição dos íons Mg^{2+} e Al^{3+} pelo íon Li^+ , o que gera vacâncias de oxigênio, garantindo uma aceleração no transporte de massa, que por sua vez garante uma aceleração na sinterização. Quanto maior a concentração de LiF, maior é o fluxo de difusão desses íons, diminuindo a temperatura necessária para se realizar a sinterização.

4.6 Análise de Superfície Específica (BET)

Foi realizada a análise de superfície específica (BET) para as 4 amostras, que estão representadas na tabela abaixo.

Tabela 5 - Valores de Área de Superfície Específica para as 4 amostras

Nome da amostra	Área de superfície específica (ASE) (m^2/g)
MgAl₂O₄ com 0% LiF	43,2
MgAl₂O₄ com 1% LiF	48,6
MgAl₂O₄ com 5% LiF	51,1
MgAl₂O₄ com 10% LiF	39,1

Observa-se que há um aumento no valor da Área de Superfície Específica à medida que aumenta a quantidade de LiF nas amostras, até 5% de LiF em mol, ou seja, maior a área relativa à contorno de grão ou área relativa a poros ou defeitos. Porém, há uma diminuição brusca na amostra com concentração de 10% em mol de LiF. Especula-se que pela diminuição de temperatura de sinterização causada pelo aumento da concentração de LiF, é possível haver sinterização na produção do pó no forno mufla, o que gera um aumento no tamanho de grão e consequentemente uma diminuição da área de superfície específica.

As Áreas Totais de Superfície (ATS) são mostradas na tabela abaixo, para cada tipo de amostra. Elas foram calculadas a partir dos tamanhos de cristalito calculados, assumindo que as partículas são esféricas.

$$ATSE = \frac{6}{\rho \times d}$$

ATS: Área Total de Superfície (m^2/g)

ρ : densidade (g/cm^3)

d: tamanho de cristalito (nm)

A Área de Contorno de Grão (ACG) foi calculado através da equação: (ATS-ASE)/2.

Tabela 6 – Densidade, Área de Superfície Específica (ASE), retirada da Análise de Adsorção de N_2 pela análise de BET, Área Total de Superfície (ATS), calculada através do tamanho de cristalito e Área de Contorno de Grão (ACG), calculado a partir dos parâmetros ASE e ATS.

Amostra	Densidade (g/cm^3)	ASE (m^2/g)	ATS (m^2/g)	ACG (m^2/g)	ACG/ASE
0% LiF	3,1576	43,2	150,4	53,6	1,24
1% LiF	3,1485	48,6	170,7	61,1	1,26
5% LiF	3,1990	51,1	243,0	95,9	1,88
10% LiF	3,2266	39,1	200,8	80,9	2,07

ATS, ASE e ACG aumentam para todas as amostras até 5% em mol de LiF. Para a amostra de 10% em mol de LiF verifica-se uma diminuição. Essa modificação da energia de excesso de superfície é observada na razão ACG/ASE. O aumento dessa razão, mesmo para a amostra de 10% em mol de LiF, mostra que o Li diminui o excesso de energia de contorno de grão quanto maior for a concentração de aditivo segregado, além de auxiliar na sinterização de maneira mais efetiva, por aumentar a razão ACG/ASE; ou seja, com o aumento da quantidade de LiF nas amostras, há uma maior quantidade de área de superfície específica que sofre sinterização se transformando em área de contorno de grão, que pode ser explicado pelas experiências realizadas por ROZENBURG et al, 2007, que argumentam que o LiF sofre fusão (845°C) e, com isso, aumenta sua molhabilidade em relação ao espinélio, garantindo uma maior substituição dos íons Mg^{2+} e Al^{3+} pelo íon Li^+ , o que gera vacâncias de oxigênio, garantindo uma aceleração no transporte de massa, que por sua vez garante uma aceleração na sinterização.

4.7 Lixiviação Seletiva dos pós e análise do sobrenadante por ICP OES

A análise química do líquido sobrenadante resultante da lixiviação seletiva gerou os resultados que estão no gráfico abaixo.

