

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -
PPGE3M

**SÍNTESE DE PÓS NANOESTRUTURADOS DE ESPINÉLIO $MgAl_2O_4$ POR
COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO, SUA CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL,
SINTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE AÇÃO ANTIOXIDANTE PARA O CARBONO**

Pedro Augusto Machado Vitor

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre, RS

2016

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -
PPGE3M

**SÍNTESE DE PÓS NANOESTRUTURADOS DE ESPINÉLIO $MgAl_2O_4$ POR
COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO, SUA CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL,
SINTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE AÇÃO ANTIOXIDANTE PARA O CARBONO**

Pedro Augusto Machado Vitor

Engenheiro Metalúrgico

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre, RS

2016

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelos Orientadores e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M)

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientador: Prof. Dr. Saulo Roca Bragança

Banca Examinadora:

Prof. Dr. André Zimmer

Prof. Dr. Pedro Juarez de Melo

Prof. Dr. Vânia Caldas de Sousa

Coordenador do PPGE3M:

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Dedico a

Meus pais, irmãos e amigos

pelo apoio e ajuda em todos os momentos.

“Educação não transforma o mundo.

Educação muda as pessoas.

Pessoas transformam o mundo.”

Paulo Freire

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não poderia ser concluído sem a ajuda de diversas pessoas às quais presto minha sincera homenagem:

Aos meus orientadores Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann e Prof. Dr. Saulo Roca Bragança, pela excelente orientação e dedicação, por toda confiança e oportunidade depositadas. Por todo engrandecimento pessoal e profissional adquiridos.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS (LACER), todos os professores, amigos e colegas, pelo apoio, prático e teórico, e aprendizado. Por todo acolhimento nestes anos de mestrado.

Ao Laboratório de Biomateriais (LABIOMAT) por todo suporte técnico e teórico.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul por ser pública, gratuita e de qualidade, assim como todo o PPGE3M pelo conhecimento técnico transmitido.

E, principalmente, aos meus pais e irmãos por todo apoio e motivação contínua aos estudos em todos os momentos de minha vida.

À CAPES pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	4
SUMÁRIO	6
LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE TABELAS.....	12
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	12
RESUMO	15
ABSTRACT	16
1 – INTRODUÇÃO	17
2 - OBJETIVOS.....	19
2.1 - OBJETIVO GERAL	20
2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
3 - LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA.....	21
4 - REVISÃO DA LITERATURA	23
4.1 - MATERIAIS NANOESTRUTURADOS	23
4.2 - ESPINÉLIO $MgAl_2O_4$	25
4.2.1 - ESTRUTURA CRISTALINA	26
4.2.2 - ESTEQUIOMETRIA	27
4.2.3 - PROPRIEDADES.....	28
4.2.4 - SÍNTESE.....	29
4.2.5 - INTRODUÇÃO DE ESPINÉLIO MA EM MATERIAIS REFRAATÓRIOS	30
4.3 - SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO	32
4.3.1 - SÍNTESE DE ESPINÉLIO MA POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO	33
4.3.2 - CÁLCULO TERMODINÂMICO	35
4.4 – SINTERIZAÇÃO	38
4.5 - CONSIDERAÇÕES FÍSICAS E MECÂNICAS DO SINTERIZADO	42
4.5.1 - DENSIDADE, POROSIDADE, ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA E EXPANSÃO TÉRMICA.....	42
4.5.2 - RESISTÊNCIA MECÂNICA	43
5 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	47
5.1 - MATERIAIS.....	48
5.2 - MÉTODOS.....	48
5.2.1 - SÍNTESE DO PÓ COMO-SINTETIZADO.....	48
5.2.2 - TRATAMENTO TÉRMICO DO ESPINÉLIO COMO-SINTETIZADO.	48

5.2.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS	49
5.2.4 - COMPACTAÇÃO E SINTERIZAÇÃO DOS PÓS DE ESPINÉLIO MA	52
5.2.5 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, MECÂNICA E MORFOLÓGICA DOS SINTERIZADOS DE ESPINÉLIO MA	53
5.2.6 - AVALIAÇÃO ANTIOXIDANTE EM GRAFITE NATURAL.....	55
6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
6.1 – SÍNTESE DO ESPINÉLIO $MgAl_2O_4$	56
6.1.1 – OBTENÇÃO DO PÓ COMO SINTETIZADO	56
6.1.2 – FORMAÇÃO DA FASE ESPINÉLIO POR TRATAMENTO TÉRMICO	57
6.2 – CARACTERIZAÇÃO DO ESPINÉLIO MA	63
6.2.1 –PÓ DE ESPINÉLIO MA.....	63
6.2.1.1 –Morfologia e Tamanho de Cristalito	63
6.2.1.2 –Tamanho de Partícula e Área Superficial	67
6.2.2 –CORPOS CERÂMICOS DE ESPINÉLIO MA	69
6.2.2.1 – Características Microestruturais	69
6.2.2.2 – Características Físicas	74
6.2.2.3 – Resistência Mecânica e Módulo de Elasticidade.....	78
6.2.3 – AÇÃO ANTIOXIDANTE.....	82
7 - CONCLUSÕES.....	86
8 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1 - Número de artigos científicos publicados na base de dados do Science Direct utilizando os termos “Spinel MgAl ₂ O ₄ ”, “Nanostructured Materials”, “Combustion in Solution” e “Antioxidation Action” (Página: http://www.sciencedirect.com/ , 1997-2015)....	19
Figura 4. 1 – Representação esquemática de um material nanoestruturado, diferenciando os átomos do interior dos grãos (círculos pretos) dos átomos que estão nos contornos de grão (círculos brancos). (GLEITER, 1989).....	24
Figura 4. 2 – Estrutura cristalina do espinélio MgAl ₂ O ₄ . Página: http://super.gsnu.ac.kr/lecture/inorganic/spinel.html , em 10.09.2007. Imagem: Gyeongsang National Univ., Dept. of Inorganic Materials Eng., Chinju, S. Korea, 1988 (citado por LIMA, 2007).....	26
Figura 4. 3 – Diagrama de fases óxido de magnésio – óxido de alumínio; ss indica uma solução sólida. (Adaptado de CALLISTER, 1991).	27
Figura 4. 4 – Difractogramas do pó de espinélio MgAl ₂ O ₄ (razão estequiométrica), calcinado nas temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C (LIMA, 2007).	34
Figura 4. 5 – Mecanismos de transporte envolvidos no processo de sinterização (GERMAN, 1996).....	37
Figura 4. 6 - Sequência de etapas envolvidas durante um processo de sinterização (densificação) de partículas (GERMAN, 1996).....	38
Figura 4. 7 - Micrografia de MEV de pós estequiométricos de espinélio MgAl ₂ O ₄ produzidos via Sais Fundidos, após tratamento térmico a 1300°C em 1 hora de patamar.	39
Figura 4. 8 - Micrografia de MEV de uma amostra sinterizada de espinélio MA contendo significativa fração volumétrica de porosidade.	40
Figura 4. 9 – Influência da porosidade sobre o módulo de elasticidade para o óxido de alumínio à temperatura ambiente (Adaptado de CALLISTER, 1991).	42
Figura 4. 10 - Influência da porosidade sobre a resistência à Flexão para o óxido de alumínio à temperatura ambiente (Adaptado de CALLISTER, 1991).	45

Figura 4. 11 - Análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) do nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) empregado como precursor do espinélio MA (LIMA,2007).	46
Figura 4. 12 - Análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) do nitrato de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) empregado como precursor do espinélio MA (LIMA, 2007)...	3846
Figura 5. 1 – Fluxograma do procedimento experimental executado neste trabalho	47
Figura 5. 2 - Manta aquecedora, balão de vidro de boca larga e o termopar tipo K acompanhado ao registrador de temperatura utilizados no preparo da solução para a síntese por combustão em solução.	49
Figura 5. 3 – Diâmetro de Feret (F), método de medida de tamanho de partícula com formato irregular (KAYE, 1998). Dy e Dx representam os diâmetros mínimo e máximo de Feret, respectivamente.	51
Figura 5. 4 – Tecidos utilizados no processo de polimento da superfície dos corpos de prova sinterizados, e suas respectivas ampliações no microscópio em 100X..	55
Figura 6. 1 – Aspecto do pó como-sintetizado de espinélio MgAl_2O_4 sintetizado via SCS.	56
Figura 6. 2 – Difractogramas de raios X do pó de espinélio MA como-sintetizado e do mesmo após calcinação a 900°C por 3 horas..	58
Figura 6. 3 – Análise termogravimétrica (ATG) dos pós como-sintetizados de espinélio MgAl_2O_4 , obtidos via SCS.....	5959
Figura 6. 4 - – Análise termodiferencial (ATD) dos pós como-sintetizados de espinélio MgAl_2O_4 , obtidos via SCS.....	59
Figura 6. 5 - Análises termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) dos pós de espinélio MgAl_2O_4 , após tratamento térmico a 900°C por 3 horas.....	6060
Figura 6.6 – Espectroscopia Raman dos pós como-sintetizados (CS) e após tratamento térmico (MA) de espinélio MgAl_2O_4	61
Figura 6.7 – Espectros de FTIR dos pós como-sintetizados (CS) e após tratamento térmico (MA) de espinélio MgAl_2O_4	62
Figura 6. 8 – Imagem por MEV de pós de espinélio MgAl_2O_4 , produzidos via SCS, após tratamento térmico a 900°C	63

Figura 6. 9 - Imagem por MEV de pós de espinélio $MgAl_2O_4$, produzidos via SCS, após tratamento dos termicamente a 900°C.....	64
Figura 6. 10 - Imagem por MET de pós de espinélio $MgAl_2O_4$, produzidos via SCS, após tratamento dos termicamente a 900°C.....	65
Figura 6. 11 - Imagem por MET de pós de espinélio $MgAl_2O_4$, produzidos via SCS, após tratamento dos termicamente a 900°C.....	66
Figura 6. 12 - Histograma do diâmetro dos cristalitos medidos diretamente a partir das micrografias de MET de pós de espinélio $MgAl_2O_4$, produzidos via SCS, após tratamento térmico 900°C.....	6666
Figura 6. 13 – Distribuição do tamanho de partículas dos pós de espinélio $MgAl_2O_4$, obtidos via combustão em solução, após tratamentos térmicos a 900°C e moagem manual (almofariz e pistilo).....	67
Figura 6. 14 – Imagem por microscopia óptica das superfícies dos corpos cerâmicos de espinélio MA (após polimento fino). Aumento em 200X.....	69
Figura 6. 15 – Imagem por MEV da superfície do corpo cerâmico de espinélio MA, queimado à temperatura de 1500°C.	70
Figura 6. 16 – Imagem por MEV da superfície do corpo cerâmico de espinélio MA, queimado à temperatura de 1550°C.	71
Figura 6. 17 – Imagem por MEV da superfície do corpo cerâmico de espinélio MA, queimado à temperatura de 1600°C.	71
Figura 6. 18 – Imagem por MEV da superfície do corpo cerâmico de espinélio MA, queimado à temperatura de 1650°C.....	72
Figura 6. 19 – Difractogramas de raios X dos corpos cerâmicos de espinélio MA, queimados a temperaturas de 1500°C, 1550°C, 1600°C e 1650°C.....	73
Figura 6. 20 – Densidade aparente das amostras sinterizadas de espinélio MA, em função da temperatura de queima.	74
Figura 6. 21 – Fator volumétrico da porosidade aparente dos corpos cerâmicos de espinélio MA em função da sua temperatura de queima.	75

Figura 6. 22 – Fator volumétrico da absorção de água dos corpos cerâmicos de espinélio MA em função da sua temperatura de queima.....	76
Figura 6. 23 – Fator volumétrico da retração linear dos corpos cerâmicos de espinélio MA em função da sua temperatura de queima.....	77
Figura 6. 24 – Curva tensão de flexão por deformação de flexão obtida nos ensaios de flexão a 4 pontos do corpo cerâmico de espinélio MA queimado a temperatura de 1650°C.	78
Figura 6. 25 – Valores médios (incluindo mínimos e máximos) da resistência à flexão das amostras de espinélio MA sinterizadas nas temperaturas de 1500, 1550, 1600 e 1650°C.	7179
Figura 6. 26 – Imagem por MEV da superfície de fratura do corpo cerâmico de espinélio MA queimado à temperatura de 1550°C.....	79
Figura 6. 27 – Valores médios (incluindo mínimos e máximos) do módulo de elasticidade dos corpos cerâmicos de espinélio MA em função da temperatura de queima, obtidos no ensaio de flexão a 4 pontos	80
Figura 6. 28 – Influência da porosidade sobre a resistência à flexão e sobre o módulo de elasticidade dos corpos cerâmicos de espinélio MA	81
Figura 6.29 – Variação da massa em função da temperatura para pastilhas de grafite com diferentes teores de adição de espinélio MA.....	83
Figura 6.30 – Variação da massa em função da temperatura para pastilhas de grafite com diferentes teores de adição do pó como-sintetiza.....	84
Figura 6.31 – Sobreposição das curvas de ATG de misturas físicas de carbono grafite em diferentes razões de espinélio MA.....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 4. 1 - Propriedades do espinélio $MgAl_2O_4$ estequiométrico (LEE et al., 1996).	28
Tabela 4. 2 - Propriedades dos tijolos de MgO-MA usados na linha de escória em forno panela (ZHANG e LEE, 2004).....	31
Tabela 4. 3 – Possíveis reações químicas envolvidas na síntese por combustão (GANESH et al., 2002).	34
Tabela 4. 4 – Propriedade do espinélio $MgAl_2O_4$ sinterizado em diferentes temperaturas. DA: Densidade aparente; PA: Porosidade aparente; AA: Absorção de água (GANESH et al., 2001).	4141
Tabela 6. 1 – Valores da distribuição granulométrica do pó de espinélio MA, após tratamento térmico a 900°C e moagem manual (almofariz e pistilo).....	68
Tabela 6. 2– Valores dos tamanhos médios de cristalito para o pó de MA e para os corpos cerâmicos de MA queimados nas temperaturas de 1500-1650°C.....	74
Tabela 6.3 – Densidade aparente (DA), absorção de água (AA) e porosidade aparente (PA) dos corpos cerâmicos de espinélio MA em função da sua temperatura de queima.....	77

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ATD – Análise Termodiferencial

ATG – Análise Termogravimétrica

BET – Método de determinação de área superficial

Bulk – Volume de corpo

Como-sintetizado – Pó amorfo resultante da síntese por combustão em solução

Convolução – Operação matemática

C_p - Capacidade calorífica a pressão constante

D - Diâmetro médio de cristalito

DRX – Difração de Raios X

E – Módulo de Elasticidade

FTIR – (*Fourier Transformer Infrared Spectroscopy*) Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

FWHM – (*Full Width at Half Maximum*): largura total a meia-altura da intensidade máxima

GDL – Granulometria por dispersão de laser

In situ – “no local”, reação e formação de espinélio no interior do refratário

MA – Espinélio $MgAl_2O_4$

MET – Microscópio eletrônico de Transmissão

MEV – Microscópio eletrônico de Varredura

Partícula primária – Tamanho de cristalito

Partícula secundária – Aglomerado

PLC - Variação linear repetida permanente (ataque de escória)

SCS – Síntese por Combustão em Solução

Sputtering – Técnica de deposição metálica para análise no MEV

Temperatura *onset* – temperatura de início da oxidação

ss – Solução sólida

β - Largura na meia altura do pico de difração de Raios X

ϑ - Ângulo de incidência do feixe de difração de Raio X

λ - Comprimento de onda da radiação eletromagnética

ΔH – Entalpia

RESUMO

Este estudo investigou a síntese de espinélio $MgAl_2O_4$ (MA) por combustão em solução (SCS), a caracterização microestrutural dos pós obtidos, a sua sinterização e a sua ação inibidora da combustão de carbono. Como precursores, foram empregados o nitrato de alumínio, nitrato de magnésio e sacarose em água. A fase cristalina somente foi obtida após um tratamento térmico a $900^\circ C$ do pó como-sintetizado. Os pós obtidos foram caracterizados por análise termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG), granulometria por dispersão a laser (GDL), BET para análise de área superficial, análise cristalográfica por difração de Raios X (DRX) e por espectroscopia Raman e FTIR, e a morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os pós de MA apresentaram-se como constituídos de cristalitos nanométricos, com tamanho médio de 21,69nm (calculado via software *WinFit*) e 35,32nm (estimado por MET). Por análise granulométrica, constatou-se um tamanho de aglomerado médio de $8,21\mu m$, em uma distribuição tetramodal, com uma larga distribuição de tamanho. A área superficial dos pós MA, tratados termicamente a $900^\circ C$, alcançou $17,47m^2/g$. Por MEV, constatou-se que esses aglomerados apresentam uma morfologia irregular, além de vazios (poros internos). Os pós de MA assim obtidos foram prensados uniaxialmente e queimados em diferentes temperaturas ($1350-1650^\circ C$). Os corpos sinterizados foram caracterizados quanto às propriedades físicas (densidade aparente, absorção de água, porosidade aparente e retração linear), mecânicas (resistência à flexão 4 pontos) e quanto à microestrutura (por MEV). A maior densidade aparente obtida foi de $2,607g/cm^3$, para uma temperatura de $1650^\circ C$, representando uma densificação de 51%, para uma retração linear de 10,06%. A máxima resistência à flexão foi de 51,33MPa e o maior módulo de elasticidade 26,13GPa. A avaliação da ação inibidora dos pós de MA foi realizada pela sua incorporação a diferentes teores em flocos de grafite e posterior aquecimento em termobalança. Constatou-se que os pós de MA apresentaram potencial para o uso como aditivos antioxidantes de materiais à base de carbono em altas temperaturas, pois levaram à diminuição da perda de massa do grafite durante o seu aquecimento e a um aumento da temperatura *onset*.

Palavras-chave: espinélio $MgAl_2O_4$; materiais nanoestruturados; combustão em solução; ação antioxidante.

ABSTRACT

This study investigated the synthesis of $MgAl_2O_4$ spinel (MA) by combustion in solution, microstructural characterization of the powders, the sintering process and the inhibiting action of carbon combustion. As precursors were used aluminum nitrate, magnesium nitrate and sucrose in water. The crystalline phase was obtained only after a heat treatment at $900\text{ }^\circ\text{C}$ of the as-synthesized powder. The powders were characterized by differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric (TGA), laser scattering for particle size, BET for analysis of surface area, crystallographic analysis by X-ray diffraction (XRD) and by Raman and FTIR spectroscopy, and morphology by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The powders were presented as consisting of nanosized crystallites with an average crystallite size of $21,69\text{nm}$ (calculated via Winfit software) and $35,32\text{nm}$ (estimated by TEM). The sieve analysis had an average agglomerate size of $8,21\mu\text{m}$, in a tetramodal distribution with a wide size distribution. The surface area of the powders calcined at 900°C reached $17,47\text{m}^2/\text{g}$. By SEM, it was verified that these clusters have an irregular morphology, and voids (internal pore). The MA powders thus obtained were uniaxially pressed and fired at different temperatures ($1350\text{-}1650$). The powders sintered were characterized by physical properties (bulk density, water absorption, apparent porosity and linear shrinkage), mechanical (flexural strength 4 points) and the microstructure (SEM). The higher bulk density obtained was $2,607\text{g}/\text{cm}^3$, to a temperature of $1650\text{ }^\circ\text{C}$, representing a densification of 51%, for a linear shrinkage of 10.06%. These ceramic samples also had the highest flexural strength (of $51,33\text{MPa}$) and higher elastic modulus ($26,13\text{GPa}$). The evaluation of the inhibitory action of MA was held by its incorporation into different levels of graphite flakes and subsequent heating in thermobalance. It was noted that the MA powders showed potential use as antioxidant additives of carbon based materials in high temperatures that led to decreased mass loss of graphite flakes during their heating and an increase in the onset temperature.

Keywords: *spinel $MgAl_2O_4$; nanostructured materials; combustion in solution; sintering, antioxidation action.*

1 – INTRODUÇÃO

O estudo da Ciência dos Nanomateriais tem ganhado cada vez mais espaço e destaque na Engenharia moderna mundial. No advento da Nanotecnologia, a habilidade de compreender e controlar a química e a física dos materiais da ordem do nanômetro (10^{-9} m) possibilitaram aos cientistas condições para o desenvolvimento de propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas e de outras naturezas que não seriam possíveis de nenhuma outra maneira.

Os materiais cerâmicos devido às suas propriedades características, como alto ponto de fusão, inércia química e alta resistência ao desgaste, têm sido cada vez mais requisitados para aplicações nos mais diversos campos.

Em geral, cerâmicas com tamanho de grão inferior a 100nm são chamadas de cerâmicas nanocristalinas. Devido à redução no tamanho de grão do corpo sinterizado, as cerâmicas nanocristalinas podem ter diferentes propriedades e méritos consideráveis em comparação às cerâmicas convencionais. Em alguns casos, os materiais cerâmicos nanocristalinos são usados como material-base para o desenvolvimento de componentes. Outras vezes, são aplicados como segunda fase adicionada a matrizes cerâmicas objetivando melhorar a tenacidade à fratura e a sinterabilidade desses materiais. Contudo, existem alguns problemas na aplicação dessas cerâmicas nanocristalinas, devido à dificuldade de eliminação de agregados e aglomerados além da dificuldade de compactação e de controle do crescimento de grão durante o processo de sinterização (PALMEIRA, 2012).

Uma área de grande desenvolvimento nos últimos anos é a de materiais refratários para a siderurgia. Um exemplo de materiais refratários de fundamental importância na metalurgia secundária são os refratários do sistema MgO-C. Esses materiais têm propriedades mecânicas à quente extremamente interessantes, além de alta resistência a escória básica. Porém, são susceptíveis à oxidação durante o aquecimento da panela. Na família de refratários do sistema MgO-C, os refratários MgO-C contendo espinélio $MgAl_2O_4$ vem ganhando importância nas pesquisas atuais. Trabalhos recentes têm investigado a incorporação de espinélio $MgAl_2O_4$ nanoestruturados, com o objetivo de diminuir a oxidação dos refratários MgO-C durante o seu aquecimento, além de aumentar a resistência ao

ataque de escória em serviço (LIMA, 2007, BRAGANÇA, 2012). Zhang e Lee (2004) apresentam um estudo sobre a aplicação de espinélio $MgAl_2O_4$ em refratários de diversos sistemas como $MgO-Al_2O_3$, $MgO-Al_2O_3-TiO_2$, $MgO-Al_2O_3-ZrO_2$, $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, $MgO-Al_2O_3-CaO$ e $MgO-Al_2O_3-C$.

Ganesh *et al.* (2002) estudaram a sintetização do espinélio $MgAl_2O_4$ em escala nanométrica a partir da combinação de nitratos metálicos com combustíveis, como a sacarose, em solução aquosa. Analisaram os efeitos da combustão na produção direta de um produto final ou de um precursor como-sintetizado, o qual necessitou de um tratamento térmico subsequente para promover a formação da fase requerida.

A produção do espinélio $MgAl_2O_4$ por reação no estado sólido demanda muitas etapas de processamento, principalmente pela acentuada expansão volumétrica (próxima de 8%) na sua formação pela reação de Al_2O_3 e MgO . Várias técnicas de síntese são utilizadas, como sol-gel, sol-gel via método Pechini, sais fundidos e co-precipitação. Entre essas técnicas, a síntese por combustão em solução merece destaque por se mostrar uma técnica simples, versátil e econômica. Esta técnica gera pós de alta pureza, de cristalitos em escala nanométrica, com poucas etapas de processamento (TOPOLSKI, 2010).

Uma estimativa do interesse de pesquisadores na síntese de espinélio $MgAl_2O_4$ e sua utilização como matéria-prima cerâmica é dada pela a Figura 1.1, que apresenta os resultados de um levantamento realizado junto ao banco de dados do *Science Direct* onde se buscou artigos científicos dos últimos 20 anos cujos termos principais pesquisados foram “*Spinel $MgAl_2O_4$* ”, “*Nanostructured Materials*”, “*Combustion in Solution*” e “*Antioxidation Action*”. Observa-se, durante esse período, que o número de estudos publicados referente a esses termos vem aumentando gradativamente: cerca de 15% (*Antioxidation Action*), 19% (*Combustion in Solution*), 49% (*Spinel $MgAl_2O_4$*) e 65% (*Nanostructured Materials*), comprovando a relevância atual do estudo dos nanomateriais na atualidade.

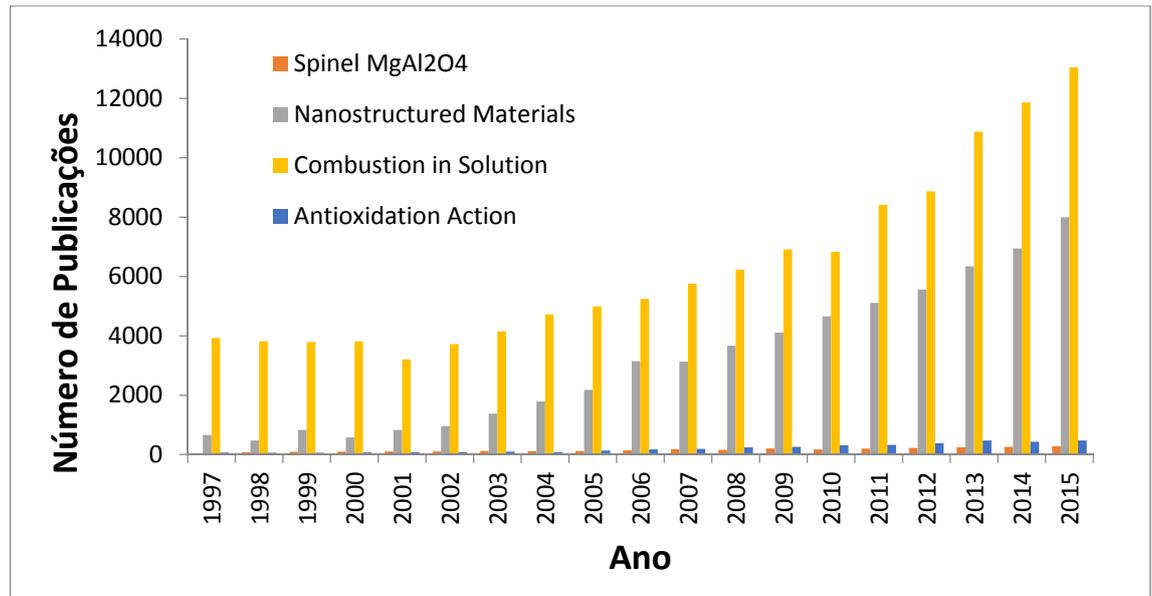


Figura 1.1 - Número de artigos científicos publicados na base de dados do Science Direct utilizando os termos “Spinel MgAl₂O₄”, “Nanostructured Materials”, “Combustion in Solution” e “Antioxidation Action” (Página: <http://www.sciencedirect.com/>, 1997-2015).

No presente estudo, se realizou a investigação da obtenção - a partir dos trabalhos precursores de Lima (2007) e Topolski (2010) - e sinterização de pós nanoestruturados de espinélio MgAl₂O₄, via técnica de combustão em solução. Almejou-se estabelecer a relação entre parâmetros dos processos e as propriedades dos pós obtidos, de modo a se obter um melhor entendimento e controle das suas características finais, conforme a necessidade para uma determinada aplicação industrial, como a de aditivo em refratários na siderurgia. Corpos de prova foram preparados e caracterizados, incluindo-se os estudos da sinterização em diferentes temperaturas e do potencial de ser aplicado como antioxidante de carbono. É nesse contexto que se insere a seguir este trabalho.

2 - OBJETIVOS

2.1 - OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi investigar a síntese de espinélio $MgAl_2O_4$ por combustão em solução, caracterizar a microestrutura dos pós obtidos, sua sinterização e sua ação inibidora da combustão de carbono.

2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para o alcance do objetivo deste trabalho, foi necessário cumprir com as seguintes etapas experimentais específicas:

- Preparação dos precursores sacarose-nitratos de alumínio e magnésio para a síntese de pós de espinélio $MgAl_2O_4$ por combustão em solução na razão estequiométrica;
- Obtenção e tratamento térmico de pós nanométricos de espinélio $MgAl_2O_4$ como-sintetizados;
- Caracterização física, cristalográfica e morfológica do espinélio $MgAl_2O_4$ sintetizado, pelas técnicas de: i) Difração de Raios X; ii) Microscopia eletrônica de varredura; iii) Microscopia eletrônica de transmissão; iv) Granulometria por dispersão de laser; v) Análises termodiferencial e termogravimétrica; vi) Determinação da área superficial por adsorção gasosa (BET); vii) *Single line* para determinação do tamanho de cristalito; viii) Espectroscopia Raman e FTIR.
- Compactação de corpos de prova a partir dos pós obtidos, e sinterização em diferentes temperaturas, a fim de associar as características das amostras de espinélio $MgAl_2O_4$ sinterizadas às diferentes densificações obtidas em cada patamar de queima;
- Caracterização física (densidade aparente, absorção de água, porosidade aparente e retração linear), mecânica (resistência a flexão por 4 pontos) e morfológica (ceramografia) das amostras sinterizadas de espinélio $MgAl_2O_4$, analisando a influência da porosidade sobre o módulo de elasticidade e sobre a resistência à flexão das amostras.
- Investigação do efeito da incorporação de espinélio MA em flocos de grafite, no comportamento frente à oxidação do carbono, através de análise termogravimétrica da

mistura física dos pós e via análise da perda de massa ao forno em diferentes temperaturas de amostras conformadas.

