CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
FELIPE CRISTOVAM BATISTA

INFLUÊNCIA DOS ÍONS Na^{+} OU Si^{4+} NA SÍNTESE E SINTERIZAÇÃO DO ALUMINATO DE MAGNÉSIO ($MgAl_2O_4$)

São Bernardo do Campo
2021

FELIPE CRISTOVAM BATISTA

INFLUÊNCIA DOS ÍONS Na^{+} OU Si^{4+} NA SÍNTESE E SINTERIZAÇÃO DO ALUMINATO DE MAGNÉSIO ($MgAl_2O_4$)

Dissertação de mestrado apresentada ao Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica. Orientado pelo Prof. Dr. Rodrigo Condotta.

São Bernardo do Campo

2021

Cristovam Batista, Felipe.
Influência dos íons Na+ ou Si4+ na síntese e sinterização do aluminato de magnésio (MgAl2O4) / Felipe Cristovam Batista. São Bernardo do Campo, 2021.
84 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.
Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Condotta.

1. Aluminato de magnésio. 2. Espinélio. 3. Sinterização rápida. I. Condotta, Rodrigo, orient. II. Título.

Elaborada pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da FEI com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

centro universitário FEI

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO
ATA DA BANCA EXAMINADORA

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Mecânica

Mestrado

PGM-10

Aluno: Felipe Cristovam Batista **Matrícula:** 218302-8

Título do Trabalho: INFLUÊNCIA DOS ÍONS Na+ OU Si4+ NA SÍNTESE E SINTERIZAÇÃO DO ALUMINATO DE MAGNÉSIO (MgAl2O4).

Área de Concentração: Materiais e Processos

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Condotta

Data da realização da defesa: 25/02/2021

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

Trabalho apresentado contempla os requisitos necessários para aprovação, além disso, durante a argui-

ção, o candidato demonstrou ter aprofundado seu nível de conhecimento no tema abordado.

São Bernardo do Campo, 25 / 02 / 2021.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA	
Prof. Dr. Rodrigo Condotta	Ass.: _____
Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço	Ass.: _____
Prof.ª Dr.ª Renata Ayres Rocha	Ass.: _____

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO ☒ REPROVADO ☐

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA

_____

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

_____

Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

FELIPE CRISTOVAM BATISTA

INFLUÊNCIA DOS ÍONS Na^+ OU Si^{4+} NA SÍNTESE E SINTERIZAÇÃO DO ALUMINATO DE MAGNÉSIO ($MgAl_2O_4$)

Dissertação de mestrado apresentada ao Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Comissão julgadora

_____

Orientador e Presidente: Prof. Dr. Rodrigo Condotta

_____

Examinador (1): Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço

_____

Examinador (2): Prof. Dra. Renata Ayres Rocha

São Bernardo do Campo

2021

Dedico este trabalho a minha esposa, família, amigos, ao meu orientador Prof. Dr. Rodrigo Condotta, ao Prof. Dr. Gilberto José Pereira, e ao Prof. Dr. Fernando dos Santos Ortega, que colaboraram muito, e de diversas formas, para que esse trabalho fosse possível.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS por iluminar todos os meus passos até o dia de hoje.

A Marina Frias, minha amada esposa, pelo amor, compreensão, amizade, incentivo, e por abrilhantar meus dias de uma maneira que me fortalece e engrandece.

A minha família, pelos ensinamentos, apoio e incentivo constantes em todas as fases da minha vida.

Ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Rodrigo Condotta, pela ajuda com toda a parte experimental, orientação, por todo suporte nesses últimos meses de estudo e pela grande ajuda para que esse trabalho fosse concluído.

Aos amigos Prof. Dr. Gilberto José Pereira e Prof. Dr. Fernando dos Santos Ortega, pela oportunidade, paciência, orientação, amizade e ensinamentos nesses últimos anos de mestrado.

Aos amigos Rayanne Andrade e Luciano Gardino, pela ajuda em toda a parte experimental desse trabalho, além das discussões sobre a parte teórica e resultados.

Aos meus amigos mais antigos, Jeferson Rocha e Leonardo Viccari, pelos imensuráveis conselhos e conversas.

A Camila Broio, amiga incondicional, pelo incentivo e carinho desempenhado durante os últimos anos.

A família Martins, por me acolherem como integrante da família, em todos os mais diversos momentos da minha vida, tais que foram indispensáveis para a construção da pessoa que me tornei.

Aos amigos de longa data, William Maluf e Marcio Rodrigo, pela oportunidade, amizade e confiança no meu potencial.

A FEI e seus funcionários, que desde a graduação nos apoiam no nosso desenvolvimento acadêmico e profissional.

A todos os amigos que durante esse período de mestrado se mostraram compreensivos, e entenderam a necessidade da minha ausência em determinados momentos.

“Toda força bruta representa nada mais do que um sintoma de fraqueza. O importante é você crer nessa força incrível que existe dentro de você. Meu amigo, meu compadre, meu irmão, escreva sua história pelas suas próprias mãos.”

(GERALDO, 1980)

RESUMO

O aluminato de magnésio, do inglês "*magnesiun aluminate*", também conhecido como MAS, é um material que apresenta grande destaque dentre os materiais cerâmicos, principalmente devido à possibilidade de combinar transparência com elevada dureza e boa resistência ao choque térmico. Normalmente, para aplicações que utilizam esse material, são utilizadas técnicas de sinterização sob alta pressão (GPa) e longos periodos de tempos (horas). Assim, tanto a obtenção de materias com baixa porosidade após sinterização sem auxílio de pressão, como o uso de sinterização rápida são muito interessantes do ponto de vista tecnológico. A possibilidade de obter pó nanométrico de aluminato de magnésio, viabilizando assim temperaturas de sinterização mais baixas, podendo então obter uma redução do crescimento de grão, propiciando melhora nas propriedades mecânicas e óticas do MAS , aliados a uma economia energética, pode alavancar a utilização, já vasta, desse material para inúmeras aplicações. Uma vez que a ação do SiO_2 como aditivo de sinterização é atribuída à formação de fase líquida, uma pequena quantidade de aditivo como Si e/ou Na pode favorecer a densificação através da formação de um filme vítreo viscoso, que em conjunto com o estado nanométrico das partículas e a refratariedade do MAS, apresenta potencial para rápida densificação. Este trabalho apresenta a caracterização dos pós nanométricos de aluminato de magnésio puro, e dopados com apenas íons de sódio ou íons de sódio e silício, nas concentrações molares de 0,5%, 1,0%, 1,5% e 2,0%, obtidos por síntese química via método de coprecipitação em meio aquoso, calcinação a 800 ºC por 5 horas, e sinterizadas de formas distintas: sinterização rápida a 1400 ºC por 2 minutos, e sinterização concencional a 1400 ºC por 2 horas. Os resultados obtidos indicam que após a sinterização rápida e convencional a dopagem auxiliou na redução do crescimento de grão, comparado ao material puro nas mesmas condições de calcinação e sinterização. Os resultados mostraram que o processo de sinterização do MAS dopado com NaOH ou Na_2SiO_3 pode ser conduzido em temperaturas inferiores àquelas empregadas com outros agentes dopantes, e o material com as melhores características foi com o MAS dopado com 1,0% Na_2SiO_3.

Palavras-chave: Espinélio. Aluminato de magnésio. Sinterização rápida.

ABSTRACT

Magnesium aluminate, also known MAS, is a material that stands out among the ceramic materials, mainly due to the possibility of combining transparency with high hardness and good resistance to thermal shock. Normally, for applications using this material, sintering techniques under high pressure (GPa) and long periods of time (hours) are used. Thus, obtaining parts with low porosity after sintering without high pressure, as well as using fast sintering are very interesting from a technological point of view. The possibility of obtaining nanometric powder of magnesium aluminate, thus enabling lower sintering temperatures, thus being able to obtain a reduction in grain growth, providing an improvement in the mechanical and optical properties of MAS, combined with an energy saving, can leverage the use, already vast, of this material for countless applications. Since the action of SiO_2 as a sintering additive is attributed to a liquid phase formation, a small amount of additive such as Si and / or Na can favor densification through the formation of a viscous glassy film, which together with the nanometric state of particles and the refractoriness of MAS has the potential for rapid densification. This work presents the characterization of nanometric powders of pure magnesium aluminate, or doped with sodium or sodium and silicon, in molar concentrations of 0.5%, 1.0%, 1.5% and 2.0%, obtained by chemical synthesis via aqueous coprecipitation method, calcination at 800 ºC for 5 hours, and sintered in different ways: fast firing at 1400 ºC for 2 minutes, sintering at 1400 ºC for 2 hours. The results obtained indicate that after fast firing or sintering, doping helped to reduce grain growth, compared to pure material under the same conditions of calcination and sintering. The results showed that the sintering process of MAS doped with NaOH or Na_2SiO_3 can be conducted at temperatures lower than other doping agents, and the material with the best characteristics was with MAS doped with 1.0% Na_2SiO_3.

Keywords: Spinel. Magnesium aluminate. Fast firing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Espectro de transmitância de diferentes materiais 19
Figura 2 - Percentagem de átomos nos contornos de grão de um material nanoestruturado em função do diâmetro do grão 21
Figura 3 - Diagrama de fases MgO - Al_2O_3 23
Figura 4 - Oxalato em solução aquosa em função do pH 27
Figura 5 - Tamanho do cristalito de MAS em função da temperatura de calcinação 31
Figura 6 - Estágios de sinterização 33
Figura 7 - Diagrama dos estágios de sinterização em fase líquida 35
Figura 8 - Padrões DRX do coprecipitado de Mg/Al aquecido a diferentes temperaturas 42
Figura 9 - Exemplo curva dilatométrica 47
Figura 10 - Fluxograma simplificado das etapas de processamento do MAS 50
Figura 11 - Aparato experimental para síntese de aluminato de magnésio 51
Figura 12 - Termogravimetria dos reagentes: nitrato de alumínio e nitrato de magnésio 58
Figura 13 - Termogravimetria Precursores – Perda de massa em relação ao aumento de temperatura 59
Figura 14 - Termogravimetria do MAS e derivada em função da temperatura 60
Figura 15 - Difratograma do MAS puro após calcinação a 800 °C durante 5h 61
Figura 16 - Difratograma dos precursores após a termogravimetria 61
Figura 17 - Difratograma MAS + %NaOH calcinado a 800 ºC 62
Figura 18 - Difratograma MAS + %Na_2SiO_3 calcinado a 800 ºC 62
Figura 19 - Difratograma MAS + 2,0% de dopantes 63
Figura 20 - Difratograma MAS + %NaOH calcinado a 800 ºC, sinterização convencional 64
Figura 21 - Difratograma MAS + %Na_2SiO_3 calcinado a 800 ºC, sinterização convencional 64
Figura 22 - Difratograma MAS + %NaOH calcinado a 800 ºC, sinterização rápida 65
Figura 23 - Difratograma MAS + %Na_2SiO_3 calcinado a 800 ºC, sinterização rápida 65
Figura 24 - Densificação em função da temperatura 69
Figura 25 - Dilatometria MAS dopado com NaOH 70
Figura 26 - Dilatometria MAS dopado com Na_2SiO_3 71
Figura 27 - Comparação imagens MEV MAS puro e MAS + 1,0% de dopantes 72
Figura 28 - Comparação imagens MEV MAS + 1,0% Na_2SiO_3 e MAS + 1,5% Na_2SiO_3 73
Figura 29 - Comparação imagens MEV MAS + 1,0% Na_2SiO_3 74
Figura 30 - Amostra de MAS sinterizada 75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação de propriedades dos elementos..... 39
Tabela 2 - Densidade MAS calcinado em função da percentagem de dopante..... 66
Tabela 3 - Percentagem de densificação volumétrica média após sinterização 67
Tabela 4 - Percentagem de densificação volumétrica média em relação a densidade teórica.. 67
Tabela 5 - Área superficial MAS calcinado em função da percentagem de dopante..... 68
Tabela 6 - Comparação área superficial MAS calcinado (m^2/g)..... 69
Tabela 7 - Tamanho de Grão 74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MEV - Microscópio eletrônico de varredura

CFC - Cúbica de face centrada

MAS - Magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel (espinélio de aluminato de magnésio)

PSPU - Pirólise de spray gerado por pulverização ultrassônica

TMAOH - Hidróxido de tetrametil amônio

LiF - Fluoreto de lítio

AlON - Oxinitreto de alumínio

HIP - Hot isostatic pressure (pressão isostática a quente)

HP - Hot pressure (pressão a quente)

SPS - Spark plasma sintering (sinterização por spark plasma)

TGA - Thermogravimetric analysis (análise de termogravimetria)

DRX - Difração de raios-x

DTG - Derivative thermo gravimetry

BET - Ensaio de Brunauer, Emmet e Teller

DTA - Differential thermal analysis

DSC - Differential scanning calorimetry

MAUD - Material analysis using diffraction

LISTA DE SÍMBOLOS

Å - angstrom (10^{-10} m);

λ - comprimento de onda dos raios-x

n – ordem de reflexão

θ – ângulo de Bragg

d_{hkl} – distância entre os planos atômicos

B – alargamento da reflexão (pico)

K – fator de forma

θ_{LAN} - fração de superfície recoberta

pl - pressão

α - constante de LAN

v - volume total de gás adsorvido;

vm - volume de gás adsorvido quando a superfície do sólido está completamente coberta por uma monocamada;

c - constante de BET;

p - pressão medida no estado de equilíbrio;

po - pressão inicial do sistema;

R - constante geral dos gases

T - temperatura do gás

E1 - calor de adsorção à superfície sólida;

EL - calor de liquefação;

S - área de superfície específica;

Nav - número de Avogadro ($6{,}022 \times 10^{23}$ mol^{-1});

Aad - área de seção transversal de uma molécula de adsorbato;

Mv - volume ocupado por 1 mol da molécula de adsorbato;

D_{BET} - diâmetro médio de partícula;

ρ - densidade do material;

B - alargamento da linha medida á meia altura de sua intensidade máxima;

K - constante da partícula;

kV - quilo Volt;

mA - miliamperes;

Ψ - ângulo diedro;

dv - densidade volumétrica;

m - massa da amostra;

V – volume aparente da amostra;

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 16

1.1 MOTIVAÇÃO DO TRABALHO 16

1.2 OBJETIVOS 17

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 18

2.1 MATERIAIS CERÂMICOS 18

2.1.1 Cerâmicas transparentes 18

2.1.2 Materiais nanométricos 20

2.1.3 Espinélio 21

2.1.4 Aluminato de magnésio 22

2.1.4.1 Características teóricas 22

2.1.4.2 Diagrama de fases 23

2.1.4.3 Aplicações do MAS 24

2.1.4.4 Excesso de magnésia ou alumina 24

2.2 SÍNTESE DO MAS 25

2.2.1 Influência do pH 26

2.2.2 Influência da saturação 28

2.2.3 Coprecipitação 28

2.2.3.1 Coprecipitação em meio aquoso 29

2.2.4 Solubilidade de compostos iônicos 29

2.3 CALCINAÇÃO 30

2.4 SINTERIZAÇÃO 31

2.4.1 Fases de sinterização 33

2.4.1.1 Sinterização no estado sólido 33

2.4.1.2 Sinterização na fase líquida 34

2.4.2 Sinterização rápida 36

2.4.3 Densificação do MAS **36**

2.4.4 Aditivos de sinterização **37**

2.4.5 Cátions Na^{+} e Si^{4+} como aditivos de sinterização **38**

2.5 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ 39

2.5.1 Termogravimetria - TG **40**

2.5.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) **41**

2.5.3 Difração de raios-x - DRX **41**

2.5.4 Área superficial e tamanho de partícula - BET **43**

2.5.5 Dilatometria - TMA **46**

2.5.6 Picnometria **47**

2.5.6.1 Densidade volumétrica ***48***

2.5.7 Microscópio eletrônico de varredura - MEV **48**

3 MATERIAIS E MÉTODOS **49**

3.1 MATERIAIS 49

3.2 EQUIPAMENTOS 49

3.3 MÉTODOS 50

3.3.1 Procedimento experimental **50**

3.3.2 Síntese **51**

3.3.2.1 Secagem e peneiramento ***52***

3.3.2.2 Dopagem ***52***

3.3.3 Calcinação **53**

3.3.4 Sinterização **53**

3.3.5 Caracterização **54**

3.3.5.1 Termogravimetria - TG ***54***

3.3.5.2 Difração de raios-x - DRX ***54***

3.3.5.3 Área superficial e tamanho de partícula - BET ***55***

3.3.5.4 Dilatometria - TMA ***55***

3.3.5.5 Picnometria *56*

3.3.5.6 Microscópio eletrônico de varredura - MEV *56*

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES **58**

4.1 TERMOGRAVIMETRIA - TG 58

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X - DRX 60

4.3 PICNOMETRIA 66

4.4 ÁREA SUPERFICIAL E TAMANHO DE PARTÍCULA - BET 68

4.5 DILATOMETRIA - TMA 70

4.6 MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA - MEV 71

5 CONCLUSÕES **76**

6 OPORTUNIDADES PARA TRABALHOS FUTUROS **77**

REFERÊNCIAS **78**

1 INTRODUÇÃO

Com a crescente evolução dos projetos de engenharia, cada vez mais surge à necessidade de materiais que suportem as solicitações mecânicas, aliando alto desempenho, baixos peso e custos de fabricação; neste contexto os materiais cerâmicos têm sido cada vez mais aplicados, especialmente em condições severas de temperaturas.

1.1 MOTIVAÇÃO DO TRABALHO

Os materiais cerâmicos têm ganhado destaque nas mais recentes aplicações, e por esse motivo, têm sido cada vez mais estudados, de forma a ampliar sua utilização no mercado de materiais de engenharia. Suas características principais, como elevado ponto de fusão, alta dureza, baixo coeficiente de expansão térmico, alta estabilidade química, dentre outras, são os grandes atrativos para sua aplicação em substituição de outros materiais (PATEL *et al*. 2000).

Dentre as cerâmicas técnicas, o aluminato de magnésio, do inglês "*magnesiun aluminate*", também conhecido como MAS, aparece como uma opção para aplicações em que se faz necessário trabalho com temperaturas elevadas e propriedades mecânicas consideradas elevadas para materiais cerâmicos (DUNG; PING; AZAD, 2001).

A possibilidade de obter pó nanométrico de aluminato de magnésio, viabilizando assim temperaturas de sinterização mais baixas, podendo então obter uma redução do crescimento de grão, propiciando melhora nas propriedades mecânicas e óticas do MAS, aliados a uma economia energética, pode alavancar a utilização, já vasta, desse material para as inúmeras aplicações.

Dentre as diversas maneiras de sintetizar o MAS, a coprecipitação se destaca por possibilitar a obtenção de pós nanométricos, conforme Gallagher (2000), que por sua vez acarretam numa melhora das propriedades mecânicas do material. Para que isso seja possível, a utilização de aditivos melhora consideravelmente o processo de sinterização do material, possibilitando melhores resultados do que uso do material puro, como por exemplo, na densificação do material. Dentre os trabalhos que abordam a coprecipitação podemos citar (HESSIEN; RASHAD; EL-BARAWY, 2008), (WAJLER *et al*. 2008), (BOCANEGRA *et al*. 2007), (RUFTNER *et al*. 2013).

Ao utilizar os íons Na^+ como dopante, temos a possibilidade de reduzir o custo de fabricação, uma vez que o sódio é mais barato que os dopantes normalmente utilizados para a fabricação do aluminato de magnésio, além de ser um material que oferece baixo risco em sua

utilização, diferentemente do lítio, por exemplo, que é um dopante muito utilizado na dopagem do aluminato de magnésio e que por sua vez apresenta uma elevada pressão de vapor.

Outra opção é que o SiO_2 como aditivo de sinterização favorece a formação de fase líquida, melhorando a densificação devido a formação de um filme vítreo viscoso, que aliado a partículas com tamanho nanométrico, abaixo de 20 nm, tendem a melhorar a sinterização em termos de tempo e temperatura, reduzindo ambos.

A literatura reporta a utilização de fluoreto de lítio (LiF) como aditivo para a sinterização do MAS, isso pode ser evidenciado nos trabalhos de Reimanis e Kleebe (2007); Frage *et al*. (2007); Gilde, Patel e Patterson (2005); Rozenburg *et al*. (2007), Skaf (2012). Para essa aplicação a utilização de aditivos visa melhorar a densificação do MAS, de forma a obter a melhora nas propriedades mecânicas e óticas.

1.2 OBJETIVOS

Através da síntese por coprecipitação em meio aquoso, obter pós nanométricos de aluminato de magnésio puro e dopados com hidróxido de sódio e silicato de sódio alcalino.

Avaliar a influência dos íons de sódio e silício, provenientes das fontes de dopantes, na síntese e sinterização do MAS na estrutura do espinélio e em suas propriedades.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica deste trabalho busca embasar teoricamente a parte experimental, de forma a compreender os resultados obtidos.

2.1 MATERIAIS CERÂMICOS

A etimologia da palavra cerâmica se origina do termo grego "*keramikê*", e na Grécia antiga o oleiro era chamado "*kerameus*", e "*keramos*" era o nome dado tanto à argila, como ao produto manufaturado (PILEGGI, 1958, *apud* WENDT, 2001).

Os materiais cerâmicos são utilizados há muito tempo, relatos históricos apontam que desde o período neolítico materiais cerâmicos já eram utilizados para as mais diversas aplicações, gradativamente seu desenvolvimento e aplicação vem crescendo, nos dias de hoje têm se falado em cerâmicas de engenharia, cerâmicas avançadas, ou ainda cerâmicas técnicas, que são materiais que são desenvolvidos com um controle minucioso em seu processo de fabricação, e com isso apresentam um elevado nível de pureza (GARDINO, 2017).