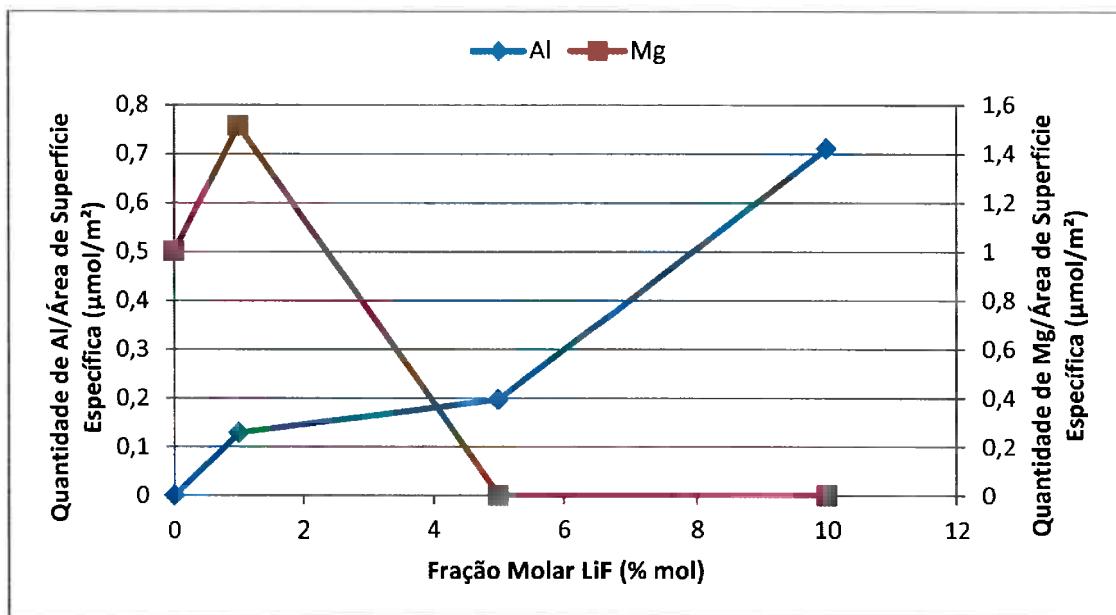


Figura 17 - Quantidades de Al e Mg dividido pela Área de Superfície Específica para as 4 amostras.

Verifica-se que nas amostras com 0% de LiF e 1% de LiF há quantidades significativas de Mg solubilizado no líquido sobrenadante. Isso pode ser explicado pelo resultado obtido no FT-IR: com o aumento da concentração de LiF, existe uma modificação da superfície do material, diminuindo a quantidade de CO₂ linear adsorvido. Por diminuir a quantidade de CO₂, evita-se a formação de pequenas quantidades de carbonato de Magnésio (MgCO₃) na superfície do material, causando a liberação de íons Mg²⁺ que estão solubilizados no líquido sobrenadante. Esses resultados são corroborados pelo gráfico da figura 14: Esse gráfico mostra que há um aumento na quantidade de Li por unidade de área do material, à medida que aumenta a concentração nominal do LiF na amostra. Isso evidencia a segregação de LiF na superfície do material, gerando modificações tanto de diminuição de excesso de energia de superfície, quanto diminuição dos sítios ativos de adsorção de CO₂.