3 - LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

A interpretação e análise dos dados obtidos neste trabalho devem levar em conta as seguintes limitações de ordem experimental:

- Os parâmetros do processo de síntese por combustão para a obtenção de espinélio $MgAl_2O_4$ a partir de uma fase líquida são particulares ao aparato utilizado neste trabalho. Variações quanto às características do queimador, controle da atmosfera, fluxo de gases e reagentes podem levar a resultados diferentes dos obtidos neste trabalho;
- O método de determinação do tamanho de cristalito através da análise do alargamento dos picos de difração de raios X é um método simplificado e indireto para a determinação destas grandezas físicas. Os valores obtidos com esta técnica não podem ser considerados valores absolutos ou referência devido às simplificações inerentes ao método (LIMA, 2007).

4 - REVISÃO DA LITERATURA

4.1 - MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

Os materiais nanoestruturados são muito complexos e muitos estudos ainda são necessários para seu entendimento e domínio. A *Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais* considera que materiais com dimensões nanométricas podem apresentar propriedades físicas e químicas completamente diferentes das apresentadas por sólidos macroscópicos e mesmo microscópicos. A investigação destas novas propriedades em escala nanométrica (Nanociência) bem como das aplicações associadas (Nanotecnologia), constitui uma das áreas de pesquisa mais ativas e desafiadoras da atualidade. Apesar do grande interesse despertado pelos sistemas nanoestruturados, a sua fabricação controlada, caracterização, compreensão e aplicação representam um desafio para a comunidade científica e a tecnológica. Na maioria das vezes, metodologias bem estabelecidas em investigação de átomos/moléculas e da matéria condensada são inadequadas para estes sistemas. Assim sendo, ferramentas específicas - síntese, caracterização, modelagem - para sistemas na escala nanométrica estão sendo desenvolvidos, muitas vezes mediante abordagens multidisciplinares. Dessa forma, busca-se como principal objetivo uma maior compreensão dos parâmetros envolvidos na síntese deste tipo de material e sua relação com as propriedades e características estruturais.

De acordo com Trichês (2009), “do ponto de vista estrutural, os materiais nanoestruturados são descritos por modelos que consideram a existência de, basicamente, duas componentes distintas: uma cristalina que preserva as características estruturais dos cristais na forma volumétrica (*bulk*), com cristalitos de dimensões de alguns nanômetros, e outra composta por centros de defeitos, tais como contornos de grãos, contornos interfaciais, discordâncias, etc., a qual é chamada de interfacial”.

Em consequência das suas dimensões muito pequenas, os materiais nanoestruturados policristalinos apresentam uma grande fração desses centros de defeitos. Esta componente interfacial pode corresponder a até 50% do volume do material o que pode alterar significativamente as propriedades físicas e químicas quando comparadas às dos materiais cristalinos convencionais. No entanto, pelo fato dos materiais nanoestruturados serem metaestáveis, suas estruturas e propriedades dependem do modo

de preparação, variação do tempo, temperatura e pressão. No entanto, uma grande variedade dessa componente interfacial (centros de defeitos) e densidades reduzidas geralmente não são notadas em policristais de granulometria grosseira (tamanho de cristalito $> 10\mu\text{m}$) onde a fração de volume dessa componente corresponde a $10^{-2}\%$ ou menos do volume total do material. (GLEITER, 1992).

A Figura 4.1 ilustra esquematicamente as duas componentes. Uma, chamada de cristalina, a qual possui basicamente a mesma estrutura dos materiais *bulk* (ordem de longo alcance), e a outra interfacial, composta pelos átomos que restam nas regiões de interface e do contorno de grãos. Na representação esquemática da Figura 4.1, o material nanoestruturado formado por átomos com arranjo cristalino (círculos pretos) e átomos com arranjo cristalino de contorno (círculos brancos) pode ser observado de forma clara. Os átomos de contorno são mostrados em posições regulares da rede cristalina (BIRINGER, 1989; GLEITER, 1989, GLEITER, 1992, SILVA, 2011).

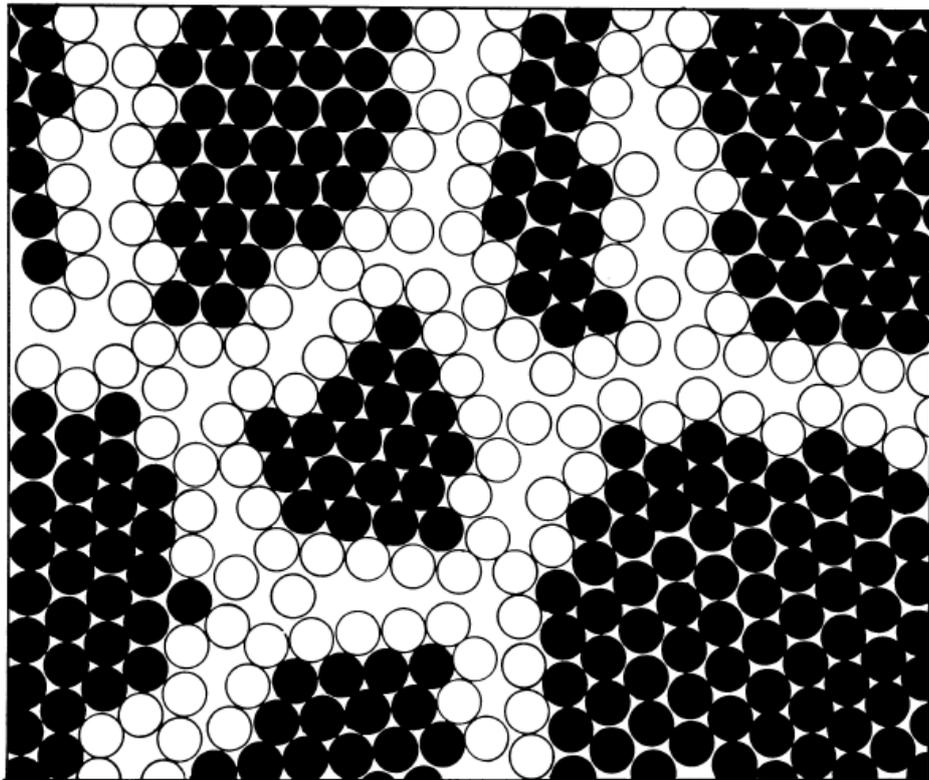


Figura 4. 1 – Representação esquemática de um material nanoestruturado, diferenciando os átomos do interior dos grãos (círculos pretos) dos átomos que estão nos contornos de grão (círculos brancos). (GLEITER, 1989)

Fundamentalmente, uma estrutura cristalina é formada a partir da minimização da energia livre existente entre os átomos que compõem o material. Desta forma, um cristal perfeito é aquele que minimiza o seu estado de energia livre. A orientação dos cristalitos não só determina a morfologia das regiões de contorno de grãos como também os espaçamentos interatômicos nestas. Como estas regiões estão sob o efeito do campo cristalino gerado pelos cristalitos, a orientação relativa destes cristalitos tem grande importância na determinação da estrutura da componente interfacial (ZHU *et al.*, 1987 *apud* SILVA, 2011).

A ideia básica dos materiais nanoestruturados é gerar uma nova classe de sólidos desordenados obtidos pela introdução de uma alta densidade de centros de defeitos, de tal modo que o número de átomos ou moléculas situados nos centros de defeitos seja similar ao número de átomos na rede cristalina. Uma estrutura similar não pode ser gerada em sólidos desordenados termicamente, tais como os vidros. A manipulação da componente interfacial apresenta-se como uma alternativa para gerar novos sólidos com estruturas e propriedades desejadas para aplicações específicas (GLEITER 1989, TRICHÊS, 2009).

4.2 - ESPINÉLIO $MgAl_2O_4$

O espinélio de alumínio e magnésio, $MgAl_2O_4$ (MA), é um material que tem sido largamente utilizado para variadas aplicações (BAUDIN *et al.*, 1995, PARMENTIER *et al.*, 1998, SMITH *et al.*, 2005). O alto ponto de fusão (2135°C), a resistência mecânica em altas temperaturas, inércia química e boa resistência ao choque térmico são propriedades consideráveis que conferem a aplicabilidade do MA na Metalurgia, Eletroquímica, Radiotecnologia e outros campos industriais (GANESGH *et al.*, 2002, HECK *et al.*, 2005), como os relatados na literatura: material transparente ao infravermelho (*infrared window material*), variedade de aplicações na indústria nuclear, incluindo novos tipos de reatores nucleares, potencial de acomodar resíduos de cerâmica, placas cerâmicas de circuitos integrados em compósitos de vidro de borossilicato (WILDING, 2008). Trabalhos recentes têm investigado a incorporação de espinélio MA nanoestruturado, com o objetivo de diminuir a oxidação dos refratários MgO-C durante o seu aquecimento, além de aumentar a resistência ao ataque de escória em serviço (SAKO *et al.*, 2010, ZARE *et al.*, 2016).

4.2.1 - ESTRUTURA CRISTALINA

A estrutura cristalina do espinélio MgAl_2O_4 é cúbica, pertencendo ao grupo espacial $Fd3m$ com oito unidades AB_2O_4 em uma célula unitária. Os íons de oxigênio formam quase sempre um arranjo cúbico perfeito empacotado com os íons metálicos distribuídos ao longo de posições resultantes de coordenação quatro e seis de oxigênio. O número máximo de possíveis sítios tetraédricos e octaédricos são 64 e 32, respectivamente, como representado na Figura 4.2. No MgAl_2O_4 , oito íons Mg^{+2} são distribuídos em posição $8a$, e os dezesseis íons Al^{+3} nas posições $16d$. Apenas 1/8 dos sítios tetraédricos são ocupados por íons Mg^{+2} e 1/2 dos sítios octaédricos são ocupados pelos íons Al^{+3} (LIMA, 2007).

A estrutura do espinélio MA tem grande potencial para acomodar um número de outros tipos de cátions divalentes e trivalentes, permitindo derivações da estequiometria e formação de solução sólida. Os cátions divalentes e trivalentes são usualmente limitados para aqueles com raio de 0,044-0,100nm, de tal forma que possam ser acomodados em sítios tetraédricos e octaédricos (BRAGG e NISHIKAWA, 1915 *apud* LIMA, 2007)

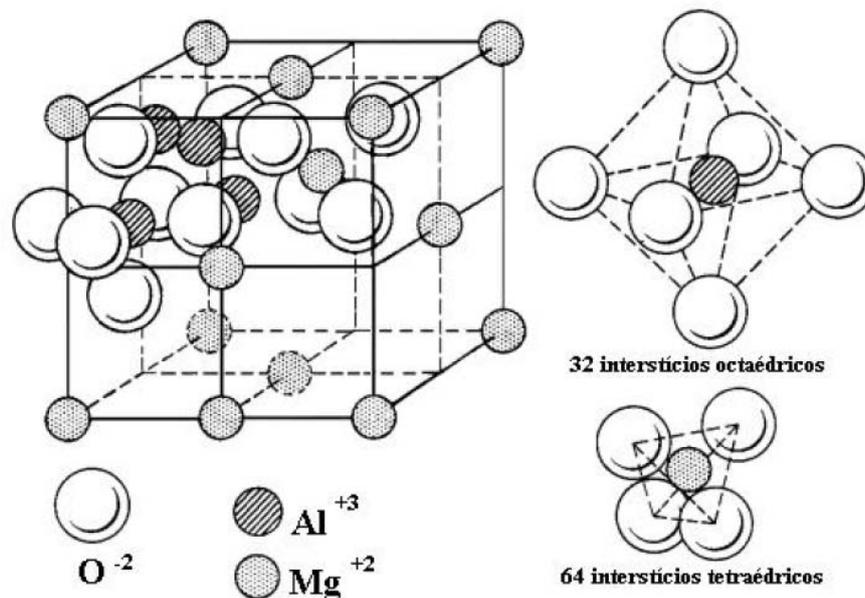


Figura 4. 2 – Estrutura cristalina do espinélio MgAl_2O_4 . Página: <http://super.gsnu.ac.kr/lecture/inorganic/spinel.html>, em 10.09.2007. Imagem: Gyeongsang National Univ., Dept. of Inorganic Materials Eng., Chinju, S. Korea, 1988 (citado por LIMA, 2007).

4.2.2 - ESTEQUIOMETRIA

O diagrama de fases para o sistema óxido de magnésio – óxido de alumínio é apresentado na Figura 4.3 (CALLISTER, 1991). Nota-se a existência da fase intermediária, ou composto, chamado espinélio, com fórmula química $MgAl_2O_4$ (ou $MgO-Al_2O_3$). Embora o espinélio seja um composto distinto [com composição 50%mol Al_2O_3 – 50%mol MgO (72%p Al_2O_3 – 28%p MgO)], está representado no diagrama de fases como um campo monofásico, isto é, existe uma faixa de composição na qual o espinélio é um composto estável. Assim, o espinélio é um composto não estequiométrico para composições diferentes de 50%mol Al_2O_3 – 50%mol MgO . Além disso, existe uma solubilidade limitada do Al_2O_3 no MgO abaixo de aproximadamente $1400^\circ C$ na extremidade esquerda da Figura 4.3, o que se deve principalmente a diferenças nas cargas e nos raios dos íons Mg^{+2} e Al^{+3} (0,072nm *versus* 0,053nm). Pelas mesmas razões, o MgO é virtualmente insolúvel no Al_2O_3 , como evidenciado pela falta de uma solução sólida terminal no lado direito do diagrama de fases. Também são encontrados dois eutéticos, um em cada lado do campo de fases do espinélio, e o espinélio estequiométrico funde-se de maneira congruente a aproximadamente $2100^\circ C$ (CALLISTER, 1991).

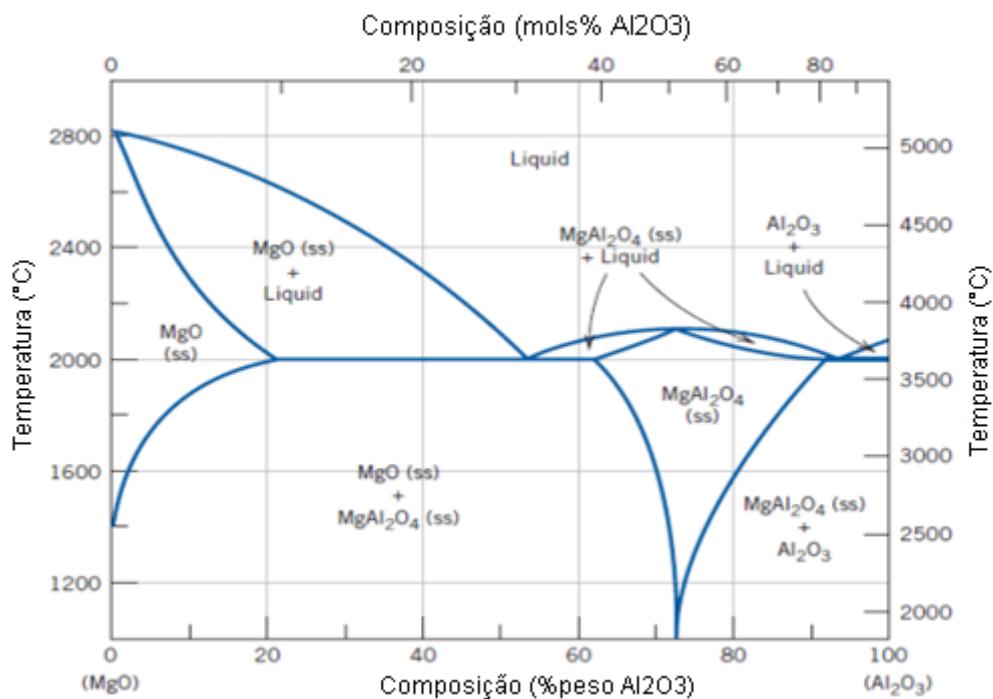


Figura 4. 3 – Diagrama de fases óxido de magnésio – óxido de alumínio; ss indica uma solução sólida. (Adaptado de CALLISTER, 1991).

4.2.3 - PROPRIEDADES

Características de interesse tecnológico em pós de MA como reatividade (área superficial) e grau de pureza, são essenciais para obtenção de cerâmicas densas e dependem do método de síntese (LI *et al.*, 2001).

O espinélio MA pode ser obtido por diferentes matérias-primas e através de diferentes processos; variando suas propriedades finais em função do processo adotado. A Tabela 4.1 lista algumas propriedades típicas do espinélio estequiométrico (LEE *et al.*, 1996). O espinélio tem maior temperatura de fusão (2135°C) do que Al₂O₃ (2054°C), mas menor temperatura de fusão do que MgO (2850°C). O coeficiente de expansão térmica ($\sim 8,4 \times 10^{-6}/K$) é próximo ao da alumina ($\sim 8,8 \times 10^{-6}/K$), mas muito menor do que do MgO ($\sim 13,5 \times 10^{-6}/K$). Além disso, o espinélio MA tem maior resistência à hidratação do que o periclásio (ZHANG e LEE, 2004).

Tabela 4.1 - Propriedades do espinélio MgAl₂O₄ estequiométrico (LEE *et al.*, 1996).

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

4.2.4 - SÍNTESE

O espinélio MA não está disponível em abundância na natureza. Espinélios de alta pureza são sintetizados em sua maioria por processos químicos via úmida como síntese de combustão, pirólise em aspersão de chama, co-precipitação de bases de hidróxidos, processos sol-gel e outros. Contudo, processos via úmida são difíceis de comercializar e o espinélio é geralmente preparado através de técnicas de reação no estado sólido para diversas atividades comerciais (SARKAR e SAHOO, 2014).

O método convencional, baseado na calcinação da mistura mecânica dos óxidos e/ou sais, é o mais utilizado para a síntese de MA, mas apresenta alguns inconvenientes como alta temperatura de síntese e elevado número de operações unitárias (moagem, misturas, queimas), as quais podem diminuir a pureza do material. Pós mais puros dependem de um rigoroso processo de beneficiamento das matérias-primas, o qual pode aumentar muito o custo final (DOMANSKI *et al*, 2004, ANGAPPAN *et al*, 2004).

Processos de síntese por combustão têm emergido como uma importante técnica para síntese e processamento de cerâmicas avançadas (estrutural e funcional), catálises, compósitos, ligas, intermetálicos e nanomateriais. Na síntese por combustão, a exotermicidade da redução (oxirredução ou eletro-transferência) na reação química é utilizada na obtenção de compostos cerâmicos de interesse. Dependendo da natureza dos reagentes: elementares ou compostos (sólidos, líquidos ou gases) e da exotermicidade (temperatura adiabática), esta síntese é descrita como: síntese por autopropagação a altas temperaturas, síntese por combustão a baixas temperaturas, síntese por combustão em solução, gel combustão, sol-gel combustão, emulsão por combustão, volume de combustão (explosão térmica), etc. Processos de síntese por combustão são caracterizados por altas temperaturas, altas taxas de aquecimento e reações rápidas. Estas características tornam as sínteses por combustão um método atraente para a fabricação de materiais tecnologicamente úteis, a custos mais baixos quando comparados com os processos convencionais de cerâmicos. Outras vantagens da síntese por combustão são: i) uso de equipamentos relativamente simples; ii) formação de produtos de alta pureza; iii) estabilização de fases metaestáveis; iv) formação de praticamente qualquer tamanho e forma do produto (PATIL *et al*, 2002).

4.2.5 - INTRODUÇÃO DE ESPINÉLIO MA EM MATERIAIS REFRAATÓRIOS

Nas últimas décadas, muitas pesquisas foram realizadas a respeito da formação *in situ* ou autoformação de espinélio a partir de reação em estado sólido entre Al_2O_3 e MgO , componentes de matriz, onde se acredita ser muito benéfico em termos de comportamento termomecânico e ataque químico. Refratários de espinélio MgAl_2O_4 estão sendo usados na indústria siderúrgica em painéis de aço, distribuidores de lingotamento contínuo, desgaseificador *snorkels* e lanças. Também são utilizados, em sistemas mistos de grãos, em tijolos (*fired brick*) em fornos de cimento (LEE e MOORE, 1998).

Antioxidantes como pós metálicos de Al e Mg são frequentemente utilizados como uma forma efetiva de prevenir a oxidação do carbono em materiais refratários, como em tijolos refratários nas etapas de pré-aquecimento de painéis de aço, a partir da diminuição da velocidade de consumo ou taxa de oxidação do carbono. Alguns dos produtos gerados pelas reações com os antioxidantes também apresentam expansão volumétrica, o que reduz a porosidade do sistema e, assim, a permeabilidade e difusão do oxigênio no refratário. (TAKIMI, 2013)

Visando uma elevada resistência ao choque térmico dos refratários de painel de aço, torna-se viável manter a porosidade total do material, porém reduzindo o tamanho dos poros. Uma maneira de garantir isso seria através da formação de fases *in situ* de espinélio, o qual é produto da reação entre aditivos (antioxidantes) e os gases advindos da face quente. Esta seria uma importante solução para redução da permeabilidade (LEE e MOORE, 1998, BRAGANÇA, 2012).

O comportamento da sinterização dos pré-formados com pós de espinélio desempenha uma importante função na preparação de agregados de espinélios densos. Um fator chave é a reatividade superficial dos pós. Uma alta reatividade superficial dos pós de espinélio pré-formados leva a uma melhor sinterabilidade. Os pós de espinélio fundidos usualmente têm baixa reatividade superficial, mostrando pobre sinterabilidade. Por outro lado, devido a uma maior reatividade superficial dos pós sintetizados por processos como síntese a úmido, ligados mecânico-quimicamente, e síntese de sais fundidos, a densificação do espinélio pode ser completada em temperaturas muito mais baixas (LIMA, 2007).

Já foi verificado que refratários de alta alumina incorporada com espinélio MgAl_2O_4 demonstram um bom desempenho nas paredes laterais em painéis de aço de aciaria, bem

como no fundo da panela junto com tijolos MgO-C contendo grãos de espinélio na linha de escória (GHOSH *et al*, 1995, KORGUL *et al*, 1997, LEE *et al*, 1996 GANESH *et al*, 2002²).

Zhang e Lee (2004) classificaram o uso de refratários contendo espinélio MA nos principais tipos: MgO-Al₂O₃, MgO- Al₂O₃-TiO₂, MgO-Al₂O₃-ZrO₂, MgO-Al₂O₃-SiO₂, MgO-Al₂O₃-CaO e MgO-Al₂O₃-C. No sistema MgO-Al₂O₃-MA, o uso de grãos de MA pré-formados no lugar de Al₂O₃ elimina a expansão térmica causada pela formação *in situ* de espinélio MA nos tijolos, podendo uma considerável quantidade de espinélio ser introduzida sem um significativo aumento da porosidade. E no intuito de melhorar a performance da matriz, pela ausência de partículas finas de espinélio, tijolos MgO-MA têm sido desenvolvidos contendo espinélio e agregados introduzidos na matriz via adição direta de pós pré-formados de espinélio MA e/ou alumina em uma formação *in situ*. Assim, tais tijolos apresentam melhores propriedades como maior resistência a quente, maior resistência à penetração de escória, e maior resistência ao choque térmico associado a um aumento da vida útil em diversas áreas de aplicação. A Tabela 4.2 apresenta algumas propriedades típicas de tijolos refratários MgO-MA utilizados na linha de escória em forno panela.

Tabela 4.2 - Propriedades dos tijolos de MgO-MA usados na linha de escória em forno panela (ZHANG e LEE, 2004).

	MgO-MA (No. 1)	MgO-MA (No. 2)
Porosidade Aparente (%)	14,8	16,9
Densidade Aparente (g.cm⁻³)	3,06	2,98
Módulo de Ruptura (MPa)		
Temp. Ambiente	16	11
1400°C	15,1	10,2
“Teste de escória rotativo”	1,00	0,96

Ganesh *et al*. (2002²) estudaram a incorporação de espinélio MgAl₂O₄ em refratários MgO-C e nos de alta alumina, avaliando seu efeito sobre a erosão da escória e a resistência à penetração, bem como a variação linear repetida permanente (PLC) desses tijolos. Através da adição de espinélio MgAl₂O₄ estequiométrico, a erosão e a resistência à penetração de escória nos refratários de alta Al₂O₃ e nos de MgO-C foi notavelmente melhorado, e seus

PLCs apresentaram valores positivos mais firmes e estáveis após a adição de espinélio. Verificou que a adição de espinélio $MgAl_2O_4$ aumenta a resistência à erosão de escória nos refratários MgO-C em 48%, e nos de alta alumina em 58%.

4.3 - SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO

A Síntese por Combustão em Solução (SCS) é um método bastante interessante para a preparação de óxidos cerâmicos altamente puros e nanocristalinos. Esse processo faz uso de nitratos metálicos e combustíveis, tais como glicina, sacarose, ureia, ou outros carboidratos solúveis em água. O nitrato atua como oxidante para o combustível durante a reação de combustão. O pó pirolisado pode ser um produto de fase única (predominantemente amorfo), mas geralmente é uma combinação de óxidos metálicos e necessita de subsequente tratamento térmico para a obtenção das fases desejadas (DOGAN, 2001).

A síntese por combustão em solução tem a vantagem de produzir pós finos, rapidamente e homogêneos. Como é um processo de grande liberação de calor, pode ser explosivo e deve ser empreendido sob precaução extra. A síntese por combustão é capaz de produzir partículas finas por atomização do líquido precursor antes da reação e a natureza explosiva da reação. Partículas grandes podem explodir formando muitas partículas pequenas (TONIOLO, 2004).

O mecanismo de reação de combustão em solução é bastante complexo. Os parâmetros que influenciam a reação são diversos, tais como o tipo de combustível, razão combustível-oxidante, temperatura de ignição e a quantidade de água contida na mistura precursora. Em geral, um bom combustível na síntese por combustão reage não-violentamente, produz gases não-tóxicos e atua como um complexante para cátions metálicos (KINGSLEY e PEDERSON, 1993). A rápida evolução de um grande volume de gases durante a combustão dissipa o calor do processo e limita o aumento da temperatura de chama, reduzindo a possibilidade de sinterização prematura localizada entre as partículas primárias. A saída dos gases também ajuda a limitar o contato interparticular, resultando em um produto mais friável (PUROHIT *et al.*, 2001 *apud* LIMA, 2007).

4.3.1 - SÍNTESE DE ESPINÉLIO MA POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO

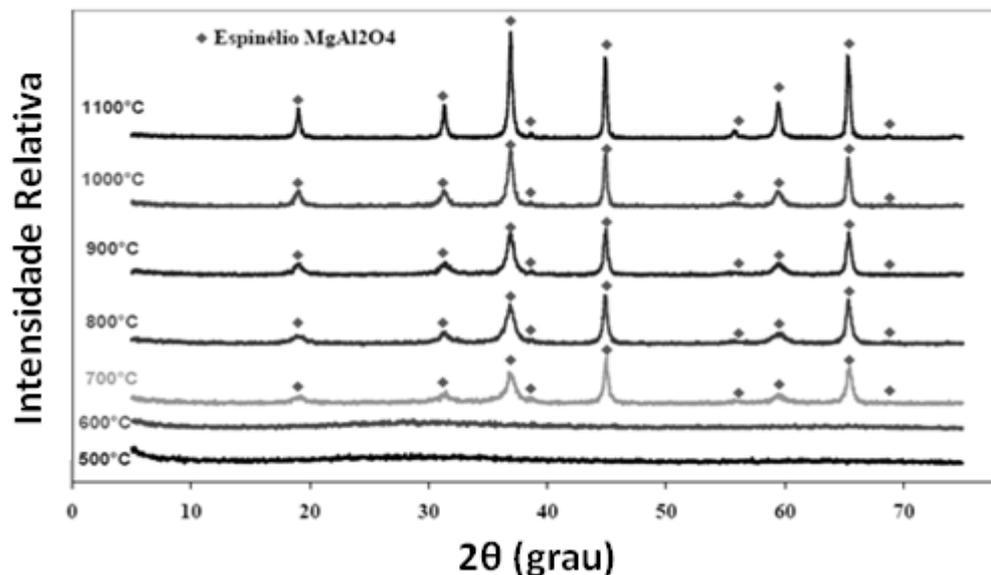
A maioria dos óxidos sintetizados por combustão pode ser obtida através da combinação de nitratos metálicos e um combustível. O espinélio MA tem sido obtido através da utilização de nitrato de alumínio nanohidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), nitrato de magnésio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e utilizando como combustíveis como glicina, ureia, sacarose e amido. Esses nitratos são escolhidos como precursores metálicos, pois além de disponibilizarem os íons metálicos (Al^{+3} , Mg^{+4}), também apresentam alta solubilidade em água, permitindo assim uma homogeneização apropriada (CIVERA *et al*, 2003, BAI *et al*, 2011).