Quando se trabalha com cerâmicas técnicas, o controle do processo é essencial para obtenção das propriedades finais desejadas, dentre elas se destacam o tamanho de grão, distribuição do tamanho de partículas, estado de aglomeração do pó, composição química e composição das fases (CHEMSEDDINE; MORITZ, 1999).

Devido ao grau de controle nos processos para a obtenção de materiais cerâmicos transparentes, esses materiais também são considerados cerâmicas técnicas.

2.1.1 Cerâmicas transparentes

De acordo com Krell, Hutzler e Klimke (2009), os materiais são considerados transparentes somente se fornecerem imagens limpas e claras a uma longa distância entre o objeto analisado e a janela transparente, e estas imagens precisam propagar a luz de maneira que a intensidade do feixe se mantenha em linha e não seja desviado.

Ao falar de transparência em materiais cerâmicos, é possível enumerar diversas variáveis que podem influenciar esta propriedade óptica do material, dentre as quais, a porosidade pode ser considerada como uma das mais significativas, pois a superfície de poro pode apresentar distintas propriedades ópticas, causando assim o espalhamento da luz, tornando o material opaco. Além da porosidade, os contornos de grãos e possíveis fases

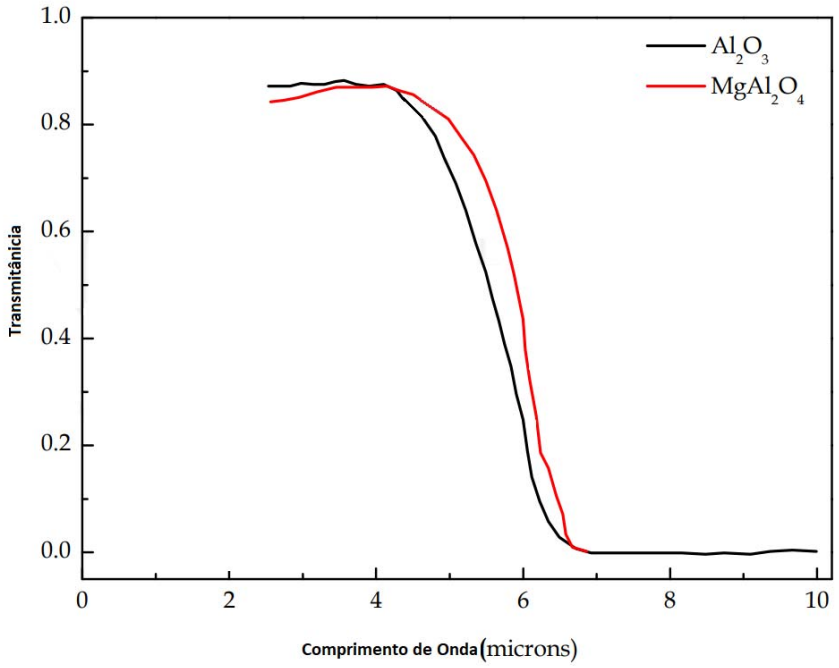
secundárias contidas no material, que normalmente apresentam propriedades ópticas distintas, causam efeitos similares de espalhamento, reduzindo a transparência dos materiais cerâmicos.

De acordo com Wang (2013), a estrutura cristalina do material também pode influenciar na transparência do material cerâmico, nos casos em que apresentam anisotropia óptica, ou seja, o material apresenta um espalhamento de luz, por esse motivo, parte dos materiais cerâmicos com estruturas cristalinas cúbicas, apresentam características de transparência.

Os estudos de Ramisetty e Sastri (2013) indicam que para um material ser transparente deve apresentar uma densidade relativa superior a 99,9%, que por sua vez é impactada diretamente pela porosidade, além de um elevado grau de pureza e ausência de segunda fase nos contornos de grão.

Segundo Krell, Hutzler e Klimke (2009), a espessura do material e o tamanho médio dos grãos influenciam na transmitância, ou seja, materiais com grãos menores tendem a não apresentar transparência; Já Dericioglu e Kagawa (2003) afirmam que um fator determinante na transparência dos materiais cerâmicos é o acabamento superficial. Observa-se na Figura 1 a transmitância de diferentes matérias em função do comprimento de onda.

Figura 1 - Espectro de transmitância de diferentes materiais



Fonte: Autor adaptado de Suárez et. al., 2012, p. 528.

2.1.2 Materiais nanométricos

Os materiais nanométricos, ou nanomateriais, são materiais com escala na ordem de 10^{-9} m, ou seja, que apenas podem ser analisados por microscópios eletrônicos de alta resolução, como por exemplo, os microscópios eletrônicos de varredura (MEV). Podem atingir propriedades superiores do que as encontradas em materiais em escalas maiores, por exemplo, nanocerâmicos são mais dúcteis a altas temperaturas do que os materiais cerâmicos convencionais, parte disso se dá pela alta relação área/volume.

Em materiais nanométricos a energia superficial é maior do que em materiais micrométricos, oriundo do fato que área de superfície é consideravelmente maior, chegando a valores na ordem de centenas de metros quadrados por grama. Essa característica é importante uma vez que a energia superficial influencia consideravelmente no processo de sinterização.

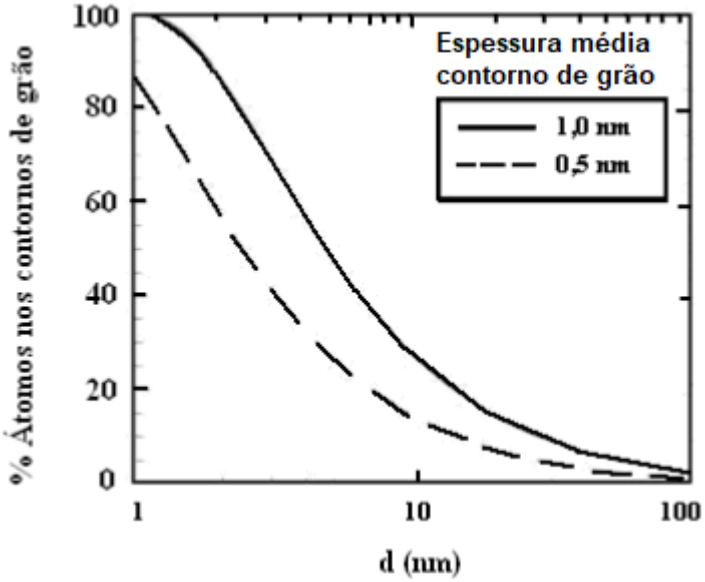
Em materiais nanoestruturados, após a sinterização, a maioria dos átomos que constitui a partícula está localizada na sua superfície (contorno) dos grãos, enquanto nos materiais convencionais, que apresentam maiores tamanhos de partícula, a maioria dos átomos localizam no interior dos grãos. No entanto, apenas quando o tamanho de grão se aproxima de 10 nm, ou seja em materiais nanométricos, é que a fração de átomos no contorno se torna considerável (AIFANTIS, HACKNEY; MILLIGAN, 1995). De acordo com Camargo (2017), parte dos aditivos, ou dopantes, permanece nos contornos de grãos, o que restringe o crescimento dos grãos, levando a um melhor empacotamento.

A região do contorno de grão é muito instável, isso pode ser explicado pelo grande número de defeitos presentes nessa região, com a tendencia dos íons do dopante de migrarem para regiões mais desordenadas, minimizando assim a energia livre total, o contorno de grão pode ser abrigar esses átomos. A partir de uma determinada percentagem de dopante, a concentração de íons no contorno de grão fica constante, possivelmente devido a estabilização de defeitos no contorno de grão, aliada a o limite de solubilidade, com o contorno de grão estabilizado, os íons tendem a segregar na próxima região mais estável, no caso a superfície da partícula (ROSÁRIO, 2016).

De acordo com Lima (2007), os materiais em escala nanométrica possuem uma grande parte de seus átomos localizados nos contornos de grão, pois apresentam tamanhos de grãos reduzidos. De acordo com Edelstein e Cammarata (1996) na síntese do MAS, parte dos átomos estão localizados no contorno de grão, considerando que a espessura média de um contorno de grão varia em torno de 0,5 nm e 1 nm, o que representa cerca de dois a quatro

planos atômicos de largura. A Figura 2 apresenta a relação de percentagem de átomos no contorno em relação ao tamanho de grão.

Figura 2 - Percentagem de átomos nos contornos de grão de um material nanoestruturado em função do diâmetro do grão



Fonte: Autor adaptado de Lima, 2007, p. 6.

2.1.3 Espinélio

Segundo Saito e Kim (2000) o espinélio é um óxido ternário que têm como fórmula química AB_2X_4, sendo que A representa um cátion metálico divalente, que via de regra, ocupa um sítio tetraédrico, B representa um cátion metálico trivalente, que via de regra, ocupa um sítio octaédrico de um uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) e X um ânion.

Em alguns casos, normalmente nos espinélios sintéticos, pode ocorrer a substituição de íons A^{3+} octaédricos por íons tetraédricos B^{2+}, que chamamos de inversão da subrede do cátion. Esse grau de permuta ocorre na maioria dos espinélios, indiferente de normais ou inversos.

O grupo do espinélio é constituído por diversos minerais, na sua grande maioria muito raros, sendo alguns exemplos: Brunogeierita, cromita, cocromita, coulsonita, cuproespinélio, franklinita, gahnita, galaxita, magnetita, qandilita, zincocromita, dentre outras.

2.1.4 Aluminato de magnésio

O MAS pertence ao grupo dos espinélios, com uma estrutura CFC. Na célula unitária dos 64 interstícios tetraédricos, oito são ocupados por Mg^{2+}, no caso o cátion bivalente, e dos 32 sítios octaédricos, 16 são ocupados pelo cátion trivalente Al^{3+}. De acordo com Ganesh *et al*. (2005), a posição dos íons de Mg^{2+} na estrutura cristalina do MAS são muito similares a posição dos átomos de carbono na estrutura do diamante, e isso explica o fato da elevada dureza e módulos de elasticidade do MAS.

De acordo com Gilde, Patel e Patterson (2005), a forma policristalina do MAS tende a ser transparente. O uso da pressão isostática a quente melhora suas propriedades físicas e ópticas. Em comparação ao oxinitreto de alumínio (AlON), o MAS pode ser produzido em temperaturas mais baixas, além de apresentar propriedades ópticas superiores na região do infravermelho.

De acordo com Bitencourt (2013), o interesse pelo MAS surgiu em 1970, como uma opção de material de construção para usinas termonucleares e/ou ambientes expostos a radiação de maneira direta e continua. Devido a sua estrutura não sofrer amorfização pela incidência da radiação, o que poderia acarretar em fissuras ou trincas, desencadeando ou colaborando para uma possível falha no sistema.

2.1.4.1 Características teóricas

De acordo com Gardino (2017), o aluminato de magnésio apresenta boas propriedades mecânicas, quando comparado a outros materiais cerâmicos. Dentre elas podemos citar o módulo de elasticidade (273 GPa), resistência mecânica (180 MPa), resistência a flexão (110 MPa), dureza (15 GPa), aliados a uma densidade teórica (3,58 g/cm^3), segundo Patel *et al.* (2000) e baixo coeficiente de expansão térmico (9×10^{-6} ºC^{-1} entre 30 ºC e 1400 ºC), além de um ponto de fusão de 2135 ºC.

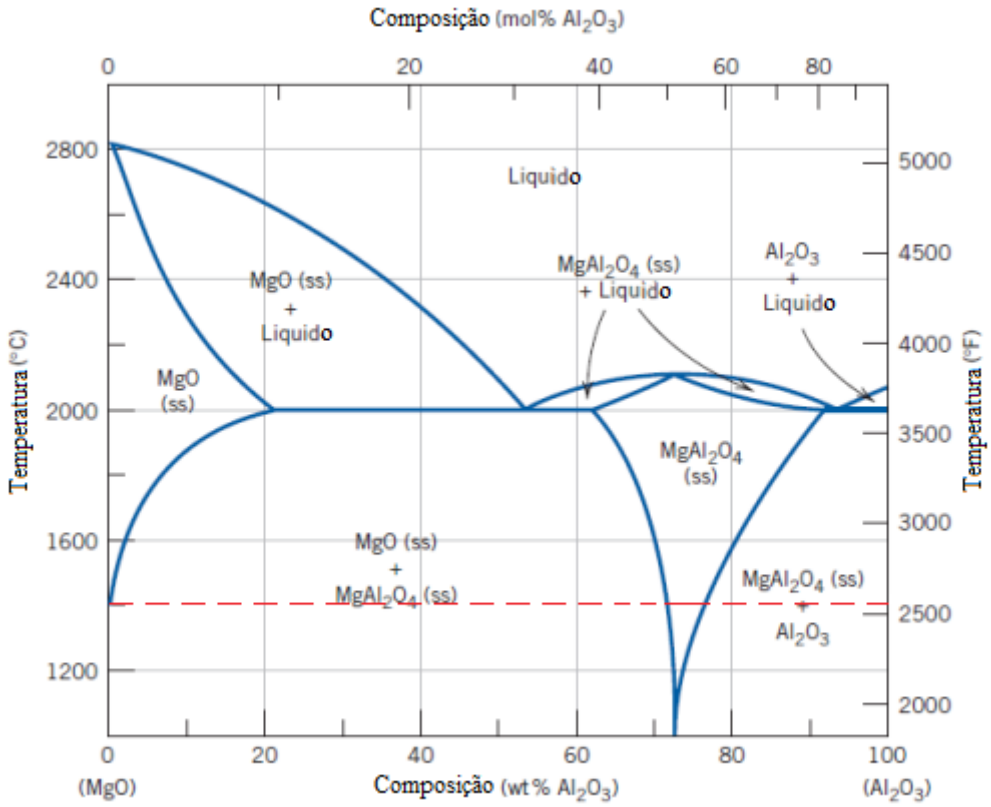
Sobre características óticas, apresenta uma ótima transmitância em comprimentos de onda entre 0,25 μm e 0,50 μm, ou seja, desde o infravermelho até parte considerável do espectro visível.

Os estudos de Alper (1971) apresentam o parâmetro de rede teórico do aluminato de magnésio como 8,0898 Å.

2.1.4.2 Diagrama de fases

No Diagrama de Fases MgO - Al_2O_3 apresentado na Figura 3, pode-se observar a existência de dois pontos eutéticos, separados por uma fase intermediária, correspondente ao aluminato de magnésio. Para temperaturas de até 1000 ºC, aluminato de magnésio apresenta composição estequiométrica, com cerca de 28,2% em massa de MgO e 71,8% em massa de Al_2O_3. Acima dessa temperatura, a fase $MgAl_2O_4$ passa a existir em um intervalo mais amplo de composição, como uma solução sólida (CAMARGO, 2017).

Figura 3 - Diagrama de fases MgO - Al_2O_3



Fonte: Autor adaptado de Camargo, 2017, p. 10.

De acordo com Gardino (2017), devido à solubilidade mútua, a fase espinélio pode apresentar defeitos como vacância de cátions e/ou oxigênio, isso ocorre devido a solubilidade do MgO ser maior do que a solubilidade do Al_2O_3, o que deve ser observado na seleção de um aditivo, pois a interação desse aditivo com esses defeitos será fator determinante na densificação do material. A linha vermelha descreve a temperatura de sinterização que será utilizada neste trabalho.

A presença de fases extras na microestrutura pode dificultar a transparência do MAS, de acordo com Merac *et al.* (2013), a adição de fluoreto de lítio (LiF) ao aluminato de magnésio acarreta na formação de um eutético de baixa temperatura que molha o material, colaborando para rearranjo das partículas e na sinterização em fase líquida.

De acordo com Zhang e Lee (2004), com o aumento da temperatura, uma ampla faixa de material não-estequiométricos pode se formar, aumentando assim a solubilidade sólida da alumina no espinélio, para determinada temperatura tal solubilidade é maior do que a da magnésia.

2.1.4.3 Aplicações do MAS

De acordo com Skaf (2012), o MAS é um material altamente refratário, com aplicações estruturais e ópticas, além da possibilidade de obtenção de um material transparente, dependendo do grau de densificação atingida, o que pode ampliar a sua utilização na indústria de defesa, por exemplo.

Uma das principais utilizações dos últimos anos é na fabricação de blindagem balística, onde a primeira camada é composta pelo aluminato de magnésio, com a o intuito de quebrar e deformar a ponta dos projéteis durante o seu impacto com o alvo.

O MAS, e outros espinélios ricos em alumina, estequiométricos e ricos em magnésia são muitas vezes utilizados pela indústria de refratários. (ZHANG e LEE, 2004).

Devido a sua elevada resistência e propriedades ópticas, o MAS pode ser aplicado no processo de fabricação de sensores e componentes ópticos (WANG *et al.* 2013).

2.1.4.4 Excesso de magnésia ou alumina

De acordo com Ganesh *et al.* (2005), o excesso de magnésia fornece melhores resultados do que o excesso de alumina, na sinterização do aluminato de magnésio, isso ocorre devido a presença em excesso de óxido de magnésio (MgO) no contorno de grão, que suprime o crescimento do mesmo, deixando a sinterização mais rápida.

O excesso de MgO torna o espinélio deficiente em ânions, e o excesso de Al_2O_3 torna o espinélio deficiente em cátions, Ganesh *et al*. (2005) atribui esse fenômeno ao fato do raio iônico do Al^{3+} ser menor que o do Mg^{+2}, 0,05 nm e 0,065 nm respectivamente.

De acordo com Bailey e Russel (1971), o excesso de MgO melhora a densificação do espinélio, devido a presença de MgO livre como segunda fase, dificultando a movimentação

dos contornos de grãos, produzindo assim um corpo com grãos finos e pequenos, o que leva a uma porosidade baixa, proporcionando assim um material mais denso.

2.2 SÍNTESE DO MAS

O MAS pode ser sintetizado por diferentes vias químicas, dentre elas a coprecipitação, reação em estado sólido, precipitação simultânea, sol-gel, combustão assistida, sínteses mecanoquímicas, precursores poliméricos, pirólise de spray gerado por pulverização ultrassônica (PSPU), dentre outras, partindo de matérias primas como os óxidos, hidróxidos, carbonatos e outros reagentes químicos que contenham os íons Mg^{2+}, Al^{3+} e O^{2-}.

Estudos sobre técnicas de obtenção de pós nanométricos de aluminato de magnésio de alta pureza, têm sido desenvolvidos com o objetivo principal de obter homogeneidade química, controle de estequiometria, controle no tamanho de partículas, na ordem de 10 nm a 20 nm, homogênea distribuição de tamanhos de partículas, além de minimizar a aglomeração. Segue algumas referências sobre as técnicas de síntese:

a) sínteses hidrotérmicas (ANDEEN *et al*. 2003);

b) coprecipitação (BOCANEGRA *et al.* 2007);

c) processamento de combustão assistida por micro-ondas (GANESH *et al.* 2005);

d) decomposição por spray de plasma (PAN *et al.* 2001);

e) processo orgânico - gel assistido por citrato (MONTOUILLOUT *et al.* 1999);

f) processo de obtenção via sol-gel (HECK *et al*. 2005);

g) precursores poliméricos (PACURARIU *et al.* 2007).

De acordo com Gallagher (2000), as sínteses químicas são métodos utilizados para a produção artificial de pós cerâmicos, devido ao fato que dificilmente os materiais apresentem as propriedades adequadas para a aplicação em sua forma encontrada na natureza. Para essa síntese, através de um processo térmico, precursores químicos são convertidos nos pós desejados, que por sua vez, na maioria dos métodos de síntese de pós leva a decomposições térmicas.

Uma das principais vantagens ao se obter pós cerâmicos através de soluções, aquosas ou não, é a homogeneidade obtida por esse método, além de normalmente se atingir uma

melhora significativa na reatividade. Em escala atômica é através de soluções que se obtêm os melhores resultados, a questão principal a ser atingida é manter essa homogeneidade da solução até o produto final.

Na preparação de uma solução existem diversas variáveis que interferem diretamente no resultado, dentre outras características, a solubilidade é essencial para reduzir a quantidade de solvente a ser removido. Sobre a remoção do solvente é a etapa em que define o "grupo" da síntese, sendo os principais a precipitação e os métodos térmicos.

Ainda de acordo com Gallagher (2000), pode-se utilizar o processo de precipitação por diversas formas, como por exemplo, a precipitação de um único composto, que tem a estequiometria igual ao do produto final desejado. Outro processo é o de solução solida de cátions, que não necessariamente já garante a estequiometria, mas em contrapartida, mantém a mistura em escala atômica. Outro processo importante é o de coprecipitação simples, que não apresenta as mesmas características dos outros métodos, mas permite uma solubilidade maior além de ser um processo mais reativo do que os processos convencionais.

O processo de precipitação apresenta diversas variáveis que influenciam diretamente na pureza e equilíbrio químico do precipitado, as mais significativas podem ser consideradas a temperatura, concentração, taxa de mistura, pH, efeito dos ânions, etc.

De acordo com Miagava (2009), as características físico-químicas ideais de um pó cerâmico incluem tamanho de partícula nanométrico, distribuição controlada de tamanho de partícula, reduzido grau de aglomeração, elevado nível de pureza química, homogeneidade química e de fases controladas, além de máximo empacotamento de partículas, dentre outras.