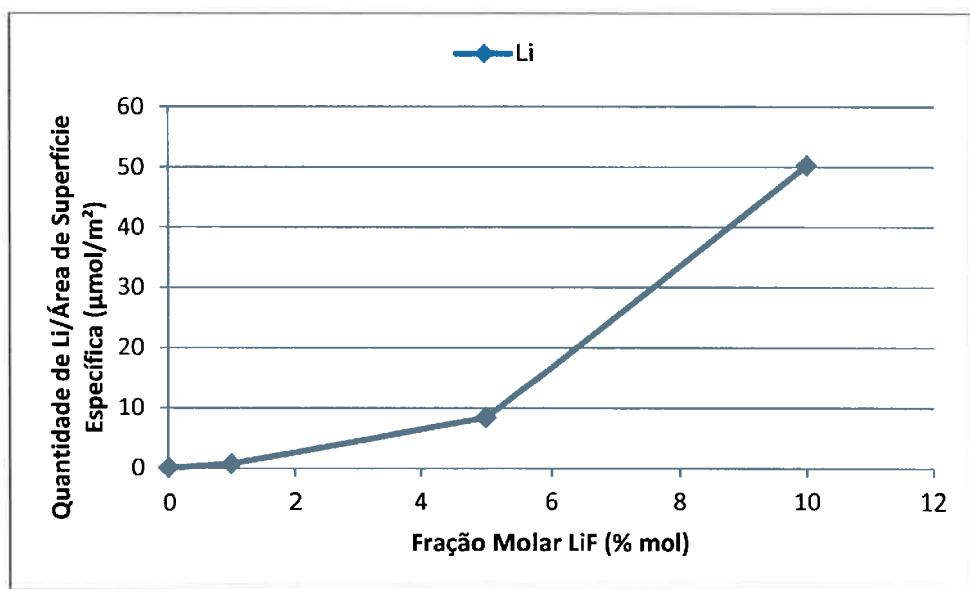


Figura 18 - Quantidade de Li por Área de Superfície Específica para as 4 amostras.

4.8 Amostras Sinterizadas a 1650°C

Foram feitas pastilhas das quatro amostras com diferentes concentrações de LiF, de acordo com a metodologia supracitada. Essas amostras foram calcinadas a 1650°C por 4 horas, com uma taxa de aquecimento de 10°C/ min até 