A obtenção de espinélio MgAl_2O_4 nanocristalino via síntese por combustão em solução (SCS) tem sido pouco estudada, tendo seus primeiros testes realizados por Ganesh *et al*. (2002) o qual avaliou o efeito do tipo de combustível (ureia e sacarose) na síntese dos pós. Eles partiram da preparação inicial de duas vias de obtenção dos pós de espinélio MA de acordo com as reações estequiométricas usando ureia e sacarose como combustíveis. A Tabela 4.3 apresenta as possíveis reações químicas envolvidas na síntese por combustão, usando as diferentes razões molares dos combustíveis ureia (NH_2CONH_2) e sacarose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) estudadas.

Lima (2007) e Topolski (2010) estudaram a obtenção do espinélio MA via SCS, realizada a partir do trio precursor químico sacarose, nitrato de alumínio e nitrato de magnésio em água, para diferentes razões combustível-oxidante, temperaturas de chama adiabática e número total de mols gasosos formados, relacionando esses parâmetros com o tamanho de cristalito do pó, deformação de rede e área superficial. As reações químicas de combustão em solução resultaram na formação *in situ* de fases amorfas de MgAl_2O_4 para o pó como-sintetizado. A fase cristalina só foi obtida após um tratamento térmico do pó como-sintetizado, para temperaturas de queima acima de 700°C , como indica os difratogramas do pó de espinélio MA (razão estequiométrica) na Figura 4.4, confirmando os resultados obtidos em análises térmicas. Nota-se que o aumento da temperatura favorece ao aumento da intensidade dos picos cristalinos, indicando uma diminuição do amorfismo pelo crescimento dos cristais nas amostras.

Tabela 4. 3 – Possíveis reações químicas envolvidas na síntese por combustão (GANESH et al., 2002).

Reação	Equação	ΔH_f° (25°C), kcal
CR1	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{c}) + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$	- 129,9
CR2	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{c}) + 12\text{O}_2 \rightarrow 12\text{CO}_2(\text{g}) + 11\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	- 1234,34
CR3	$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{c}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{c}) + 18\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 3\text{N}_2(\text{g}) + 7,5\text{O}_2(\text{g})$	+ 354,5
CR4	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{c}) \rightarrow \text{MgO}(\text{c}) + 6\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2(\text{g}) + 2,5\text{O}_2(\text{g})$	+ 132,2
CR5	$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{c}) + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{c}) \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4(\text{c}) + 24\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 4\text{N}_2(\text{g}) + 10\text{O}_2(\text{g})$	+ 482,86
CR6	$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{c}) + 5\text{NH}_2\text{CONH}_2(\text{c}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{c}) + 5\text{CO}_2(\text{g}) + 8\text{N}_2(\text{g}) + 28\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	- 298,25
CR7	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{c}) + 1,66\text{NH}_2\text{CONH}_2(\text{c}) \rightarrow \text{MgO}(\text{c}) + (1+1,66)\text{N}_2(\text{g}) + 1,66\text{CO}_2(\text{g}) + (6+1,66 \times 2)\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	- 83,48
CR8	$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{c}) + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{c}) + 6,66\text{NH}_2\text{CONH}_2(\text{c}) \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4(\text{c}) + 6,66\text{CO}_2(\text{g}) + (4+6,66)\text{N}_2(\text{g}) + (24+6,66 \times 2)\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	- 382,487
CR9	$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{c}) + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{c}) + 0,833\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{c}) \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4(\text{c}) + 4\text{N}_2(\text{g}) + 9,996\text{CO}_2(\text{g}) + (24+9,163)\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	- 513,744
CR10	$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{c}) + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{c}) + 15,04\text{NH}_2\text{CONH}_2(\text{c}) \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4(\text{c}) + (4+15,04)\text{N}_2(\text{g}) + 15,04\text{CO}_2(\text{g}) + (24+15,04 \times 2)\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	- 1471,777
CR11	$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{c}) + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{c}) + 3\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{c}) + 26\text{O}_2(\text{ar}) \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4(\text{c}) + 4\text{N}_2(\text{g}) + 36\text{CO}_2(\text{g}) + 48\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	- 2700,01

Figura 4. 4 – Difratogramas do pó de espinélio MgAl_2O_4 (razão estequiométrica), calcinado nas temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C (LIMA, 2007).

As composições estequiométricas dos nitratos metálicos com sacarose foram calculadas usando as valências totais de oxidação e redução dos componentes, as quais servem como coeficientes numéricos do balanço estequiométrico tanto que a razão equivalente é unitária e a energia liberada pela combustão é máxima. De acordo com os conceitos usados em química propelente, os elementos Al, Mg, C e H têm valências redutoras de +3, +4, +2 e +1 respectivamente, e o oxigênio tem uma valência oxidante de -2. A valência do nitrogênio é zero (SEGADAES, MORELLI e KIMINAMI, 1998 *apud* TOPOLSKI, 2010). Assim, as valências de oxidação e redução do nitrato de alumínio, nitrato de magnésio e sacarose tornam-se -5, -10 e +48, respectivamente.

Usando o precursor metálico numa razão molar 1:2, o uso dos conceitos da química propelente determina a sacarose necessária para o balanço total das valências oxidantes e redutoras. A mistura tem a igualdade $1(-10) + 2(-15) + \eta(+48) = 0$, logo uma composição estequiométrica da mistura redox para liberar a energia máxima da reação, teria um $\eta = 0,833$ mols. A reação envolvida no processo de combustão da sacarose é exotérmica [$-513,744\text{kcal}$ (ΔH^0 , 25°C)], e assim que uma quantidade significativa de calor é gerada, ajuda a manter as reações necessárias (GANESH *et al.*, 2002).

4.3.2 - CÁLCULO TERMODINÂMICO

Lima (2007) apresenta um modelamento termodinâmico que calcula a entalpia de combustão e a temperatura de chama adiabática em função da razão molar entre sacarose-nitratos da síntese por combustão em solução, para a obtenção do espinélio MA. Topolski (2010) também calculou a entalpia de combustão em função da razão molar sacarose-nitratos, e da variação de diferentes tipos de combustível (ureia, glicina, sacarose) para as reações estequiométricas, envolvendo a síntese contínua por combustão em solução de espinélio MA. Também foi analisado o efeito da razão molar sacarose-nitratos no número total de mols gasosos expelidos, em ambos esses trabalhos que são base deste. Nos trabalhos citados, é possível se encontrar dados de entalpia e de temperatura de chama em função da quantidade de combustível. Assim, optou-se por mostrar o cálculo somente da condição experimental utilizada na presente dissertação.

O modelamento termodinâmico das reações envolvidas na síntese por combustão em solução, tendo como precursores sacarose, nitrato de alumínio e nitrato de magnésio em água, partiu das seguintes considerações:

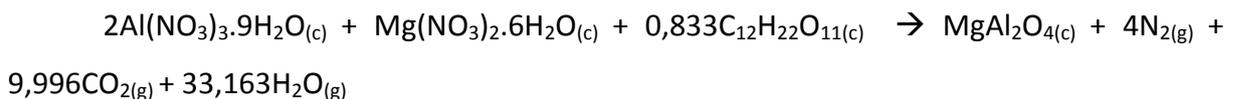
i. as reações redox são, em geral, de natureza exotérmica e frequentemente levam à explosão se não controladas devidamente. A combustão da mistura dos nitratos de alumínio e magnésio com sacarose parece sofrer uma autopropagação, sendo a reação térmica gerada não explosiva (LIMA, 2007).

ii. a mistura estequiométrica do combustível (sacarose) e dos oxidantes (nitrato de alumínio e nitrato de magnésio) é tal que as quantidades de oxidantes presentes são teoricamente ajustadas para a ocorrência da oxidação completa. (GANESGH *et al.*, 2002).

iii. a composição inicial da solução contendo os nitratos de alumínio e magnésio e a sacarose foi derivada do total das valências usando os conceitos da química propelente (GANESGH *et al.*, 2002). O alumínio, o magnésio, o carbono e o hidrogênio foram considerados como elementos redutores, os quais apresentaram as seguintes valências correspondentes de +3, +2, +4 e +1. O oxigênio foi considerado como um elemento oxidante com valência -2 e o nitrogênio foi considerado de valência 0. Assim o total das valências calculadas do nitrato de alumínio, nitrato de magnésio e da sacarose pela soma aritmética das valências de oxidação e redução foi de -15, -10 e +48, respectivamente.

iv. Usando os precursors metálicos numa razão molar de 1:2, a composição estequiométrica da mistura redox demanda que $1(-10) + 2(-15) + n(48) = 0$, ou $n = 0,833$ mols. Então os reagentes foram combinados na proporção molar de 1:2:0,833.

A reação estequiométrica ($n = 0,833$ mols) de combustão estuda é representada por:



(Equação 4.1)

A partir dos dados termodinâmicos considerados, obtidos da literatura (PERRY e CHILTON, 1975; DEAN, 1979) para os reagentes e produtos, podem ser calculadas a entalpia

de combustão (ΔH_f) e a temperatura de chama adiabática em função da razão molar sacarose –nitratos. Assim, para a formulação estequiométrica (0,833 mols de sacarose) utilizada neste trabalho, os valores da entalpia de formação de combustão e da temperatura de chama adiabática calculadas são $-547,38\text{kcal.mol}^{-1}$ e $584,10^\circ\text{C}$, respectivamente.

As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam as curvas de ATD e ATG dos nitratos de alumínio e magnésio. Nem todas as temperaturas de chama adiabática calculadas para as reações de síntese por combustão são maiores do que as temperaturas de decomposição do $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e do $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (LIMA, 2007).

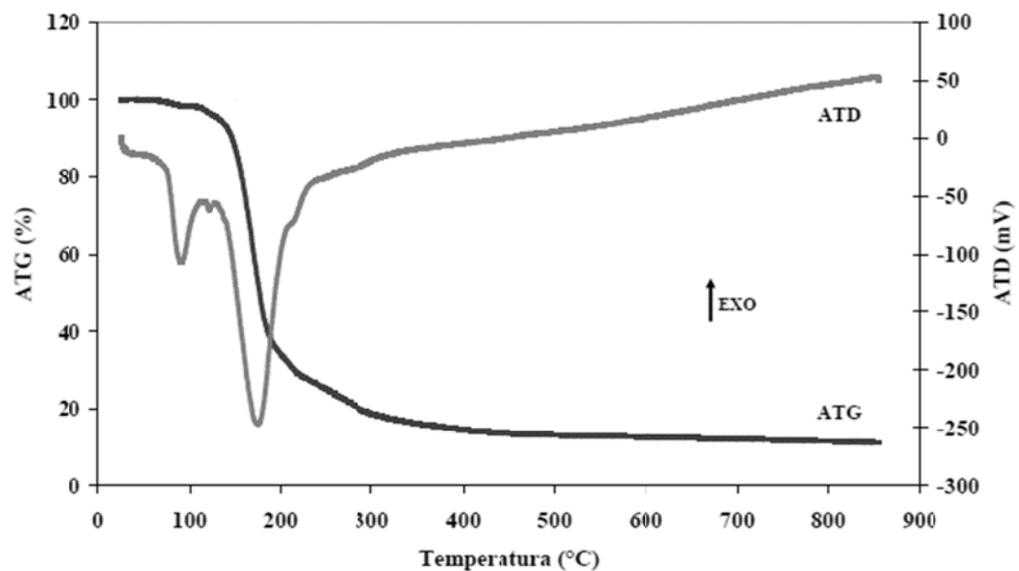


Figura 4.5 - Análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) do nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) empregado como precursor do espinélio MA (LIMA,2007).

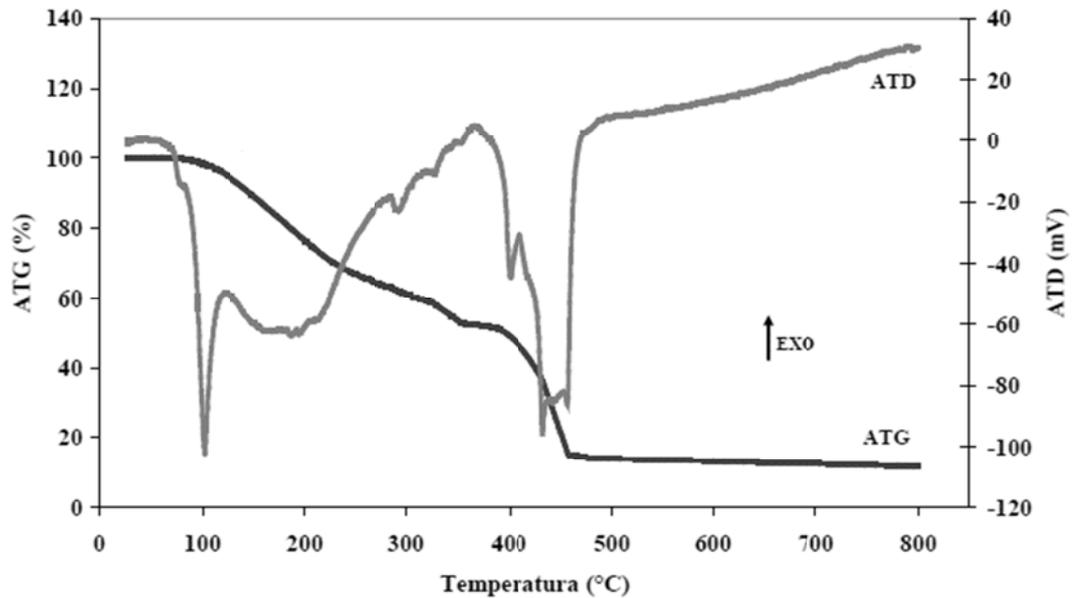


Figura 4.5 - Análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) do nitrato de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) empregado como precursor do espínelio MA (LIMA, 2007).

As análises termodiferenciais e termogravimétricas (ATD e ATG) ao ar, sob uma taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ indicaram que os precursores do MgAl_2O_4 , nitrato de alumínio e nitrato de magnésio, foram decompostos endotermicamente com picos agudos a 90°C e 176°C para o nitrato de alumínio, e 100°C e 433°C para o nitrato de magnésio.

4.4 – SINTERIZAÇÃO

A sinterização é um processo que ocorre para materiais cerâmicos a altas temperaturas, promovendo redução da área superficial e volume, densificação e aumento na resistência mecânica. Ainda que a sinterização de sistemas multicomponentes possa envolver concomitantes alterações químicas, a sinterização é eminentemente um processo físico. Durante a operação de queima, a densidade do produto é aumentada, enquanto que a porosidade é diminuída e as propriedades mecânicas apresentam uma melhora significativa. É importante salientar que a sinterização é um processo espontâneo onde se observa uma diminuição da energia livre em função da redução da área superficial total das partículas. A força motriz mais importante é exatamente a redução da área superficial, crescendo as partículas grandes às expensas das menores. A microestrutura resultante é

composta por grãos individuais, separados pelos contornos de grão e, frequentemente, por uma porosidade residual (RANDALL, 1991, MARQUES, 2006).

O processo de sinterização ocorre através da movimentação dos átomos por difusão através do contorno de grão, na superfície, no volume e por evaporação-condensação, conforme descrito na Figura 4.7. Variáveis relacionadas ao material (matéria-prima) - composição química, tamanho, distribuição de tamanho e formato do pó, o grau de aglomeração do pó, etc., influenciam a compressibilidade do pó e sinterização. Variáveis referentes ao processo, como temperatura, tempo, pressão, atmosfera e taxa de aquecimento/resfriamento, também influenciam a sinterabilidade (densificação e crescimento de grão) e microestrutura do sinterizado (KANG, 2005, ESCOBAR, 2013).

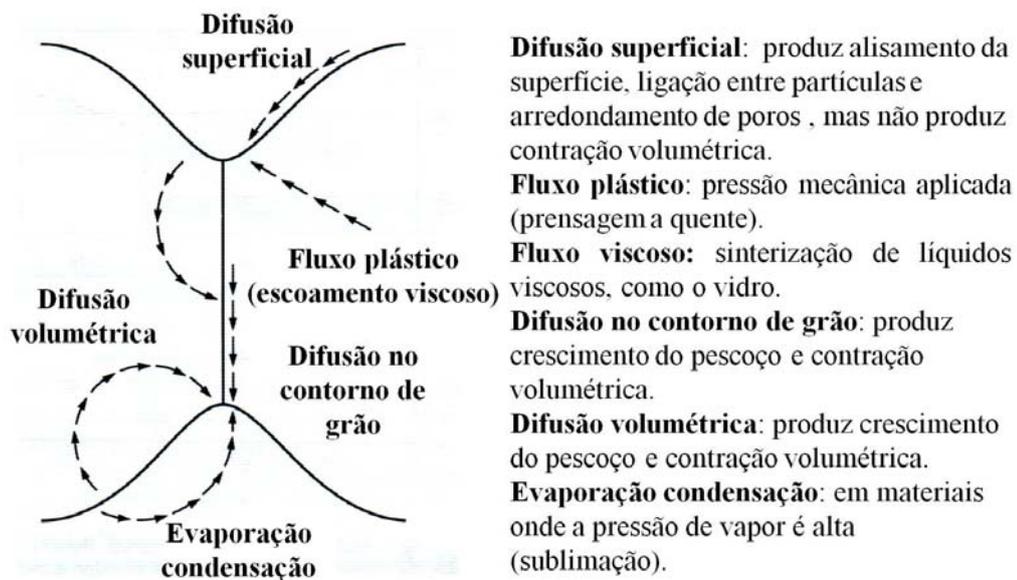


Figura 4. 7 – Mecanismos de transporte envolvidos no processo de sinterização (GERMAN, 1996).

A Figura 4.8 (GERMAN, 1996) ilustra as etapas envolvidas durante um processo de sinterização: primeiramente ocorre o contato entre as partículas durante o empacotamento natural, seguido do coalescimento dessas partículas, indicado pela formação de “pescoço” entre elas. Em seguida ocorre o aumento da área de contato entre as partículas (densificação com o crescimento do pescoço) e os poros começam a ser suavizados. Por fim

os poros são fechados e o material alcança a densidade próxima à sua densidade teórica (GERMAN, 1996, ESCOBAR, 2013).

Recentes trabalhos investigaram o comportamento de sinterizados de espinélio MA frente às variações de processo e dos reagentes envolvidos. Angappan *et al.* (2004), usando os óxidos metálicos de magnésio e alumínio através de síntese no estado sólido, avaliaram propriedades como densidade, porosidade, dureza, condutividade elétrica tamanho de cristalito em função da variação da temperatura de sinterização das amostras, a fim de aplicá-lo como possível ânodo apropriado para as indústrias metalúrgicas em substituição aos ânodos de carbono convencional.

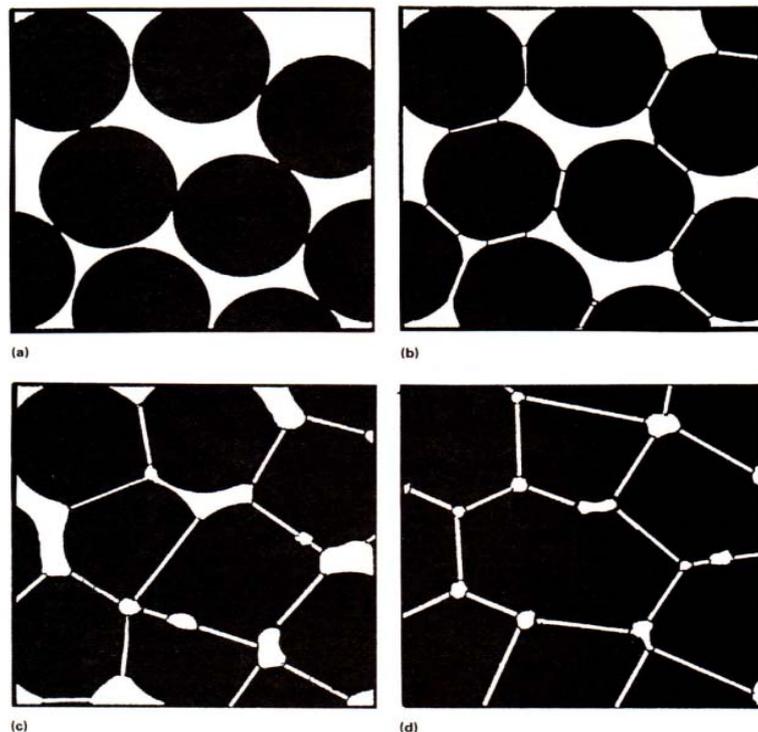


Figura 4.8 - Sequência de etapas envolvidas durante um processo de sinterização (densificação) de partículas (GERMAN, 1996).

Ganesh *et al.* (2001) produziram espinélio MA a partir de diferentes formulações entre hidróxidos de alumínio $[Al(OH)_3]$ e óxido de magnésio (MgO), elaborados na sequência de um processo de etapas de queima dupla convencional. Avaliaram a inclusão de aditivos de sinterização, como cloreto de alumínio ($AlCl_3$) e fluoreto de alumínio (AlF_3), analisando o efeito mineralizador (“espinelização”) em diferentes temperaturas de queima na melhoria

da densidade, porosidade aparente e absorção de água do espinélio $MgAl_2O_4$ sinterizado. A Tabela 4.4 apresenta tais propriedades do espinélio $MgAl_2O_4$ na razão estequiométrica entre $Al(OH)_3 - MgO$, com um grau de “espinelização” de 82%. Concluíram que a temperatura de $1600^\circ C$ é suficiente para que todas as formulações possam ser sinterizadas com excelentes propriedades de sinterização, independentemente da quantidade de formação de espinélio (espinelização) nos pós de partida.

Tabela 4. 4 – Propriedade do espinélio $MgAl_2O_4$ sinterizado em diferentes temperaturas. DA: Densidade aparente; PA: Porosidade aparente; AA: Absorção de água (GANESH et al., 2001).

Densidade a verde (g/cm^3)	1500°C			1550°C			1600°C		
	DA (g/cm^3)	PA (%)	AA (%)	DA (g/cm^3)	PA (%)	AA (%)	DA (g/cm^3)	PA (%)	AA (%)
1,92	2,611	26,42	10,11	3,10	9,97	3,21	3,46	0,012	0,003

Também é esperado que um material com partículas nanométricas apresente melhores condições de sinterabilidade, quando comparado a materiais com maior tamanho médio de partículas, a partir do princípio de que uma maior área superficial, acompanhada de uma maior energia livre associado ao sistema, favoreça os mecanismos de difusão atômica entre elas, otimizando parâmetros como tempo e temperatura finais de sinterização (REED, 1994, PALMEIRA, 2012).

Assim, tem-se a importância da compreensão e interpretação das variáveis que acompanham todo o processo de obtenção do espinélio MA, desde a preparação da síntese até a sinterização. A seleção dos precursores (matérias-primas) e a formulação (estequiometria) apropriada que garanta a obtenção da fase requerida; as características físicas e químicas do pó sintetizado, bem como os tratamentos térmicos subsequentes envolvidos, analisando o tamanho (distribuição granulométrica) e morfologia das partículas formadas, podem gerar e explicar futuros efeitos/defeitos no processo de sinterização final. Na Figura 4.9, partículas de espinélio MA sintetizadas via SCS e calcinadas, apresentam uma pré-sinterização explicada em função de parâmetros operacionais como temperatura e tempo de patamar durante o tratamento térmico, além, claro, de características intrínsecas

do processo. Portanto, um controle rígido desde a etapa de obtenção do pó pode garantir e otimizar uma densificação mais adequada no produto final sinterizado (RANDALL, 1991).

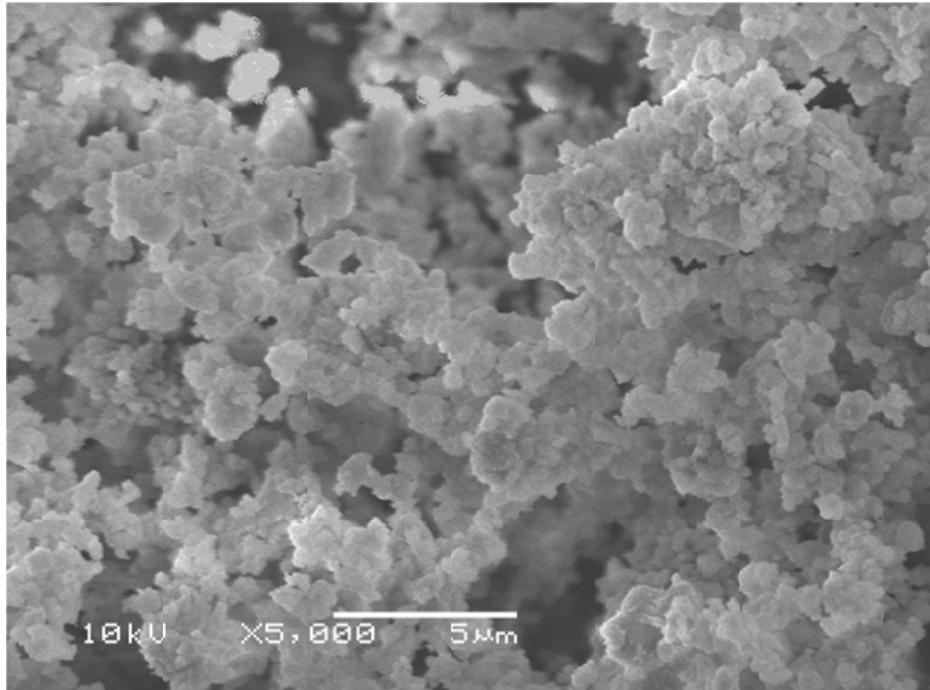


Figura 4.9 – Imagem por MEV de pós estequiométricos de espinélio $MgAl_2O_4$, produzidos via sais fundidos, após tratamento térmico a 1300°C em 1 hora de patamar (FONTE DO AUTOR).

4.5 - CONSIDERAÇÕES FÍSICAS E MECÂNICAS DO SINTERIZADO

4.5.1 - DENSIDADE, POROSIDADE, ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA E EXPANSÃO TÉRMICA

O conhecimento da densidade das fases cerâmicas, partículas, aditivos de processamento e sistemas de corpos é importante no processamento de cerâmicas por diversas razões. É preciso saber a densidade de partícula desde as matérias-primas e da densidade das fases dos líquidos e outros aditivos para calcular as proporções volumétricas a partir da composição do lote gravimétrico na verificação de tendências de decantação. Uma mudança muito precisa na determinação da densidade de partícula pode indicar uma mudança na estrutura de fase, composição química ou porosidade do material (REED, 1994).

A análise dos poros é usada para se obter informações a respeito do tamanho e tipo de estrutura dos poros, suas quantidade e distribuição, em agregados calcinados, leves aglomerados e grânulos, em materiais tratados termicamente ou não. A porosidade influencia significativamente as propriedades mecânicas e demais, explicando diversos

fatores como a capacidade de absorção de água até a queda na resistência mecânica dos materiais frágeis.

A área superficial dos pós é totalmente dependendo do tamanho e formato das partículas, e da participação de partículas de tamanho submicrométrico e finos poros e/ou fissuras na superfície dessas partículas. Uma análise da área superficial pode detectar a presença de material coloidal que não foi detectado em outras técnicas de análises de tamanho. A área superficial de pós contendo partículas não porosas pode ser usada como um índice relativo de absorção, auxiliando na aproximação à transformação de superfície modificada necessária em uma operação de processamento particular (REED, 1994).

A expansão térmica de um material policristalino monofásico denso e com grãos pequenos é aparentemente isotrópica, mesmo que individualmente cada um dos grãos que o constituem apresente uma expansão térmica anisotrópica. Este comportamento é uma consequência das tensões internas geradas nas interfaces entre os grãos, os contornos de grãos. A expansão térmica de tal material é uma média das expansões nas diferentes direções cristalográficas, ponderadas de acordo com a anisotropia elástica associada (MARINO e BOSCHI, 1998).

4.5.2 - RESISTÊNCIA MECÂNICA

À temperatura ambiente, praticamente todas as cerâmicas quase sempre fraturam antes que qualquer deformação plástica possa ocorrer em resposta à aplicação de uma carga de tração. Os limites de resistência medidos para a maioria dos materiais cerâmicos são substancialmente menores que aqueles estimados teoricamente a partir das forças de ligação interatômicas. Isso pode ser explicado pela existência de defeitos muito pequenos e onipresentes no material, que atuam como concentradores de tensão – pontos em que a magnitude de uma tensão de tração aplicada é amplificada, não existindo qualquer mecanismo, tal como deformação plástica, para desacelerar ou desviar essas trincas (CALLISTER, 1991).

Podem atuar como concentradores de tensão os defeitos intrínsecos do material, oriundos do seu processamento. Características físicas como a relação entre a porosidade e densidade das cerâmicas, bem como defeitos que vão desde a seleção correta dos

precursores até falhas do processamento, podem determinar seu comportamento frente às diversas solicitações.

Embora as propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos seja, em algumas aplicações, superior ao de outros materiais, outras propriedades são indesejáveis. Uma das razões porque os materiais cerâmicos não são empregados mais amplamente em Engenharia com fins estruturais é a fratura frágil. Além disso, é comum encontrar grandes variações da resistência à fratura entre corpos de prova ou peças de um mesmo lote, podendo ocorrer variações de até 100%. A fratura frágil tende a ocorrer por clivagem sobre planos cristalográficos particulares, isto é, fratura intragranular. Em altas temperaturas, as cerâmicas tendem a se fraturar de forma intergranular. De maneira geral, a fratura ocorre de forma intra e intergranular simultaneamente (ZANOTTO e MIGLIORE, 1991).