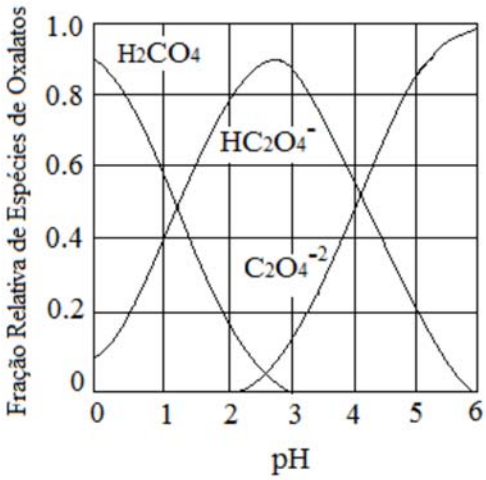
De acordo com Edelstein e Cammarata (1996), partículas em escalas nanométricas a fim de minimizar a energia interfacial do sistema tendem a se aglomerar em partículas secundárias.

2.2.1 Influência do pH

De acordo com Gallagher (2000), o íon hidróxido aparece diretamente no produto da solubilidade, então o pH influencia na precipitação dos hidróxidos.

O oxalato de amônio e o ácido oxálico são comumente utilizados como agentes de precipitação. Como pode ser observado na Figura 4, o pH tem influência indireta, tanto na solubilidade quanto na concentração do íon oxalato na solução, além de influenciar na instabilidade do íon em um meio alcalino, devido ao equilíbrio de oxidação ao ar ser substituído pela precipitação quase completa do hidróxido da solução.

Figura 4 - Oxalato em solução aquosa em função do pH



Fonte: Gardino, 2017

O hidróxido de amônio é uma alternativa muito utilizada para ajustar o pH, devido ao seu baixo custo, quando comparado a outras alternativas do mercado, devido ao fato da quantidade absorvida ser prontamente removida durante o processo de calcinação. No entanto, existem alguns pontos a serem observados na utilização do hidróxido de amônio, de acordo com Tamura (2006), a rápida neutralização da solução pelos sais de amônio formados, necessitando de um melhor controle para manter valores de pH entre 10,3 e 10,5. Além disso, complexos de aminas solúveis podem se formar com os íons de metais de transição, podendo causar contaminação no material.

Existem outras bases que podem ser utilizadas para o controle do pH, por exemplo, hidróxido de tetrametil amônio (TMAOH) ou outros tipos de aminas, no entanto, com um custo mais elevado que o hidróxido de amônio, o que não necessariamente é um problema, uma vez que são materiais mais dissociáveis, ou seja, necessitam de quantidades menores para se atingir um dado valor de pH.

Sobre a precipitação do hidróxido de alumínio em solução aquosa, nos casos de baixo pH os íons de hidrogênio competem com o íon de alumínio pelo hidróxido e com isso o hidróxido de alumínio não precipita. Já nos casos com pH elevado, o íon hidróxido (apenas alcalinos) reage com o hidróxido de alumínio, nessa situação podendo se comportar como ácido ou base, prevenindo a precipitação, e colaborando para a formação de um íon complexo solúvel, como apresentado por Gallagher (2000). As equações abaixo apresentam a precipitação do hidróxido de alumínio em solução aquosa (GARDINO, 2017).

$$Al^{3+} + 3(OH)^{-} \rightarrow Al(OH)_3 \quad (1)$$

$$H^+ + (OH)^- \rightarrow H_2O \quad (2)$$

$$Al(OH)_3 + (OH)^- \rightarrow Al(OH)_4^- \quad (3)$$

2.2.2 Influência da saturação

O grau de supersaturação determina o número de núcleos formados no processo de coprecipitação, ou seja, controla o número e tamanho das partículas do precipitado. Para uma determinada aplicação onde é necessário um pó com partículas muito pequenas, a precipitação deve ser realizada em baixas temperaturas e com rápida agitação das soluções concentradas, o que em contrapartida, conduz a um material relativamente impuro, que impacta diretamente no processo de filtragem. No caso de precipitação de uma solução homogênea, é possível se produzir pós com uma maior pureza, no entanto, com partículas maiores (GALLAGHER, 2000).

Sobre a agitação, além de influenciar o grau de supersaturação local, pode prover forças mecânicas que podem vir a influenciar no grau de aglomeração e até mesmo no tamanho individual das partículas (GARDINO, 2017).

2.2.3 Coprecipitação

Ao precipitar óxidos complexos, como aluminatos, que contém em sua fórmula química mais de um tipo de elemento metálico, ocorre uma reação de estado sólido entre esses óxidos. Tal reação normalmente apresenta dificuldades, uma vez que os resultados esperados são pós finos, de alta pureza e com estequiometria controlada. Para obter um melhor controle nesse processo é utilizado o método de coprecipitação em meio úmido, normalmente aquoso ou alcoólico (RUFTNER *et al.* 2013).

Os estudos de Gardino (2017) apontam que ao precipitar materiais em meio alcoólico existe um ganho considerável no processo de desaglomeração do gel após a secagem.

O material após a precipitação ainda está amorfo, a calcinação é a responsável pela formação da fase policristalina do aluminato de magnésio.

2.2.3.1 Coprecipitação em meio aquoso

Para obter um bom resultado na coprecipitação em meio aquoso é essencial o controle da taxa de hidrolise, que varia de acordo com cada reagente, podendo ocasionar segregação do material precipitado (ROSÁRIO, 2016).

De acordo com Li *et al.* (2006), o processo de produção de pós de MAS utilizando síntese por coprecipitação aquosa, sais de alumínio e magnésio são dissolvidos em água, e precipitam através da alteração de pH do meio. Para obter nanopartículas, é necessário o gotejamento de sais metálicos na solução, resultando em uma rápida e significante alteração de pH, gerando uma solução com um alto grau de saturação, o que acarreta na polinucleação de precipitados. No caso de óxidos, esse mesmo resultado pode ser obtido através do gotejamento da solução dos sais em outra solução altamente alcalina, que por sua vez causa a precipitação do íon metálico como um hidróxido, que pode ser facilmente transformado em óxido. O processo exige que o pH da solução seja mantido o mais próximo possível de permanecer constante durante a precipitação, o que auxilia na obtenção de óxidos estequiométricos durante a nucleação das partículas.

Comparado com outros solventes, por exemplo, o álcool etílico, a água apresenta um grau de solubilidade maior, isso pode ser evidenciado com base nos estudos de Pinho e Macedo (2004), que aponta a presença de radicais livres, no caso da água 2, contra apenas 1 do álcool etílico, como fator principal dessa diferença.

2.2.4 Solubilidade de compostos iônicos

A solubilidade de um soluto em um solvente qualquer depende diretamente da atração entre as partes, é um processo que envolve dissociação, que é a separação de íons em um solvente. Após essa separação os íons do soluto interagem com o soluto e esse processo é conhecido como solvatação. Um exemplo disso é quando a água é utilizada como solvente, por ser uma molécula polar, exerce atração eletrostática sobre os solutos iônicos.

Para ocorrer dissociação, a atração entre as moléculas do solvente com os íons do soluto deve ser maior que atração entre os próprios íons do soluto, conseguido isso, o solvente tem a função de manter a não atração entre os íons, esse processo pode ser endotérmico, quando a energia de dissociação é maior que a energia de solvatação, ou exotérmico, quando a energia de solvatação é maior que a energia de dissociação.

De acordo com Brady, Russel e Holum (2009) o ponto de solubilidade pode ser definido como a quantidade necessária de um soluto para saturar uma quantidade padrão de solvente, considerando determinadas condições de temperatura e pressão. Uma questão importante é sobre as soluções que contém gases, pois nessa condição a pressão interfere diretamente na solubilidade.

2.3 CALCINAÇÃO

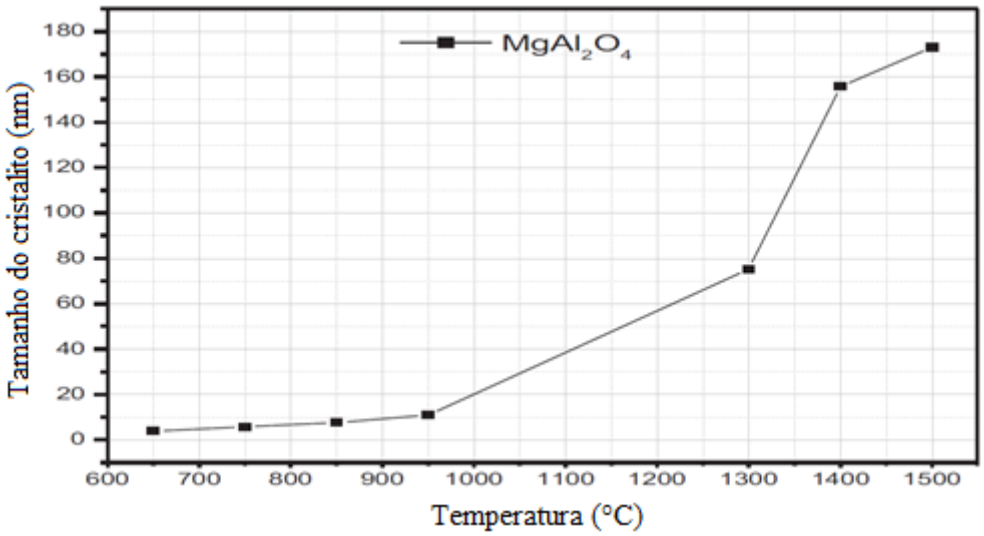
A calcinação, ou pré-reação, é a etapa que ocorre a decomposição dos componentes precursores, resultando através de reações químicas o tamanho das partículas e a reatividade, isso ocorre através de um processo endotérmico, etapa em que acontece a eliminação de hidróxidos, carbonatos ou elementos orgânicos na forma de gás.

De acordo com Gallagher (2000), dentre diversos, são três os principais quesitos a serem controlados na calcinação, sendo o primeiro a estequiometria da decomposição, onde devemos observar quais as etapas químicas e os intermediários formados em determinadas temperaturas, em segundo identificar os mecanismos e taxas de decomposição, além das etapas das reações, e em terceiro identificar os fatores determinantes para a formação do tamanho de grão e morfologia final da partícula.

A calcinação é uma das variáveis que deve ser controlada para a obtenção de partículas com pequena aglomeração, de acordo com Li *et al.* (2006), para que isso seja possível é necessário que o processo seja realizado em baixas temperaturas e em fase única, de forma a evitar possíveis contaminações, além do que, com esse processo é possível obter partículas na ordem de 10 nm e baixa granulometria, o que elimina a etapa de moagem, que seria mais um processo onde ocasionalmente ocorreria contaminação.

De acordo com Ewais *et al.* (2015), o tamanho do cristalito está relacionado diretamente com a temperatura de calcinação, como pode ser observado na Figura 5.

Figura 5 - Tamanho do cristalito de MAS em função da temperatura de calcinação



Fonte: Autor adaptado de Gardino, 2017, p. 19.

O processo de calcinação é indispensável para determinadas técnicas de síntese, no caso da coprecipitação, esse processo é responsável pela eliminação de hidróxidos e nitratos além de propiciar a formação final do material. Após a calcinação o material passa por um processo de densificação, que ocorre em temperaturas mais elevadas, mudando o formato dos grãos, expulsando os poros do material, diminuindo tamanho e quantidade de poros.

2.4 SINTERIZAÇÃO

De acordo com German (1996), a sinterização é um fenômeno que ocorre com o tratamento térmico, que consiste em unir as partículas em uma estrutura sólida e coerente, isso ocorre através do transporte de massa em nível atômico. A sinterização melhora as propriedades do material, como a resistência mecânica, pode ser definida como um processo de microsoldagem para partículas, que pode ser aplicado aos mais diversos materiais.

O processo de sinterização ocorre com temperaturas entre 66% e 75% da temperatura de fusão do material, promovendo assim a mobilidade dos átomos, processo por sua vez que é regido pela redução da energia superficial, no caso de partículas nanométricas a sinterização ocorre em temperaturas inferiores do que as temperaturas de sinterização de partículas maiores, que caracterizam a sinterização convencional (GERMAN, 1996).

A redução de energia superficial está ligada diretamente ao aumento do tamanho médio das partículas, o que acarreta no crescimento microestrutural, também conhecido como *coarsening*, que por sua vez reduz a área superficial (BARSOUM, 1997).

Outro fator determinante é a interface sólido-vapor, que é a eliminação, ou redução, dos poros, tal redução ajuda na formação dos contornos de grão, processo conhecido como *reshaping*, promovendo assim a densificação do material (BARSOUM, 1997).

A sinterização também pode ser explicada como sendo um processo que substitui interfaces sólido-vapor por interfaces solido-sólido, que ocorre através do remodelamento de estruturas, o potencial termodinâmico é o responsável pelo fluxo de matéria, o que faz com que a parte da energia livre do sistema, que está associada à área superficial do pó, seja reduzida.

Alguns mecanismos atuam diretamente na sinterização, dentre eles podemos destacar a difusão, seja de superfície ou por contorno de grão, sendo a difusão de rede a partir de contorno de grão e a própria difusão por contornos de grão os mecanismos responsáveis pela densificação do material. De acordo com Cao e Wang (2004), se considerarmos os grãos com a geometria aproximada de uma esfera, a energia livre do sistema é inversamente proporcional ao tamanho de grão, ou seja, quanto menor o tamanho de grão, maior o acréscimo de energia livre.

Com o passar dos anos as técnicas de sinterização tem avançado consideravelmente, na atualidade temos os melhores resultados utilizando as técnicas com o uso de "pressão", como por exemplo, o HIP (*Hot Isostatic Pressure*) e o SPS (*Spark Plasma Sintering*).

Sobre o SPS, a técnica se baseia em uma sinterização com pressões elevadas, e temperaturas mais baixas, considerando as temperaturas normalmente utilizadas para sinterizar materiais cerâmicos, propiciando assim a redução da porosidade e tensão internas residuais. Os estudos mais recentes de Castro e Gouvêa (2016), versam sobre a utilização de um punção aplicando pressões na ordem de 2 GPa, a um temperatura de 720 ºC, técnica por sua vez batizada de "*Deformable Punch-SPS*".

Os estudos de Dericioglu e Kagawa (2003) sobre a transmitância de luz no $MgAl_2O_4$ sinterizado transparente, concluem que a transmissão de luz reduz proporcionalmente com o aumento das microtrincas nos contornos de grão, isso ocorre devido ao fato que as microtrincas provocam o espalhamento da luz, tal estudo analisou amostras produzidas a partir do pó com estequiometria de 1:1 (um pra um) entre Al_2O_3 e MgO, sendo sinterizado por SPS durante 1 hora, nas temperaturas de 1400 ºC, 1450 ºC e 1500 ºC.

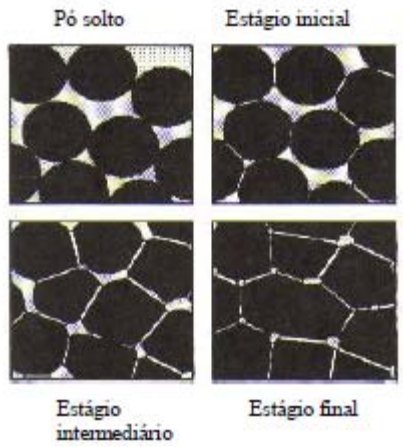
Uma compressão mecânica pode aumentar a força motriz, indo contra a pressão interna dos poros, que por sua vez tende a densificar o material (REED, 1995).

2.4.1 Fases de sinterização

Nos materiais cerâmicos o processo de sinterização pode ser dividido em 3 tipos, sendo estado sólido, via fase líquida e a chamada de sinterização viscosa, no caso deste trabalho iremos desenvolver melhor sobre os 2 primeiros, mecanismos que por sua vez comandam a sinterização do MAS (GERMAN, 1996).

A Figura 6 apresenta esquematicamente as fases de sinterização.

Figura 6 - Estágios de sinterização



Fonte: German, 1996.

2.4.1.1 Sinterização no estado sólido

Devido a mudança de microestrutura durante o processo de densificação, a sinterização no estado sólido pode ser dividida em 3 partes, sendo o estágio inicial responsável pela formação de contorno de grão na região em que ocorre o contato entre as partículas, além da formação de pescoço, que se dá devido a diversos mecanismos de transporte de matéria (CASTRO; GOUVÊA, 2016).

O segundo estágio, ou estágio intermediário, é o mais longo do processo de sinterização, permanecendo ativo durante quase todo o processo, nessa fase a microestrutura é caracterizada pela presença de canais contínuos de poros situados ao longo das junções de três grãos. Alguns mecanismos promovem retração e densificação no corpo conformado, tais são

denominados de mecanismos de densificação. Outros mecanismos não promovem densificação, pois são responsáveis pelo aumento da curvatura da superfície do pescoço, que consequentemente causa uma redução no potencial termodinâmico de densificação. Portanto, o processo de sinterização no estado sólido é controlado por mais de um mecanismo de transporte de matéria, tais que atuam de forma conjunta, promovendo assim alterações microestruturais que levam o corpo conformado a uma condição mais estável (CASTRO; GOUVÊA, 2016).

No terceiro estágio, ou estágio final, a microestrutura é caracterizada pela presença de poros isolados, com a morfologia variando de acordo com a disposição na microestrutura. Os poros situados no interior dos grãos tendem a se assemelhar a forma esférica. Por sua vez os poros localizados nas faces ou arestas dos grãos, se assemelham a forma lenticular. Os poros situados nos cantos dos grãos normalmente têm sua forma próxima de um tetraedro arredondado (CASTRO; GOUVÊA, 2016).

No caso em que o poro tem mobilidade mais lenta do que o contorno de grão durante o processo de sinterização, ocorre difusão pela rede, ou seja, o poro tende a permanecer isolado no interior do grão, resultando em uma lenta densificação. Já nos casos em que o poro tem elevada mobilidade, ele tende a permanecer próximo ao contorno de grão, resultando em uma densificação mais rápida, devido ao fato da eliminação ocorrer por difusão não só pela rede, mas também pelo contorno de grão.

"A mobilidade do contorno de grão depende da taxa de difusão na região do contorno de grão, enquanto a mobilidade do poro depende da curvatura do poro (tamanho do poro) e dos mecanismos de transporte de matéria" (MOLISANI, 2009).

2.4.1.2 Sinterização na fase líquida

Durante a sinterização temos a presença predominante de fase líquida, além da uma pequena presença de partículas sólidas, de acordo com o grau de solubilidade do material o líquido pode ser classificado como transiente ou persistente. Como na fase sólida, a sinterização via fase líquida pode ser dividida em 3 estágios, sendo eles rearranjo de partículas, solução-difusão-precipitação e remoção de poros, também conhecida como estágio final ou sinterização no estado sólido (GERMAN, 2016).

O primeiro estágio, ou estágio inicial, pode acarretar uma rápida e eficiente, densificação, isso varia de acordo com a solubilidade e molhabilidade do sólido no líquido. Esse fenômeno ocorre devido às forças capilares que colaboram no rearranjo das partículas,

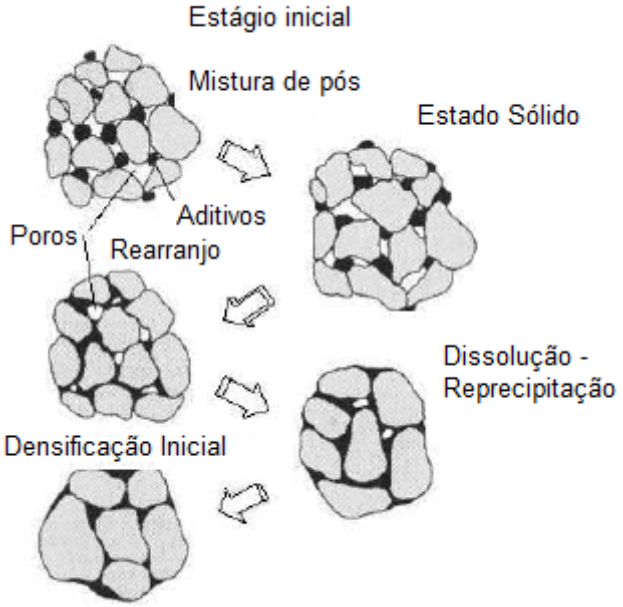
tendendo assim ao máximo empacotamento. A molhabilidade da fase líquida sobre as partículas sólidas é determinada pelo ângulo diedro (Ψ), que por sua vez está relacionado com as tensões interfaciais localizadas na região de interseção entre dois grãos e a fase líquida.

O segundo estágio, ou estágio intermediário, está relacionado à solubilidade do sólido no líquido, isso ocorre, pois a taxa de densificação está diretamente ligada à taxa de transporte de matéria pelo líquido. Nessa fase do processo além da densificação ocorre a acomodação da forma dos grãos, eliminação parcial de poros e coalescimento de pescoços.

O terceiro estágio, ou estágio final, apresenta uma reduzida taxa de densificação e pode ser caracterizado pela remoção de poros residuais das outras fases, essa remoção pode ocorrer por dois mecanismos, sendo o achatamento de contato e ou o preenchimento de poros, ambos são dependentes do crescimento de grão, sendo o preenchimento de poros mais rápido, pois há o deslocamento de líquido para superfície do poro, acarretando o molhamento da superfície, que faz com que o grão cresça no sentido do centro do poro. Nessa fase os poros são fechados, o que pode aprisionar poros no interior, nos casos em que o gás é solúvel na matriz, a eliminação dos poros é controlada pela taxa de difusão do gás para fora do poro, nos casos que o gás é insolúvel na matriz, isso prejudica a densificação.

Observa-se na Figura 7, que a densificação do material ocorre em três estágios: rearranjo, dissolução- reprecipitação e estágio final de sinterização.

Figura 7 - Diagrama dos estágios de sinterização em fase líquida



Fonte: German, 1996.

2.4.2 Sinterização rápida

A densificação rápida de nanoestruturas baseia-se na premissa de não-equilíbrio na concentração de vacâncias nos contornos de grão interpartículas. Nos anos 70, os estudos de Vergnon, Astier e Teichner (1974), versaram sobre a "fase inicial para a sinterização de partículas ultrafinas de TiO_2 e Al_2O_3", através de técnicas experimentais de sinterização rápida, concluiu-se que durante os primeiros 20 segundos ocorre uma retração total de até 95%, apresentando uma perda inicial de área superficial, oriunda da formação de zonas de junção entre as partículas do compacto.