1200°C, permanecendo nessa temperatura por 15 min e depois com uma taxa de aquecimento de 5°C/min até 1650°C. Depois, pelo método de Arquimedes, foram medidas suas densidades, e os dados estão mostrados na tabela 5, usando a densidade de 3,51 g.cm⁻³ como a densidade teórica.

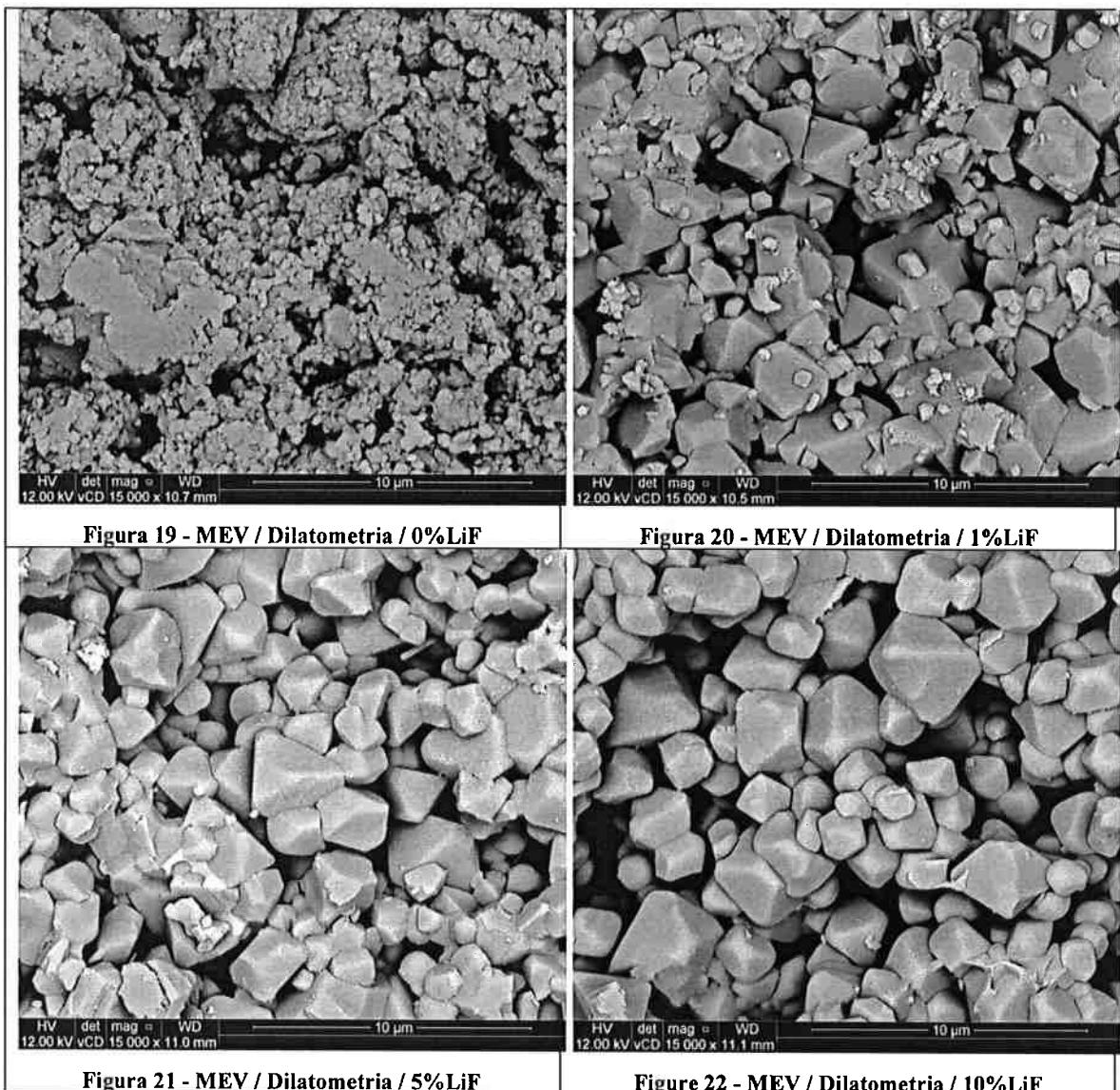
Tabela 7 - Valores de densificação para as quatro amostras calcinadas a 1650°C.