Callister (1991) afirma que o comportamento tensão-deformação das cerâmicas frágeis em geral não é avaliado por um ensaio de tração por três razões: i) é difícil preparar e testar amostras com a geometria necessária; ii) é difícil prender materiais frágeis sem fraturá-los; iii) as cerâmicas falham após uma deformação de apenas aproximadamente 0,1%, o que exige que os corpos de provas de tração estejam perfeitamente alinhados para evitar a presença de tensões de flexão, que não são calculadas com facilidade. Assim, na maioria das vezes é mais adequadamente empregado um ensaio de flexão transversal, onde um corpo de prova na forma de uma barra com seção transversal circular ou retangular é flexionado até a fratura, utilizando uma técnica de aplicação de cargas em três ou quatro pontos. Uma vez que os limites de resistência à tração dos materiais cerâmicos são aproximadamente um décimo das suas resistências à compressão, e uma vez que a fratura ocorre na face do corpo de provas sob tração, o ensaio de flexão é um substituto razoável do ensaio de tração. Valores característicos para a resistência à flexão do espinélio $MgAl_2O_4$ são de 110 a 245 MPa e para o módulo de elasticidade em torno de 260 GPa.

Após a compactação ou a conformação dos pós na forma desejada, haverá poros ou espaços vazios entre as partículas do pó. Durante o tratamento térmico subsequente, a maior parte dessa porosidade será eliminada; entretanto, com frequência esse processo de eliminação de poros é incompleto e certa porosidade residual permanece (Figura 4.10). Qualquer porosidade residual terá uma influência negativa tanto sobre as propriedades elásticas quanto sobre a resistência. A porosidade tem efeito negativo sobre a resistência à flexão por duas razões: i) os poros reduzem a área da seção transversal através da qual uma

carga é aplicada e ii) eles também atuam como concentradores de tensões – para um poro esférico isolado, uma tensão de tração aplicada é amplificada por um fator de 2 (CALLISTER, 1991).

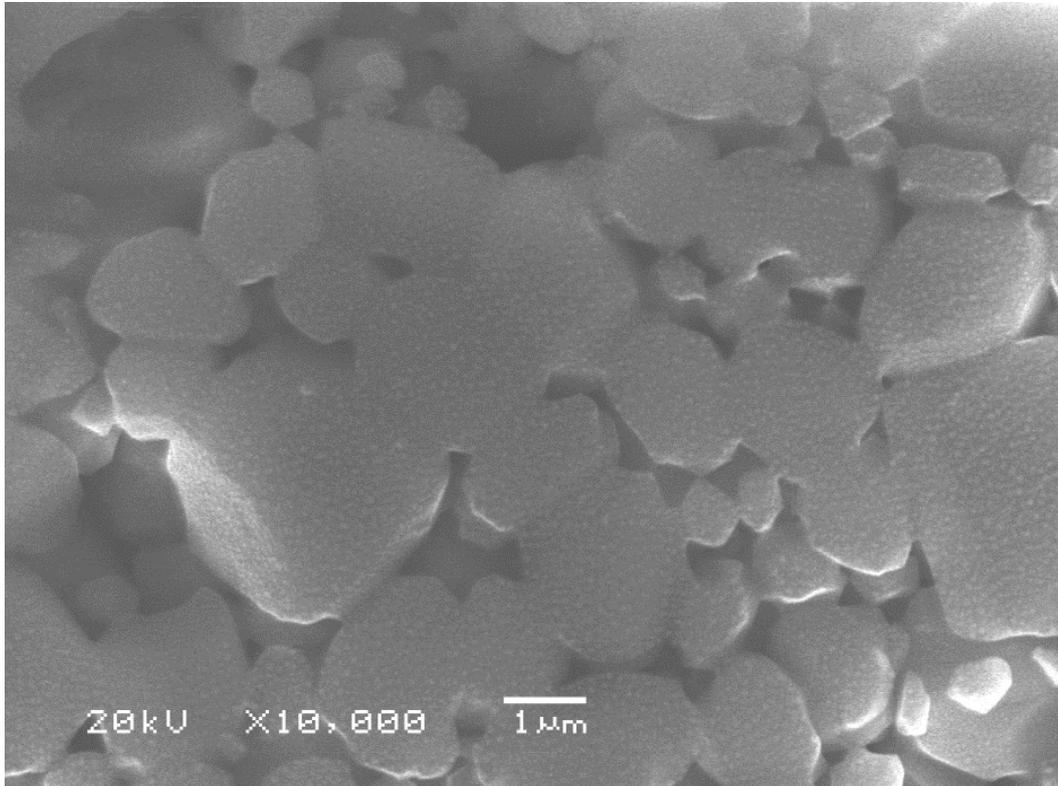


Figura 4.10 – Imagem por MEV de uma amostra sinterizada de espinélio MA, contendo significativa fração volumétrica de porosidade (FONTE DO AUTOR).

As Figuras 4.11 e 4.12 sugerem o nível de influência do volume dos poros sobre o módulo de elasticidade e sobre a resistência à flexão, respectivamente, para o óxido de alumínio.

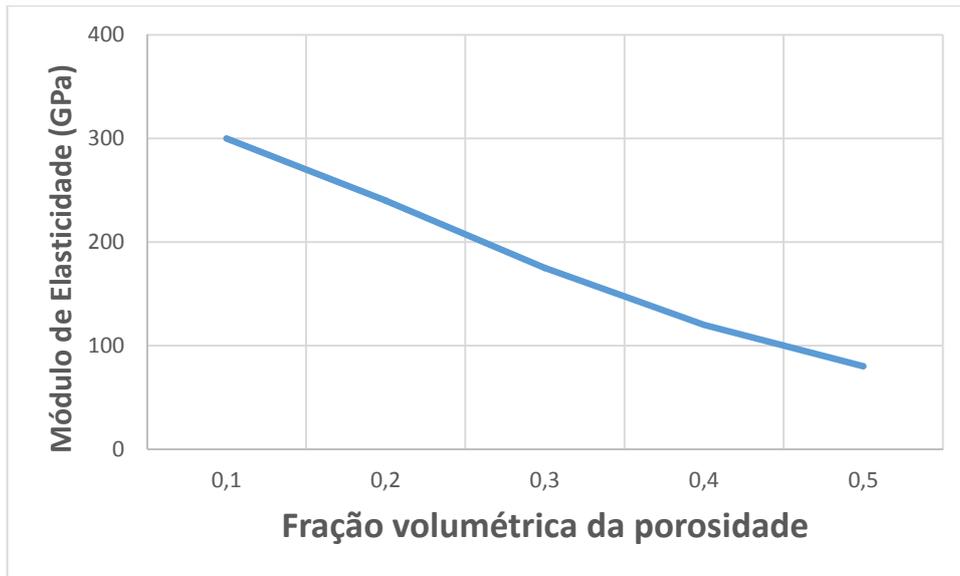


Figura 4.11 – Influência da porosidade sobre o módulo de elasticidade para o óxido de alumínio à temperatura ambiente (Adaptado de CALLISTER, 1991).

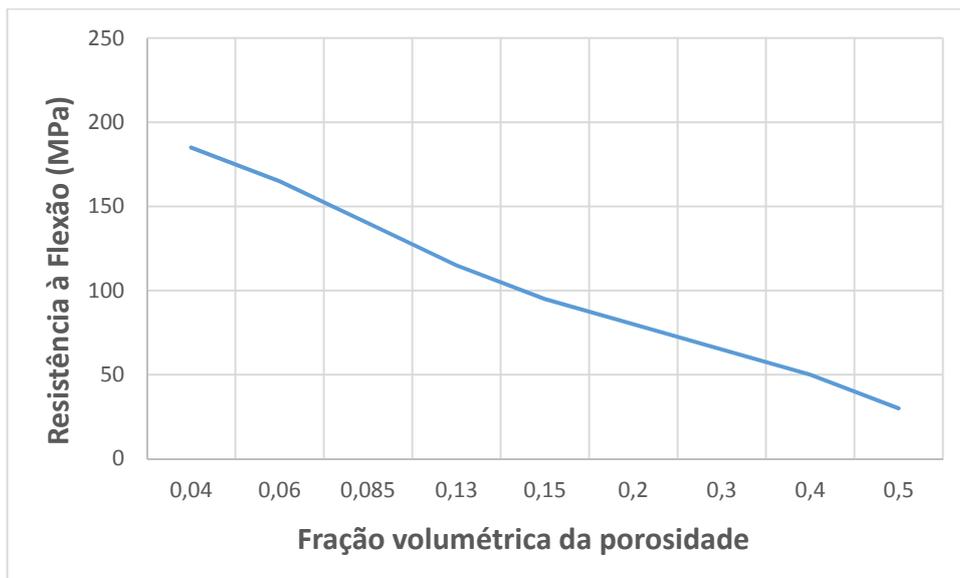


Figura 4.62 - Influência da porosidade sobre a resistência à flexão para o óxido de alumínio à temperatura ambiente (Adaptado de CALLISTER, 1991).

5 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 5.1 apresenta o fluxograma referente às etapas de processamento para a obtenção do espinélio $MgAl_2O_4$ utilizados neste trabalho.

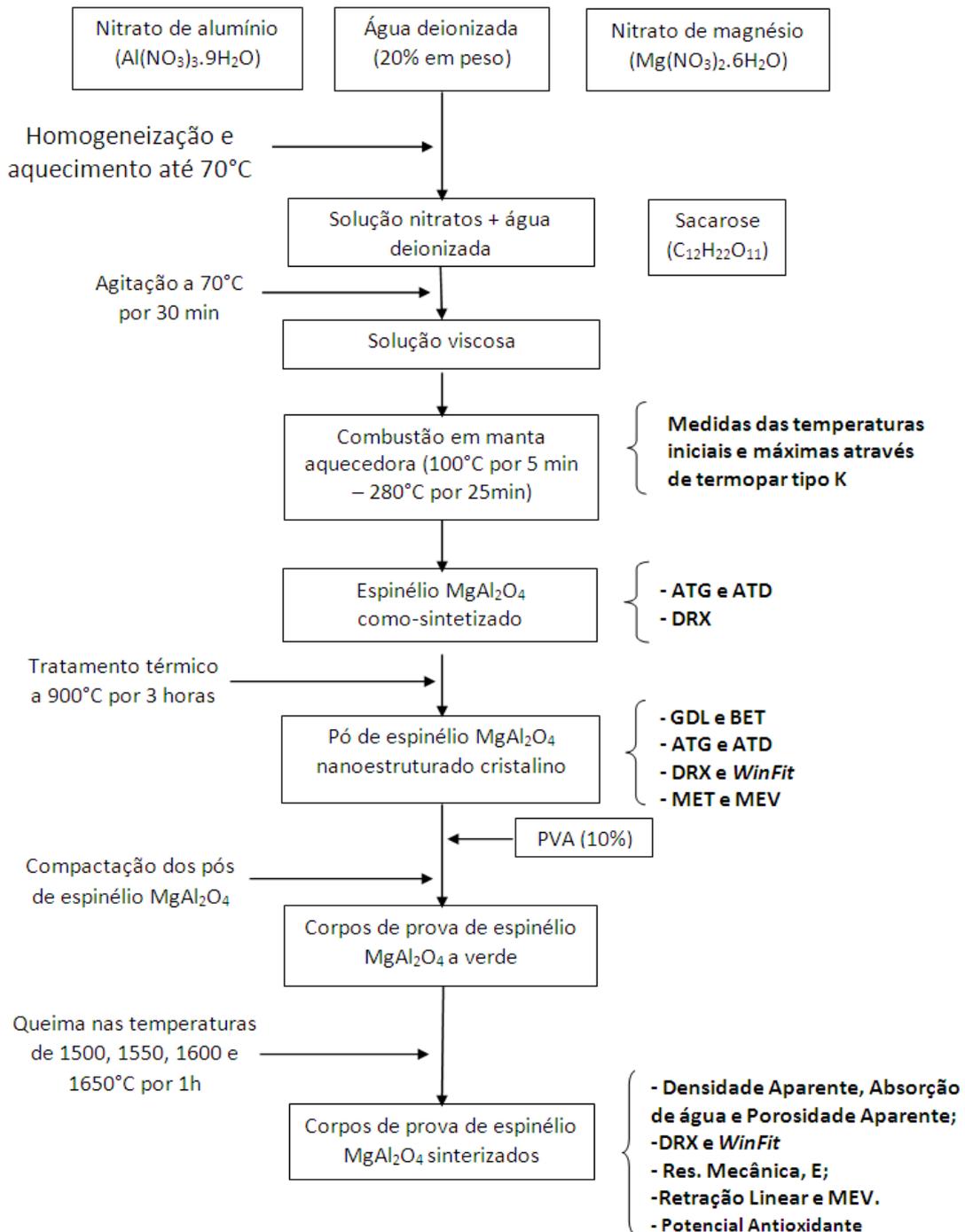


Figura 5. 1 – Fluxograma do procedimento experimento executado neste trabalho.

5.1 - MATERIAIS

Nitrato de alumínio nonahidratado p.a. ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), nitrato de magnésio hexahidratado p.a. ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e sacarose p.a. ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) produzidos pela Vetec Química Fina Ltda – Brasil, com purezas respectivas de 98,0%; 98,0% e 99,9% foram os precursores químicos e o combustível utilizados como materiais de partida no estudo da formação de espinélio MgAl_2O_4 .

5.2 - MÉTODOS

5.2.1 - SÍNTESE DO PÓ COMO-SINTETIZADO

Os precursores nitrato de magnésio hexahidratado e nitrato de alumínio nonahidratado foram diluídos em água deionizada e aquecidos a 70°C sob agitação até que ocorresse a dissolução completa. Após, a sacarose foi adicionada, permanecendo o sistema nessa temperatura por mais 30 minutos até a total homogeneização. Os reagentes foram combinados na proporção molar de 1:2:0,833 mols de nitratos de magnésio e de alumínio e de sacarose, respectivamente. A solução precursora foi, então, vertida em um balão volumétrico. Este foi colocado em uma manta aquecedora, permanecendo em 100°C por 5 minutos visando a eliminação de água, e depois mantendo-se a uma temperatura de 280°C por cerca de 25 minutos, formando um produto sólido poroso (de aparência esponjosa). O produto assim obtido foi denominado espinélio como-sintetizado. As sínteses de combustão em solução (SCS) foram executadas em uma capela, devido à saída dos gases durante a combustão. As temperaturas foram medidas com um termopar tipo K posicionado entre o balão de vidro e a manta aquecedora, como indicado na Figura 5.2.

5.2.2 - TRATAMENTO TÉRMICO DO ESPINÉLIO COMO-SINTETIZADO.

O pó gerado após as reações de combustão apresentou altas quantidades de carbono residual e baixa cristalinidade. Por conseguinte, foi executada a calcinação, ao ar, na temperatura de 900°C em uma taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ e três horas de patamar, utilizando um forno elétrico tipo mufla, para a purificação e cristalização do espinélio MA.



Figura 5. 2 – Manta aquecedora, balão de vidro de boca larga e o termopar tipo K acompanhado do registrador de temperatura utilizados no preparo da solução para a síntese por combustão em solução.

5.2.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

5.2.3.1 - Granulometria

A distribuição do tamanho de partículas do pó sintetizado e tratado termicamente foi determinada por difração a laser (GDL), em um equipamento fabricado pela Cilas (modelo 1180). A faixa de detecção deste equipamento situa-se entre 0,04 a 2500 μm . As amostras analisadas por esta técnica foram dispersas em álcool isopropílico e submetidas à agitação por ultrassom durante 180 segundos para desaglomeração.

5.2.3.2 - Fase e tamanho de cristalito

Foram analisadas as fases presentes no pó como-sintetizado e após sua calcinação no tratamento térmico a 900°C. Para tal, ambas as amostras passaram por peneira ABNT #325 (abertura de 45 μm) antes das análises.

Para a determinação das fases mineralógicas e dos tamanhos de cristalitos por difração de raios X (DRX), utilizou-se o difratômetro de raios X Philips (modelo X'Pert MPD), equipado com monocromador de grafite e ânodo fixo operado a 40KV e 40mA. Os dados foram coletados via radiação Cu-K α_1 (de comprimento 1,54056Å) entre o intervalo 5-75°2 θ a um passo de 0,05° e tempo por passo de 1 segundo. Após, utilizou-se um passo de 0,01° e tempo por passo de 3,6 segundos nas amostras cristalinas para posterior deconvolução dos picos.

A largura dos picos, denominada β , foi determinada através do programa *WinFit* (versão 1.2). Como padrão de linha pura (material que não apresenta contribuição para o aglomerado dos picos de difração devido ao pequeno tamanho de cristalito e microdeformação de rede) foi empregado uma amostra de silício de alta pureza, calibrado de forma a obter o mesmo alargamento de pico do padrão LaB $_6$ do NIST. Foram obtidos picos extremamente finos e bem definidos para estas amostras. A equação de Scherrer (Equação 5.1) foi utilizada para relacionar os alargamentos dos picos na difração com o tamanho de cristalito:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{Equação 5.1})$$

onde D representa o diâmetro médio de cristalito, K é uma constante dependente do formato das partículas, λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética, ϑ é o ângulo de difração e β representa a largura total a meia-altura da intensidade máxima (*full width at half maximum* – FWHM) da linha de difração observada.

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um micro Raman modelo RENISHAW inVia Spectrometer, com um laser de comprimento de onda de 532nm, focalizado na amostra por uma lente objetiva de 50x, em temperatura ambiente. O intervalo de medida foi de 200 a 900 cm $^{-1}$.

A técnica de caracterização da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para analisar as mudanças nas ligações químicas superficiais na região de frequência de 4000 a 650 cm $^{-1}$. O espectrômetro utilizado foi um Perkin Elmer modelo Spectrum 1000.

5.2.3.3 - Morfologia, Tamanho de partícula e Cristalito por Microscopia Eletrônica

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL (modelo JSM-6060) foi empregado para a análise da morfologia das amostras, que foram previamente desaglomeradas com pistilo e almofariz, fixadas em uma fita de carbono adesiva em um porta-amostras. Posteriormente, foram realizados revestimentos das amostras com ouro (*sputtering*).

O microscópio eletrônico de transmissão (MET) foi empregado para o estudo da morfologia, tamanho de partícula e cristalito. As amostras foram previamente desaglomeradas com pistilo e almofariz, diluídas em solução com acetona, sob ultrassom e então depositadas em uma grade de cobre-grafite. O equipamento utilizado foi o JEOL (modelo JEM-2010). As imagens foram analisadas no programa ImageJ onde foram dimensionadas as partículas pelo método do “Diâmetro de Feret” (KAYE, 1998, PAPINI, 2003), determinando um diâmetro médio dos cristalitos a partir da média dos comprimentos máximo e mínimo de uma partícula medida em uma direção fixa (distância entre tangentes), como ilustrado na Figura 5.3. Foram medidas uma média de cem cristalitos visíveis, a fim de comparação com os valores obtidos via difração.

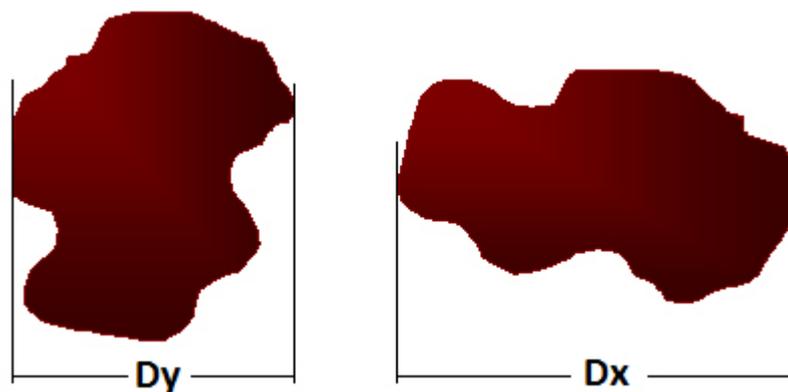


Figura 5.3 – Diâmetro de Feret (F), método de medida de tamanho de partícula com formato irregular (KAYE, 1998). Dy e Dx representam os diâmetros mínimo e máximo de Feret, respectivamente.

5.2.3.4 - Área Superficial

A área superficial dos pós de espinélio MA sintetizados foi determinada pelo modelo de Braunauer, Emmet e Teller (BET) a partir de isotermas de adsorção (BRANAUER *et al.*, 1938). O equipamento utilizado foi o Quantachrome (modelo Nova 1000e). Esse instrumento calcula a área da superfície total da amostra através do nitrogênio adsorvido (m^2), a partir do volume de gás adsorvido (V) em função da pressão relativa (P/P_0). A área superficial é então medida e dividida pelo peso total da amostra testada (g), a fim de se obter a área superficial específica (m^2/g) (WEBB e ORR, 1997).

5.2.3.5 - Análises Termogravimétricas e Termodiferenciais

As análises termogravimétricas (ATG) e termodiferenciais (ATD) dos pós como-sintetizados (após combustão) foram realizadas em um equipamento Mettler-Toledo (modelo TGA/SDTA 851e) a uma taxa de aquecimento de $20^\circ C/min$ em uma atmosfera de nitrogênio até a temperatura de $1000^\circ C$, com vazão de ar $10L/min$, usando alumina- α de alta pureza como material de referência.

5.2.4 - COMPACTAÇÃO E SINTERIZAÇÃO DOS PÓS DE ESPINÉLIO MA

5.2.4.1 - Fabricação dos corpos de prova

Os pós de espinélio MA obtidos via combustão em solução passaram por um processo de secagem por 1 hora em estufa a $100^\circ C$ a fim de eliminar a umidade adsorvida. Em seguida, foram desaglomerados em peneira de 325# e misturados a uma solução de álcool polivinílico (PVA) 10% como ligante. A água atua como plastificante e o PVA como ligante. Foi utilizada uma formulação de 3% em peso do ligante (PVA) misturados manualmente e passados posteriormente em uma peneira de 80#.

Os pós de espinélio MA misturados ao ligante foram conformados em uma matriz retangular de $6 \times 35 mm^2$ em uma prensa hidráulica uniaxial (Figura 5.4). Foram pesados 1,5g da mistura para cada corpo de prova. Na prensagem, foi utilizada uma carga de 0,8kN inicial como pré-carga por de 30 segundos e depois uma carga de 1,8kN, mantida por 2 minutos para cada peça.

5.2.4.2 - Sinterização dos corpos de prova

Os corpos de prova conformados foram divididos em lotes, de 15 amostras cada, e queimados em um forno Inti/Maitec MEV - 1700/V. Foram analisadas 7 condições de queima, em temperaturas máximas de: 1350, 1400, 1450, 1500, 1550, 1600 e 1650°C. As queimas foram realizadas começando com uma taxa de 5°C/min até 400°C, mantendo 30 minutos nessa temperatura a fim de garantir a eliminação completa do ligante PVA e possíveis voláteis retidos. Em seguida, utilizou-se uma taxa de 10°C/min até a temperatura de 1200°C e 5°C/min de 1200°C até as temperaturas finais analisadas (1350 - 1650°C), onde permaneceram neste patamar por 1 hora. Todos os resfriamentos seguiram a taxa de resfriamento lento.

Cada lote de corpos de prova sinterizados foi identificado pela sua respectiva temperatura final de queima: 1350, 1400, 1450, 1500, 1550, 1600 e 1650°C.

5.2.5 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, MECÂNICA E MORFOLÓGICA DOS SINTERIZADOS DE ESPINÉLIO MA

5.2.5.1 - Caracterização física do sinterizado

A densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente das amostras sinterizadas foram determinadas pelo método de imersão de Arquimedes, conforme descrita na norma ASTM C373 - *Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products* (2006).

Para cada corpo de prova, foram determinadas sua massa a seco (após 1 hora em estufa a 100°), sua massa saturada em água (após imersão em água destilada por 24 horas) e sua massa suspensa em água. A retração linear foi obtida a partir das dimensões das amostras compactadas e sinterizadas, mensuradas com o auxílio de um paquímetro digital.

5.2.5.2 - Caracterização mecânica do sinterizado

Ensaio de flexão foram realizados para determinação da tensão máxima de flexão e do módulo de elasticidade, para os lotes de 1500, 1550, 1600 e 1650°C. Os lotes de 1450, 1400 e 1350°C não participaram desta caracterização por não apresentarem uma densificação suficiente que viabilizasse esse ensaio.

A resistência à flexão das amostras de espinélio MA sinterizadas foi determinada pelo método de flexão a quatro pontos, conforme especificado na norma ASTM C1161 - *Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature* (2013). Para isso, contou-se com um equipamento de ensaio mecânico universal (Instron modelo 3369), com célula de carga de 2 Kg e uma taxa de deslocamento vertical de 0,2 mm/min até o ocorrimto da falha. O programa BLUE HILL *version* 2.27 foi utilizado para coleta e análise dos dados.

Para análise da resistência mecânica, foram determinados, para cada lote, valores médios da tensão máxima de flexão e do módulo de elasticidade.

5.2.5.3 - Análise Microestrutural

A microestrutura da superfície e da fratura das amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura - MEV JEOL (modelo JSM-6060). Novamente, foram utilizados somente os lotes de 1500, 1550, 1600 e 1650°C nesta etapa.

Os corpos de prova foram embutidos em resina poliéster e levados a processos de lixamento e polimento. As amostras foram inicialmente lixadas com lixas de granulação de 600 e 1200 e, em seguida, polidas em uma sequência de pastas de diamante de 9, 6, 3, 2, 1 e 0,25 μm , utilizando também uma sequência de panos de polimento específicos para cada granulometria (ELSSNER *et al*, 1999), por um período de 10 minutos cada. A Figura 5.4 apresenta a ordem dos tecidos de polimento utilizada, bem como suas respectivas ampliações no microscópio (OLYMPUS modelo BX41-LED) em 100X.

A microestrutura foi revelada submetendo as amostras ao ataque químico dos contornos dos grãos com ácido fosfórico p.a. na temperatura de aproximadamente 185°C por 10 minutos, realizado em uma capela, segundo procedimento de Elssner *et al* (1999).

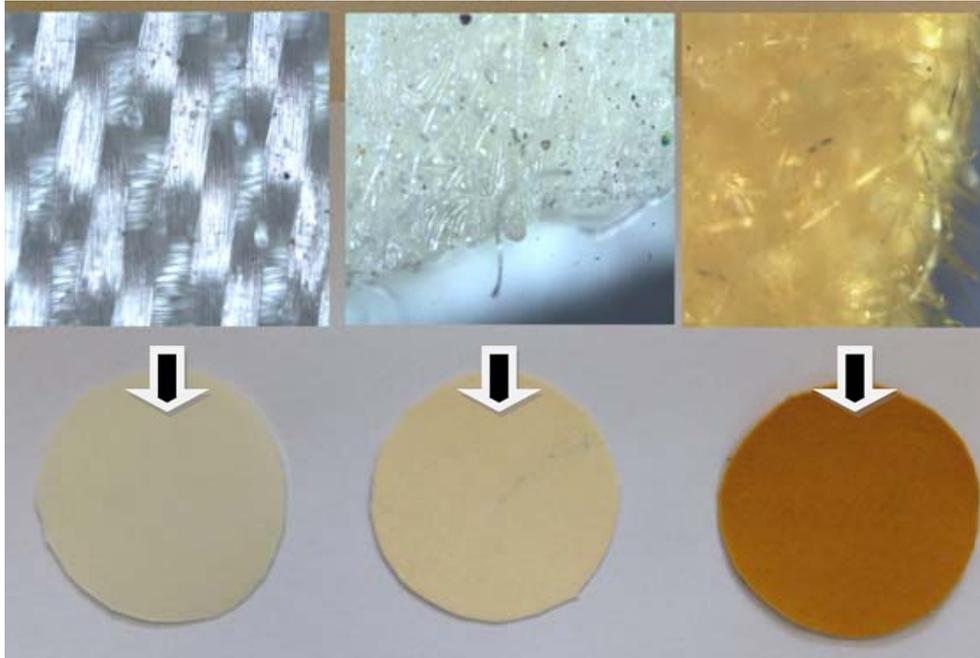


Figura 5.4 – Tecidos utilizados no processo de polimento da superfície dos corpos de prova sinterizados, e suas respectivas ampliações no microscópio em 100X.

5.2.6 - AVALIAÇÃO ANTIOXIDANTE EM GRAFITE NATURAL

Para investigação do efeito da incorporação de espineló MA em flocos de grafite, no comportamento frente à oxidação do grafite, foram empregados grafites de origem natural em flocos (GRAFLAKE 99550) comercializados pela empresa Nacional de Grafite Ltda, utilizados na produção de refratários MgO-C.

Para tal, foram preparados lotes com diferentes razões espineló-grafite (0%, 1%, 5%, 10% e 20% em peso de espineló MA) em corpos de prova do tipo pastilha, com diâmetro de 10mm, e compactados com uma carga de compressão aproximada de 1,5kN. Para cada razão foram utilizados lotes do pó de espineló MA como-sintetizado e lotes de espineló MA calcinados. As amostras foram então queimadas nas temperaturas de 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C, 1050°C e 1100°C, em uma taxa de aquecimento de 10°C/min e tempo de patamar de 30 minutos, em um forno tipo mufla, ao ar. Após cada queima, era pesado e obtido o valor da perda de massa (massa oxidada).