A formação rápida das junções entre as partículas envolve a criação de uma elevada concentração de vazios no interior dessas junções, acarretando na diminuição da distância entre os centros das partículas devido à redução dos vazios presos na zona de junção, excedendo assim a concentração de equilíbrio termodinâmico, o que faz com que a difusão seja controlada apenas pela probabilidade do salto dos íons em posições de reticulado, independentemente do tempo, enquanto a concentração de vazios excede o teor de equilíbrio (PALMEIRA, 2012).

Os modelos que vem sendo utilizados para compreender os fenômenos de transporte de massa e de eliminação de superfície e porosidade em processos rápidos de sinterização, não necessariamente explicam os fenômenos cinéticos envolvidos no processo. Os estudos de Miagava (2009) versam sobre a relação entre as energias de superfície durante a sinterização rápida relacionada com a densificação e densificação e crescimento de grãos.

2.4.3 Densificação do MAS

De acordo com os estudos em sinterização de Ting e Lu (1999), a taxa de densificação do MAS tende a variar de acordo com o excesso de MgO, isso ocorre devido a difusão do estado sólido, as vacâncias de oxigênio são propostas como sendo as espécies determinantes da taxa de densificação.

A escolha de sais iniciais e dos agentes de precipitação pode gerar efeitos na densificação e no tamanho de grãos, que por sua vez, podem ocorrer durante as precipitações e/ou durante a sinterização (GALLAGHER, 2000).

Na questão da energia, o ideal é que a energia do poro e a energia do contorno de grão sejam baixas, de forma que mesmo com a energia do poro sendo maior, colaborará para que o grão não cresça.

2.4.4 Aditivos de sinterização

A utilização de aditivos na sinterização favorece que os íons adicionados possam ser distribuídos na rede de forma homogênea, pois caso não ocorra à solubilização esses íons podem segregar nos contornos de grão, que corresponde a condição de menor energia do sistema (GARDINO, 2017).

O uso dos mais diversos tipos de aditivos no processo de sinterização do MAS tem sido estudado, com o intuito tanto de verificar a influência na densificação, redução de porosidade, quanto na redução do espalhamento de luz, buscando a transparência do produto formado, viabilizando assim o uso comercial deste cerâmico.

De acordo com Skaf (2012), o processamento cerâmico do MAS necessita de aditivos inorgânicos de sinterização para adquirir as propriedades desejadas de transparência e densificação. A aplicação controlada de aditivos é uma importante técnica de aprimoramento do processo de sinterização.

Os aditivos podem ser incluídos no precipitado por diversas de formas, e são considerados como “impurezas” mesmo sendo propositalmente incluídos na solução, com o intuito de cumprir algumas funções específicas. É de suma importância quantificar os aditivos de tal maneira que a estequiometria seja mantida, pois os aditivos podem precipitar, por exemplo, como uma segunda fase, ou então, dependendo se seus tamanhos e cargas forem apropriados, podem ser substitucionalmente incorporados ao precipitado.

Substituições aniônicas normalmente ocorrem devido à complexa formação de íons e/ou substituição incompleta do agente de precipitação, um exemplo disso é quando hidróxidos são formados.

É considerada normal a existência de sais básicos estequiométricos, mesmo que, partindo de uma situação de não-equilíbrio, os não estequiométricos são mais comuns. De acordo com Coetzee, Koltoff e Elving (1959), a ordem de estabilidade destes sais básicos é sulfato > cloreto > nitrato > perclorato.

A inclusão de aditivos, mesmo que em pequenas quantidades, na fase da solução pode auxiliar no processamento subsequente, causando, por exemplo, a estabilização de contornos de grão durante a sinterização de óxidos complexos, que é o caso do aluminato de magnésio, óxido qual versa este trabalho.

Os estudos de Kim, T., Kim, D. e Kang (2013) reportam o uso de SiO_2, $CaCO_3$ e TiO_2 como aditivos de sinterização, chegando à conclusão de que SiO_2 e $CaCO_3$ melhoram a densificação do MAS, através da formação de fase vítreas nos contornos de grão, já a

utilização do TiO_2 levou a alterações na microestrutura, aumento de grão, além da formação de segunda fase nos contornos de grão.

Outro aditivo muito utilizado nas pesquisas atuais é CaO, e isso pode ser evidenciado nos trabalhos de Ganesh *et al.* (2005); Chan e Ko (1998). Além do LiF e do CaO outros aditivos já foram estudados, por diversos estudiosos, com o intuito de melhorar a densificação do MAS e obtiveram resultados satisfatórios, como por exemplo, Yb_2O_3, MnO_2, Cr_2O_3, V_2O_5 e B_2O_3.

Íons de fluoreto aumentam a formação de espinélio, devido a substituição dos átomos de oxigênio na rede. Sobre o LiF como aditivo, os estudos de Merac *et al.* (2013), mostram a formação de um eutético de baixa temperatura, que por sua vez facilita a movimentação iônica, auxiliando no rearranjo das partículas e na sinterização em fase líquida, melhorando assim a difusão, além disso, houve uma melhora nos resultados em relação a transparência do material.

Sobre o CaO como aditivo, o trabalho de Ganesh *et al.* (2005), mostra que o cálcio se estabeleceu no contorno do grão, dificultando assim o seu crescimento, e com isso melhorando o empacotamento dos grãos sinterizados, além disso, pode-se observar a formação de fase líquida do óxido, contribuindo assim para a densificação do material.

A presença de LiF pode alterar a força motriz do crescimento de grão, uma vez que altera a química ou estrutura dos contornos de grãos durante a sinterização, reduzindo suas energias de superfície (REIMANIS; KLEEBE; DIGIOVANNI, 2004).

Os estudos de Merac *et al.* (2013), mostram que para o MAS é mais adequado utilizar dopagens com teores inferiores a 2,0%, evitando assim a formação de segunda fase.

2.4.5 Cátions Na^+ e Si^{4+} como aditivos de sinterização

O sódio (Na), como o lítio (Li), faz parte da coluna 1 da tabela periódica, o grupo dos metais alcalinos, com a exceção do hidrogênio, por este motivo é esperado para o sódio resultados similares aos obtidos com o lítio como aditivo de sinterização.

De acordo com os estudos de Skaf (2012), os melhores resultados são obtidos utilizando por volta de 1,5% em massa de LiF como aditivo de sinterização, valores similares são esperados com o sódio como aditivo.

A Tabela 1 apresenta comparativo entre os elementos.

Tabela 1 - Comparação de propriedades dos elementos

	Al	Mg	Na	Si	Li
Massa Atômica (u)	26,98	24,31	22,99	28,08	6,94
Raio Iônico (Å)	0,54	0,72	1,02	0,26	0,76
Relação (massa) Na / Elemento	0,85	0,95	1,00	0,82	3,31
Relação (raio) Na / Elemento	1,91	1,42	1,00	3,92	1,34
Ponto de Fusão (°C)	660,30	650,00	97,79	1414,00	180,50

Fonte: Tabela periódica

Já o silício (Si), pode agir como um aditivo de fase líquida, como na porcelana, por exemplo, no caso do MAS essa aplicação já é utilizada na fabricação de refratários, o intuito é melhorar a sinterização, sem comprometer as propriedades mecânicas do material.

Após a sinterização do MAS dopado com silício, dependendo das temperaturas é possível que ocorra da formação de mulita ou cordierita.

A mulita é um mineral formado por alumina (Al_2O_3) e sílica, raramente é encontrada na natureza, pode ser encontrada em duas estruturas cristalinas, a ortorrômbica e a tetragonal, a síntese em laboratório se dá por meio de misturas de alumina e sílica, ou por materiais que contém esses precursores em sua composição. A sinterização convencional da mulita se dá em altas temperaturas, em torno de 1650ºC.

De acordo com Neto, Hotza e Moreno (2014) a formação da cordierita ocorre em 2 etapas distintas, sendo a primeira através de uma reação entre a mulita, enstatita e cristobalita ocorrendo entre 1100 °C e 1275 °C. A segunda etapa ocorre entre 1330 °C e 1357 °C, sendo reação entre a cordierita já formada e a enstatita e a cristobalita. Para sintetizar a fase cordierita via reação no estado sólido, normalmente são utilizadas temperaturas entre 1250 °C e 1350 °C.

2.5 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ

Após o processo de síntese o pó deve ser caracterizado de forma a quantificar suas propriedades e compreender seu comportamento de acordo com sua dopagem.

2.5.1 Termogravimetria - TG

A termogravimetria ou análise termogravimétrica, sendo em inglês *Thermogravimetric analysis* (TGA), consiste em uma análise térmica em que se é controlada a variação de massa da amostra, sendo positiva ou negativa, em função da temperatura e/ou tempo (HAINES, 1995).

Através dessa técnica é possível observar em qual faixa de temperatura ocorrem determinadas mudanças físicas no material, como decomposição, oxidação, perda de umidade, dentre outras, uma característica considerada como negativa se dá ao fato de o ensaio TGA ser destrutivo, uma vez que eleva a temperatura do material até a sua degradação.

Um software lê as informações durante o ensaio e plota o gráfico de massa em função da temperatura ou do tempo. As curvas de massa em função da temperatura ou do tempo são derivadas em função do tempo e/ ou temperatura, gerando assim a termogravimetria derivada, o chamado DTG, em inglês *Derivative Thermo Gravimetry*. As curvas TGA e DTG devem ser analisadas em paralelo, de forma a compreender as etapas que ocorrem durante o processo de variação de massa do material (HAINES, 1995).

De acordo com a norma ASTM E 2550-17, a temperatura inicial (Ti) é a menor temperatura em que se pode observar o começo da variação de massa, para determinadas condições experimentais, e a temperatura final (Tf) é a menor temperatura em que esse processo responsável pela variação de massa está finalizado.

Os equipamentos mais modernos podem realizar ensaios com temperaturas de até 2400 ºC, com uma precisão na balança de 0,01 g. Dentre os parâmetros importantes a serem controlados para uma execução adequada do ensaio, podemos pontuar a quantidade de amostra, cadinho ou suporte de amostra, a taxa de aquecimento, a atmosfera do ensaio e o valor da massa inicial de amostra.

O objetivo de se produzir um material via síntese química é o controle das estequiometrias químicas, tanto dos materiais-base, quanto da quantidade de dopantes inseridos. Como os precursores são higroscópicos, a termogravimetria tem por objetivo determinar a proporção de cátions que possa ser utilizada de maneira reprodutível em todas as amostras obtidas a partir do mesmo reagente.

2.5.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O DSC, do inglês *"Differential Scanning Calorimetry",* estuda a variação de entalpia do material quando submetido a uma variação de temperatura por um determinado tempo com uma taxa controlada. Através deste ensaio é possível determinar eventos térmicos do material, como por exemplo, presença de segunda fase, ponto de ebulição, dentre outras.

O aparelho mede a diferença de energia entre o cadinho com a amostra e um cadinho vazio, expostos as mesmas condições de ensaio.

2.5.3 Difração de raios-x - DRX

O raios-x é um tipo de radiação eletromagnética com comprimento de onda variando entre 10^{-6} nm e 10 nm, com frequências que podem variar entre 3.10^{16} Hz a 3.10^{23} Hz, com fótons com energias que variam de 100 eV a 100 keV.

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica de análise utilizada para a caracterização microestrutural de materiais que apresentam estruturas cristalinas, podendo tal análise ser quantitativa ou qualitativa (GARDINO, 2017).

Ao incidir sob um material um feixe coerente e monocromático de raios-x, com comprimento de onda conhecido, é possível obter informações sobre as características do material, como tamanho dos cristais, parâmetro de rede, quantidade de fases presentes no material, tensão residual (*microstrain*), dentre outras. Isso é possível através da interação das ondas eletromagnéticas do feixe com os átomos do material a ser examinado, que podem ser estudados pela equação 4, equação de Bragg (CULLITY, 1978).

$$n \,.\, \lambda = 2 \,.\, d_{hkl} \,.\, sen\, \theta \tag{4}$$

Onde:

- n – ordem da reflexão
- λ – comprimento de onda dos raios-x
- d_{hkl} – distância entre os planos atômicos
- θ – ângulo de Bragg

Como resultado, as intensidades difratadas são plotadas em função ao ângulo de Bragg. Posteriormente os resultados obtidos são comparados com padrões difratométricos de certos materiais possíveis de estarem presentes nas amostras ensaiadas.

Admitindo que o a geometria do cristalito se aproxime a uma esfera, com fator de forma 0,94, conforme Warren (1990), é possível determinar seu diâmetro médio através da equação 5.

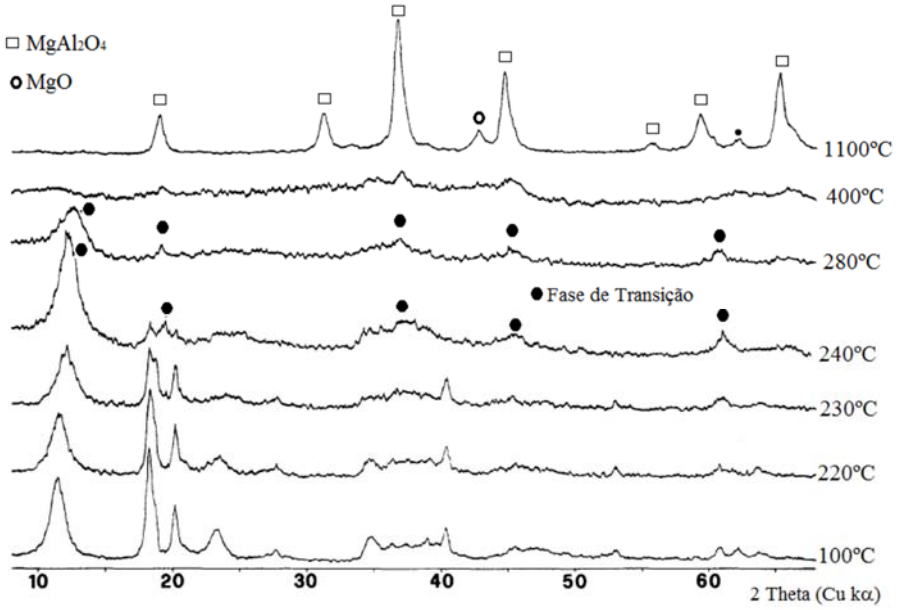
$$d_{hkl} = \frac{K \,.\, \lambda}{B \,.\, \cos\theta} \tag{5}$$

Onde:

- B – alargamento da reflexão (pico)
- K – fator de forma

A figura 8 apresenta padrões DRX do co-precipitado de Mg/Al aquecido a diferentes temperaturas.

Figura 8 - Padrões DRX do coprecipitado de Mg/Al aquecido a diferentes temperaturas



Fonte: Gardino, 2017.

De acordo com Speakmann (2012), as distorções não-uniformes podem vir de deformações, limites de domínio de fases, relaxamento da superfície do grão, vacâncias, tratamentos térmicos, tensão superficial de nanopartículas, morfologia da forma cristalina ou

impurezas intersticiais. Quando ocorre uma distorção no reticulado cristalino, chamamos de tensão residual, do inglês *microstrain*, essa distorção produz picos de difração mais largos.

Sobre os materiais cerâmicos puros, normalmente obtemos um parâmetro de rede sem distorções, devido à presença de uma única fase, ao acrescentar aditivos, que é o caso deste trabalho, é possível que haja distorções na rede, oriundas de variações no tamanho ou valência do cátion do aditivo.

2.5.4 Área superficial e tamanho de partícula - BET

A teoria de Langmuir descreve o equilíbrio entre as taxas de condensação e evaporação sobre a superfície de um sólido, formando uma camada única de moléculas sobre a superfície, anos mais tarde Brunauer, Emmet e Teller (1938) aperfeiçoaram e desenvolveram um novo método, estabelecendo que a superfície é recoberta por infinitas camadas moleculares superpostas, método por sua vez batizado com suas iniciais BET.

Segundo Langmuir, a fisissorção dos adsorbatos sobre uma superfície sólida, com determinada pressão de gás, e considerando uma temperatura fixa e conhecida, pode ser relacionada com a área superficial recoberta através da equação 6.

$$\theta_{LAN} = \frac{\alpha \,.\, pl}{1 + (\alpha \,.\, pl)} \tag{6}$$

Onde:

- θ_{LAN} – fração de superfície recoberta
- pl – pressão
- α – constante de LAN

Tal equação é válida obedecendo as seguintes premissas:

1 - Todos os sítios de adsorção na superfície possuem a mesma energia de adsorção para o adsorbato, assim é determinado como o sítio de adsorção a área na superfície em que uma única molécula pode se adsorver;

2 - A adsorção de uma molécula de adsorbato ocorre independentemente da adsorção de outros sítios adjacentes;

3 - A concentração do adsorbato é diretamente proporcional a sua atividade;

4 - Adsorbatos formam uma monocamada;

5 - Cada sítio de adsorção pode ser ocupado por apenas uma partícula.

Posteriormente a técnica BET foi desenvolvida considerando que ao invés de apenas uma camada, multicamadas poderiam ser adsorvidas, acrescentando por sua vez mais algumas premissas:

1 - A adsorção de cada molécula de gás na superfície do sólido está relacionada a uma única energia de adsorção;

2 - A única interação molecular considerável é que uma molécula poderá agir como sítio único de adsorção para outra molécula de uma nova camada;

3 - A camada mais externa de adsorção está em equilíbrio com a fase gasosa, apresentando a taxa de adsorção e desorção similares.

Com base em algumas simplificações as equações a seguir representam o modelo matemático para representar a adsorção de múltiplas camadas, tal modelo foi batizado como equação de BET, que pode ser observado nas equações 7 e 8.

$$v = \frac{vm \,.\, c \,.\, p}{(p-po).\left[1+\left((c-1)\,.\left(\frac{p}{po}\right)\right)\right]} \tag{7}$$

$$c = \frac{\exp.\,(E1-EL)}{R.T} \tag{8}$$

Onde:

- v - volume total de gás adsorvido;
- vm - volume de gás adsorvido quando a superfície do sólido está completamente coberta por uma monocamada;
- c - constante de BET;
- p - pressão medida no estado de equilíbrio;
- po - pressão inicial do sistema;
- E1 - calor de adsorção à superfície sólida (1ª monocamada);
- EL - calor de liquefação;
- R - constante geral dos gases;
- T - temperatura do gás.

Considerando casos em que “p” é muito maior que “po”, podemos simplificar a equação 7 de modo a facilitar o tratamento dos dados graficamente, com tal simplificação obtemos a equação 9, que ao plotar os resultados geramos um gráfico linear.

$$\frac{p}{v\,.\,(po-p)} = \frac{1}{vm\,.\,c} + \frac{(c-1)}{vm\,.\,c}\,.\frac{p}{po} \tag{9}$$

Para o ensaio o uso do nitrogênio se dá devido ao fato do mesmo interagir com a grande maioria dos sólidos, além disso, o fato de nitrogênio puro ser facilmente obtido. Conforme a adsorção ocorre com forças de interações moleculares fracas entre adsorbato e adsorvente, o ensaio é realizado na temperatura do nitrogênio líquido, possibilitando assim detectar de maneira mais precisa os valores de adsorção. O ensaio ocorre aumentando a pressão do nitrogênio gradativamente, e efetuando medições da pressão de vapor, até que não aconteça variação de pressão de vapor sem o aumento da pressão de nitrogênio, o que chamamos de ponto de saturação.

Para validar o ensaio são necessários ao menos 5 pontos de medida, com a relação p/po entre 0,05 e 0,3, com a equação 9 é plotado um gráfico, e aproximado a curva média para uma reta, onde o ensaio é considerado válido se o coeficiente angular da reta obtida seja superior a 0,9975. Analisando o gráfico é possível obter os valores de “vm” e “c”, com esses valores e a equação 10 é possível calcular a área superficial especifica do material.

$$S = vm\,.\,\frac{Nav\,.\,Aad}{Mv} \tag{10}$$

Onde:

S - área de superfície específica;

Nav - número de Avogadro;

Aad - área de seção transversal de uma molécula de adsorbato;

Mv - ocupado por 1 mol da molécula de adsorbato.

O primeiro passo para a realização do ensaio é desgaseificar as amostras, de forma a remover possíveis contaminantes adsorvidos, esse processo se dá ao submeter a amostra ao vácuo em temperaturas elevadas. De acordo com os estudos de Andrade (2018), o MAS deve ser aquecido até 400 ºC por 12 h para que esteja desgaseificado adequadamente para o ensaio.

Aproximando seu formato como esferas, é possível calcular o diâmetro médio das partículas, conforme demostrado na equação 11.

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho \, . \, S} \tag{11}$$

Onde:

D_{BET} – diâmetro médio de partícula;

ρ – densidade do material.

De acordo com Camargo (2017), a força motriz da sinterização consiste na redução da energia do sistema pela minimização das áreas de superfície das interfaces. Materiais com maior área específica, portanto com maior energia de superfície, tendem a apresentar melhores resultados de densificação após a sinterização, pois dispõem maior força motriz para realização do processo.