Amostra	Densidade (g.cm ⁻³)	% Densidade teórica
0% LiF	3,44	98,1
1% LiF	3,45	98,3
5% LiF	3,48	99,2
10% LiF	3,44	98,0

Esse resultado mostra que a amostra com 5% em mol de LiF apresentou a maior densificação.

4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram feitas imagens de MEV das 4 amostras obtidas na dilatometria.



Foram feitas também imagens das 4 amostras calcinadas a 1650°C:

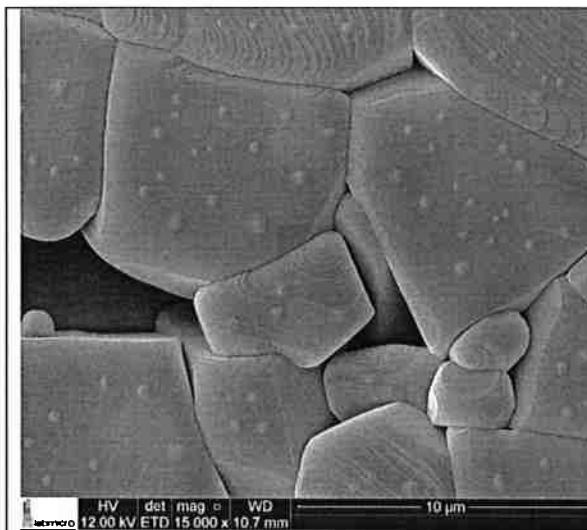


Figura 23 - MEV / Sinterizado a 1650°C / 0%LiF

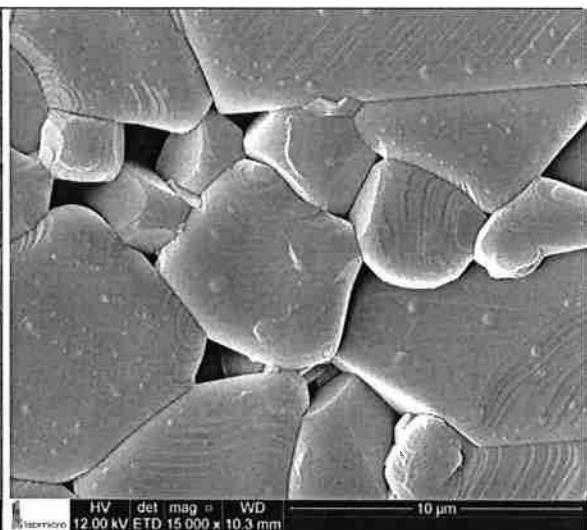


Figura 24 - MEV / Sinterizado a 1650°C / 1%LiF

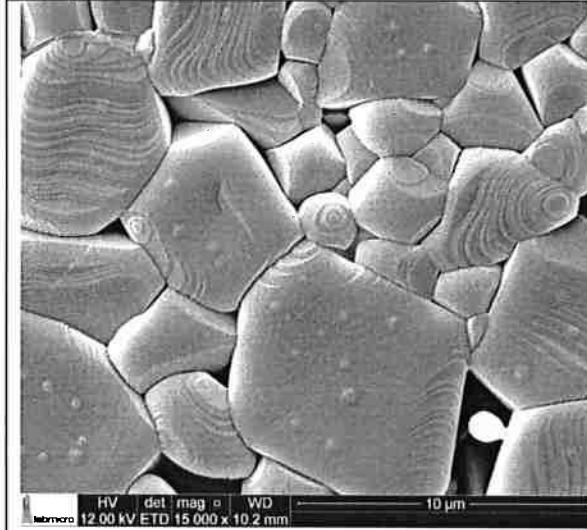


Figura 25 - MEV / Sinterizado a 1650°C / 5%LiF

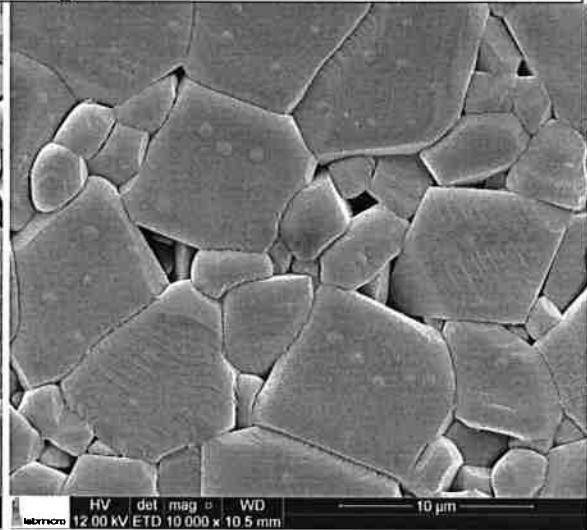


Figura 26 - MEV / Sinterizado a 1650°C / 10%LiF

Observa-se um aumento na estabilidade dos grãos com o aumento da quantidade de LiF nas amostras, que já era esperado. As figuras 19 a 22 mostram uma grande discrepância nas imagens da amostra com 0% e 1% de LiF, com estabilização desse formato do grão de aluminato de magnésio nas amostras com 5% e 10% de LiF, apesar de aumentar o tamanho de grão, evidenciando a grande influência desse aditivo na estabilidade dos grãos do material.

As imagens de MEV corroboram com a ideia de que o LiF aumenta a estabilidade da superfície do material a partir do abaixamento do excesso de energia de superfície. O LiF atua na estabilidade do grão à medida que segregá nos contornos de grão, aumenta a densificação do material devido à substituição de íons Al^{3+} e Mg^{2+} por

íons Li^+ , gerando um fluxo de massa que gera um aumento do tamanho de grão e densificação. Também evidencia que o tamanho de grão aumenta com o aumento da quantidade de LiF quando o pó é processado, o que pode ser prejudicial na obtenção de nanomateriais.

Verifica-se que a amostra com 5% em mol de LiF apresenta, aparentemente, a melhor microestrutura, pois possui a menor distribuição de partículas, além de não possuir tamanhos de grão grandes como a amostra com 10% em mol de LiF.