Como complemento, foram realizadas análises termogravimétricas das misturas físicas do grafite com as mesmas razões de 1%, 5%; 10% e 20% em peso de espineló MA calcinado, e obtidos os valores da temperatura *onset*, que é a temperatura de início do processo de oxidação.

6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 – SÍNTESE DO ESPINÉLIO $MgAl_2O_4$

6.1.1 – OBTENÇÃO DO PÓ COMO SINTETIZADO

A Figura 6.1 apresenta imagem fotográfica do pó de espinélio MA como-sintetizado, na composição estequiométrica. Este pó apresentou uma coloração alaranjada, que pode ser atribuída ao carbono remanescente, oriundo da sacarose, o que indicaria uma quantidade insuficiente de precursor químico oxidante na reação de combustão.



Figura 6. 1 – Aspecto do pó como-sintetizado de espinélio $MgAl_2O_4$, sintetizado via SCS.

As temperaturas de chama medidas durante a reação de combustão foram de $110^{\circ}C$ para temperatura de início da reação na solução e de $210^{\circ}C$ como temperatura média máxima na solução, realizadas com termopar tipo K. Nota-se que essas temperaturas de chama medidas foram consideravelmente menores do que os valores calculados pelo equacionamento termodinâmico (temperatura de chama adiabática calculada = $584,10^{\circ}C$). Segundo LIMA (2007), isso ocorreu, possivelmente, como resultado dos fenômenos de perdas radiativas, combustão incompleta, aquecimento do ar e geração de gases que dissipam o calor.

A permanência de água na solução na temperatura de autoignição da reação pode também ter influenciado fortemente a temperatura de chama (CHICK *et al.*, 1990). A água consome o calor gerado na reação para seu aquecimento e na sua conversão a vapor. Civera *et al.* (2003) acreditam que os precursores químicos que sofrem ignição a baixas temperaturas estão mais propícios a esse tipo de fenômeno.

A natureza autossustentável da combustão pode ser esclarecida a partir da combinação dos reagentes químicos que contêm fortes oxidantes, nitrato de alumínio e nitrato de magnésio, e como combustível, sacarose. Esta mistura precursora, após desidratação térmica, causa decomposição dos nitratos, gerando óxidos de nitrogênio (NO_x), de coloração marrom típica. Os gases NO_x reagem com o combustível gerando calor e mais gases. A fase gasosa endotérmica de oxi-redução aumenta imediatamente a temperatura da mistura viscosa intacta, na proximidade da zona de combustão. O processo ocorre rapidamente e se sustenta até a zona intacta ser consumida pela frente de combustão (LIMA, 2007).

Comparando ainda os parâmetros de síntese deste trabalho com os de Lima (2007), conclui-se que o uso de uma manta aquecedora ao invés de uma chapa quente leva à obtenção do pó em intervalo de tempo muito menor para uma mesma faixa de temperatura de chama (“chapa quente” - T_{chama} : 250°C em 2 horas (LIMA, 2007); “manta aquecedora” - T_{chama} : 280°C em 25 minutos), indicando uma maior eficiência na técnica utilizada neste trabalho. A manta aquecedora possivelmente garante uma melhor distribuição do calor para a reação, quando comparado à chapa quente.

6.1.2 – FORMAÇÃO DA FASE ESPINÉLIO POR TRATAMENTO TÉRMICO

A Figura 6.2 apresenta a análise por DRX dos pós como-sintetizados, não indicaram a formação *in situ* de fase cristalina espinélio MgAl_2O_4 e sim uma fase amorfa preponderante. Buscou-se assim obter informações com base nas curvas das análises termogravimétricas e termodiferenciais, para definir o tratamento térmico dos pós como-sintetizados.

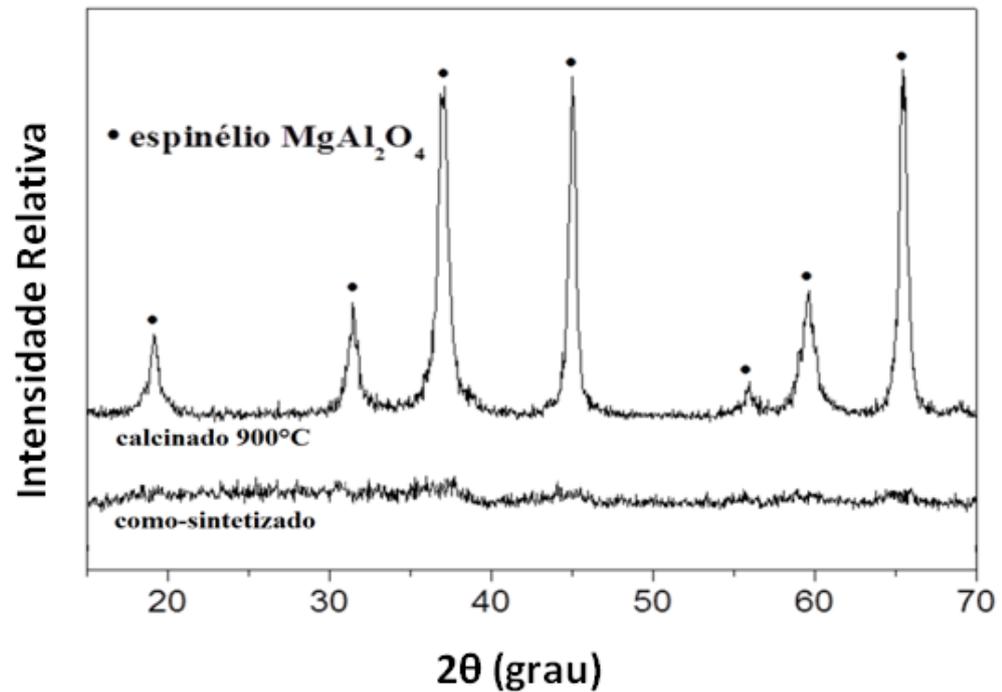


Figura 6.2 - Difrátogramas de raios X do pó de espinélio MA como-sintetizado e do mesmo após calcinação a 900°C por 3 horas.

As Figuras 6.3 e 6.4 apresentam respectivamente as curvas termogravimétrica e termodiferencial dos pós como-sintetizados na reação estequiométrica (0,833 mols de sacarose).

A análise termogravimétrica constatou uma expressiva perda de massa, cerca de 60%, verificada entre a temperatura de 100°C até 550°C, possivelmente, devido à queima de material orgânico do resíduo de combustão. Esta hipótese é suportada pelos picos exotérmicos na mesma faixa de temperatura, observáveis na curva de ATD.

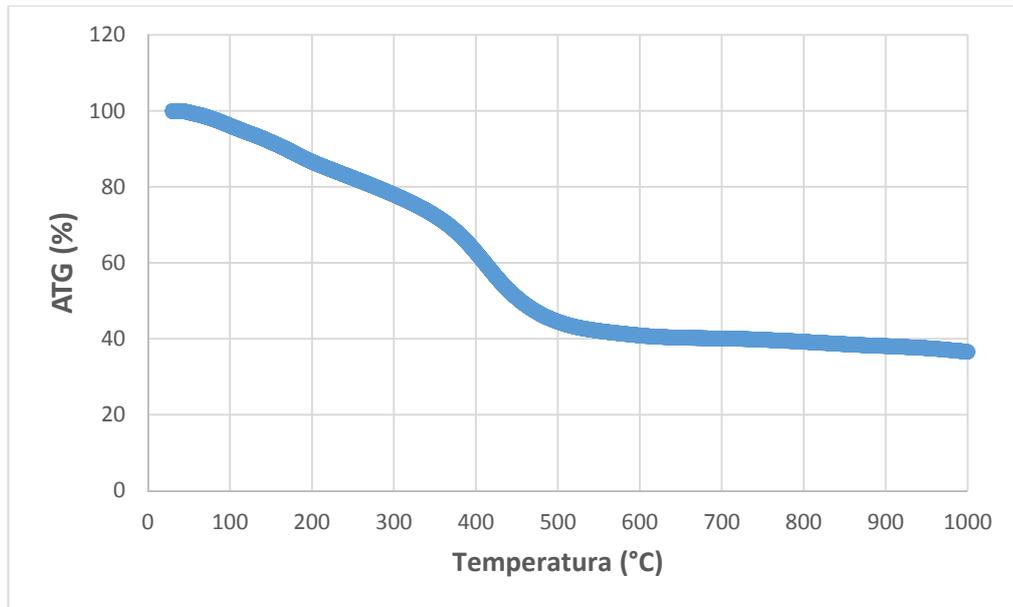


Figura 6.3 – Análise termogravimétrica (ATG) dos pós como-sintetizados de espinélio $MgAl_2O_4$, obtidos via SCS.

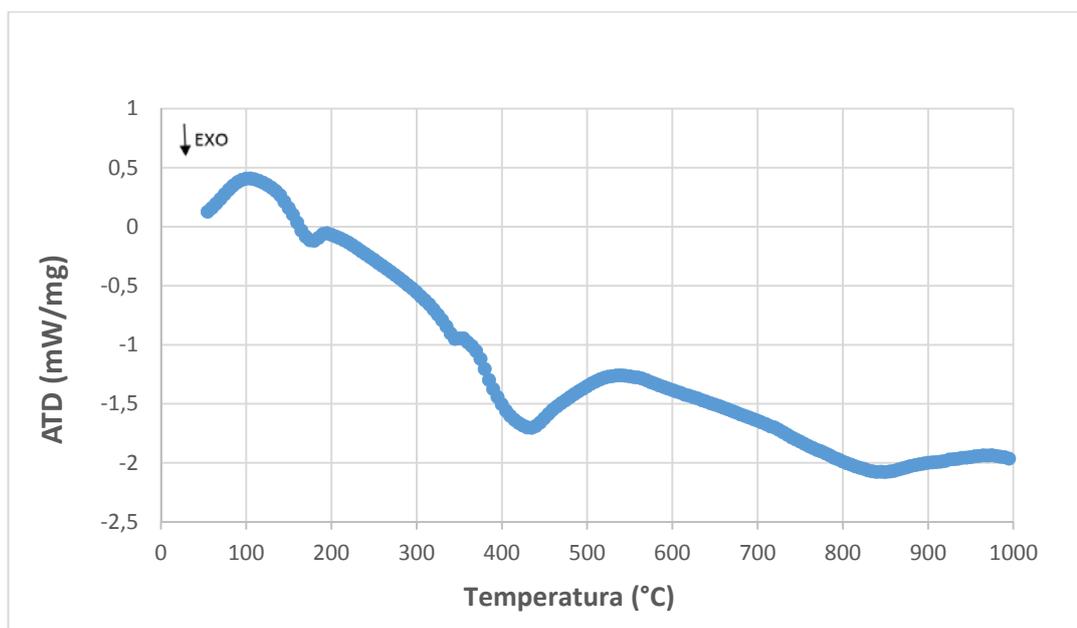


Figura 6.4 – Análise termodiferencial (ATD) dos pós como-sintetizados de espinélio $MgAl_2O_4$, obtidos via SCS.

A curva de termodiferencial apresenta picos exotérmicos consideráveis entre 100-200°C e entre 300-500°C, referentes à decomposição dos nitratos de alumínio e magnésio, respectivamente. Também apresenta uma banda a partir de ~850°C, possivelmente devido à oxidação de carbono residual após combustão da sacarose.

Pela curva termogravimétrica, constata-se que a perda de massa associada aos produtos da reação de combustão encerra-se para temperaturas um pouco acima de 600°C. Após 600°C, nenhuma mudança significativa foi verificada na quantidade de pós de espinélio produzida. A perda de massa após aquecimento a 900°C foi de 61,94%, e até 1000°C foi de 63,46%.

A Figura 6.2 apresenta também o difratograma dos pós como-sintetizados após tratamento térmico por 3 horas a 900°C, podendo-se observar que ocorreu a formação de forma bastante efetiva da fase espinélio $MgAl_2O_4$, sem picos de MgO e Al_2O_3 , comumente encontrados em outras técnicas de síntese de MA para esta temperatura de tratamento térmico (ZHANG e LEE, 2004). Em face a isto, esta temperatura foi escolhida para produção de pós de MA, utilizada na confecção dos corpos de prova no estudo de sua sinterização.

A Figura 6.5 apresenta as análises termogravimétricas e termodiferenciais dos pós de espinélio MA após tratamento térmico a 900°C por 3 horas.

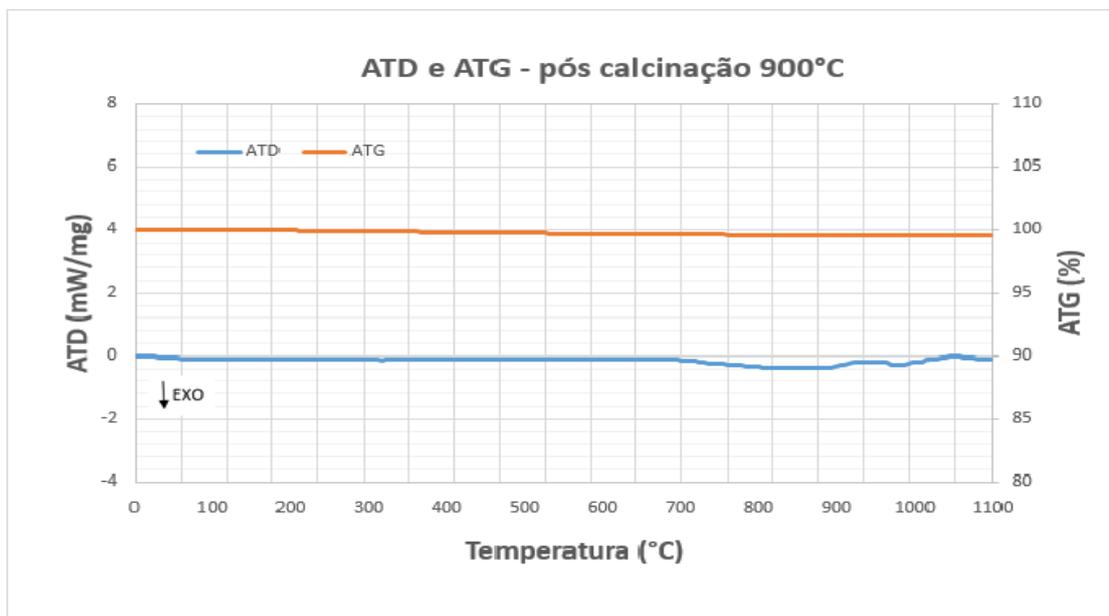


Figura 6.5 - Análises termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) dos pós de espinélio $MgAl_2O_4$, após tratamento térmico a 900°C por 3 horas.

A partir da Figura 6.5, pode-se inferir que o tratamento térmico a 900°C não leva à perda de massa significativa nem a outras reações de decomposição dos nitratos precursores.

Considerando uma estimativa quanto ao rendimento das reações, observa-se que para cada 100g dos precursores (nitratos de alumínio e magnésio) se obteve uma média de 13,54g do produto calcinado espinelio MgAl_2O_4 , valor muito próximo ao rendimento estequiométrico da reação, que corresponde a 15%.

A Figura 6.6 apresenta as análises por espectroscopia Raman dos pós como-sintetizados (CS) e após tratamento térmico (MA). O'Horo *et al.* descreveram cinco modos Raman ativos: F_{2g} (1), E_g , F_{2g} (2), F_{2g} (3) e A_{1g} , associados ao números de onda 311, 410, 492, 671 e 772 cm^{-1} , respectivamente. O espectro Raman do espinelio MA exibiu os modos 307, 408, 470, 667, 724 e 766 cm^{-1} . O modo extra encontrado (724cm^{-1}) foi identificado por Cynn *et al.* (1992) e Chopelas e Hofmeister (1991) em 727cm^{-1} e relacionado ao estiramento simétrico do tetraedro de AlO_4 devido a desordem do cátion. O espectro do CS indicou apenas um modo ativo de baixa intensidade a 470cm^{-1} .

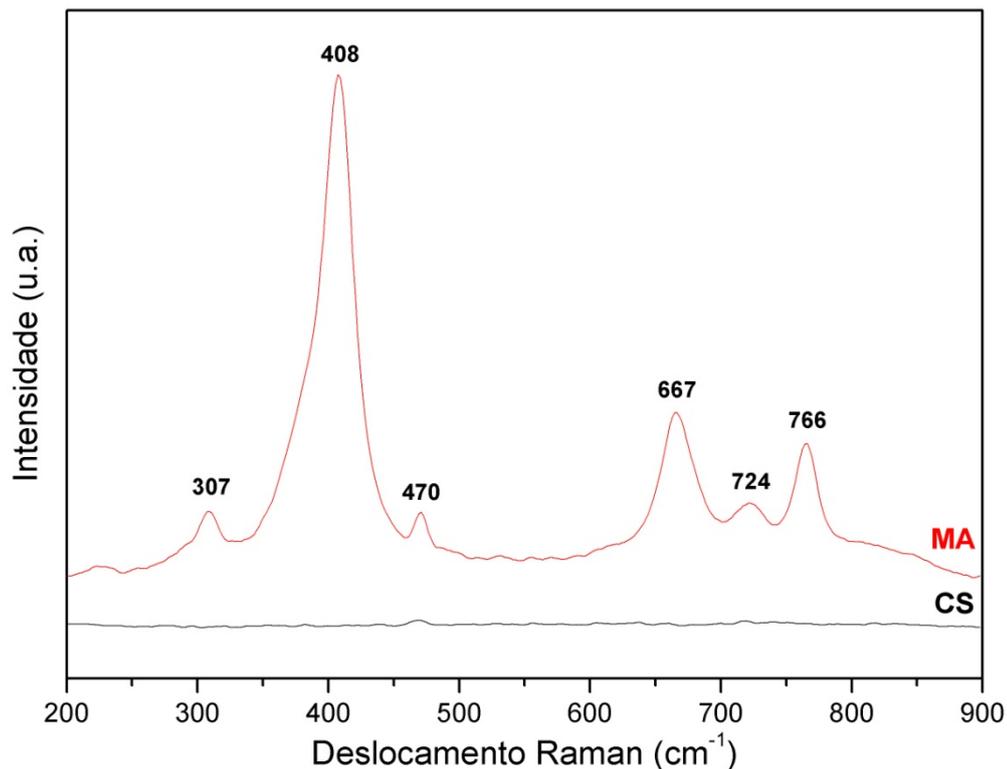


Figura 6.6 – Espectroscopia Raman dos pós como-sintetizados (CS) e após tratamento térmico (MA) de espinelio MgAl_2O_4 .

Na Figura 6.7, observa-se os espectros de FTIR dos pós como-sintetizado (CS) e após tratamento térmico (MA). Antes do tratamento térmico, o então espectro CS continha uma

banda larga a 3448 cm^{-1} devido à vibração de estiramento de H_2O , e uma banda centrada em 1640 cm^{-1} característica das moléculas de água associadas com a camada de hidratação superficial, indicando a existência de água absorvida na amostra. Uma vibração de estiramento de C-O é observada a 1189 cm^{-1} , formada como resultado de reações de esterificação (SANJABI e OBEYDAVI, 2015, WHITE e DE ANGELIS, 1967, DUAN *et al*, 2008). Ainda no espectro CS, pode-se observar a presença remanescente no produto da síntese de grupos ativos orgânicos, possivelmente oriundos da sacarose, como em 1338 cm^{-1} , referentes ao estiramento de C-H (BRIZUELA *et al.*, 2014). Dois picos apresentados em 529 cm^{-1} e 690 cm^{-1} , relacionados com as vibrações de Al-O-Mg, indicam a formação do espinélio em ambas as amostras (MCMILLAN e PIRIOUS, 1982, SANJABI e OBEYDAVI, 2015).

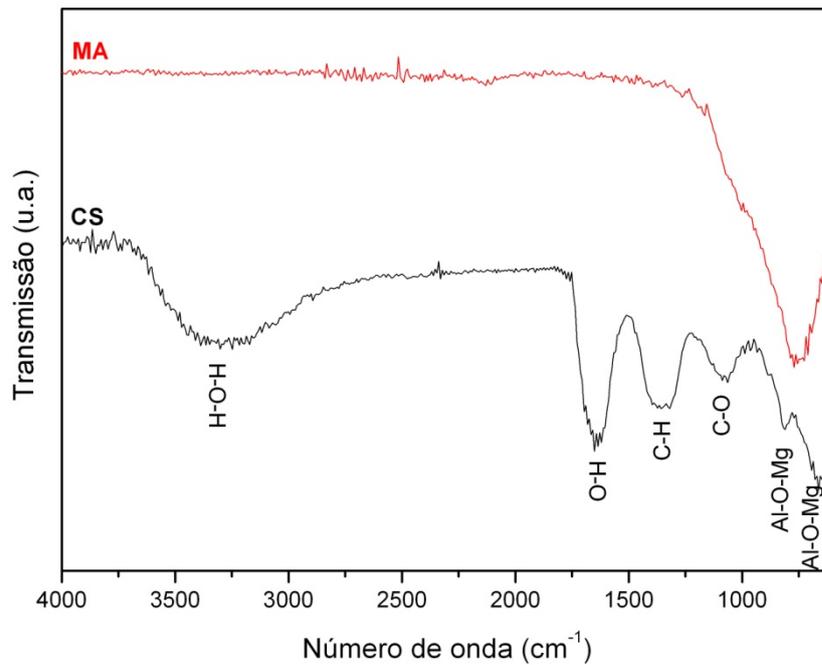


Figura 6.7 – Espectros de FTIR dos pós como-sintetizados (CS) e após tratamento térmico (MA) de espinélio MgAl_2O_4 .

6.2 – CARACTERIZAÇÃO DO ESPINÉLIO MA

6.2.1 –PÓ DE ESPINÉLIO MA

6.2.1.1 –Morfologia e Tamanho de Cristalito

A morfologia das partículas (agregados e aglomerados) do espinélio MA foi analisada no MEV, sendo as imagens obtidas apresentadas nas Figuras 6.8 e 6.9.

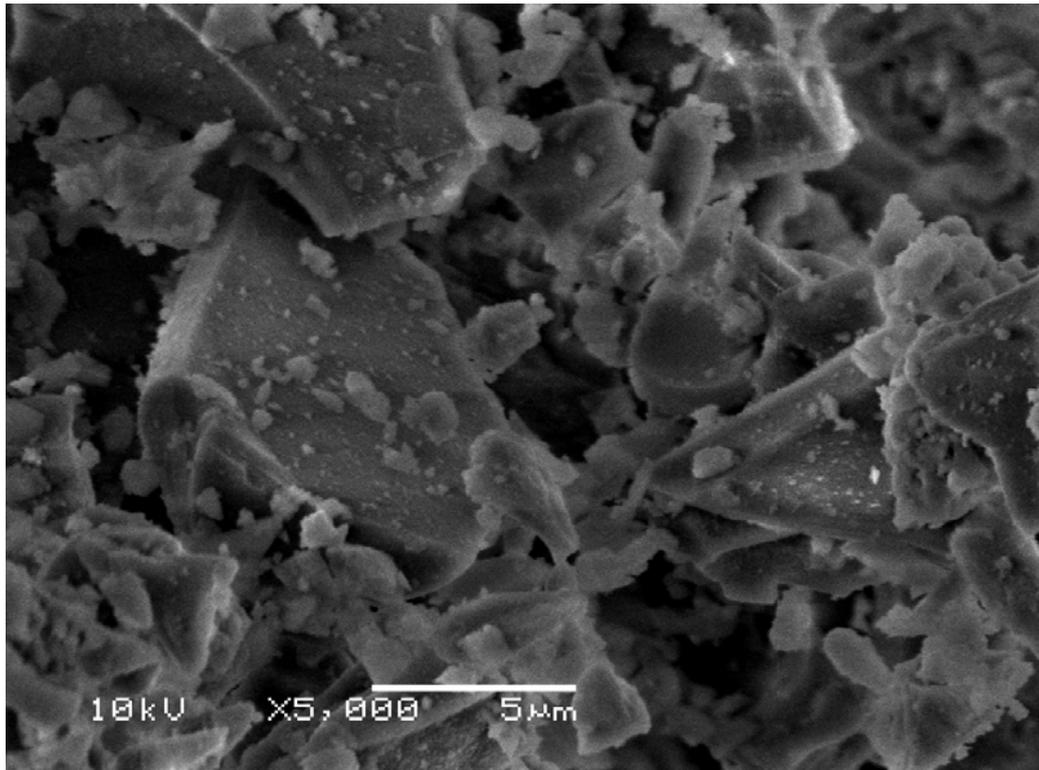


Figura 6.8 – Imagem por MEV de pós de espinélio $MgAl_2O_4$, produzidos via SCS, após tratamento térmico a $900^{\circ}C$.

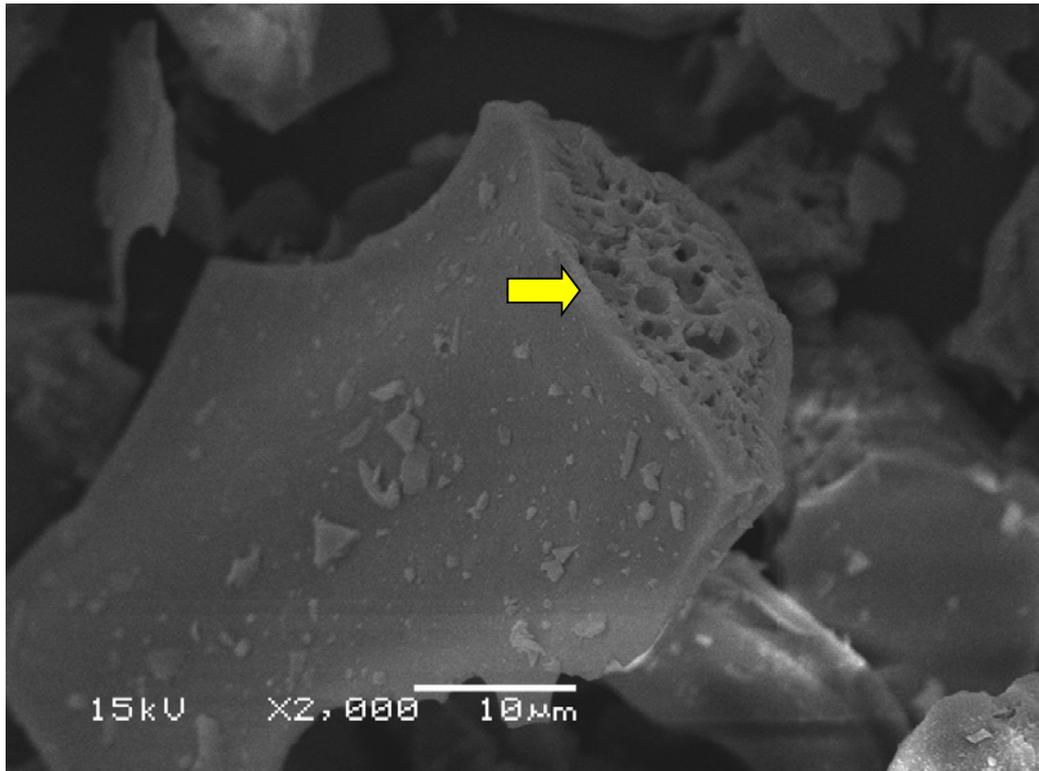


Figura 6.9 – Imagem por MEV de pós de espinélio $MgAl_2O_4$, produzidos via SCS, após tratamento térmico a $900^\circ C$.

Nas imagens por MEV dos pós de MA, observa-se partículas de formatos irregulares, com uma larga distribuição de tamanhos e presença de poros (em algumas partículas). Na Figura 6.8, nota-se a presença de partículas pequenas ($<1\mu m$) aderidas à superfície das maiores.

A partícula maior em destaque na Figura 6.9 apresenta formato irregular, arestas fraturadas e uma face porosa (indicada por seta amarela). Esta possivelmente é uma superfície de fratura em consequência da preparação e/ou manuseio da amostra, não sendo observada em todas as partículas. A exposição dessa face porosa contribui para a elevada área superficial dos pós. A formação dessas características é atribuída à evolução de grande quantidade de gás durante a combustão e reação de alta energia (exotérmica).

No tratamento térmico do espinélio como-sintetizado, a energia dada ao sistema além de queimar a parte orgânica e aumentar a cristalização do espinélio, pode também contribuir ao crescimento de cristalito e/ou à formação de partículas de maior tamanho (agregação), cuja intensidade de ligação pode variar, conforme as condições de reação (REED, 1994, EDELSTEIN e CAMMARATA, 1996, PRATSINIS, 1997, CAO e WANG, 2011).

Os tamanhos de cristalitos foram calculados via software *WinFit* após adequado *fitting*. Os valores de tamanho de cristalito obtidos para os pós de espinélio MA, previamente tratados termicamente a 900°C, apresentaram estrutura nanométrica, com tamanho médio de 21,69nm. Imprecisões relacionadas a esses valores são de difícil quantização com a técnica de DRX empregada.

A partir das imagens obtidas por MET (Figuras 6.10 e 6.11) para o pó de espinélio MA, foi possível confirmar a presença de agregados e medir os diâmetros dos cristalitos visíveis, estimando um tamanho médio dos cristalitos.