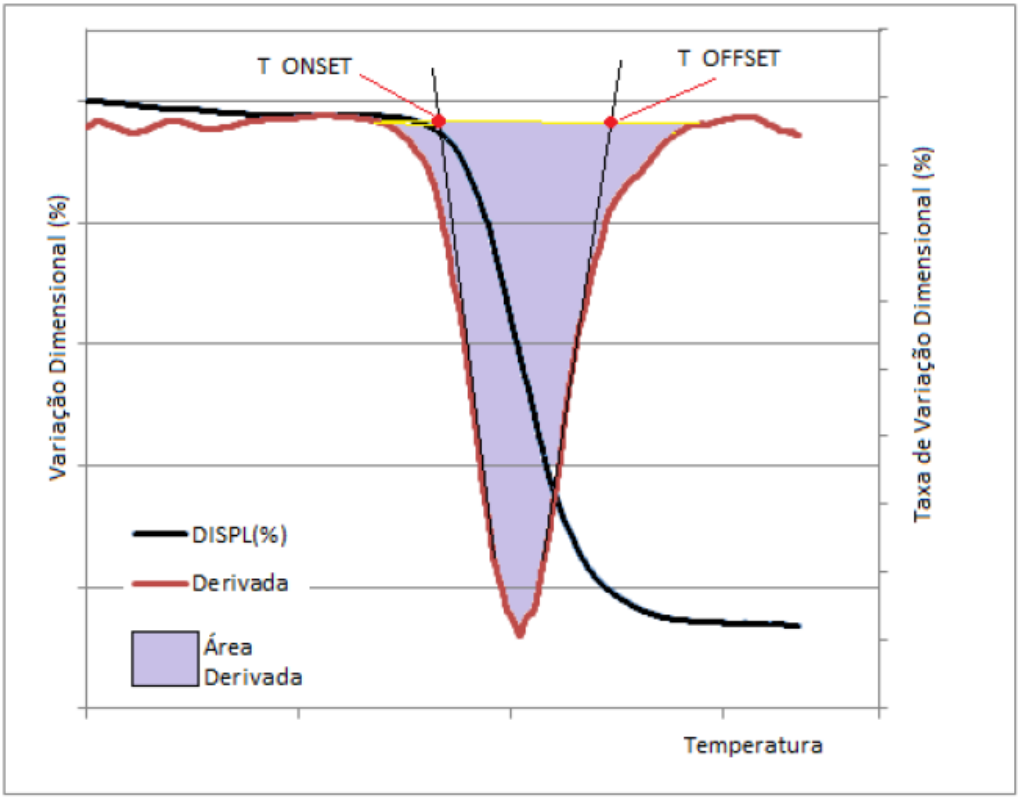
2.5.5 Dilatometria - TMA

A dilatometria, também conhecida como (TMA), é um método analítico que visa verificar alterações dimensionais de um corpo de prova de acordo com um aquecimento controlado, além de possíveis alterações químicas e microestruturais. As chamadas curvas dilatométricas refletem alterações oriundas dos mais diversos fenômenos, como dilatação térmica, sinterização, mudança de fases, dentre outras.

Quando aplicadas para processos de sinterização, as curvas dilatométricas podem validar informações referentes as fases de sinterização de acordo com a temperatura, como as temperaturas de início e fim da sinterização, colaborando assim para um processo mais eficaz, que dentre outras vantagens pode colaborar na redução de temperatura e com isso na economia energética do processo de sinterização.

Um método utilizado para análise das curvas dilatométricas é o chamado DTA, em inglês "*Differential Thermal Analysis*", esse método é baseado na derivada da curva TMA, traçando retas tangentes à curva é possível observar os pontos de "*onset*", que define o início dos pescoços de sinterização, e o "*offset*", que define o fim da fase de retração, conforme Haines (1995), via de regra essas informações são fornecidas por software do próprio equipamento, um exemplo pode ser observado na Figura 9.

Figura 9 - Exemplo curva dilatométrica



Fonte: Gardino, 2017

Com esse tipo de análise é possível determinar o processo de sinterização de maneira a otimizar os resultados, que ocorrem quando a retração linear é máxima.

2.5.6 Picnometria

A picnometria é reconhecida como uma das técnicas mais confiáveis para a determinação de volumes e densidades reais, emprega método de deslocamento de gás para medir volumes da fase sólida com precisão, utilizando gases inertes como hélio ou nitrogênio, com a grande vantagem de ser uma técnica não destrutiva.

Antes de iniciar os ensaios de picnometria e área superficial é necessário desgaseificar as amostras, de forma a remover possíveis contaminantes adsorvidos, esse processo se dá ao submeter a amostra ao vácuo em temperaturas elevadas, com o intuito de desprender os gases e ou vapores da superfície do material. De acordo com os estudos de Andrade (2018), o MAS deve ser aquecido até 400 ºC por 4 h para que esteja desgaseificado adequadamente para o ensaio.

2.5.6.1 Densidade volumétrica

A densidade volumétrica é expressa pela relação entre massa e volume aparente de um determinado material, o qual considera o volume ocupado pelas partículas sólidas e o volume dos interstícios (poros interparticular) e dos poros intraparticular.

Neste trabalho calcularemos a densidade volumétrica das amostras com pesos e dimensões conhecidos através da equação 12.

$$dv = \frac{m}{V} \tag{12}$$

Onde:

dv - densidade volumétrica;

m – massa da amostra;

V - volume aparente da amostra;

2.5.7 Microscópio eletrônico de varredura - MEV

O MEV, microscópio eletrônico de varredura é um equipamento que possibilita a obtenção de imagens estruturais de uma amostra, através da varredura contínua da superfície pelo feixe de elétrons, com a sensibilidade de obter imagens oriundas de pequenas variações da topografia, os elétrons que são ejetados da superfície da amostra propiciam a geração da imagem devido à colisão que ocorre com os elétrons primários do feixe eletrônico.

Já a microscopia eletrônica de alta resolução, também conhecida como MEV-FEG, propicia a obtenção de imagens detalhadas da morfologia dos materiais, podendo apresentar resultados satisfatórios em resoluções de até 1 nm. Com o MEV-FEG é possível obter imagens de topografia através de elétrons secundários, analisar porosidade, defeitos, contaminações, além da morfologia dos materiais.

Ambas as microscopias eletrônicas permitem ainda realizar microanálise química qualitativa pontual, isso ocorre com o uso de elétrons retroespalhados, a obtenção de imagens de compostos distintos em uma mesma amostra, com o auxílio da espectroscopia por dispersão em energia de raios X.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os principais materiais e equipamentos utilizados nesse trabalho, além de descrever detalhadamente o procedimento experimental.

3.1 MATERIAIS

Os principais materiais utilizados na parte experimental deste trabalho foram:

a) hidróxido de amônio P.A. ACS 27% - Synth;

b) nitrato de alumínio nonahidratado - $Al(NO_3)_3.9H_2O$ P.A. ACS 98% - Sigma-Aldrich;

c) nitrato de magnésio hexahidratado - $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ P.A. ACS 99% - Sigma-Aldrich;

d) silicato de sódio alcalino C-112 - Na_2O 2,2(SiO_2) - Bentomar;

e) solução aquosa de hidróxido de sódio 2 mol/l - CLQ FEI.

3.2 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados na parte experimental desta dissertação foram:

a) analisador de área superficial específica Gemini VII - Micromeritics;

b) bomba de sucção QUIMIS 60 LPM;

c) desgaseificador VacPrep 061 - Micromeritics;

d) difratômetro de raios-X XRD-7000 - Shimadzu;

e) dilatômetro SYSTEM Evolution TMA - Setaram Instrumentation;

f) forno F1700 - EDG equipamentos;

g) forno Fortelab 0092017;

h) forno mufla - Quimis;

i) micropipeta Discovery Comfort - Hcl;

j) microscópio eletrônico de varredura INCAx-Act - Oxford Instruments (SENAI Mario Amato);

k) phmetro B474 - Micronal;

l) picnômetro AccPyc II 1340 - Micromeritics;

m) SETSYS Evolution 1600 - Setaram Instrumentation.

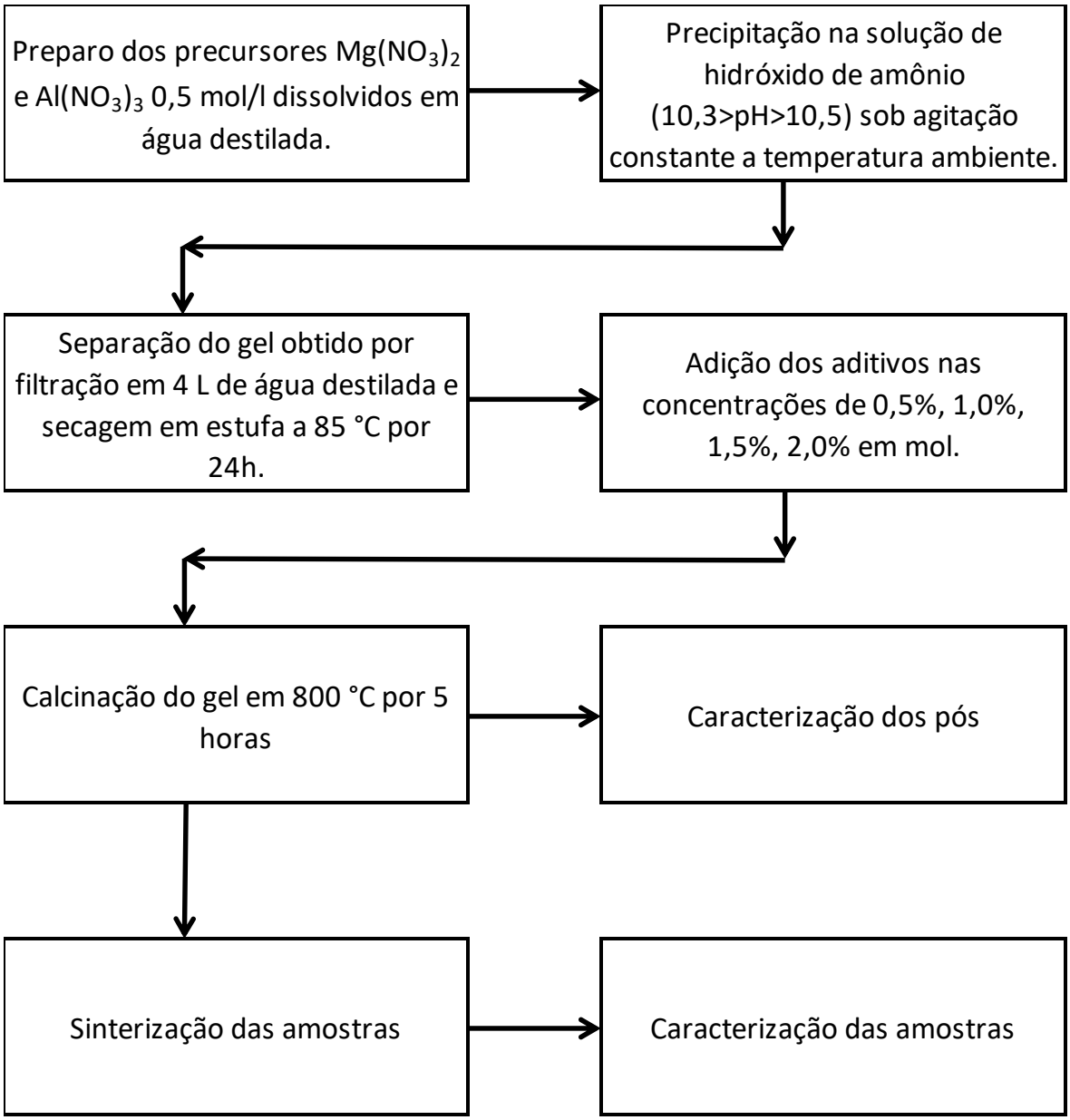
3.3 MÉTODOS

Neste sub-capítulo é descrito detalhadamente o procedimento experimental.

3.3.1 Procedimento experimental

A Figura 10 apresenta o fluxograma simplificado das etapas de processamento para a obtenção do MAS, seja puro ou dopado.

Figura 10 - Fluxograma simplificado das etapas de processamento do MAS



Fonte: Autor.

3.3.2 Síntese

A técnica de síntese utilizada nesse trabalho foi a coprecipitação em meio aquoso, mesma técnica utilizada nos trabalhos de Gardino (2017) e Andrade (2018), com intuito de obter um controle elevado da estequiometria; para assegurar esse controle, os reagentes foram estequiometricamente misturados, com proporção de 1:2, sendo 1 átomo de magnésio para 2 de alumínio, partindo de soluções aquosas previamente preparadas, sendo nitrato de magnésio hidratado e nitrato de alumínio hidratado respectivamente.

A mistura das soluções dos nitratos foi efetuada em um funil de separação de 1 litro. A solução foi gotejada em um béquer contendo aproximadamente 50 ml de uma mistura de hidróxido de amônio com concentração de 27% (NH_4OH) e água destilada, com concentração de 0,5 mol/l, a temperatura ambiente e sob agitação magnética constante, formando um gel espesso de hidróxido de alumínio e magnésio e nitrato de amônio. Vale ressaltar que é necessário o controle constante do pH durante o processo, variando entre 10,3 e 10,5 aferido pelo pHmetro, como estudado por Tamura (2006), esse controle acontece gotejando a amônia juntamente com os nitratos, controlando o fluxo de amônia para manter o pH na faixa desejada.

A Figura 11 apresenta o procedimento para obtenção do gel de hidróxido de alumínio e magnésio.

Figura 11 - Aparato experimental para síntese de aluminato de magnésio

Fonte: Autor.

Após a precipitação o pH se manteve na faixa desejada, o gel foi filtrado e lavado com 4 l de água destilada em um funil de porcelana com o auxílio de uma bomba de sucção e um kitassato de 2 l, após esse processo o pH foi aferido com papel indicador de pH, resultando em valores entre 6 e 7, o que indica a eliminação total do hidróxido de amônio.

A diluição do NH_4OH a 2 mol/l foi elaborada para propiciar que o meio alcalino fosse utilizado em excesso, evitando assim que durante a precipitação ocorresse a redução do pH, para validar essa premissa o pH foi monitorado com o uso do pHmetro, garantindo assim que se manteve constante durante todo o processo.

Foram descartadas as análises de infravermelho para a verificação de resíduos de amônia com base no trabalho de Andrade (2018), uma vez que foi utilizado o mesmo procedimento para a síntese do MAS.

3.3.2.1 Secagem e peneiramento

Após o processo de síntese o gel obtido foi submetido ao processo de secagem, de forma a evaporar toda a água absorvida, ou seja, a parte que não está ligada quimicamente. Para a secagem foi utilizado um forno Quimis durante o período de 24 h, com uma temperatura de 85 °C, após esse processo o material foi desaglomerado com a utilização de um almofariz e pistilo, a classificação granulométrica foi realizada com o auxílio de uma peneira com classificação de 100 mesh.

A temperatura de secagem deve prover energia suficiente ao sistema para que ocorra a aglomeração do pó, no caso de nanomateriais, que apresentam elevada energia de superfície, ao receber calor existe a tendência da redução da energia superficial, causando a aglomeração das partículas.

3.3.2.2 Dopagem

Após o processo de desaglomeração e peneiramento, o material foi submetido ao processo de dopagem, com diferentes percentagens de dopantes, de forma a avaliar a variação de suas propriedades de acordo a quantidade de dopante contida no pó.

Com o auxílio de Becker de 50 ml cerca 3,5 g de pó de MAS foram diluídos em 15 ml de água destilada, com o auxílio de uma micropipeta (Discovery comfort da empresa HCl). Em seguida, foi adicionado o material dopante, hidróxido de sódio ou silicato de sódio alcalino, nas razões de 0,5%, 1,0%, 1,5% e 2,0% em mol, para o processo de dopagem

utilizando-se dos resultados da termogravimetria para garantir a estequiometria da solução, considerando a perda de massa conforme o acréscimo de temperatura. Após a dopagem a solução foi homogeneizada num banho de ultrassom por 30 min. Após a homogeneização o material foi colocado no forno a 85 °C por 24 horas para a secagem.

3.3.3 Calcinação

Baseado nos estudos de Ewais *et al.* (2015), onde a temperatura de calcinação utilizada variou entre 650 °C a 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 ºC/min por 2 h, com o intuito de manter o tamanho do cristalito de MAS controlado.

Além dos estudos de Gardino (2017), que por sua vez utilizou da mesma variação de temperatura de calcinação em seus estudos, mas com patamar de temperatura de 5 h, obtendo os melhores resultados em temperaturas superiores a 800 °C, resultando em tamanhos de cristalito que variaram entre 10 nm e 16 nm. Isso ocorre devido a obtenção de pós totalmente cristalizados, ou seja, todos os hidróxidos dos precursores foram completamente decompostos e que não há óxidos intermediários de alumínio e magnésio presentes.

Com base nesses estudos, a temperatura de calcinação utilizada nesse trabalho é de 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 ºC/min e patamar de temperaturas por 5h e resfriamento ao ar.

3.3.4 Sinterização

De acordo com o trabalho de Miagava (2009), o processo difusional é rápido e o aquecimento e resfriamento devem ser efetuados também de forma rápida, de modo a preservar as condições isotérmicas do sistema, outro ponto observado é que para determinado tempo a densidade relativa aumenta de acordo com a temperatura de sinterização, e que esse processo tem uma variação consideravelmente maior nos primeiros minutos, o que viabiliza a sinterização rápida.

Nos estudos de Goldstein *et al.* (2008) concluiu-se que a temperatura mínima para obtenção de corpos de prova de aluminato de magnésio, com 2 mm de espessura, com transparência aceitável é de 1500 °C por 3 horas com uma pressão de 200 MPa.

Nesse trabalho a temperatura de sinterização utilizada foi de 1400 °C, a partir dos resultados do ensaio de dilatometria, que demonstram que a temperatura mínima para a sinterização seria de 1360 °C, com pastilhas com espessura média de 1,65 mm. E, finalmente,

os tempos das sinterizações convencional e rápida foram estabelecidos em 2 horas e 2 minutos, respectivamente, segundo resultados e conclusões de (GARDINO, 2017).

Foi utilizado o forno Fortelab 0092017 para a sinterização rápida, e o forno F1700 da empresa EDG equipamentos para a sinterização convencional. As amostras foram pré aquecidas a 70 °C por 1 h, com um intuito de remover a umidade da amostra, depois aquecidas até 500 °C com uma taxa de 15 °C/min para evitar um gradiente excessivo de temperatura, e problemas operacionais dos fornos (recomendação do fabricante), permanecendo então a 500 °C por 1 h.

Para a sinterização rápida as amostras a 500 °C foram colocadas no forno já aquecido a 1400 °C, durante apenas 2 minutos.

Para a sinterização convencional as amostras a 500 °C permaneceram no forno, e foram aquecidas com uma taxa de 15 °C/min até os 1400 °C, permanecendo nesse patamar por 2 h.

3.3.5 Caracterização

As amostras foram caracterizadas de forma a compreendermos o efeito dos dopantes no processo de sinterização.

3.3.5.1 Termogravimetria - TG

Os ensaios foram realizados com o auxílio do equipamento SYSTEM Evolution TMA da Setaram instrumentation (FRA), modelo S60/56214, com um pré-aquecimento a 45 °C por 5 minutos, seguido de uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 1300 °C, com atmosfera de ar sintético.

3.3.5.2 Difração de raios-x - DRX

Os ensaios foram realizados através da DRX, com o intuito de avaliar a presença de segunda fase no material. O equipamento utilizado foi XRD-7000 da Shimadzu, com a radiação K_α do cobre (λ= 1,5404 Å) e tensão de 30 kV, corrente de 30 mA, as medidas foram realizadas com passo de 0,02° por segundo, no intervalo de 22°<2θ< 82°.

Com os dados do ensaio foi utilizado o software free MAUD (*Material Analysis Using Diffraction*) de modo a obter informações como tamanho de cristalito, densidade teórica,

parâmetro de rede, posições atômicas e quantificação das fases, para isso o software utiliza o método Rietveld, que faz aproximações dos mínimos quadrados para refinar o perfil de linha teórica até que a mesma represente o perfil obtido no ensaio de difração.

A difração de raios X teve por objetivo avaliar a cristalização das amostras após a síntese. O primeiro passo da síntese foi a obtenção de um hidróxido, que se decompõe com o aumento da temperatura, e se oxida na temperatura de calcinação. Com o passar do tempo da calcinação, a estrutura do óxido se organiza, gerando pequenos domínios cristalinos, ou cristalitos nanométricos, que geralmente formam aglomerados fortes formando as partículas policristalinas.

3.3.5.3 Área superficial e tamanho de partícula - BET

Para o processo de desgaseificação, os pós foram colocados em tubos de ensaios e aquecidos até a 400 °C durante 4 horas no equipamento VacPrep 061 da Micromeritics (EUA), após esse processo as amostras foram submetidas a vácuo por 12 horas a 400 °C, atingindo a pressão absoluta de aproximadamente 100 mTorr.

O equipamento utilizado para as medidas foi o Gemini VII da Micromeritics (EUA), com Nitrogênio como adsorbato, e massa de pós de 0,8 g.

Um dos parâmetros relacionados com a boa densificação de um material cerâmico é o tamanho da partícula de partida, uma vez que a área específica é inversamente proporcional ao tamanho médio das partículas.

Em diversos sistemas a diminuição do tamanho de partícula tem sido influenciada pela utilização de aditivos. Uma explicação frequentemente dada aponta para a diminuição da energia de superfície, que permite que durante a etapa de nucleação, partículas menores sejam estabilizadas. Assim, a introdução dos aditivos pode influenciar muito nesta etapa de processo.

3.3.5.4 Dilatometria - TMA

Para efetuar o ensaio foram produzidos corpos de prova, com pós peneirados em peneira Mesh 100, prensados por uma prensa manual em um molde cilíndrico com uma carga aproximada de 2 toneladas, durante 30 segundos, com dimensões a verde de 2,6 mm de espessura e 8,35 mm de diâmetro, sem adição de ligantes ou desmoldantes.