6. Conclusões

Através dos dados apresentados para o aluminato de magnésio com diferentes concentrações de LiF, é possível concluir que:

- A adição de LiF modifica a superfície do aluminato de magnésio, não permitindo a adsorção de CO₂ linear, o que favorece o processamento desse tipo de material em ambientes confinados, impedindo a formação de gases que antes estavam adsorvidos na superfície, e que possuem potencial para gerar porosidade no material final.
- A adição de LiF modifica a temperatura de sinterização do aluminato de magnésio devido à sua segregação nos contornos de grãos, aumentando a estabilidade termodinâmica da superfície do material.
- O LiF sofre segregação de superfície, gerando uma maior estabilidade do contorno de grão, o que gera uma diminuição do tamanho de cristalito dos materiais, sendo um grande aliado na obtenção do material no tamanho nanométrico, apesar de gerar aumento maior no tamanho de grão quando processado em altas temperaturas por grandes tempos.

Referências Bibliográficas

- BAI, X. M.; VOTER, A. F.; HOAGLAND, R. G.; NASTASI, M.; UBERUAGA, B. P., Efficient Annealing of Radiation Damage Near Grain Boundaries via Interstitial Emission. *Science* **2010**, 327, (5973), 1631-1634.
- BARSOUM, M. W. *Fundamentals of Ceramics*, 2003.
- BAUMAN, T.F., GASH, A.E., CHINN, S.C., SAWEL, A.M., MAXWELL, R.S. SATCHER, J.H., “Synthesis of high-surface-area alumina aerogels without the use of alkoxide precursors”. *Chemistry of Materials*, 17, p.395-401.
- BOUMAZA, A. F. L.; LÉDION, J.; SATTONNAY, G.; BRUBACH, B.; BERTHET, P.; HUNTZ, A. M.; ROY, P.; TÉTOT, R. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An x-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *Journal of solid State Chemistry*, v. 182, n. 5, p. 1171-1176, 2009.
- BUSCH, O. M.; BRIJOUX, W.; THOMSON, S.; SCHÜTH, F. Spatially resolving infrared spectroscopy for parallelized characterization of acid sites of catalysts via pyridine sorption: Possibilities and limitations. *Journal of Catalysis*, v. 222, n. 1, p. 174-179, 2004.
- CALLISTER, W. D. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. Estados Unidos da América: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- CALLISTER, W. D., *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7th Ed., Wiley (2006) 832p.
- CAO, G. Nanostructures and Nanomaterials - Synthesis, Properties and Applications. 2004, p. Chapter 3: Zero-Dimensional Nanostructures: Nanopa.
- CASTRO, R. H. R., Overview of Conventional Sintering. In *Sintering: Mechanisms of Conventional Nanodensification and Field Assisted Processes (Engineering Materials)*, Castro, R. H. R.; van Benthem, K., Eds. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: New York, 2013; Vol. 35.
- CASTRO, R. H. R., On the thermodynamic stability of nanocrystalline ceramics. *Materials Letters* **2013**, 96, (1), 45-56.

CASTRO, R. H. R.; GOUVÊA, D. Efeito do vapor d'água na síntese pelo método do precurso polimérico da alumina contendo aditivos. *Cerâmica*, São Paulo, v. 51, n. 320, p. 407-411, 2005.

CHOOKAJORN, T.; MURDOCH, J. A.; SCHUH, C. A., Design of Stable Nanocrystalline Alloys. *Science* 2012, 337, (24), 951-954.

DELMASTRO, A.; GOZZELINO, G.; MAZZA, D.; VALLINO, M.; BUSCA, G.; LORENZELLI, V. Characterization of microporous amorphous alumina boria. *Journal of the Ceramical Society-Faraday Transactions*, v. 88, n.14, p. 2065-2070, 1992.

DE PAOLI, M. A. Degradação e estabilização de polímeros. Chemkeys, 2008.

Espectrometria de emissão óptica com plasma – ICP OES. Disponível em: http://ca.iq.usp.br/novo/paginas_view.php?idPagina=13. Acesso em: 11 jul. 2016.