Os resultados são apresentados na forma de histogramas (Figura 6.12) pelo qual se observa o tamanho médio de cristalito. Verificou-se um tamanho médio de cristalito de 35,32nm por esta técnica, bem próximo aos 21,69nm calculados pela técnica DRX. Assim, variações relacionadas ao tamanho de cristalito foram verificadas na ordem de ~13nm, comparando-se a aproximação do software *WinFit* com a medição direta por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

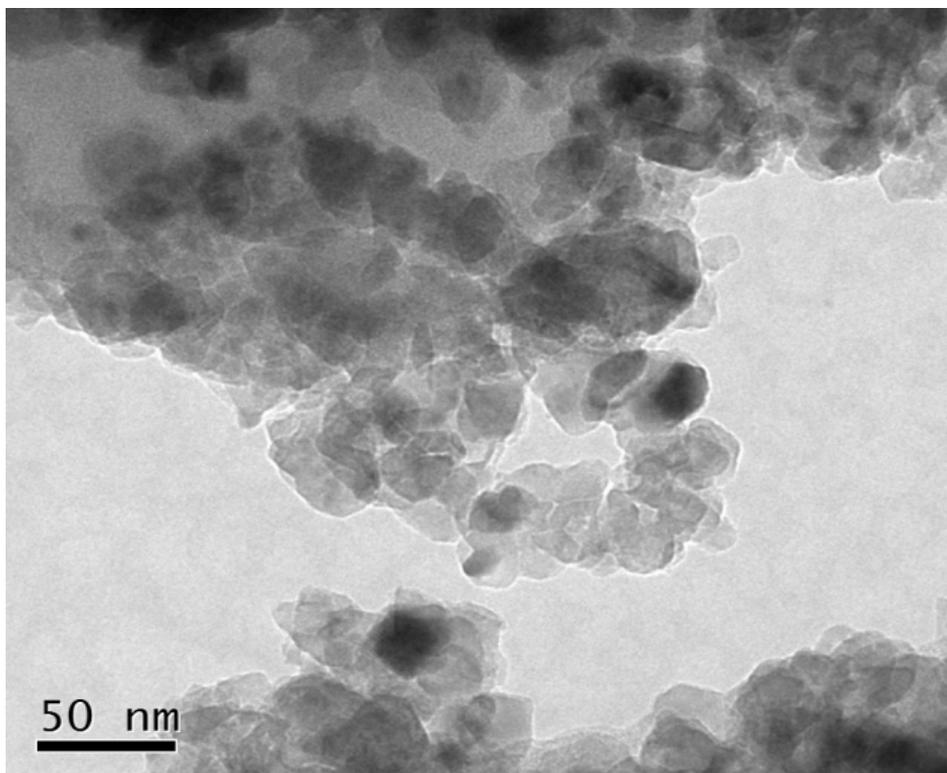


Figura 6.10 – Imagem por MET de pós de espinélio MgAl₂O₄, produzidos via SCS, após tratamento térmico a 900°C.

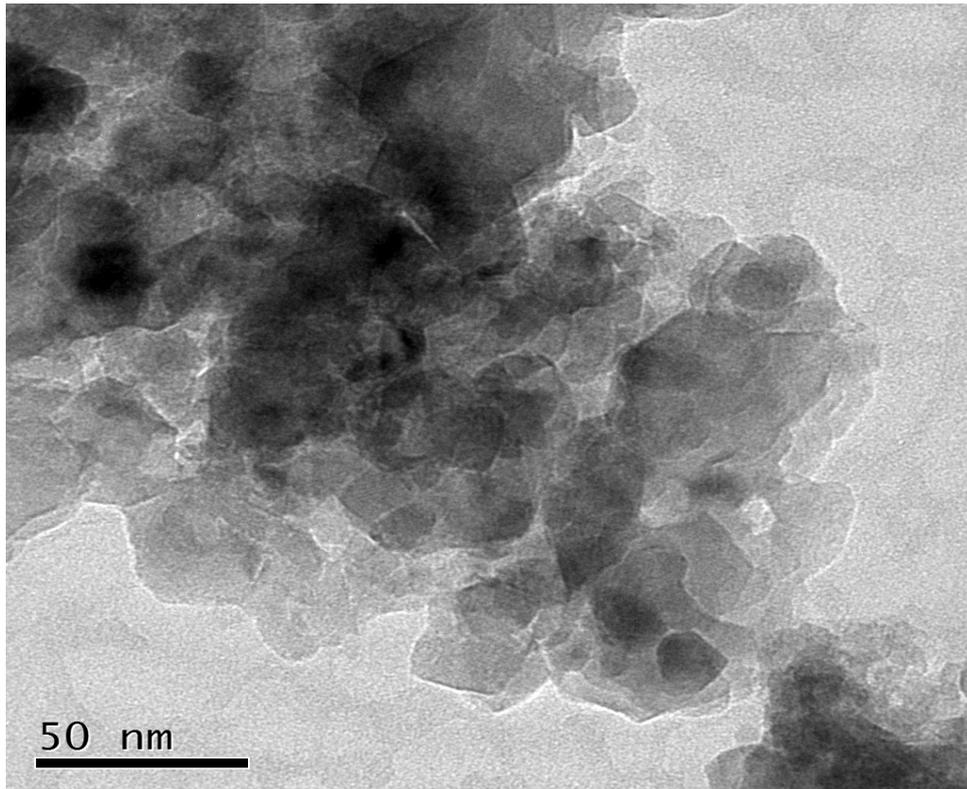


Figura 6.11 – Imagem por MET de pós de espinélio $MgAl_2O_4$, produzidos via SCS, após tratamento térmico a $900^\circ C$.

Portanto, os pós produzidos apresentam estrutura nanométrica, como indicam as análises de tamanho de cristalito. No entanto, a agregação pode levar à formação de partículas de tamanhos bem maiores (micrométrico), sendo ambos visualizados no MET (Figuras 6.10 e 6.11).

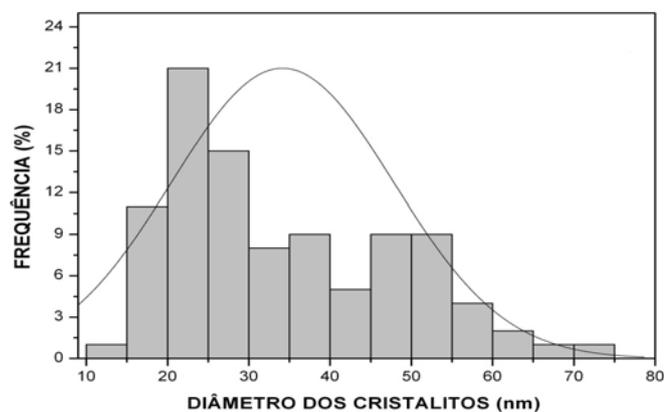


Figura 6.12 – Histograma do diâmetro dos cristalitos medidos diretamente a partir das micrografias de MET de pós de espinélio $MgAl_2O_4$, produzidos via SCS, após tratamento térmico a $900^\circ C$.

6.2.1.2 – Tamanho de Partícula e Área Superficial

As análises granulométricas por difração a laser dos pós sintetizados indicaram, após a moagem manual e desaglomeração com almofariz e pistilo, o tamanho de diâmetro médio das partículas. A distribuição do tamanho de partículas dos pós tratados termicamente a 900°C é mostrada na Figura 6.13 e na Tabela 6.1. As partículas apresentaram um diâmetro médio de 8,21µm (mostrando que 10% das partículas possuem diâmetro de até 0,71µm, 50% das partículas possuem diâmetro <5,37µm e 90% delas possuem diâmetro <20,52µm). Pode se constatar a presença de pelo menos quatro módulos de distribuição de tamanho de partículas predominantes (Figura 6.13), porém com frações muito diferentes entre eles. Há uma maior percentual das partículas maiores, enquanto as partículas menores representam uma fração muito menor.

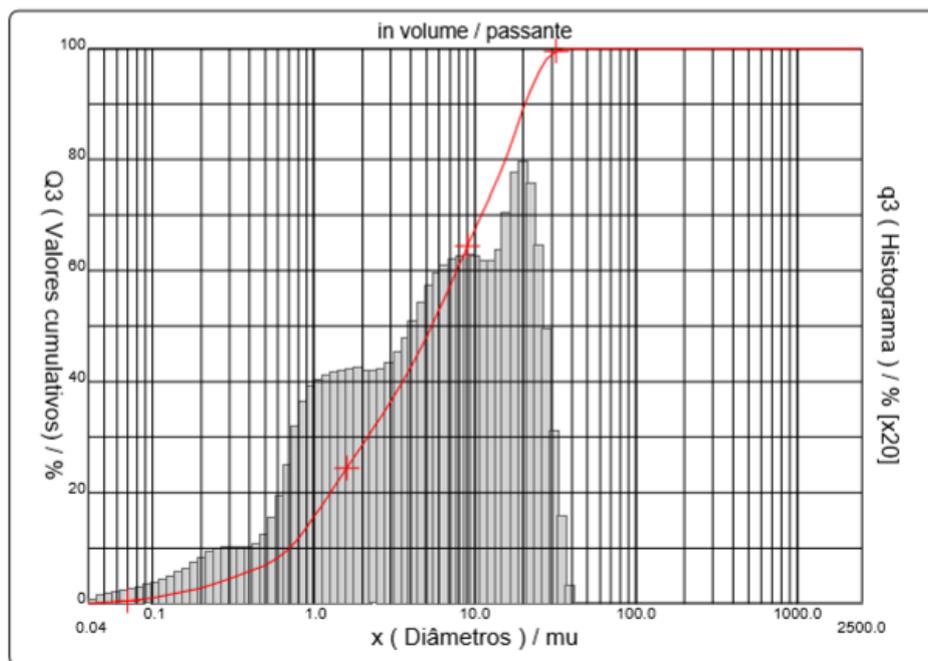


Figura 6.13 – Distribuição do tamanho de partículas dos pós de espinélio $MgAl_2O_4$, obtidos via combustão em solução, após tratamentos térmicos a 900°C e moagem manual (almofariz e pistilo).

Tabela 6.1 – Valores da distribuição granulométrica do pó de espinélio MA, após tratamento térmico a 900°C e moagem manual (almofariz e pistilo).

Diâmetro	(μm)
D ₁₀	0,71
D ₅₀	5,37
D ₉₀	20,52
D _{MÉDIO}	8,21

O tamanho em escala micrométrica dos pós é explicado pela aglomeração das partículas. Tanto a desaglomeração em grau e pistilo quanto por ultrassom, utilizada antes da análise granulométrica a laser, não foram suficientes para vencer as forças de atração. Partículas finas, particularmente na escala nanométrica, possuem grandes áreas superficiais e frequentemente aglomeram formando partículas secundárias, a fim de minimizar a superfície total ou a energia interfacial do sistema (EDELSTEIN e CAMARATA, 1996).

O fenômeno fundamental de agregação envolvido com os nanocristais pode ser atribuído à elevada energia de superfície em consequência da pureza dos pós formados. Isto faz com que as partículas resultantes se agreguem através de um processo típico de sinterização, isto é, de redução de área superficial, na direção de um estado de menor energia livre, o qual depende mais da temperatura do que do tempo de exposição (REED, 1994, CAO e WANG, 2011). Assim, o tamanho de cristalito e de partículas vai depender principalmente da temperatura de chama, da quantidade de combustível (razão combustível/oxidante) e da entalpia da reação, os quais podem variar para diferentes rotas de obtenção.

Portanto, em relação ao tamanho de partícula, destaca-se a facilidade de pós nanométricos se aglomerarem devido à sua elevada área superficial, já que as forças de atração de *van der Waals* são significativamente maiores em nanopartículas (FAN, 1991, REED, 1994, ALINEJAD *et al*, 2008, CAO e WANG, 2011). Além disso, durante o próprio manuseio das amostras para tratamento térmico e após este, os materiais podem se aglomerar. Durante o tratamento térmico, o aporte de energia favorece o processo de sinterização e crescimento de grão, de maneira que os aglomerados formem agregados. Isto explica a morfologia mostrada na análise microestrutural (Figuras 6.8 - 6.11).

A análise das partículas do espinélio MA pelo método BET indicou uma área superficial média de $17,47\text{m}^2/\text{g}$.

6.2.2 –CORPOS CERÂMICOS DE ESPINÉLIO MA

6.2.2.1 – Características Microestruturais

A Figura 6.14 apresenta imagens por microscopia óptica (ampliação de 200X) dos corpos cerâmicos de espinélio MA em função da temperatura de queima (1500°C , 1550°C , 1600°C e 1650°C).

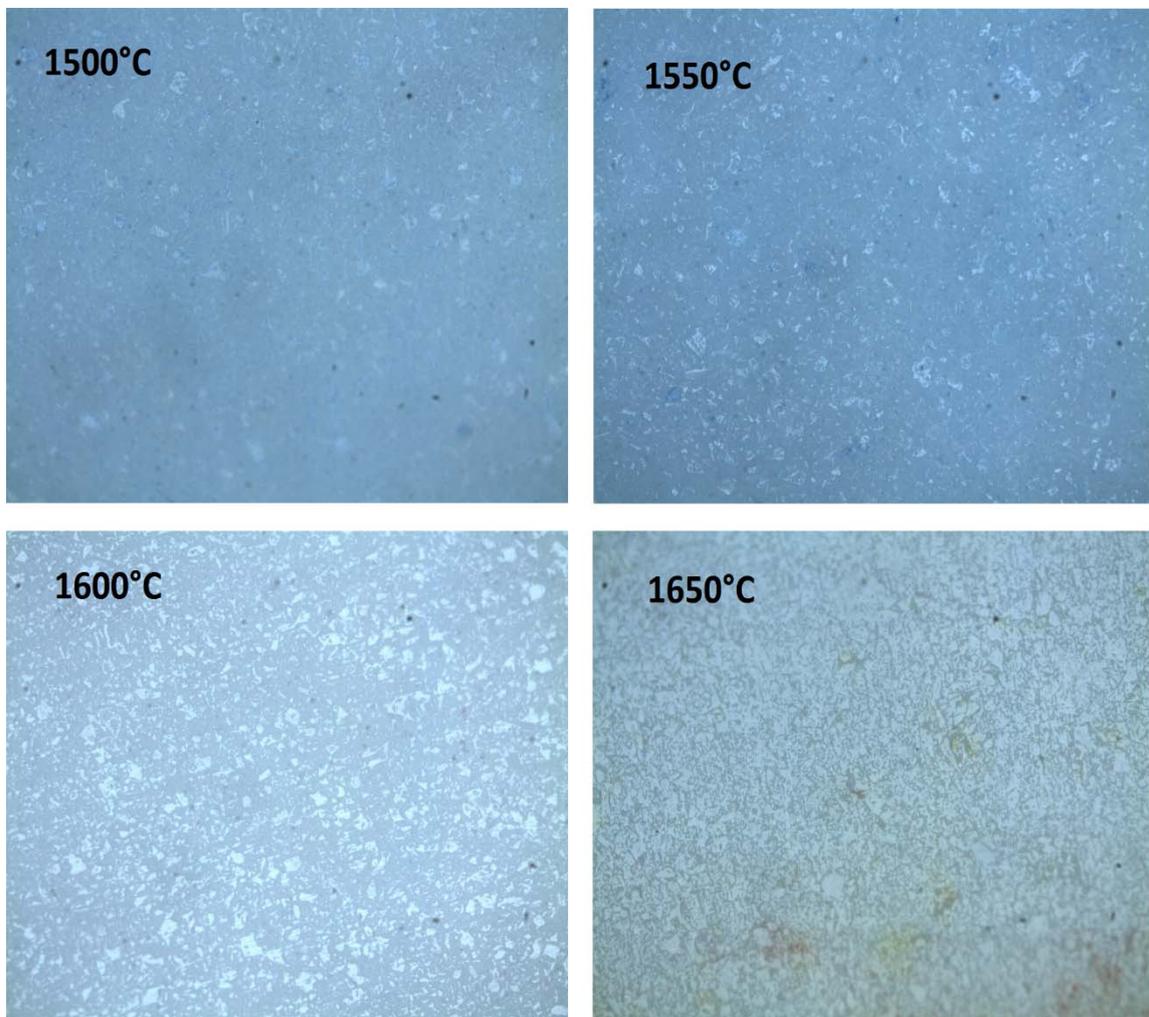


Figura 6. 14 – Imagem por microscopia óptica das superfícies dos corpos cerâmicos de espinélio MA (após polimento fino). Aumento em 200X.

As Figuras 6.15, 6.16, 6.17 e 6.18 apresentam imagens da superfície dos corpos cerâmicos de espinélio MA obtidas via microscopia eletrônica de varredura (MEV), respectivamente para temperaturas de queima de 1500°C, 1550°C, 1600°C e 1650°C, após ataque de 10 minutos em ácido fosfórico a ~185°C.

A partir das imagens de MEV nas Figuras 6.15-6.18 pode se constatar características do processo de sinterização, como o coalescimento de partículas, para todas as temperaturas analisadas. Também é evidente, mesmo para a temperatura de 1650°C (Figura 6.18), uma fração significativa de poros entre os agregados sintetizados, o que já era esperado após as caracterizações de densidade e porosidade aparente. Verifica-se um maior grau de densificação a partir da temperatura de 1600°C (Figura 6.17). Também é notório o crescimento dos grãos conforme o aumento da temperatura de queima.

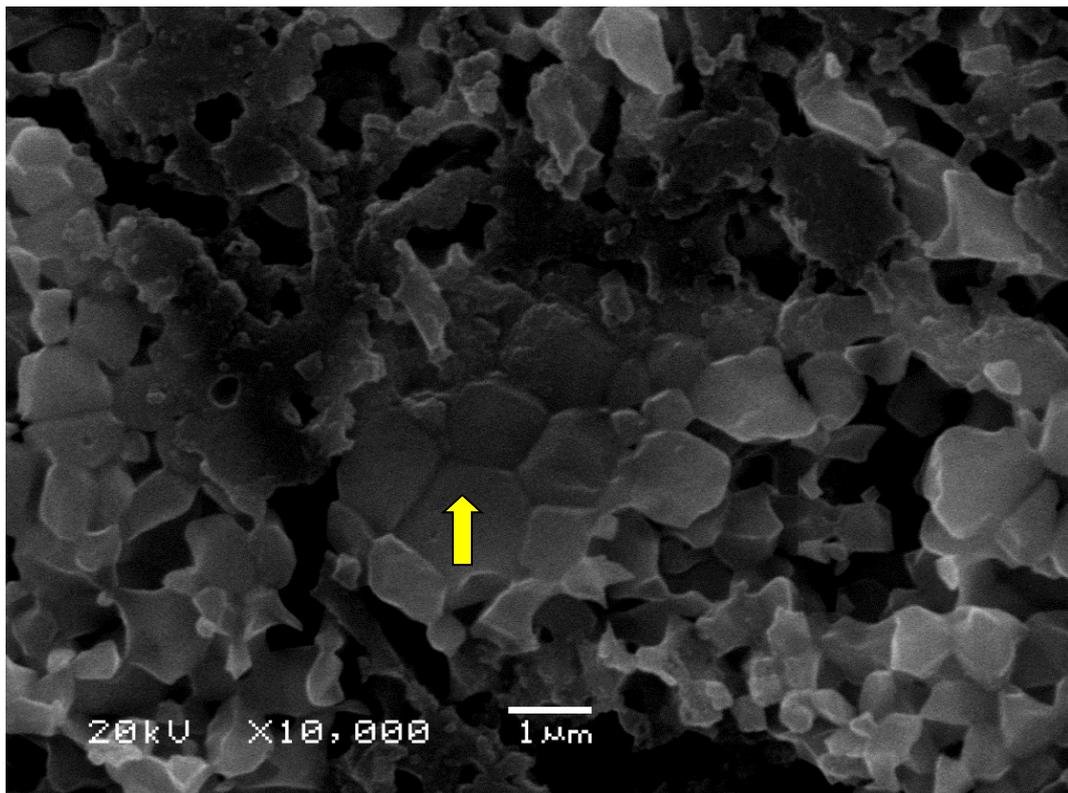


Figura 6.15 – Imagem por MEV da superfície do corpo cerâmico de espinélio MA, queimado à temperatura de 1500°C.

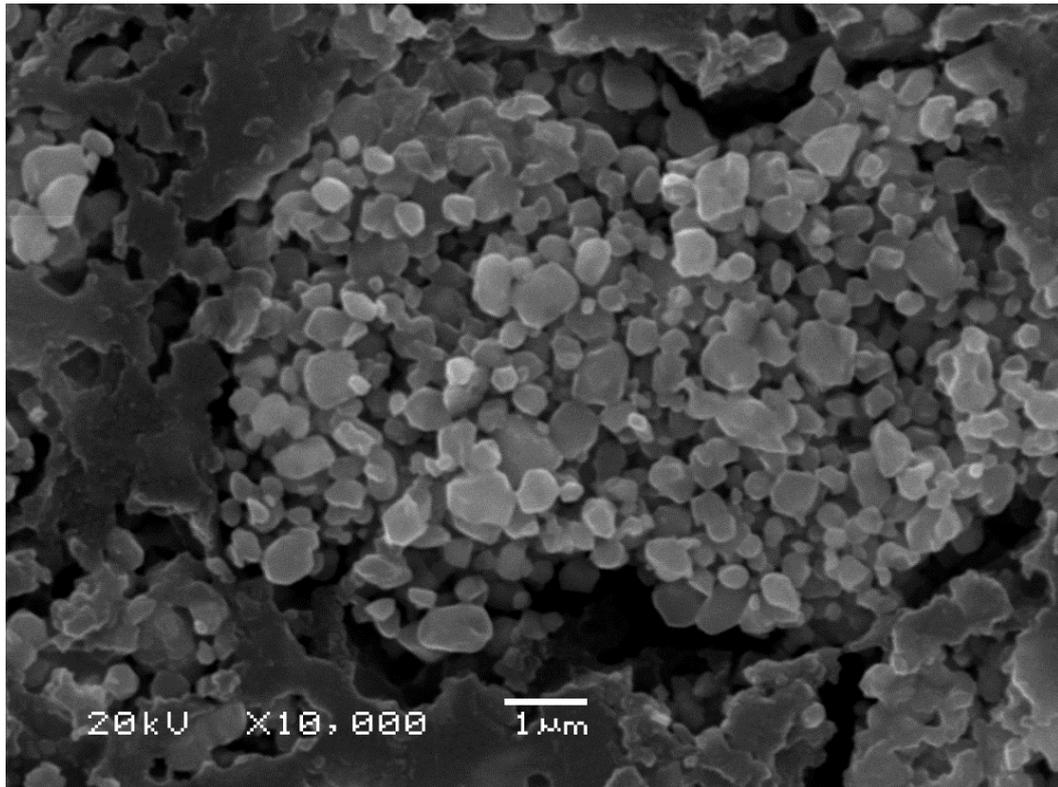


Figura 6. 16– Imagem por MEV da superfície do corpo cerâmico de espinélio MA, queimado à temperatura de 1550°C.

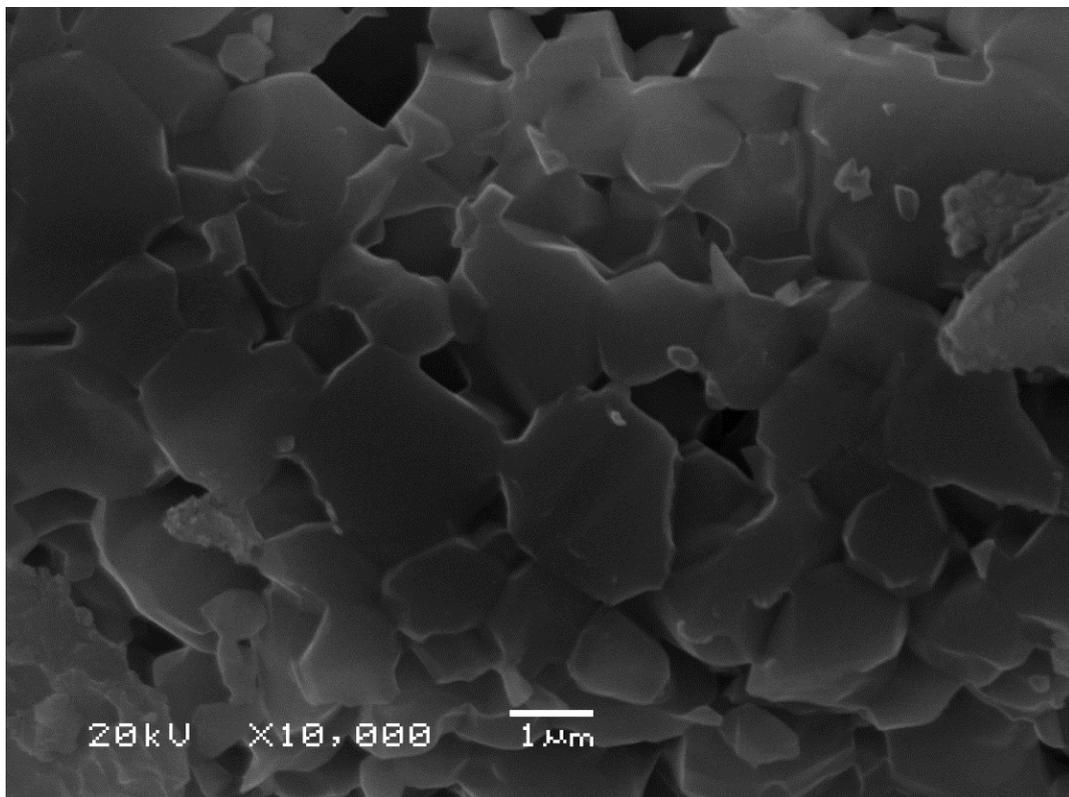


Figura 6. 17– Imagem por MEV da superfície do corpo cerâmico de espinélio MA, queimado à temperatura de 1600°C.

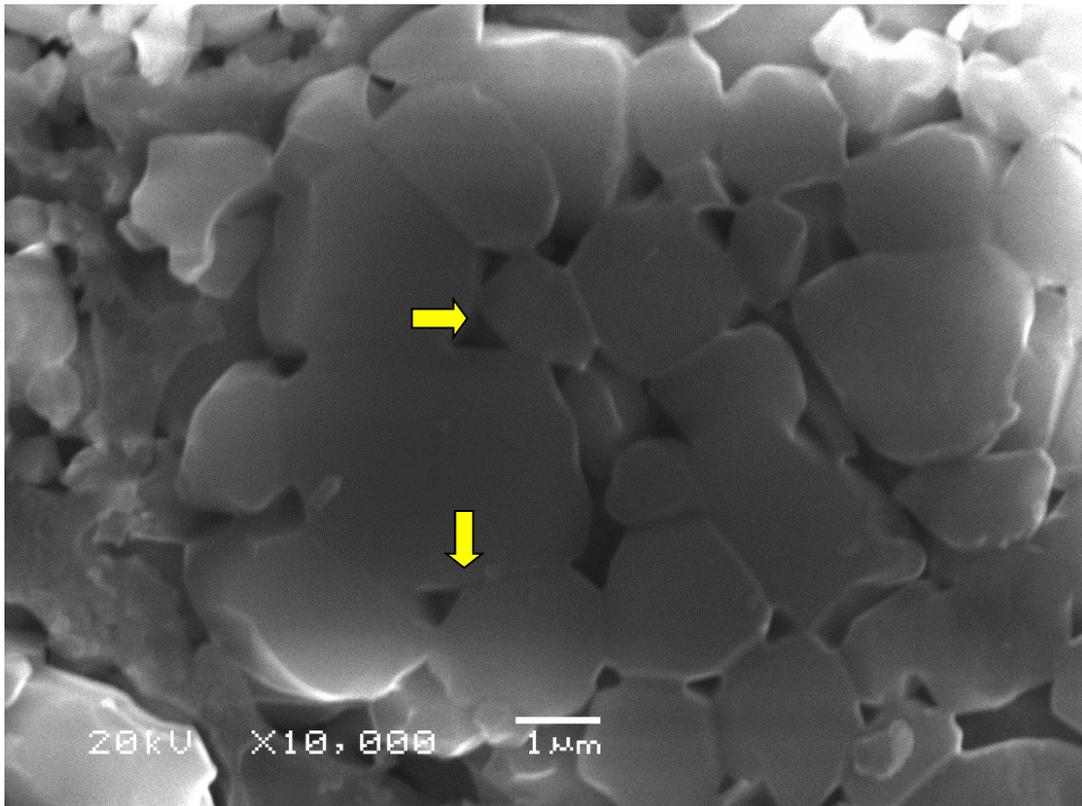


Figura 6. 18– Imagem por MEV da superfície do corpo cerâmico de espinélio MA, queimado à temperatura de 1650°C.

É possível, por exemplo, identificar etapas avançadas de sinterização, na qual se intensifica o fechamento de poros, principalmente nas temperaturas de 1500°C e 1650°C (Figuras 6.15 e 6.18, respectivamente).

Pode-se concluir também, a partir das imagens analisadas (Figuras 6.15 - 6.18) que o processo de densificação dos corpos cerâmicos de espinélio MA nas condições de temperatura e tempo os quais foram submetidos, e sobre as condições de processamento adotadas, apresentou elevada porosidade, além de coalescimento incompleto dos grãos, mesmo para a temperatura mais elevada de queima (1650°C).