O equipamento utilizado foi SETSYS Evolution 1600 da Setaram Instrumentation (FRA), com atmosfera de controle com o ar sintético e utilizando argônio como gás de proteção, o equipamento foi programado para realizar 3 zonas: zona de aquecimento, 30 °C em 20 °C/min até 120 °C com patamar 5 de minutos (zona 1), zona de sinterização 120 °C em 10 °C/min até 1500 °C com patamar de 5 minutos (zona 2), e zona de resfriamento 1500 °C até 500 °C em 50 °C/min e de 500 °C até 200 °C (zona 3) em 20 °C/min, após esse processo o equipamento resfriou naturalmente até 70 °C, temperatura em que os corpos de prova foram retirados.

3.3.5.5 Picnometria

O equipamento utilizado para o processo de desgaseificação foi o VacPrep 061 da Micromeritics (EUA). Os estudos de Andrade (2018) mostram que para a preparação do aluminato de magnésio em escala nanométrica é necessário um aquecimento de 400 °C durante 4 horas no VacPrep, método utilizado nesse trabalho. Posteriormente, a amostra foi colocada a vácuo por 12 horas a 400 °C, atingindo a pressão de aproximadamente 100 mTorr.

Para a realização da picnometria (*Gas pynometer*) foi utilizado o equipamento AccPyc II 1340 da Micromeritics (EUA). As amostras desgaseificadas com massa de 0,8 g foram alocadas no cadinho de 3,5 cm^3. O aparelho foi programado para realizar 300 purgas e 10 ciclos, para cada amostra, tal programação foi escolhida de acordo com os estudos de Andrade (2018), que variou a quantidade de purgas até 999 com até 50 ciclos, obtendo os mesmos resultados para números de ciclos e purgas mais baixos.

Com a massa da amostra previamente informada no equipamento, o equipamento determina o volume real ocupado apenas pela fase sólida e o software calcula a sua densidade real.

3.3.5.6 Microscópio eletrônico de varredura - MEV

Os corpos de prova foram então fraturados transversalmente, e submetidos a um ataque térmico de 15 minutos a 1200 ºC, após esses processos foi realizada metalização em ouro, com tempo de exposição de 2 minutos.

No equipamento INCAx-Act da empresa Oxford Instruments, localizado no SENAI Mario Amato, a imagem é gerada captando os elétrons secundários oriundos da interação do feixe de elétrons do MEV com a amostra. O processo utilizado para as análises de MEV

foram semelhantes ao utilizado no trabalho de Gardino (2017), com o intuito de identificar o tamanho de grão das amostras, antes e após a sinterização, para as análises foi utilizado a tensão de 10 kV, com aumentos que variaram de 5 mil vezes a 60 mil vezes.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

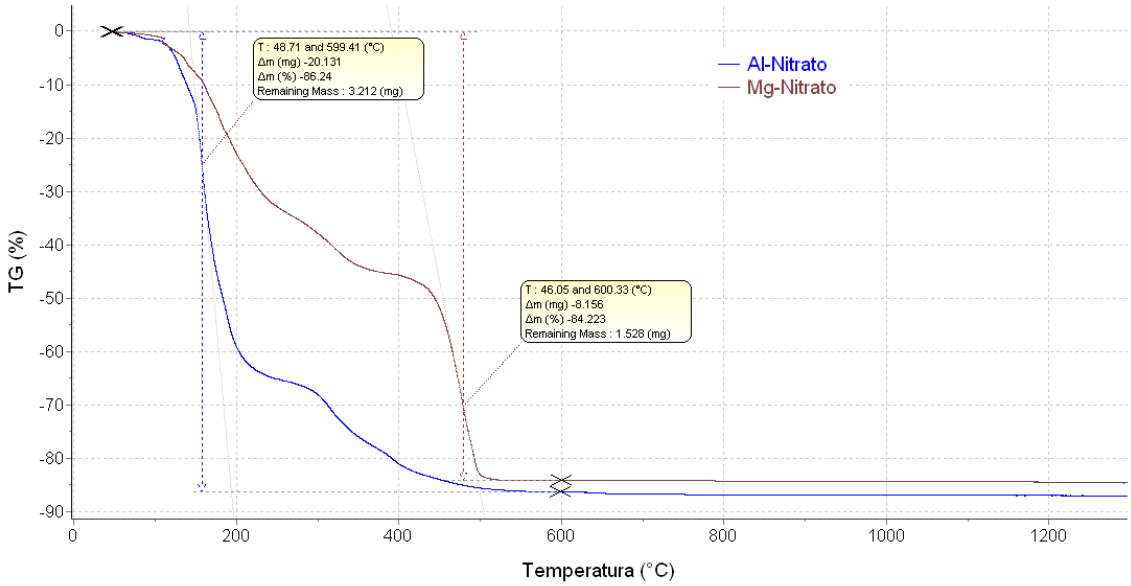
Inicialmente, os resultados visaram avaliar o comportamento dos reagentes e, então, o comportamento do material sintetizado. O MAS então foi submetido à sinterização em diferentes condições e sua microestrutura foi correlacionada com o teor e o tipo de dopantes utilizados e com as demais propriedades dos pós de partida.

A seguir são apresentados resultados referentes às amostras utilizadas neste trabalho.

4.1 TERMOGRAVIMETRIA - TG

Para assegurar a estequiometria obtida, os reagentes foram solubilizados em água, e estocados adequadamente, para serem posteriormente analisados quanto à perda de massa ocasionada nos processos de calcinação e sinterização. Na Figura 12 observa-se majoritariamente a perda de água adsorvida nos nitratos.

Figura 12 - Termogravimetria dos reagentes: nitrato de alumínio e nitrato de magnésio

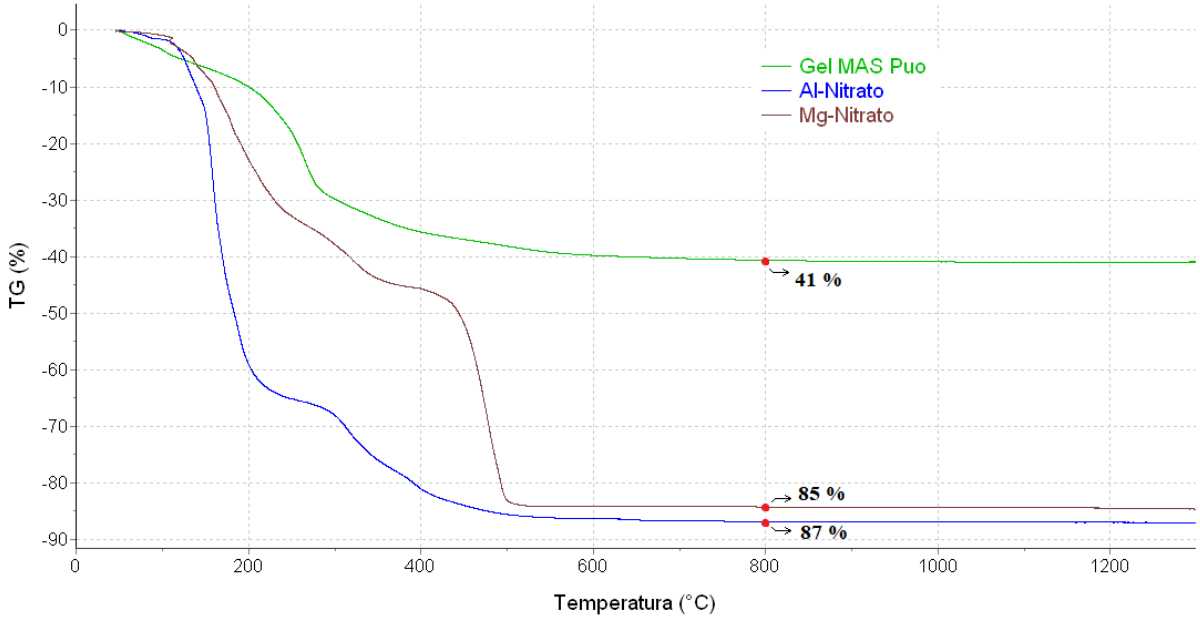


Fonte: Autor.

Em seguida, o gel do precipitado foi caracterizado de modo a identificar os eventos térmicos durante a formação do óxido conforme comportamento ilustrado pelas Figura 13 e 14.

Observa-se na Figura 13 que a perda de massa de ambos os nitratos, sendo 85% e 87%, sendo nitrato de magnésio e nitrato de alumínio respectivamente.

Figura 13 - Termogravimetria Precursores – Perda de massa em relação ao aumento de temperatura

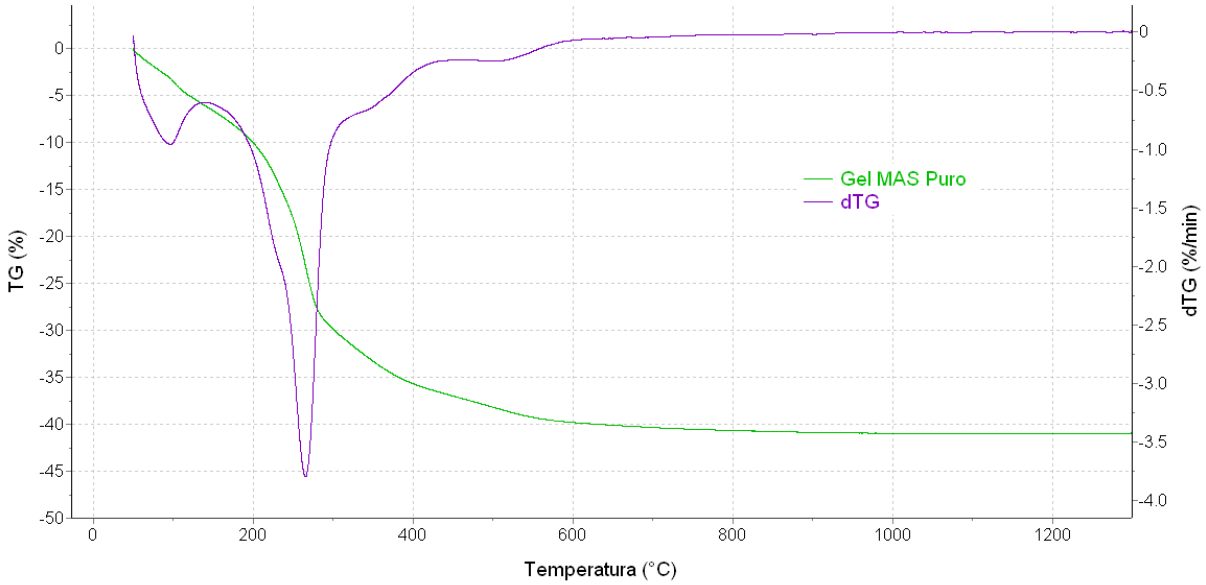


Fonte: Autor.

Já nos resultados ilustrados pela Figura 14 pode-se observar uma perda de massa na ordem de 41% no gel de MAS durante o acréscimo de temperatura, isso ocorre principalmente por perda de água e da decomposição total dos nitratos, após a remoção do nitrato, a composição molar dos íons Mg e Al estão na proporção de 63%, garantido uma estequiometria favorável a obtenção de apenas uma fase, constituída por $MgAl_2O_4$.

Essa perda de massa na ordem de 41% foi utilizada no processo de dopagem do material de forma a garantir a estequiometria desejada em cada caso. A estequiometria é fator fundamental para a compreensão dos efeitos dos dopantes na sinterização do material, uma vez que foi utilizado a mesma matriz de hidróxido de alumínio e magnésio, além de ser fator determinante para a densificação do material.

Figura 14 - Termogravimetria do MAS e derivada em função da temperatura



Fonte: Autor.

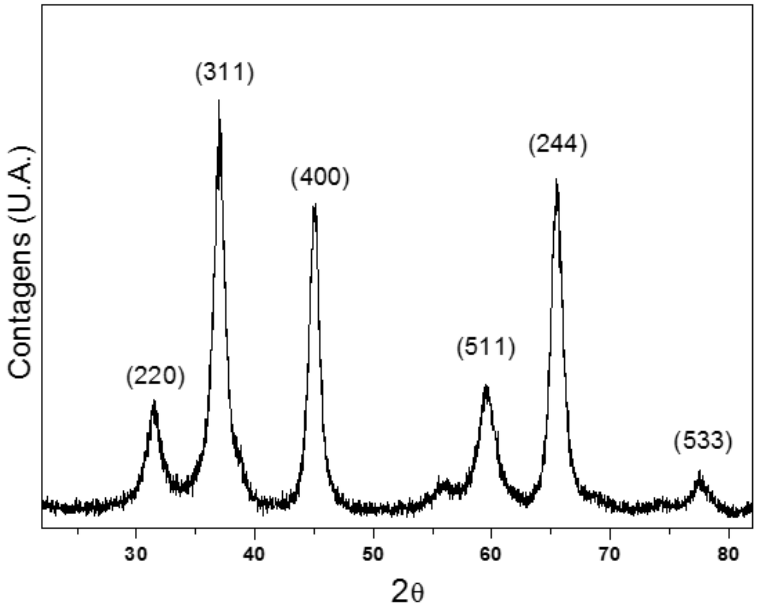
Com base nos resultados termogravimétricos a temperatura de 800ºC foi selecionada para o processo de calcinação, buscando a cristalização completa do aluminato de magnésio, temperaturas similares ao encontrado na revisão bibliográfica, onde a mesma temperatura de calcinação foi considerada ideal por (EWAIS *et al.* 2015).

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X - DRX

As partículas de MAS após a calcinação à 800 °C durante 5h foram submetidas ao ensaio de difração de raios X, cujo difratograma obtido é ilustrado na Figura 15. Todos os picos foram indexados conforme a carta ICDD 00-21-1152.

No difratograma do material puro, observa-se a presença de picos alargados, típico de amostras nanocristalinas, ou seja, nas quais os domínios cristalinos estão em ordem nanométrica. Além disso, não foram identificados picos de fases secundárias relacionadas à cristalização isolada de óxido de magnésio ou óxido de alumínio.

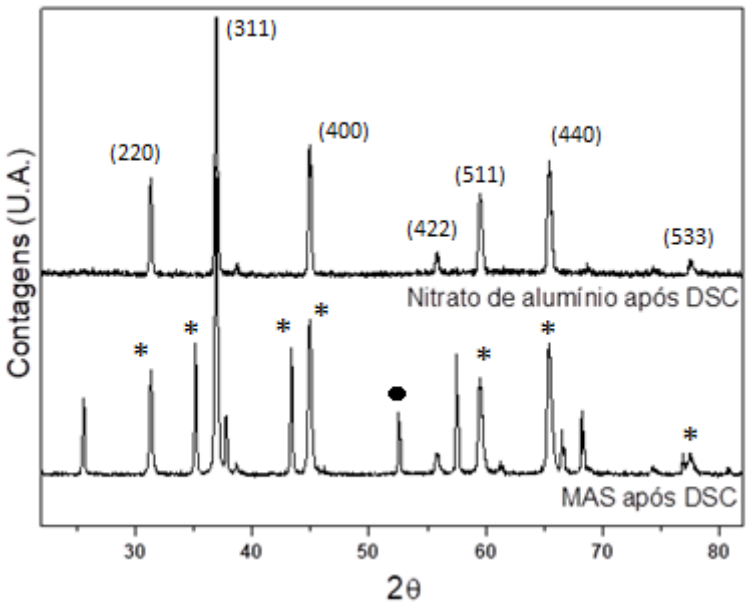
Figura 15 - Difratograma do MAS puro após calcinação a 800 °C durante 5h



Fonte: Autor.

Posteriormente, o material resultante da termogravimetria do hidróxido de alumínio e magnésio (gel), que foi conduzida até 1350 °C foi submetido à difração de raios X, cujos resultados identificaram a fase secundária de óxido de alumínio (corundum), conforme apresentado na Figura 16.

Figura 16 - Difratograma dos precursores após a termogravimetria



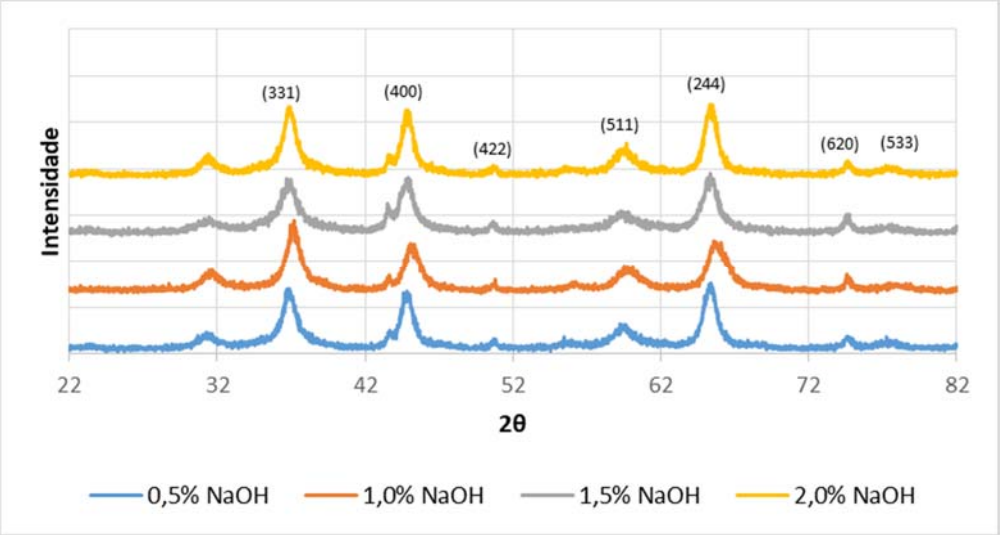
* - $MgAl_2O_4$; ● - Al_2O_3

Fonte: Autor.

Desta forma verifica-se que o hidróxido gel que deu origem ao MAS após calorimetria a 1350 °C, apresentando fase secundária de alumina, consistente com a alumina pura obtida a partir da decomposição da solução aquosa de nitrato de alumínio, confirmada pela carta ICDD 00-46-1212.

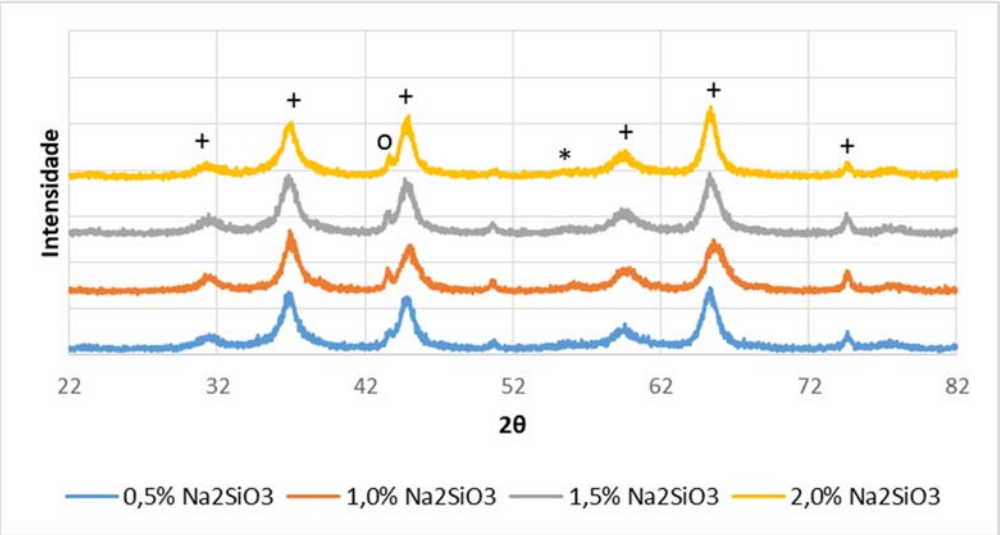
As amostras dopadas de MAS após a calcinação à 800 °C durante 5 h foram submetidas ao ensaio de difração de raios X, cujos resultados são exibidos na Figuras 17 e 18. Todos os picos foram indexados conforme a carta ICDD 00-21-1152.

Figura 17 - Difratograma MAS + %NaOH calcinado a 800 ºC



Fonte: Autor.

Figura 18 - Difratograma MAS + %Na_2SiO_3 calcinado a 800 ºC



+ - $MgAl_2O_4$; * - Al_2O_3 ; o - MgO

Fonte: Autor.

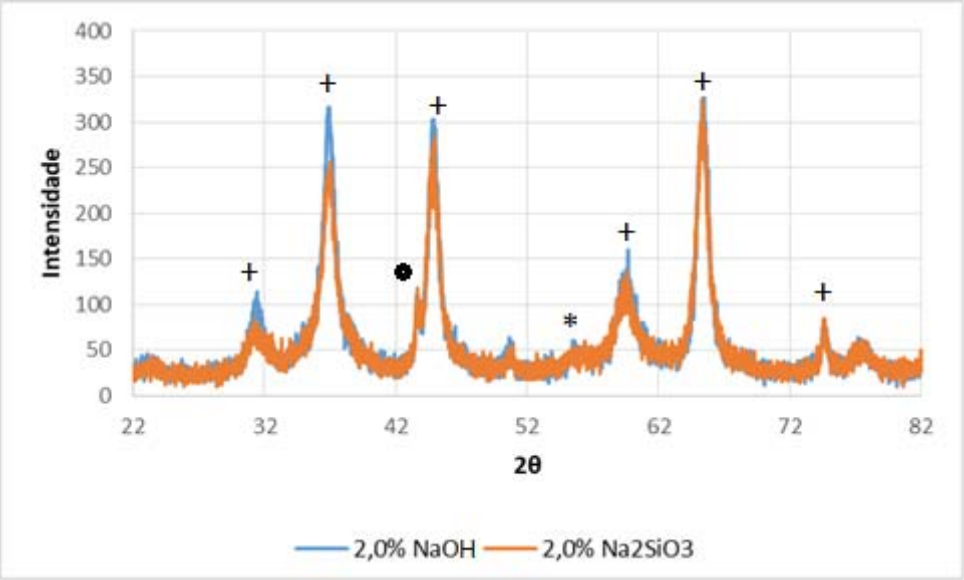
Nos difratogramas das amostras, observa-se a presença de picos alargados, característica típica de amostras nanocristalinas, inferindo que o objetivo de obter pós com cristalitos em escala nanométrica foi atingido. Além disso, não se constata a presença de picos relacionados as fases secundárias relacionadas à cristalização isolada de óxido de alumínio.