GERMAN, R. M. Sintering theory and practice. The Pennsylvania State University. John Wiley & Sons, INC. 1996

GOUVÊA, D. Influência das Energias de Superfícies e Interfaces na Densificação durante a Sinterização: um Modelo Geométrico. *Cerâmica*, v. 50, n. 314, p. 81-88, 2004.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Fundamentos da Termogravimetria, Análise térmica diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial. Araraquara: Giz, 2004. p. 11-19.

KRELL, A.; HUTZLER, T.; KLIMKE, J. Advanced spinel and sub – μ m Al₂O₃ for transparent armour applications. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 29, p. 275-281, 2009a.

MARCOS, P. J. B. Efeitos de superfície na síntese e estabilização de materiais cerâmicos a base de zrO₂ sintetizados pelo método de Pechini. São Paulo, 2006. p. Tese Universidade de São Paulo.

MURPHY, S. T.; UBERUAGA, B. P.; BALL, J. B.; CLEAVE, A. R.; SICKAFUS, K. E.; SMITH, R.; GRIMES, R. W. Cation diffusion in magnesium aluminate spinel. *Solid State Ionics*, v. 180, p. 1-8, 2009.

MROZ, T.; GOLDMAN, L. M.; GLEDHILL, A. D.; LI, D.; PADTURE, N. P., Nanostructured, Infrared-Transparent Magnesium-Aluminate Spinel with Superior Mechanical Properties. *International Journal of Applied Ceramic Technology* 2012, 9, (1), 83-90.

PARREIRA, P. S. Metodologia de EDXRF e Aplicações com um Sistema Portátil. LFNATEC – Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada, v.10, n.01, p.17, 2006.

PATEL, P. J.; GILDE, G. A.; DEHMER, P. G., MCCUALEY, J. W. Transparent armor. Weapon and Materials Research Directorate, Army Research Laboratory. The AMPTIAC Newsletter, 2000.

PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. U.S. Patent 3,330,697, 1967.

PEREIRA, G. J. Efeitos da segregação dos íons magnésio ou ferro nas características de superfície e na sinterização do sno2. São Paulo, 2002. 85 p. Tese(Mestrado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

PHILLIPPI, C. C. M. Infrared and raman spectra of zirconia polymorphs. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 54, n. 5, p. 254-258.

RAMISETTY, M.; SASTRI, S.; KASHALIKAR, U.; GOLDMAN, L. M.; NAG, N., Transparent polycrystalline cubic spinels protect and defend. *American Ceramic Society Bulletin* 2013, 92, (2), 20-25.

ROZENBURG, K.; REIMANIS, I. E.; KLEEBE, H. J.; COOK, R. L. Chemical interaction between LiF and MgAl₂O₄ spinel during sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 90, n. 7, p. 2038-2042, 2007.

RUFNER, J., ANDERSON, D., VAN BENTHEM, K., RICARDO H. R. CASTRO, “Synthesis and sintering Behavior of ultrafine (<10nm) Magnesium Aluminate Spinel Particles”, “*the American Ceramics Society*”, vol 96 (7), pp. 2077-2085, 2013.

SICKAFUS, K. E.; GRIMES, R. W.; VALDEZ, J. A.; CLEAVE, A.; TANG, M.; ISHIMARU, M.; CORISH, S. M.; STANEK, C. R.; UBERUAGA, B. P., Radiation-

induced amorphization resistance and radiation tolerance in structurally related oxides.
Nat. Mater. **2007**, 6, (3), 217-223.

VILLALOBOS, G.R.; SANGHERA, J. S.; AGGARWAL, I. D. Transparent ceramics: magnesium aluminate spinel. *Materials Science and Technology, NRL Review*, 2005.

WANG, S. F. et al. Transparent Ceramics: Processing, Materials and Applications. *Progress in Solid State Chemistry*, v. 41, n. 1-2, p20-54, 2013.

ZHANG, Z.; LI, N. Effect of polymorphism of Al₂O₃ on the synthesis of magnesium aluminate spinel. *Ceramics International*, v. 31, p. 583-589, 2005.