A Figura 6.19 apresenta a análise por DRX dos corpos cerâmicos obtidos por queima do pó de espinélio MA (produzido por SCS e posterior tratamento térmico a 900°C) a diferentes temperaturas (1500°C, 1550°C, 1600°C e 1650°C). Os difratogramas confirmaram a fase cristalina MA para todas as temperaturas de queima. Pode-se observar um maior grau de cristalinidade, dado pela melhor definição do difratograma (maior intensidade e número

dos picos), em relação à análise do pó de espinélio MA utilizado na preparação dos corpos cerâmicos (Figura 6.2).

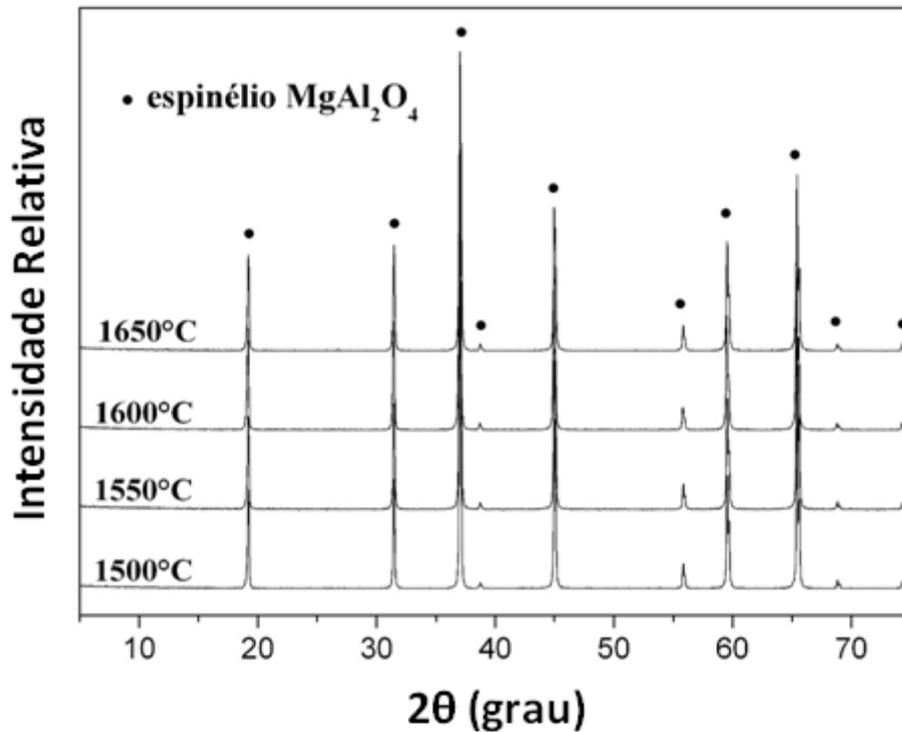


Figura 6.19 – Difratomogramas de raios X dos corpos cerâmicos de espinélio MA, queimados a temperaturas de 1500°C, 1550°C, 1600°C e 1650°C.

De fato, o difratograma do pó de MA possui picos mais largos, que os dos corpos cerâmicos queimados entre 1500-1650°C. Isso pode ser quantificado pelo valor do *FWHM* médio igual a 0,85° para o pó de MA e igual a 0,25° para os corpos cerâmicos após queima, indicando para estes últimos valores bem maiores para os tamanhos médios de cristalitos. Na verdade, este fenômeno já era esperado já que é bem conhecida a influência da temperatura na maior cristalização do material. A Tabela 6.2 apresenta os valores dos tamanhos médios de cristalito para o pó de MA e para os corpos cerâmicos de MA queimados a diferentes temperaturas, calculados em função dos valores médio do *FWHM*.

Tabela 6.2 - Valores dos tamanhos médios de cristalito para o pó de MA e para os corpos cerâmicos de MA queimados nas temperaturas de 1500-1650°C.

Amostras	Tamanho médio cristalito (nm)
MA tratado termicamente a 900°C	21,69
MA sinterizado a 1500°C	59,46
MA sinterizado a 1550°C	59,46
MA sinterizado a 1600°C	53,51
MA sinterizado a 1650°C	67,58

6.2.2.2 – Características Físicas

A Figura 6.20 apresenta os valores de densidade obtidos em função da variação na temperatura de queima (1350-1650°C) dos corpos cerâmicos de espinélio MA. A densidade a verde foi estimada a partir da média entre as dimensões e o peso das amostras à verde. O valor obtido foi de 1,73g/cm³. Conforme era de se esperar, a densificação aumenta com o aumento da temperatura de queima (Figura 6.20), intensificando-se a partir da temperatura de 1500°C.

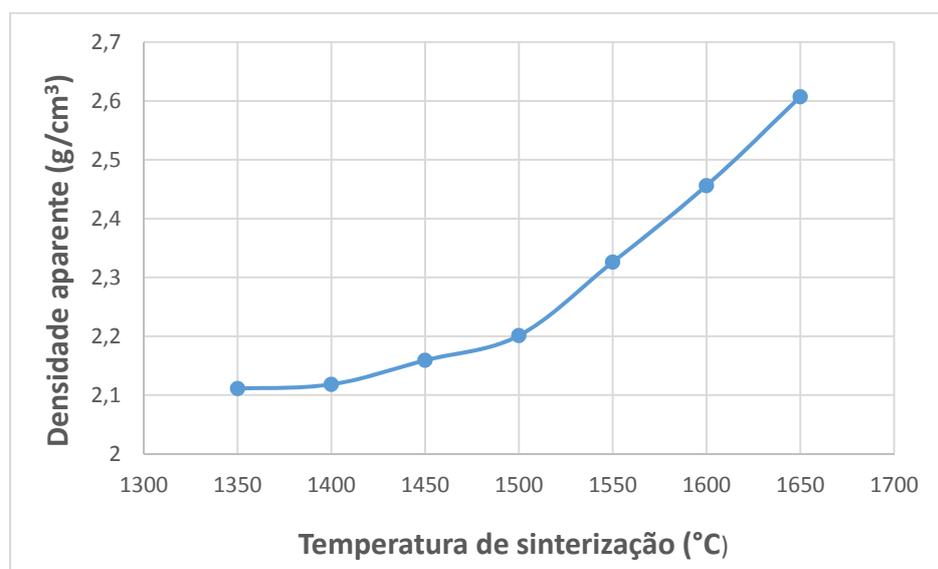


Figura 6.20 – Densidade aparente das amostras sinterizadas de espinélio MA, em função da temperatura de queima.

As Figuras 6.21 e 6.22 apresentam os valores de porosidade aparente e absorção de água, respectivamente, em função das temperaturas de queima (1350- 1650°C). Em ambas, é possível notar que a porosidade diminui conforme aumenta a temperatura final de queima. Isso pode ser explicado pelo aumento da sinterização para maiores temperaturas, indicado pela densificação dos corpos cerâmicos.

Novamente, a modificação de ambas as propriedades (porosidade aparente e absorção de água) se torna mais relevante a partir da temperatura de queima de 1500°C (Figuras 6.21 e 6.22). Nas temperaturas entre 1350-1450°C, a fração volumétrica da porosidade se mantém maior que 38% do volume do corpo cerâmico. A menor fração da porosidade foi obtida para a temperatura de 1650°C, representando uma média de 26,3% do volume inicial.

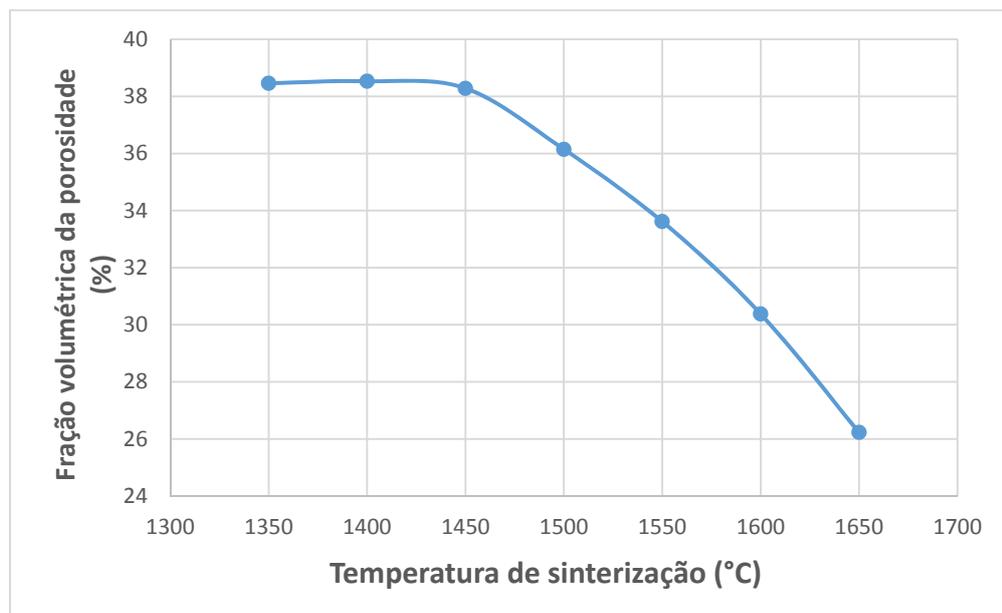


Figura 6.21 – Fator volumétrico da porosidade aparente dos corpos cerâmicos de espinelio MA em função da sua temperatura de queima.

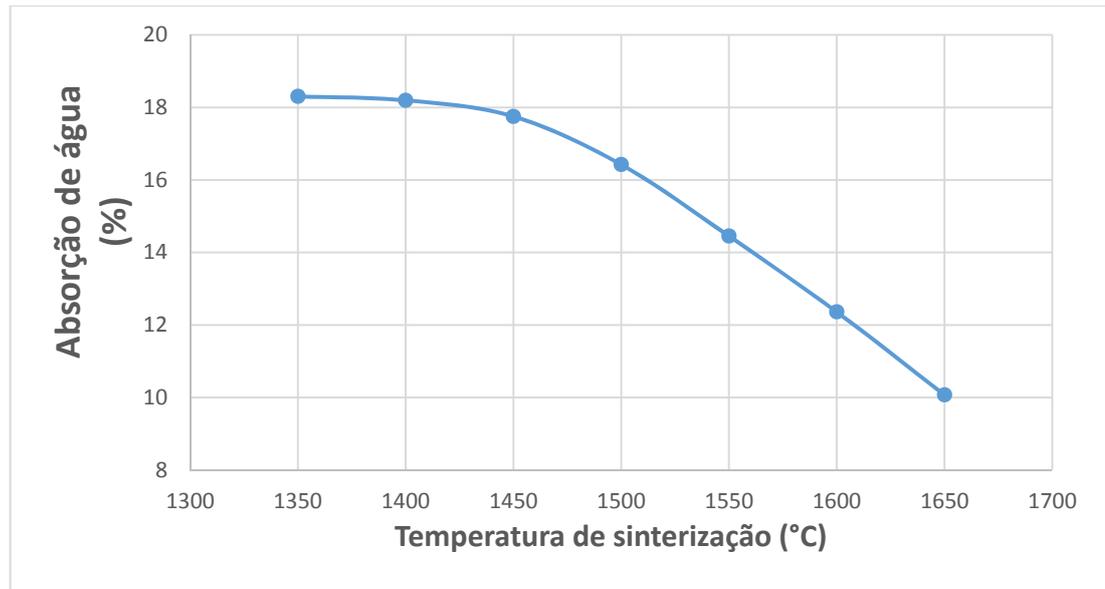


Figura 6.22– Fator volumétrico da absorção de água dos corpos cerâmicos de espinélio MA em função da sua temperatura de queima.

A fração de absorção de água, assim como a porosidade aparente, apresenta uma queda acentuada a partir da temperatura de 1500°C (Figura 6.22). Conforme aumenta a temperatura final de sinterização, diminui a quantidade de água absorvida pelos corpos cerâmicos, como era de se esperar. A menor fração de absorção de água foi obtida na temperatura de 1650°C e correspondeu a 10%.

A Tabela 6.3 apresenta o resumo entre os valores médios da densidade aparente (DA), absorção de água (AA) e porosidade aparente (PA) dos corpos cerâmicos queimados nas temperaturas 1500°C, 1550°C, 1600°C e 1650°C. Observa-se, considerando-se uma densidade a verde de $1,73 \text{ g/cm}^3$, que os corpos cerâmicos de espinélio MA apresentaram um grau de densificação da ordem de 27,2% na queima a 1500°C, 34,1% a 1550°C, 42,2% a 1600°C e cerca de 51% na temperatura de 1650°C.

O maior valor de densidade obtido foi de $2,61/\text{cm}^3$, na temperatura de 1650°C, distante do valor teórico de $3,58 \text{ g/cm}^3$ (LEE *et al.*, 1996). Portanto, as condições de prensagem empregadas, a quantidade dos pós (aglomerados/agregados) e as condições de queima utilizadas levaram à produção de um material com uma quantidade considerável de poros. Para a produção de refratários, ou mais especificamente para o uso de espinélio como aditivo em refratários MgO-C, a porosidade seria compatível com este tipo de produto.

Tabela 6.3– Densidade aparente (DA), absorção de água (AA) e porosidade aparente (PA) dos corpos cerâmicos de espinélio MA em função da sua temperatura de queima.

Temperatura de queima				
	1500°C	1550°C	1600°C	1650°C
DA (g/cm³)	2,20	2,32	2,46	2,61
AA (%)	16,42	14,45	12,36	10,07
PA (%)	36,14	33,61	30,38	26,23

A Figura 6.23 apresenta os valores de retração das amostras em função da temperatura final de queima dos corpos cerâmicos de espinélio MA no intervalo 1350-1650°C.

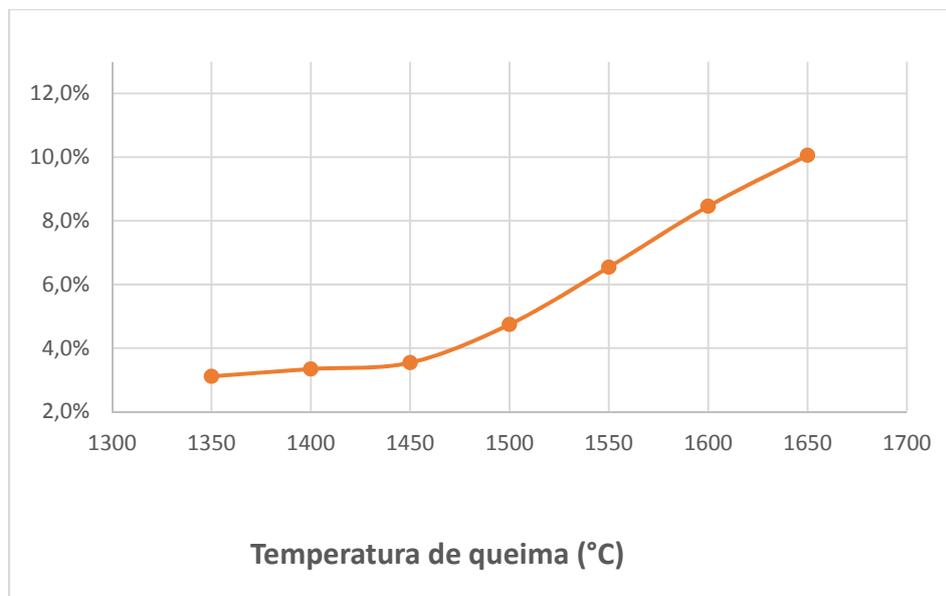


Figura 6.23 – Fator volumétrico da retração linear dos corpos cerâmicos de espinélio MA em função da sua temperatura de queima.

Observa-se, novamente, um aumento acentuado na retração linear das amostras a partir da temperatura de 1500°C. O maior valor encontrado foi de 10,06% de retração linear no comprimento dos corpos cerâmicos de espinélio MA para uma temperatura de queima de 1650°C.

6.2.2.3 – Resistência Mecânica e Módulo de Elasticidade

A Figura 6.24 apresenta o gráfico tensão de flexão versus deformação do corpo cerâmico de espinélio MA queimado a temperatura de 1650°C. No mesmo gráfico, apresenta-se a reta tangencial à curva no regime de deformação elástica de onde se obtém o módulo de elasticidade, a partir da tensão máxima de flexão.

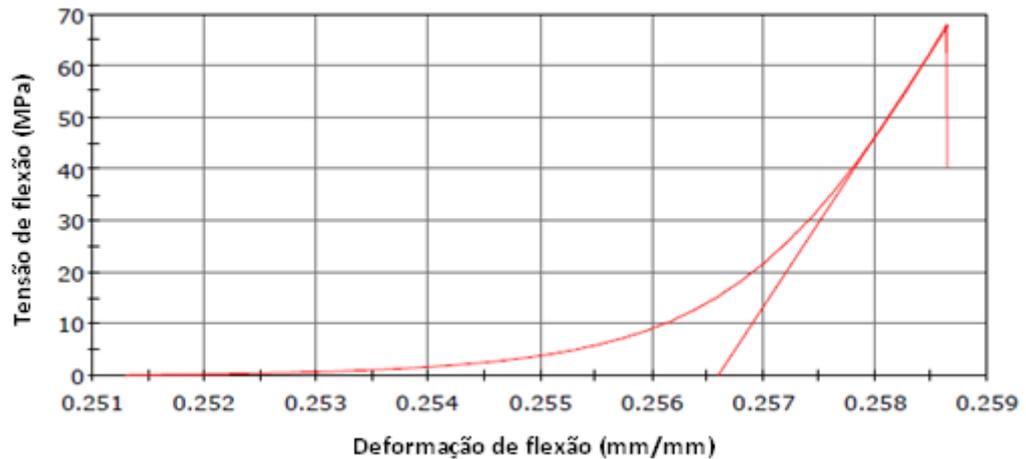


Figura 6.24 – Curva tensão de flexão por deformação de flexão obtida nos ensaios de flexão ba 4 pontos do corpo cerâmico de espinélio MA queimado a temperatura de 1650°C.

A Figura 6.25 apresenta os valores médios da tensão máxima de flexão dos corpos cerâmicos de espinélio MA em função da sua temperatura de queima no intervalo 1500-1650°C. Também são apresentados os valores de tensão mínima e máxima obtidos para cada corpo cerâmicos. Todos os corpos cerâmicos sofreram ruptura, com deformações plásticas menores que 0,28 %. A resistência à flexão foi estimada de acordo com os valores de tensão no momento da fratura (tensão máxima de flexão). A partir do mesmo valor, calculou-se o módulo de elasticidade do corpo cerâmico.

As imagens das superfícies fraturadas indicaram uma ruptura frágil e intergranular, possivelmente oriunda do baixo grau de densificação dos grãos, como observado na Figura 6.26, de uma superfície de fratura do corpo cerâmico de espinélio MA queimado à temperatura de 1550°C.

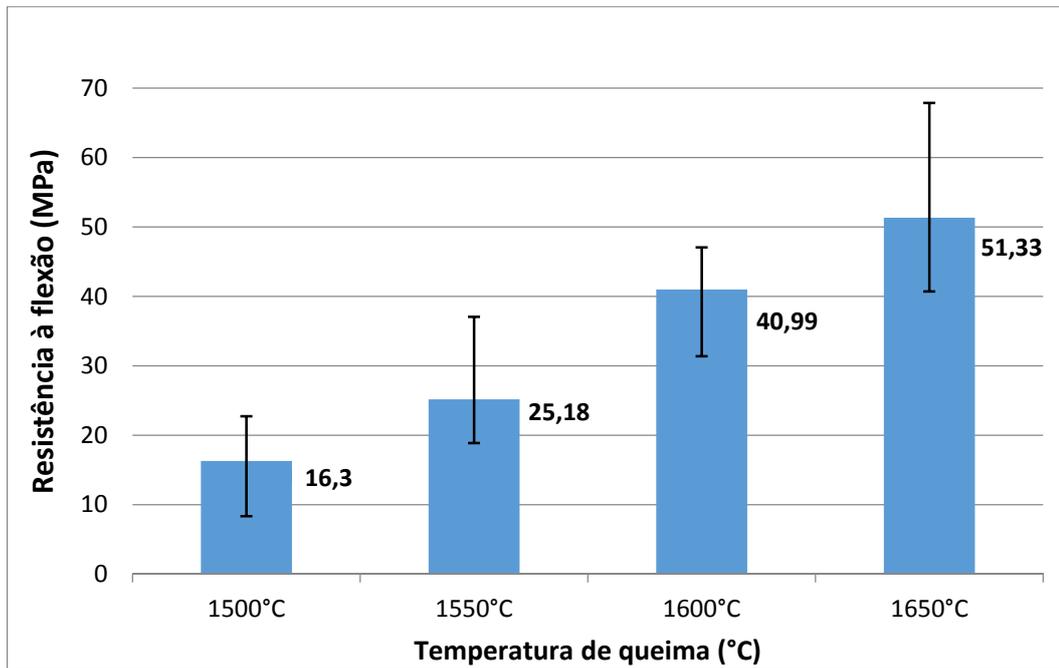


Figura 6.25 – Valores médios (incluindo mínimos e máximos) da resistência à flexão das amostras de espinélio MA sinterizadas nas temperaturas de 1500, 1550, 1600 e 1650°C.

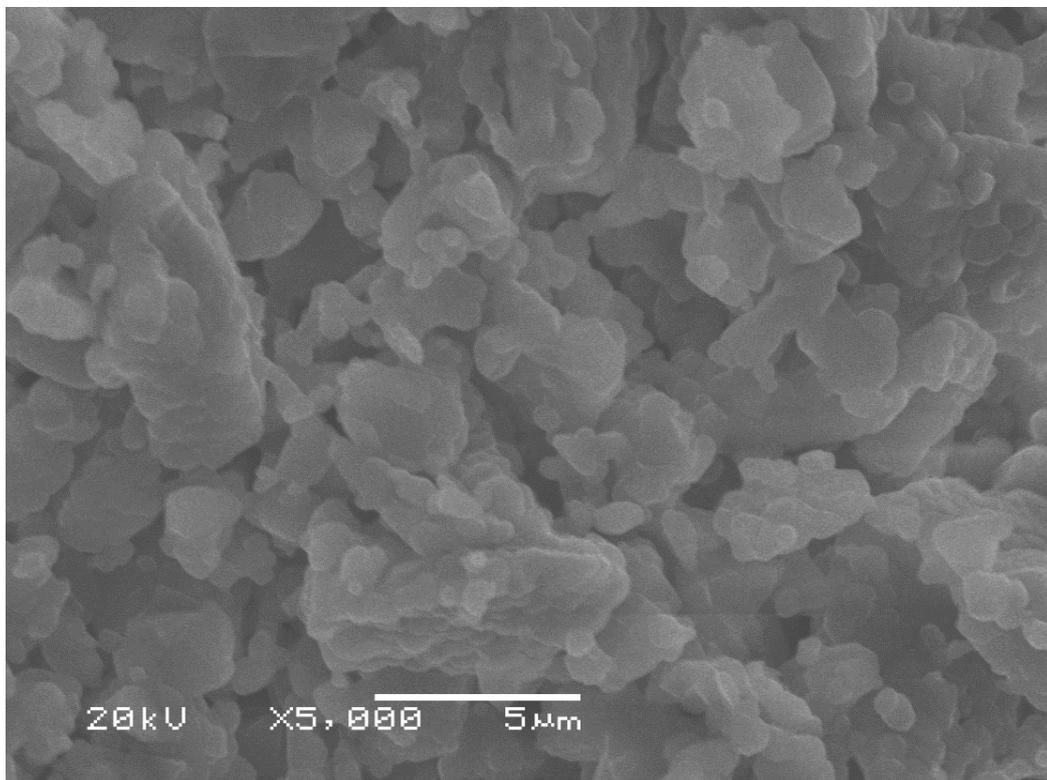


Figura 6.26 – Imagem por MEV da superfície de fratura do corpo cerâmico de espinélio MA queimado à temperatura de 1550°C.

Observa-se, através da Figura 6.25, que a resistência à flexão aumenta de acordo com o aumento da temperatura de sinterização.

Os maiores valores de tensão máxima de flexão foram obtidos para os lotes de 1650°C, em uma média de 51,33MPa, sendo o maior valor registrado de 67,88MPa nesta mesma temperatura. Esses valores são compatíveis com tijolos comerciais MgO-C, os quais apresentam uma resistência à fratura da ordem de 20-40MPa (BENAVIDEZ *et al*, 2015). No entanto, Lee *et al.* (1996) citam que corpos cerâmicos de espinélio MA têm resistência à flexão no intervalo de 110-245MPa.

A Figura 6.27 apresenta os valores de módulo de elasticidade dos corpos cerâmicos de espinélio MA em função da temperatura de queima. Assim como a tensão máxima, o módulo de elasticidade aumenta conforme o aumento da temperatura de queima. Novamente, os maiores valores foram obtidos para os lotes de 1650°C, em uma média de 26,13GPa, sendo o maior valor registrado de 32,94GPa para os corpos cerâmicos de espinélio MA queimados nesta mesma temperatura. Comparativamente, tijolos comerciais MgO-C apresentam um módulo de elasticidade da ordem de 5-15GPa (BENAVIDEZ *et al*, 2015). Lee *et al.* (1996) citam que corpos cerâmicos de espinélio MA têm módulos de elasticidades que podem variar no intervalo de 240-284GPa.

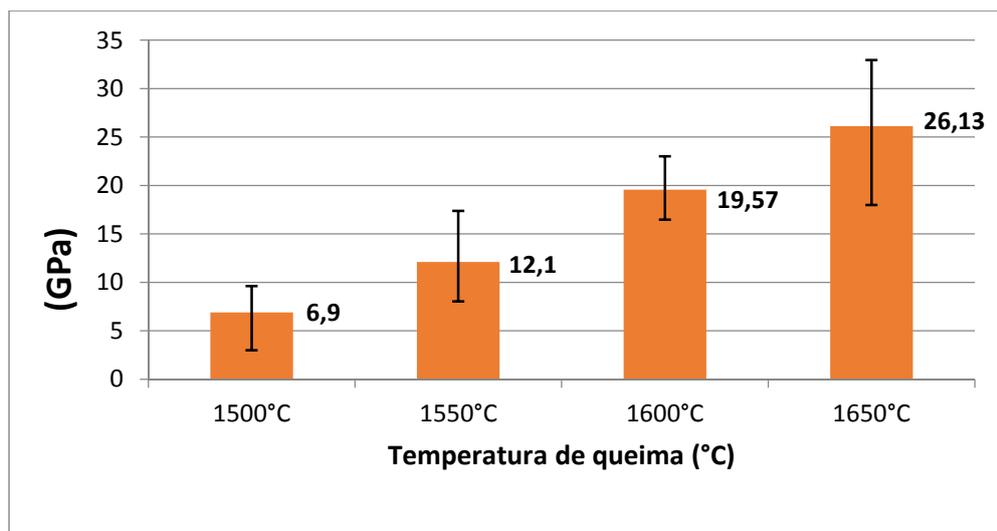


Figura 6.27 – Valores médios (incluindo mínimos e máximos) do módulo de elasticidade dos corpos cerâmicos de espinélio MA em função da temperatura de queima, obtidos no ensaio de flexão a 4 pontos.

A influência da fração volumétrica da porosidade sobre a resistência à flexão e sobre o módulo de elasticidade dos corpos cerâmicos de espinélio MA sinterizados está mostrada na Figura 6.28. As frações volumétricas da porosidade apresentadas são relativas às temperaturas de queima estudadas (1650, 1600, 1550 e 1500°C), respectivamente, como apresentadas na Figura 6.21.

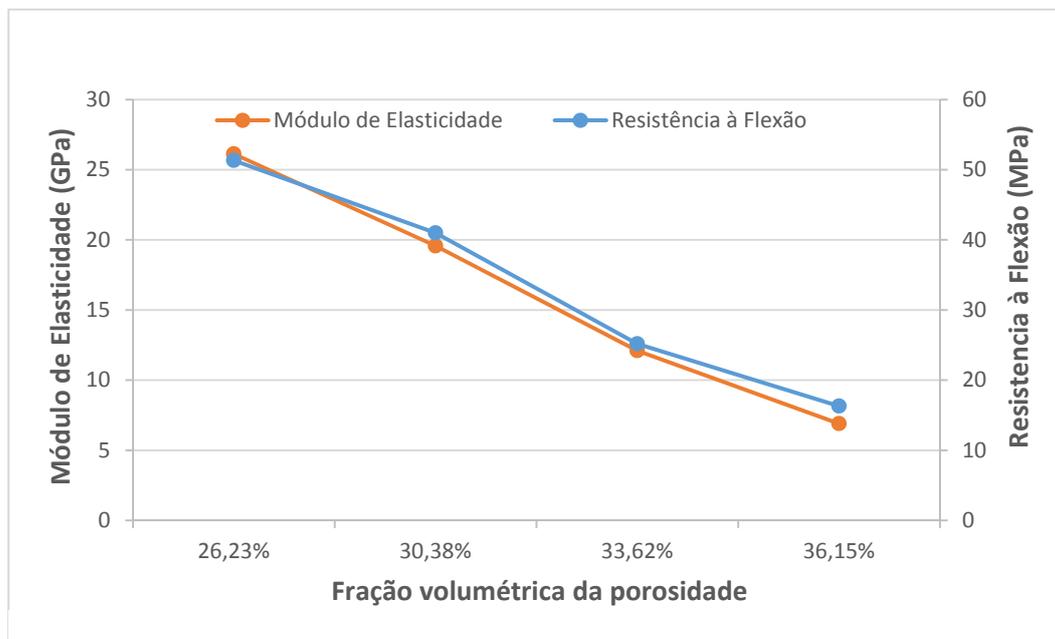


Figura 6. 28 – Influência da porosidade sobre a resistência à flexão e sobre o módulo de elasticidade dos corpos cerâmicos de espinélio MA

A porosidade tem efeito negativo sobre as propriedades analisadas. Segundo Callister (1991), os poros reduzem a área da seção transversal através da qual a carga é aplicada e também atuam como concentradores de tensões. A Figura 6.28 indica que o módulo de elasticidade e a resistência à flexão diminuem significativa e similarmente com o aumento da fração volumétrica dos poros. Por exemplo, um aumento em 10% de porosidade reduz a um quarto os valores de ambas as propriedades.