Picos referentes a óxido de magnésio foram identificados nos difratogramas, Figuras 17 e 18. A presença de MgO no contorno de grão, auxilia para que não ocorra o crescimento do grão, colaborando para um tempo menor de sinterização (GANESH *et al.* 2005).

De acordo com Bailey e Russel (1971), a presença de MgO livre como segunda fase, dificulta a movimentação dos contornos de grãos, colaborando para grãos finos e pequenos, o que é diretamente responsável pela porosidade baixa, que por sua vez colabora para um material mais denso.

Comparando os difratogramas do MAS com a mesma percentagem de dopante, sendo o Na_2SiO_3 ou NaOH, observa-se em todos os casos a presença dos mesmos picos, sendo que as percentagens de 0,5% e 2,0% das amostras dopadas com NaOH apresentam uma intensidade ligeiramente maior, que pode ser evidenciado na Figura 19.

Figura 19 - Difratograma MAS + 2,0% de dopantes

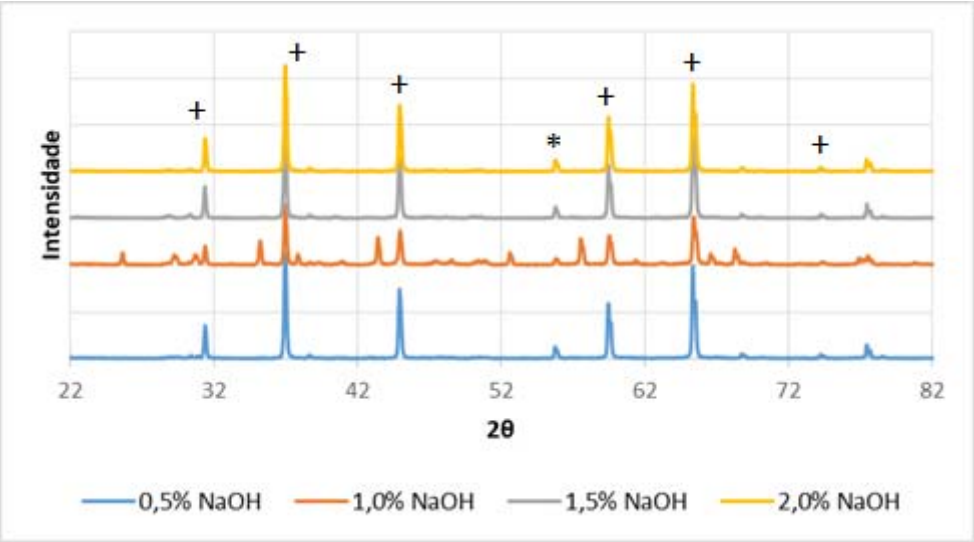


+ - $MgAl_2O_4$; * - Al_2O_3 ; o - MgO

Fonte: Autor.

Após as sinterizações, rápida e convencional, as amostras foram ensaiadas novamente, os resultados são apresentados nas Figuras 20 e 21.

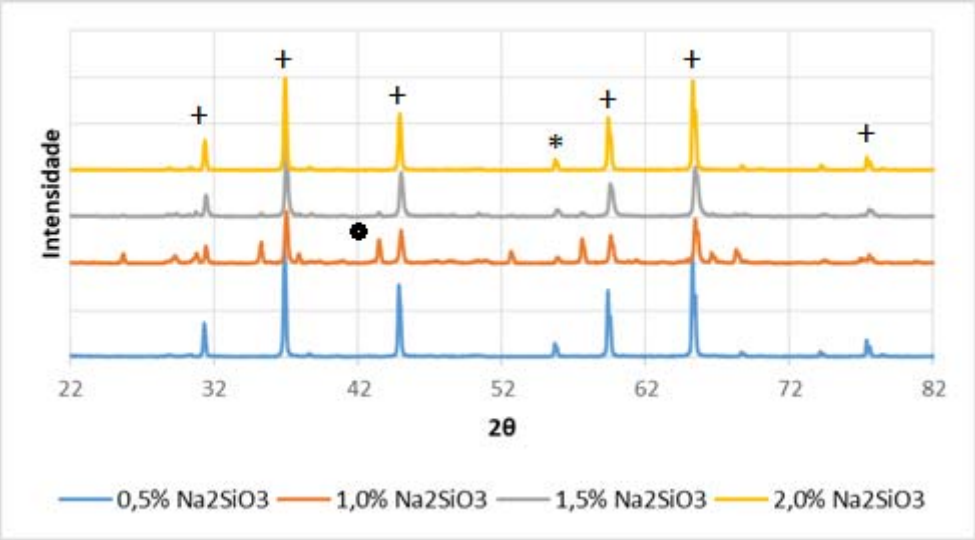
Figura 20 - Difratograma MAS + %NaOH calcinado a 800 ºC, sinterização convencional



+ - $MgAl_2O_4$; * - Al_2O_3 ; o - MgO

Fonte: Autor.

Figura 21 - Difratograma MAS + %Na_2SiO_3 calcinado a 800 ºC, sinterização convencional



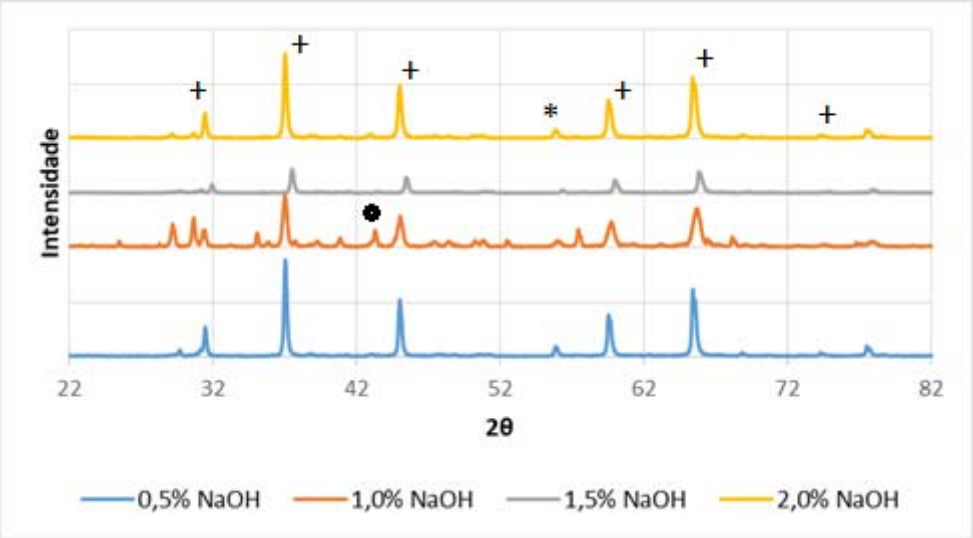
+ - $MgAl_2O_4$; * - Al_2O_3 ; o - MgO

Fonte: Autor.

Analisando os difratogramas do MAS com a mesma percentagem de dopante, sendo o Na_2SiO_3 ou NaOH, após a sinterização convencional, observa-se novamente a presença dos mesmos picos. Porém as amostras dopadas com NaOH apresentaram uma intensidade ligeiramente maior, do que as dopadas com Na_2SiO_3.

Além disso, em ambas as amostras com 1,0% de dopante observa-se uma intensidade maior de pequenos picos, oriundos de formação de uma possível segunda fase. Este mesmo fenômeno ocorreu nas amostras submetidas a sinterização rápida, apresentadas nas Figuras 22 e 23. Uma possível explicação seria a formação de mulita ou cordierita devido a presença de sílica em um dos dopantes utilizados. Desta forma, os difratogramas foram comparados com os padrões difratométricos de mulita e cordierita, e em ambos os casos não foram identificadas fases referentes a esses materiais.

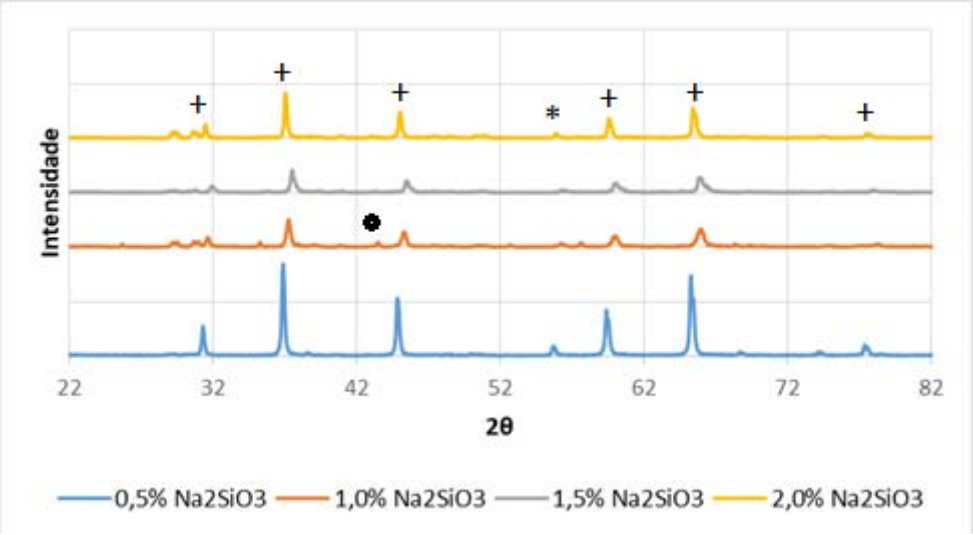
Figura 22 - Difratograma MAS + %NaOH calcinado a 800 ºC, sinterização rápida



+ - $MgAl_2O_4$; * - Al_2O_3 ; o - MgO

Fonte: Autor.

Figura 23 - Difratograma MAS + %Na_2SiO_3 calcinado a 800 ºC, sinterização rápida



+ - $MgAl_2O_4$; * - Al_2O_3 ; o - MgO

Fonte: Autor.

Com respeito as estruturas obtidas para o MAS sinterizado rapidamente, as amostras com o mesmo teor de dopante, seja Na_2SiO_3 ou NaOH, apresentaram os mesmos picos característicos. Novamente, verifica-se que as amostras dopadas com NaOH apresentaram uma intensidade ligeiramente maior, do que as dopadas com Na_2SiO_3.

4.3 PICNOMETRIA

Na Tabela 2 estão apresentados os valores de densidade obtidos através dos ensaios de picnometria, utilizando o pó calcinado e dopado como amostra. A densidade teórica considerada segundo Patel *et al.* (2000) foi de 3,58 g/cm^3, que corresponde a densidade calculada do aluminato de magnésio em estrutura de espinélio.

Tabela 2 - Densidade MAS calcinado em função da percentagem de dopante

Material	Densidade (g/cm^3)	Desvio Padrão	Relação Densidade / Densidade Teórica
MAS Puro	3,3623	0,0041	93,92%
MAS 0,5% NaOH	3,3554	0,0035	93,73%
MAS 1,0% NaOH	3,4003	0,0050	94,98%
MAS 1,5% NaOH	3,3452	0,0062	93,44%
MAS 2,0% NaOH	3,3714	0,0041	94,17%
MAS 0,5% Na_2SiO_3	3,3882	0,0071	94,64%
MAS 1,0% Na_2SiO_3	3,4193	0,0022	95,51%
MAS 1,5% Na_2SiO_3	3,3444	0,0053	93,42%
MAS 2,0% Na_2SiO_3	3,3487	0,0047	93,54%

Fonte: Autor.

Como pode ser observado na Tabela 2 os resultados de densidade do pó que mais se aproximaram dos valores da densidade calculada do aluminato de magnésio foram com 1,0% de dopante. Estes valores são importantes, pois foram referência para se determinar a densidade relativa das amostras após a sinterização.

Após o processo de sinterização, as amostras se densificam, e é esperado que a sinterização rápida apresente em torno de 90% da densificação obtida com a sinterização convencional. A caráter de comparação foi utilizado o método de densificação volumétrica para a determinação da densidade, para isso as amostras foram pesadas e medidas, antes e depois da sinterização, e os valores médios são apresentados na Tabela 3.

De acordo com Skaf (2012), a densidade a verde influencia diretamente na densificação do pó; durante as últimas fases da sinterização, o aumento da densidade é um

retardador do crescimento do grão. Quanto mais fina a partícula, menor será a densidade para uma mesma pressão de compactação.

Tabela 3 - Percentagem de densificação volumétrica média após sinterização

Dopante	Rápida	Convencional
Puro	22,0%	17,0%
NaOH	56,0%	26,0%
Na_2SiO_3	62,0%	16,0%

Fonte: Autor.

A densificação volumétrica das amostras em sinterização rápida foi melhor do que a densificação volumétrica das amostras com sinterização convencional. De acordo com Andrade (2018), a densificação nanométrica pode ser afetada pela aglomeração das partículas, poros e/ou variáveis de processamento. É possível que o tempo do patamar sinterização necessite ser alterado de forma a propiciar a densificação adequada para a sinterização convencional.

De acordo com Fan (1991), a aglomeração refere-se à adesão de partículas nanométricas, que ocorrem oriundas das forças de atração de van der Waals, e que por sua vez, são significativamente maiores do que em materiais com partículas maiores.

Os melhores resultados de densificação volumétrica foram das amostras dopadas com 1,0% de NaOH, que densificaram 75% na sinterização rápida e 45% na sinterização convencional.

Como método de comparação, as densidades volumétricas foram comparadas com a densidade teórica do material, utilizando a equação 12, de forma a observarmos a porosidade residual após a sinterização, os valores são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Percentagem de densificação volumétrica média em relação a densidade teórica

Dopante	Rápida	Convencional
Puro	72,02%	80,91%
NaOH	61,50%	66,38%
Na_2SiO_3	67,24%	69,83%

Fonte: Autor.

Os melhores resultados de densificação, ou seja, mais próximos dos valores teóricos foram das amostras de MAS puro, dentre os dopantes as amostras dopadas com Na_2SiO_3

apresentaram melhores resultados. Pontualmente as amostras com 1,0% NaOH apresentaram os melhores resultados após a sinterização rápida, com 74,74% da densidade teórica, e apresentaram os melhores resultados após a sinterização convencional, com 70,04% da densidade teórica.

4.4 ÁREA SUPERFICIAL E TAMANHO DE PARTÍCULA - BET

A Tabela 5 mostra a influência da quantidade de aditivo na variação da área específica.

Tabela 5 - Área superficial MAS calcinado em função da percentagem de dopante

Material	Área Superficial (m^2/g)	Tamanho da Partícula (nm)
MAS Puro	85,78	19,54
MAS 0,5% NaOH	84,93	19,73
MAS 1,0% NaOH	103,00	16,27
MAS 1,5% NaOH	111,79	14,99
MAS 2,0% NaOH	85,65	19,57
MAS 0,5% Na_2SiO_3	101,40	16,53
MAS 1,0% Na_2SiO_3	113,02	14,83
MAS 1,5% Na_2SiO_3	102,59	16,34
MAS 2,0% Na_2SiO_3	94,80	17,68

Fonte: Autor.

O tamanho de partícula foi calculado com base no método de BET descrito na equação 11, salientando que uma partícula é na verdade um conjunto de cristalitos, normalmente de 2 a 3, sendo que cristalito é o menor domínio cristalino do material, neste trabalho no caso de material sinterizado, pode ser comparado ao tamanho de grão do material.

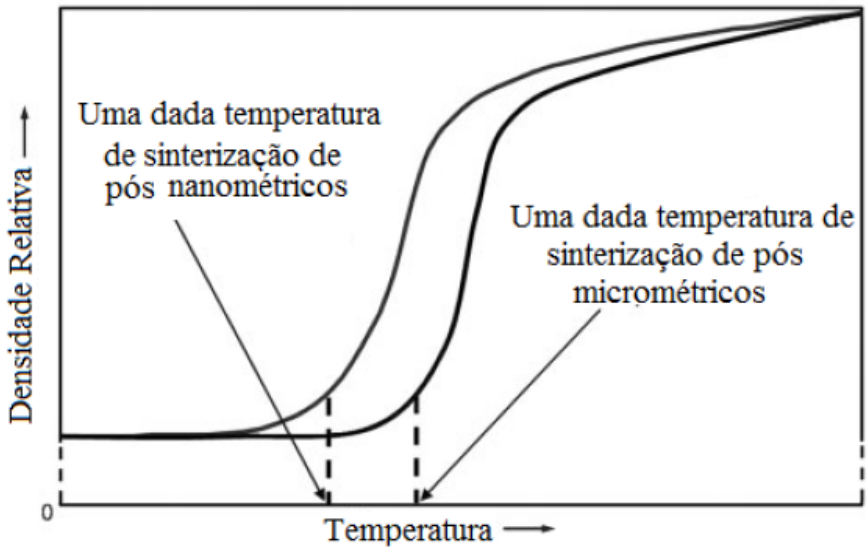
Os resultados mais promissores, ou seja, aqueles que apresentaram melhores resultados de área superficial foram encontrados nas amostras com teor de 1,5% de NaOH como dopante, e com 1,0% de Na_2SiO_3.

A sinterização é um processo de redução de área de superfície, quanto a maior área superficial presente no sistema, maior a energia livre do sistema, o que aponta para uma maior força motriz, o que possibilita, por exemplo, a sinterização com temperaturas mais baixas, comparado com a temperatura de sinterização de materiais com tamanho de cristalito maior.

Como pode ser observado na Figura 24, o gráfico de densificação versus temperatura se desloca para a esquerda à medida que são utilizados pós nanométricos em vez de pós de

tamanhos micrométricos, o que explica a busca por pós cada vez mais finos (FANG e WANG, 2008).

Figura 24 - Densificação em função da temperatura



Fonte: FANG e WANG, 2008 *apud* GARDINO, 2017

Para ambos os dopantes os valores de área superficial foram superiores àqueles obtidos no trabalho de Gardino (2017), que utilizou cério como dopante, considerando a mesma temperatura de calcinação, o que indica que a sinterização tem potencial de ocorrer em temperaturas mais baixas.

A Tabela 6 mostra os valores de área superficial de acordo com a percentagem de dopante utilizada, considerando água como via de precipitação.

Tabela 6 - Comparação área superficial MAS calcinado (m^2/g)

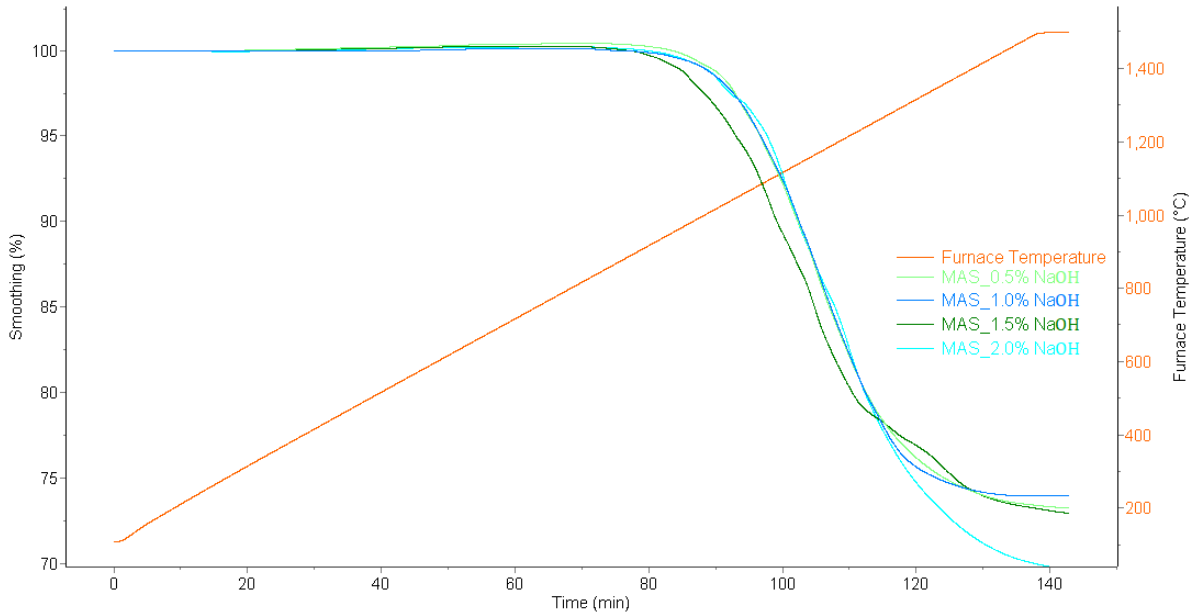
% Dopante em Mol	NaOH	Na_2SiO_3	Ce
0,50	84,93	101,40	74,80
1,00	103,00	113,02	74,30
1,50	111,79	102,59	-
2,00	85,65	94,80	76,10

Fonte: Autor.

4.5 DILATOMETRIA - TMA

As Figuras 25 e 26 apresentam o comportamento de densificação do material conforme o aumento de temperatura, expressos em termos da retração linear percentual. Verifica-se que a variação entre os materiais dopantes não foi considerável, para a mesma percentagem de dopante, visto que a dilatometria de ambos os materiais permaneceu similar.