As diferenças de valores entre os dados obtidos e os valores teóricos podem ser explicadas, como mencionado anteriormente, pela baixa densidade a verde alcançada ($1,73 \text{ g/cm}^3$) e aglomeração dos pós. Portanto, embora se tenha produzido pós com tamanho de cristalitos nanométricos, eles apresentaram comportamento de pós de maior dimensão granulométrica. Assim, fatores como a distribuição de tamanho e forma das partículas, bem

como o grau de compactação devem ser considerados, caso se almeje uma maior densificação dos corpos de prova.

6.2.3 – AÇÃO ANTIOXIDANTE

A Figura 6.29 apresenta a perda de massa no aquecimento em função do teor de espinélio MA adicionados ao grafite, conformados em pastilhas. Os valores absolutos da massa analisada foram corrigidos para que avaliasse somente a oxidação do grafite. A temperatura inicial escolhida para esta análise foi de 700°C, pois garante que não há perda de massa oriunda do espinélio MA, uma vez que sua perda de massa cessa em torno dos 600°C, como indicado na análise termogravimétrica do pó na Figura 6.3.

Observa-se pela Figura 6.29 que a partir de uma adição mínima de 1% em peso de espinélio MA, a perda de massa do grafite diminui em aproximadamente 30% comparada ao grafite sem espinélio MA. As menores perdas de massa foram obtidas para as razões de 5% e 10%, que representam uma média de 44% e 43%, respectivamente, menores que a perda do grafite sem espinélio MA.

Na análise do potencial antioxidante do espinélio MA sob o grafite, observou-se que a partir da sua incorporação em pequenos teores, diminui-se consideravelmente a perda de massa do carbono ao forno nas temperaturas ensaiadas.

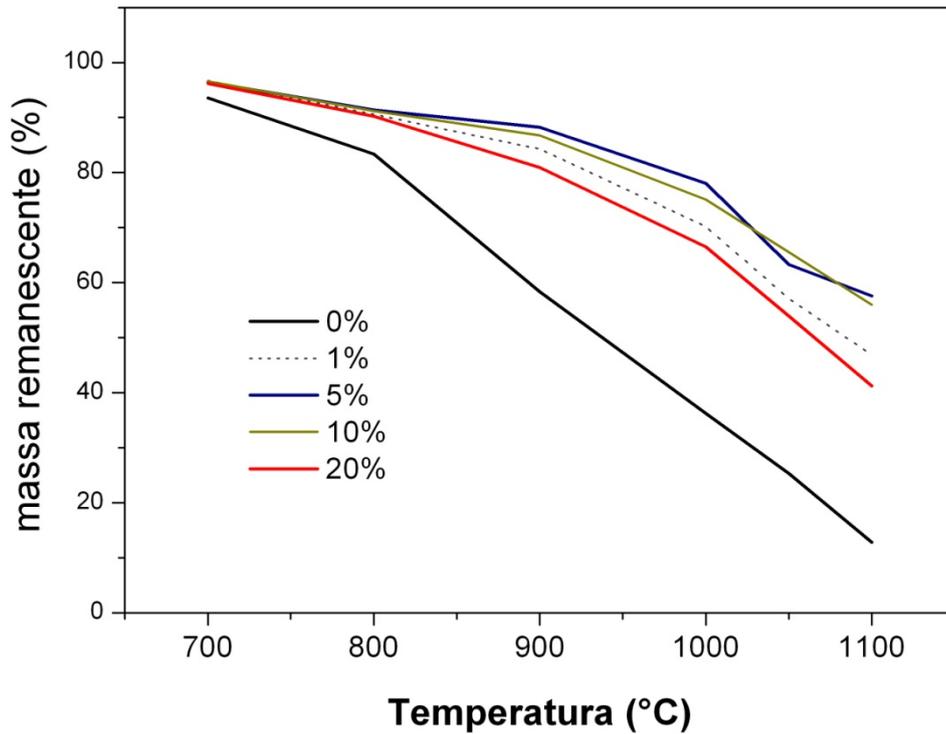


Figura 6.29 – Variação da massa em função da temperatura para pastilhas de grafite com diferentes teores de adição de espinélio MA.

Também foi analisada a resistência à oxidação envolvendo a incorporação do pó como-sintetizado nas mesmas razões e procedimentos anteriores. A Figura 6.30 apresenta as curvas da perda de massa em função da temperatura. Os valores absolutos da massa perdida foram corrigidos de acordo com o teor de adição do pó como sintetizado e com a massa perdida durante seu tratamento térmico (cerca de 60% em peso de acordo com sua análise termogravimétrica - Figura 6.3).

Observa-se pela Figura 6.30 que a partir da adição de 1% do pó como-sintetizado há uma redução na perda de massa do grafite em cerca de 6%. As razões que obtiveram um melhor resultado foram novamente as de 5% e 10%, com uma redução na perda de massa de aproximadamente 22% e 19%, respectivamente.

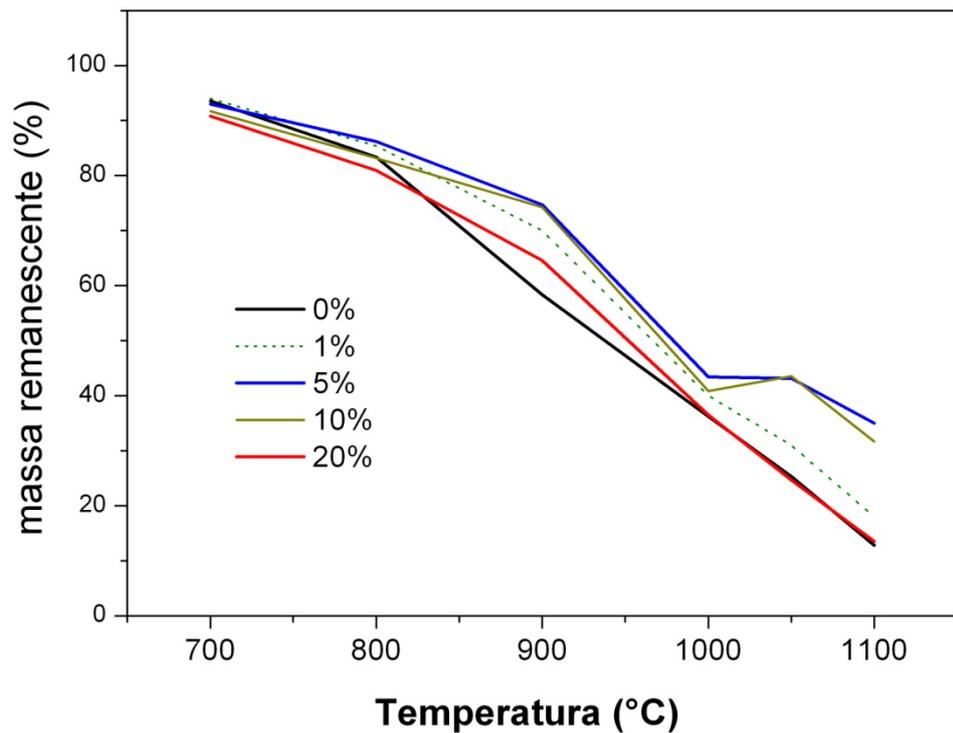


Figura 6.30 – Variação da massa em função da temperatura para pastilhas de grafite com diferentes teores de adição do pó como-sintetizado.

A Figura 6.31 mostra o comportamento do grafite no ensaio dinâmico (ATG) de oxidação em função da quantidade de espinélio MA. Pode-se observar que a partir da adição de pequenas quantidades (1%) de espinélio MA já se observa um aumento na resistência à oxidação do grafite, considerando o aumento dos valores de temperatura *onset*.

A incorporação de 1% em peso do pó de espinélio MA gera um aumento na temperatura *onset* de aproximadamente 43°C em relação ao grafite puro (Figura 6.31). Ao aumentar a quantidade de espinélio para 5% em peso, o acréscimo na temperatura de início de oxidação é de aproximadamente 12°C em relação ao valor obtido com 1% de espinélio. Para as razões maiores de incorporação de espinélio – 10% e 20% - observa-se um aumento insignificante na temperatura *onset*, evidenciando uma possível “razão ótima” entre as razões de 5-10%.

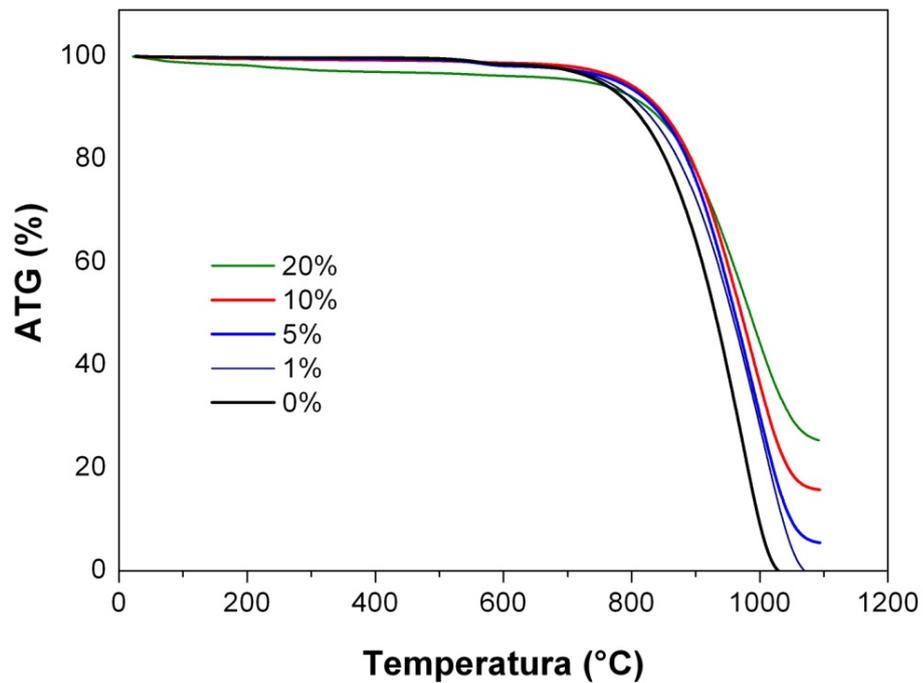


Figura 6.31 – Sobreposição das curvas de ATG de misturas físicas de carbono grafite em diferentes razões de espinélio MA.

Constatou-se que as amostras com a maior razão de espinélio MA (20% em peso) apresentaram maior perda de massa e temperatura *onset* inferior àquelas com menor razão (1%, 5% e 10% em peso de espinélio MA). Porém, apresentou menor perda de massa e temperatura *onset* superior às amostras de grafite sem espinélio MA. Portanto, dentro das faixas de teores de espinélio MA utilizados nesta análise, pode ser observado um aumento da resistência à oxidação do carbono do grafite, possivelmente ocasionado por uma barreira física proporcionada pelo espinélio MA.

7 - CONCLUSÕES

A partir da realização do trabalho experimental, pode-se inferir as seguintes conclusões:

-Quanto à síntese do espinélio MA por combustão em solução:

Foi possível obter espinélio $MgAl_2O_4$ nanoestruturado por síntese de combustão em solução (SCS), após tratamento térmico a $900^\circ C$.

O produto como-sintetizado apresentou presença de ligações Al-O-Mg detectadas por espectroscopia Raman e FTIR, porém não foi possível constatar a fase cristalina MA nesse produto. A perda de massa no tratamento térmico a $900^\circ C$ atingiu 60%, indicando a presença preponderante de resquícios dos precursores orgânicos no produto como-sintetizado.

O aparato utilizado neste trabalho (manta aquecedora) permitiu uma produção de $\sim 13,54\%$ em peso dos precursores, valor muito próximo ao rendimento estequiométrico de 15%.

-Quanto às características do espinélio MA:

O espinélio MA após tratamento térmico apresentou tamanho de cristalitos de cerca de 21,69nm, quando calculado via software *WinFit* e 35,32nm pela técnica de medição por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A morfologia do pó sintetizado constitui-se de partículas micrométricas, irregulares, com uma larga distribuição de tamanhos, além de poros. O aparecimento dessa porosidade pode ser decorrente do volume de gases gerados na reação de combustão. As análises no MET confirmaram a agregação das partículas do pó sintetizado, a partir de partículas com morfologia irregular e do tamanho nanométrico dos cristalitos e atestam a pureza dos pós.

-Quanto às características dos corpos cerâmicos de espinélio MA:

Os corpos cerâmicos produzidos com o pó de espinélio MA apresentaram densidade aparente crescente em função do aumento da temperatura de queima. O maior valor de densidade obtido foi de $2,607g/cm^3$, na temperatura de $1650^\circ C$, representando uma densificação de $\sim 51\%$. A fração de porosidade aparente, assim como para a absorção de

água, diminui com o aumento da temperatura de queima, apresentando uma queda acentuada a partir da temperatura de 1500°C. As menores frações de absorção de água e da porosidade foram obtidas para a temperatura de 1650°C, representando uma média de 10% e 26,3% do volume do *bulk*, respectivamente. A retração linear máxima foi de 10,06% em 1650°C.

A resistência à flexão e o módulo de elasticidade dos corpos prensados mostraram um aumento de acordo com o incremento da temperatura de queima. Os maiores valores de tensão máxima de flexão foram obtidos a 1650°C, em uma média de 51,33MPa, sendo o maior valor registrado de 67,88MPa nesta mesma temperatura. Do mesmo modo, os maiores valores do módulo de elasticidade foram obtidos na maior temperatura de queima (1650°C), em uma média de 26,13GPa, sendo o maior valor registrado de 32,94GPa nesta mesma temperatura.

A influência da porosidade demonstra que o módulo de elasticidade e a resistência à flexão diminuem simetricamente com o aumento da fração volumétrica dos poros. Pode se dizer que uma variação em 0,1 do volume de poros reduz em mais de 400% o módulo dos valores de ambas as propriedades medidas.

O estudo da microestrutura confirmou os valores de porosidade obtidos, a partir da fração significativa de vazios (poros) e coalescimentos incompletos dos grãos presentes na microestrutura. Foi observado que o empacotamento das partículas, bem como as dimensões dos grãos, aumenta conforme se aumenta a temperatura de queima.

-Quanto à ação antioxidante do espinélio MA:

Os pós de espinélio MA obtidos via SCS apresentaram potencial uso como aditivos antioxidantes de materiais à base de carbono em altas temperaturas, como refratários do sistema MgO-Al₂O₃-C. A resistência à oxidação foi averiguada pela diminuição da perda de massa de grafite e pelo aumento da temperatura *onset* a partir de pequenas incorporações de espinélio MA em flocos de grafite.

8 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos na realização dos trabalhos investigados desenvolvidos no escopo desta dissertação, é possível fazer as seguintes sugestões de trabalhos futuros:

- Estudar os parâmetros de processamento, como preparação da matéria-prima, adição de ligantes, tipo e carga de compactação, etc.;
- Avaliar a sinterização dos pós a partir da introdução de aditivos que controlem, por exemplo, o crescimento de grãos;
- Realizar um estudo sobre a resistência à corrosão dos sinterizados, para determinadas aplicações industriais;
- Aplicar a introdução do espinélio MA obtido por SCS em diferentes matrizes refratárias, avaliando parâmetros físicos, mecânicos e químicos (resistência ao ataque de escória).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALINEJAD B., SARPOOLAKY H., BEITOLLAHI A., SABERI A., AFSHAR S., Synthesis and characterization of nanocrystalline MgAl₂O₄ spinel via sucrose process, **Materials Research Bulletin** 43 5 (2008) 1188-1194.

ANGAPPAN S., BERCHMANS L. J., AUGUSTIN C.O., Sintering behaviour of MgAl₂O₄ – a prospective anode material, **Materials Letters** 58 (2004) 2283–2289.

ASTM C373, Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, **ASTM International** (2006).

ASTM C1161, Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature, **ASTM International** (2013).

BAI J., LIU J., LI C., LI G., DU Q., Mixture of fuels approach for solution combustion synthesis of nanoscale MgAl₂O₄ powders, **Advanced Powder Technology** 22 (2011) 72–76.

BAUDIN G., MARTINEZ R., PENAV P., **J. Am. Ceram. Soc.** 78 (9) (1995) 1857–1862.

BENAVIDEZ E. R., BRANDALEZE E., LAGORIO Y. S., GASS S. E., MARTINEZ A. G. T., Thermal and mechanical properties of commercial MgO-C bricks, **Matéria** 20 (2015)

BIRINGER R., Nanostructured materials, **Materials Science and Engineering** (1989) 33-43.

BRAGANÇA S. R., Corrosão de refratários utilizados na siderurgia. Parte II: Propriedades físicas dos refratários e fatores operacionais, **Cerâmica** 58 (2012) 459-464

BRAGG W. H., The structure of spinel group of crystals, **Philos Mag.**, 30 (176) (1915) 305-315.

BRANAUER S., EMMETT P.H., TELLER E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, **J. Am. Chem. Soc.** 60 (1938) 309-319.

BRIZUELA A. B., **Carbohydrate Research** 388 (2014) 112–124

CALLISTER W. D., **Materials Science and Engineering, an Introduction**, Jr. - John Wiley & Sons, New York (1991).

CAO G., WANG Y., **Nanostructures and nanomaterials**, World Scientific, 2nd ed., 2011.

CHICK L. A., PEDERSON L. R., MAUPIN G. D., BATES J. L., THOMAS L. E. e EXARHOS G. J., Glycine-nitrate combustion synthesis oxide ceramic powders, **Materials Letters**, 10 (1990) 6-12.

CHOPELAS A., HOFMEISTER A. M., Vibrational spectroscopy of aluminate spinels at 1 atm and of $MgAl_2O_4$ to over 200 kbar. **Physics and Chemistry of Minerals**, 18, (1991) 279-293.

CIVERA A., PAVESE M., SARACCO G., SPECCHIA V., Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion, **Catalysis Today**, 83 (2003) 199-211.

CYNN H., SHARMA S.K., COONEY T.F., NICOL M., High-temperature Raman investigation of order-disorder behavior in the $MgAl_2O_4$ spinel. **Physical Review B**, 45, (1992) 500-502.

DEAN J. A., **Lange's handbook of chemistry**, McGraw-Hill, ed. 12, New York (1979).

DOGAN F., **Superconductor powder synthesis**, Chataqua Summer Workshop, University of Washington (2001).

DOMANSKI D., URRETAVIZCAYA G., CASTRO F. J., GENNAN F. C., Mechanochemical synthesis of magnesium aluminate spinel powder at room temperature, **J. Am. Ceram. Soc.** 87 (2004) 2020–2024.

DUAN X. L., SONG C. F., WU Y. C., YU F. P., CHENG X. F., YUAN D. R. Preparation and optical properties of nanoscale $MgAl_2O_4$ powders doped with Co^{2+} ions **J. Non-Cryst. Solids** 354 (2008) 3516-3519

EDELSTEIN A. S., CAMMARATA R.C., **Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications**, Institute of Physics Publishing LONDRES (1996) 201-218.

ELSSNER G., HOVEN H., KIESSLER G., WELLNER P., **Ceramics and Ceramic Composites: Materialographic Preparation**, Elsevier, ed. 1, New York (1999) 33-54.

ESCOBAR C. F., **Desenvolvimento de novo ligante para o processo de moldagem de pós por injeção**, Dissertação de Mestrado, PPGE3M/UFRGS (2013).

FAN M., Ceramic and glasses, Engineered Materials Handbook, 4, ASM Inter., **Mater. Info. Soc.** (1991).

GANESH I., BHATTACHARJEE S., SAHA B.P., JOHNSON R., MAHAJAN Y.R., A new sintering aid for magnesium aluminate spinel, **Ceramics International** 27 (2001) 773–779

GANESH I., SRINIVAS B., JOHNSON R., SAHA B. P., MAHAJAN Y. R., Effect of fuel type on morphology and reactivity of combustion synthesised MgAl₂O₄ powders, **British Ceramic Transactions**, 101 (2002) 247– 254.

GANESH I., BHATTACHARJEE S., SAHA B.P., JOHNSON R., RAJESHWARI K., SENGUPTA R., RAMANA RAO M.V., MAHAJAN Y.R., An efficient MgAl₂O₄ spinel additive for improved slag erosion and penetration resistance of high-Al₂O₃ and MgO–C refractories, **Ceramics International** 28 (2002²) 245–253

GERMAN R. M., **Sintering Theory and Practice**, John Wiley & Sons, New York (1996).

GHOSH B., CHAKRABARTY P., PAL P.G., MITRA S.K., SWAMINATHAN K.S., Magnesio-aluminate spinel — a potential raw material for making new generation refractories. **Proc. UNITESR'95** (1995) 541–549.

GLEITER H., **Progress in Materials. Science**, 33 (1989) 223- 315.

GLEITER H., Materials with ultrafine microstructures: retrospectives and perspectives, **NanoStructured Materials**, 1 (1992) 1-19.

GLEITER H., Nanostructured materials: state of the art and perspectives. **Nanostructured Mater.** 6 (1995) 3-14.

HECK A. L., TAFFAREL S. R., HOFFMANN R., PORTUGAL JR. U. L., JAHN S. L., FOLETTO E. L., **Cerâmica** 51 (2005) 117-120.

KANG, S. J. L., Sintering Densification, grain growth and microstructure. **Burlington - Elsevier** (2005)

KAYE B. H., Particle Image Analysis, **ASM Handbook**, 7 (1998) 259-273.

KINGSLEY J. J., PEDERSON L. R., Combustion synthesis of perovskite LnCrO₃ powders using ammonium dichromate, **Materials Letters** 18 (1993) 89-96.

KORGUL P., WILSON D.R., LEE W.E., Microstructure analysis of corroded alumina-spinel castable refractories, **J. Eur. Ceram. Soc.** 17 (1997) 77–84.

LEE W. E., KORGUL P., GOTO K., WILSON D. R., Microstructural analysis of corrosion mechanisms in oxide-spinel steelmaking refractories, **Proc. 2nd Intl. Symposium on Advances in Refractories for the Metallurgical Industries**, Montreal, Canada (1996) 453-465.

LEE W. E., MOORE R. E., **J. Am. Ceram. Soc.** 81, 6 (1998) 1385-1410.

LEE W. E., ZHANG S., Melt corrosion of oxide and oxide-carbon refractories, **International Materials Reviews**, 44 (1999) 77-104

LI J., IKEGAMI T., LEE J., MORI T., YAJIMA Y., **J. Eur. Ceram. Soc.** 21 (2001) 139-148.

LIMA A. N. C., **Obtenção e caracterização de espinélio $MgAl_2O_4$ nanoestruturado através de síntese por combustão em solução**, Dissertação de Mestrado, PPGE3M/UFRGS (2007).

MACIEL A. P., LONGO E. e LEITE E. R., **Nanostructures tin oxide: synthesis and growth of nanocrystals and nanoribbons**, *Quim. Nova* (2003) 855-862.

MARINO L. F. B., BOSCHI A. O., A expansão térmica de materiais cerâmicos, **Cerâmica Industrial**, 3 (1998) 23-33.

MARQUES C. M., **Relação entre microestrutura e desgaste erosivo a frio e a quente em materiais cerâmicos a base de alumina**, Tese de Doutorado, PPGE3M/UFRGS (2006).

MCMILLAN P., PIRIOUS B., The structure and vibrational spectra of crystals and glasses in the silica-alumina system. **J Non-Cryst. Solids** 53 (1982) 279-298

NISHIKAWA S., Structure of some crystals of the spinel group, *Proc. Math. Phys. Soc.* 8, Tokyo (1915) 199-209.

O'HORO M. P., FRISILLO A. L., WHITE W. B., Lattice vibrations of $MgAl_2O_4$ spinel. **Journal of Physics and Chemistry of Solids** 34, 23-28 (1973).

PALMEIRA A. A., **Estudo comparativo da sinterização de pós nanoestruturados e microestruturados de ZrO_2 tetragonal estabilizado com Y_2O_3** , Tese de Doutorado, USP/EEL (2012).

PAPINI C. J., **Estudo comparativo de métodos de determinação do tamanho de partícula**, Dissertação de Mestrado, IPEN (2003)

PARMENTIER J., PLOUET M., VILMINOT S., **Mater. Res. Bull.** 33 (11) (1998) 1717-1724.

PATIL K. C., ARUNA S. T., MIMANI T., Combustion synthesis: an update, **Current Opinion in Solid State and Materials Science** 6 (2002) 507–512.

PERRY R. H. e CHILTON C. H., **Chemical Engineers Handbook**, ed. 5, McGraw-Hill, New York (1975).

PRATSINIS S. E., **Progress in Energy and Combustion Science** 24 (1997) 197-219.

PUROHIT R.D., SHARMA B.P., PILLAI K.T., TYAGI A.K., Ultra-fine ceria powders via glycine-nitrate combustion, **Materials Research Bulletin** 36 (2001) 2711-2721.

RANDALL M., **Fundamentals of Sintering**, Engineering Science and Mechanics Department , Ceramic Monographs, Verlag Schmid, Alemanha (1991) 260-269.

REED J. S., **Principles of Ceramic Processing**, John Wiley & Sons, New York, EUA (1994).

SAKO E. Y., MILANEZ D. H., BRAULIO M. A. L., BITTENCOURT L. R. M., PANDOLFELLI V. C., **Cerâmica** 56 (2010) 23-27.

SEGADAES B. A. M., MORELLI M. R. e KIMINAMI R. H. G. A., **Journal of the European Ceramic Society** , 18 (1998) 771-781.

SANJABI S., OBEYDAVI A., **Journal of Alloys and Compounds** 645 (2015) 535–540

SANTOS L. P. S., **Caracterização Óptica e Estrutural de PbTiO₃ Nanoestruturado Obtido por Moagem Mecânica de Alta Energia**, Dissertação de Mestrado, USP/São Carlos (2002).

SARKAR R., SAHOO S., **Ceramics International** 40 (2014) 16719–16725.

SILVA S. V. S. A., **Obtenção e caracterização de material compósito nanoestruturado no sistema cBN–TiB₂–Al**, Dissertação de Mestrado, CCT/UENF (2011).

SMITH R., BACORISEN D., UBERUAGA B. P., SICKAFUS K. E., BALL J. A., GRIMES R. W., **J. Phys. Condens. Matter**, 17 (2005) 875–891.

TAKIMI A. S., **Emprego de fosfato ácido de alumínio como inibidor da oxidação de grafites naturais em refratários MgO-C**, Tese de Doutorado, PPGE3M/UFRGS (2013).

TONIOLO J. C., **Síntese de Pós de Alumina Nanocristalina por Combustão em Solução**, Dissertação de Mestrado, PPGE3M/UFRGS (2004).

TOPOLSKI D. K., **Obtenção de espinélio $MgAl_2O_4$ nanoestruturado através de síntese contínua por combustão em solução**, Dissertação de Mestrado, PPGE3M/UFRGS (2010).

TRICHÊS D. M., **Caracterização de Ligas Binárias Nanoestruturadas dos Sistemas Zn-Sb, Ge-Sb, Al-Sb e Co-Sb Produzidas por Síntese Mecânica**, Tese de Doutorado, UFSC (2009).

WEBB P. A., ORR C., *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, **Micrometrics Instrument Corp.**, Norcross (1997).

WHITE W.B., DE ANGELIS B. A., Interpretation of the vibrational spectra of spinels **Spectrochim. Acta** 23A (1967) 985–995

WILDING M. C., **Ceramic and Glass Materials**, J. F. Shackelford & R. H. Doremus, Springer (2008) 49-66.

ZANOTTO E. D., MIGLIORE A. R. Jr., Propriedades mecânicas de materiais cerâmicos: Uma introdução, **Cerâmica** 37 (1991) 7-16.

ZARE S., A. MONSHI, A. SAIDI, Improving in situ spinel refractory castables using a novel binder, **Ceramics International** 42 (2016) 5885–5896.

ZHANG S., LEE W. E., **Refractories Handbook**, 9 Spinel-Containing Refractories, Charles A. Schacht New York EUA (2004) 215-257.

ZHU X., BIRINGER R., HERR U., GLEITER H., **Phys. Rev. B.**, 35 (1987) 9085-9089.