Figura 25 - Dilatometria MAS dopado com NaOH

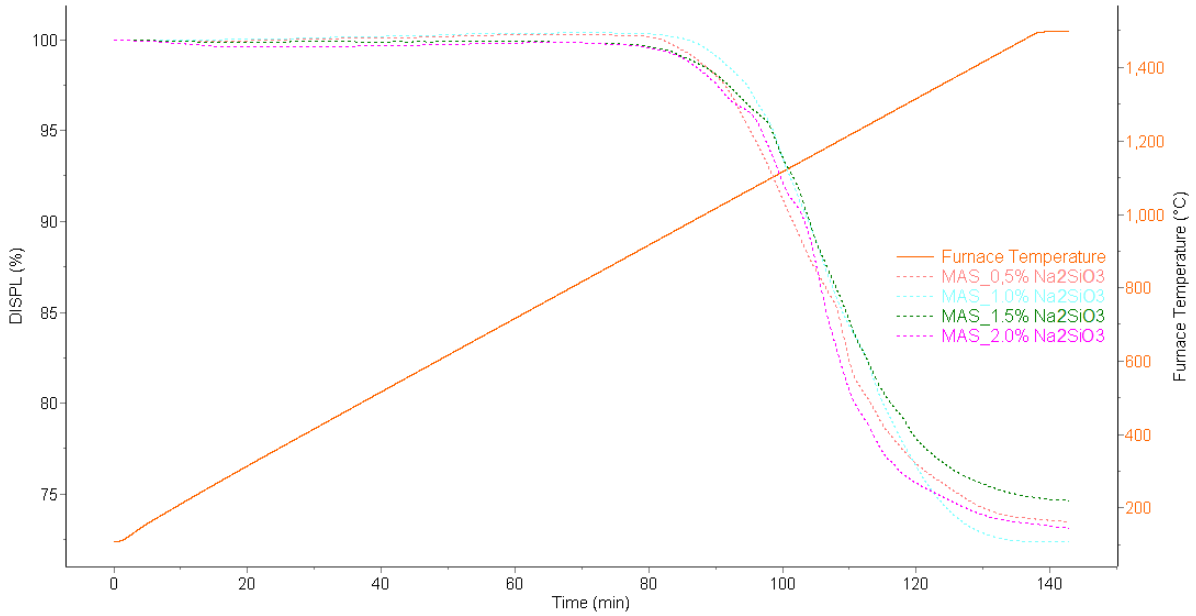


Fonte: Autor.

Com exceção das amostras contendo 1,0% em mol de dopante, todas as demais amostras dopadas com NaOH apresentaram menor retração linear em relação as amostras dopadas com Na_2SiO_3.

No caso do MAS dopado com NaOH em 2,0% em mol, verificou-se uma menor variação na retração. Tal constatação está de acordo com as observações feitas por Skaf (2012), que estudou o MAS dopado com LiF e apresentou comportamento similar ao obtido neste trabalho, o que valida a hipótese de que é possível utilizar o sódio como dopante.

Figura 26 - Dilatometria MAS dopado com Na_2SiO_3



Fonte: Autor.

Diferentemente dos materiais dopados com NaOH, o material dopado com Na_2SiO_3 apresentou uma menor variação para o teor de 1,0% em mol. Os resultados de área superficial e densidade também foram melhores nessa condição.

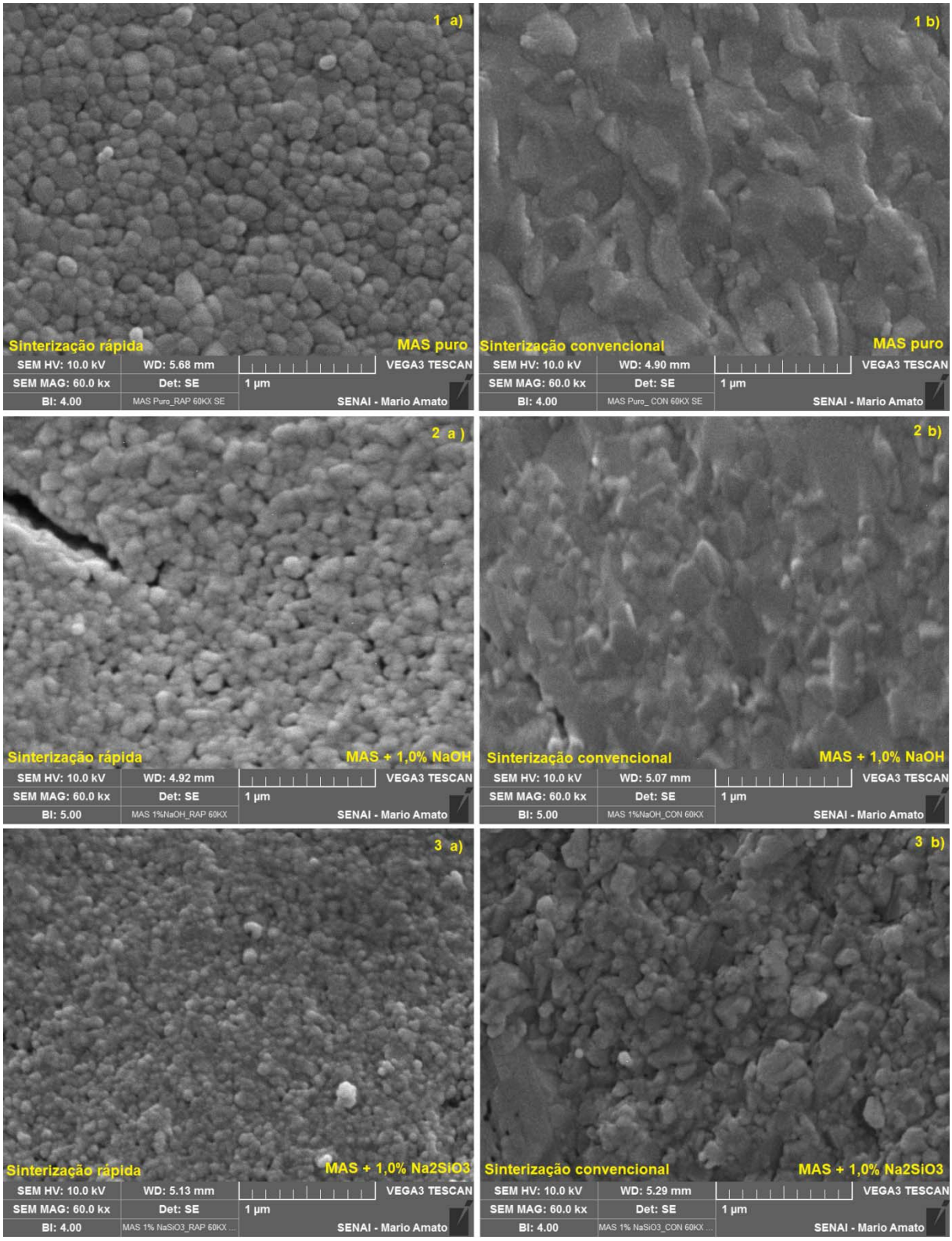
Em todas as condições de dopagem as transformações de retração do material ocorrem em torno de 1400 ºC, valores inferiores àqueles reportados no trabalho de Gardino (2017), que ocorrem em torno de 1460 ºC. Essa temperatura é importante para identificar a zona final da sinterização.

4.6 MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA - MEV

Foram analisadas amostras puras e com 1,0% de dopante, com a sinterização rápida e convencional, de forma a compreender a influência do dopante e do tipo de sinterização no tamanho de grão.

Comparando-se as micrografias (Figuras 27 e 28) de mesma ampliação, é possível identificar que, para ambos os dopantes o tamanho de grão do MAS dopado é menor que o tamanho de grão do MAS puro, tanto na sinterização rápida ou convencional.

Figura 27 - Comparação imagens MEV MAS puro e MAS + 1,0% de dopantes

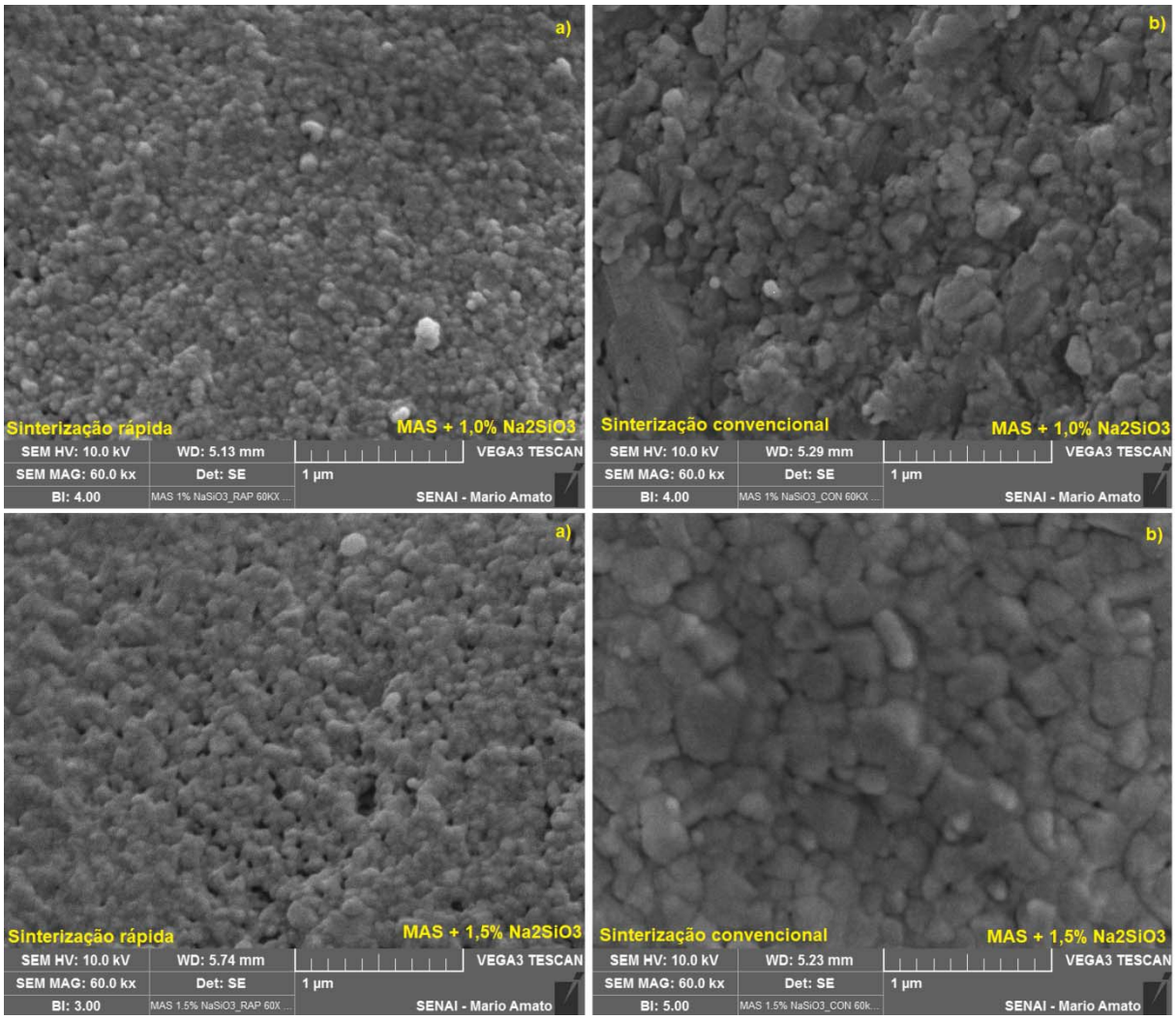


Fonte: Autor.

Foram também analisadas amostras dopadas com 1,5% de Na_2SiO_3, com a sinterização rápida e convencional, de forma a compreender a influência da percentagem de dopante no tamanho do grão.

Utilizando a mesma ampliação do MEV, é possível identificar na Figura 28 que o tamanho de grão do MAS dopado com 1,0% Na_2SiO_3 é menor que o tamanho de grão do MAS dopado com 1,5% Na_2SiO_3, seja após a sinterização rápida ou convencional, o que indica que os melhores resultados tendem a ser com dopagens em torno de 1,0% de Na_2SiO_3.

Figura 28 - Comparação imagens MEV MAS + 1,0% Na_2SiO_3 e MAS + 1,5% Na_2SiO_3



Fonte: Autor.

A partir das micrografias obtidas foi possível medir o tamanho dos grãos, cada amostra foi medida ao menos quatro vezes e os valores mínimos e máximos de cada amostras estão apresentados na Tabela 7.

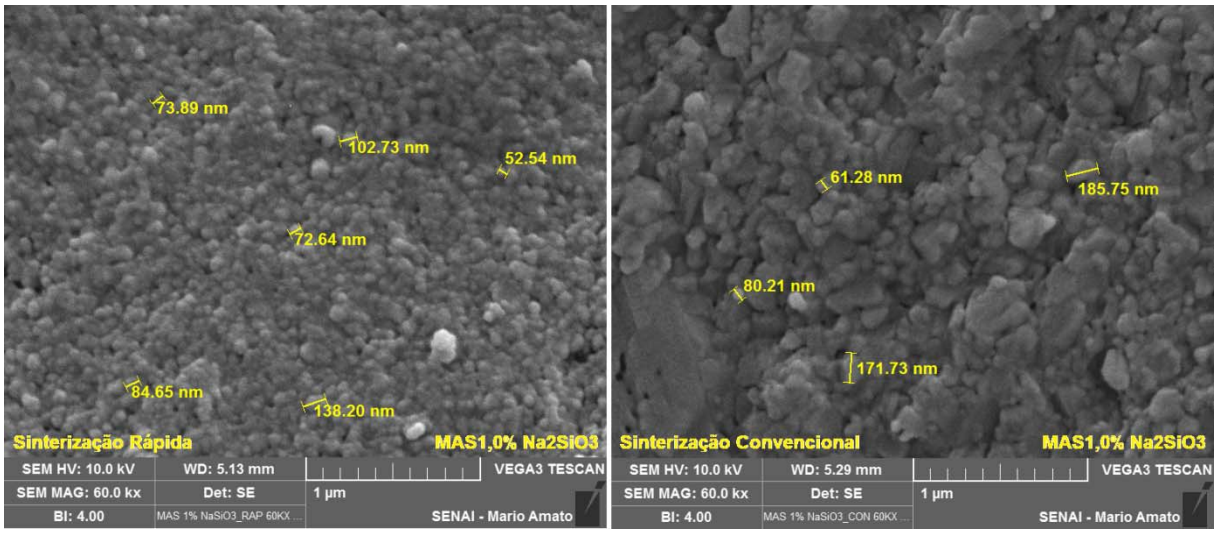
Tabela 7 - Tamanho de Grão

Amostra	Sinterização	Tamanho de Grão	
		Mínimo (nm)	Máximo (nm)
MAS Puro	Rápida	141,04	265,23
MAS Puro	Convencional	280,08	544,40
MAS + 1,0% NaOH	Rápida	95,04	174,95
MAS + 1,0% NaOH	Convencional	153,43	483,30
MAS + 1,0% Na_2SiO_3	Rápida	52,54	138,20
MAS + 1,0% Na_2SiO_3	Convencional	61,28	185,75
MAS + 1,5% Na_2SiO_3	Rápida	54,25	169,29
MAS + 1,5% Na_2SiO_3	Convencional	153,43	483,30

Fonte: Autor.

Como exemplo, segue na Figura 29 as medições da amostra de MAS+1,0% Na_2SiO_3.

Figura 29 - Comparação imagens MEV MAS + 1,0% Na_2SiO_3



Fonte: Autor.

Como observado através das imagens do MEV, o uso do aditivo conteve o crescimento do grão em todas as amostras analisadas, considerando 1,0% de dopante a amostra dopada com Na_2SiO_3 apresentou tamanhos de grão menores do que os tamanhos de grãos das amostras dopadas com NaOH.

As amostras com sinterização rápida apresentam tamanho de grão menor do que as amostras com sinterização convencional, o que tende a propiciar uma maior resistência

mecânica e/ou dureza nas amostras com sinterização rápida, quando comparadas as amostras com sinterização convencional com a mesma percentagem de dopante e condição de calcinação.

As amostras dopadas com 1,0% Na_2SiO_3 apresentam tamanhos de grãos menores do que as amostras dopadas com 1,5% Na_2SiO_3, o que aponta como 1,0% de dopante a percentagem ótima para a sinterização do MAS.

A caráter de informação, as amostras não apresentaram qualquer tipo de transparência, isso pode ser evidenciado na Figura 30.

Figura 30 - Amostra de MAS sinterizada

Fonte: Autor.

5 CONCLUSÕES

A síntese por coprecipitação em meio aquoso propiciou a obtenção de materiais em escala nanométrica em todas as composições estudadas neste trabalho, na ordem de 20 nm, sendo que, os menores tamanhos de partículas do pó foram obtidos com as dopagens de 1,0% e 1,5%, o que vai de encontro com os resultados encontrados na revisão bibliográfica, em que o MAS é dopado com outros materiais.

O fato de dopar o material após a coprecipitação do hidróxido de alumínio e magnésio garantiu a mesma base para todas as amostras do trabalho, restringindo assim o número de variáveis na síntese, propiciando uma análise mais precisa da influência dos dopantes no material.

Os valores de área superficial do pó aumentam com a percentagem de dopante utilizada até 1,5%, sofrendo redução considerável em 2,0%.

As amostras dopadas com NaOH e Na_2SiO_3 apresentam a possiblidade de serem sinterizadas em temperaturas inferiores as utilizadas para sinterizar o MAS puro, constatado neste trabalho, e com outros dopantes, como o cério e lítio por exemplo, segundo literatura.

Após a sinterização rápida e convencional as análises de microscopia mostraram que a dopagem auxiliou na redução do crescimento de grão, comparado ao material puro, nas mesmas condições de calcinação e sinterização. Os melhores resultados foram obtidos com o MAS dopado com 1,0% Na_2SiO_3.

O acréscimo do aditivo Na_2SiO_3 resulta em uma densificação média de 62% em relação a densidade a verde após sinterização rápida, no caso o aditivo NaOH resulta em uma densificação média de 56%, para ambos os dopantes os melhores resultados encontrados foram com 1,0%.

Finalmente, considerando uma análise visual, nenhuma das amostras apresentaram qualquer grau de transparência após a síntese e sinterização.

6 OPORTUNIDADES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar o MAS dopado com 1,0% dos dopantes apresentados neste trabalho, os resultados são promissores de que valores próximos dessa percentagem de dopantes apresentem o ponto ótimo para a densificação.

Estudar o MAS dopado com fluoreto de sódio, uma vez que fluoretos tendem a aumentar a formação de espinélio, devido a substituição dos átomos de oxigênio na rede.

Utilizar método de SPS na sinterização de forma a obter melhores resultados de densificação, propiciando assim uma possibilidade de obter material translucido após a sinterização.

Sinterizar amostras em diferentes tempos e temperaturas de forma a compreender o comportamento da densificação de acordo com essas variáveis para os dopantes selecionados neste trabalho.

Fazer tratamento de metalização em platina antes da análise de MEV, uma vez que para material nanométrico os resultados obtidos são melhores que das análises das amostras metalizadas em ouro. Outra opção é utilizar a técnica de MEV-FEG, que é capaz de obter melhores imagens, uma vez que precisamos analisar materiais em escala nanométrica.

Realizar os ensaios mecânicos para compreender o efeito dos dopantes e tipo de sinterização nas propriedades do material.

Estudar os efeitos do índice de refração nos materiais estudos, ensaiar as amostras de forma a verificar a transmitância obtida.

REFERÊNCIAS

AIFANTIS, E. C., HACKNEY, S. A. e MILLIGAN, W. W. - **Experimental and theoretical investigations of nanostructured materials and composites**. Final Contract Report, Michigan Technological University, Houghton, 1995.

ALPER, A. M. - **High temperatures oxides part IV**. Pennsylvania: Sylvania GTE inc., 1971.

ANDEEN, D.; LOEFFLER, L.; PADTURE, N.; LANGE, F. F. - Crystal chemistry of epitaxial ZnO on (111) $MgAl_2O_4$ produced by hydrothermal synthesis. **Journal of Crystal Growth** - 259, 2003.

ANDRADE, R. A - **Síntese e sinterização do aluminato de magnésio após lixiviação seletiva**. Trabalho de Iniciação Cientifica. Centro Universitário da FEI, São Paulo, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - **ASTM E2550-17** - Standard test method for thermal stability by thermogravimetry, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.

BARSOUM, M. W. - **Fundamentals of ceramics**. New York: Mc Graw Hill International, 1997.

BAILEY, J. T.; RUSSEL, R. - **American ceramic society bulletin (50)**, 1971.

BITENCOURT, J. F. S - **Produção e caracterização de óxido de alumínio, aluminato de magnésio e filmes finos de óxido de alumínio para aplicações em radioterapia e dosimetria ambiental.** Tese (Doutorado em Microeletrônica) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

BOCANEGRA, S. A.; BALLARINI, A. D.; SCELZA, O. A.; DE MIGUEL, S. R. - The influence of the synthesis routes of $MgAl_2O_4$ on its properties and behavior as support of dehydrogenation catalysts. **Journal of Materials Chemistry and Physics**, Santa Fe - Argentina, 2007.

BRADY, J. E.; RUSSEL, J. W.; HOLUM, J. R. - **Química:** A matéria e suas transformações. LTC, v. 2, 2009.

BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. - Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, 60, 1938.

CAO, G.; WANG, Y. - N**anostructures and nanomaterials:** synthesis, properties and applications. [S.l.], 2004.

CAMARGO, M. T. T. - **Síntese de aluminato de magnésio por meio da técnica de pirólise de spray gerado por pulverização ultrassônica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

CASTRO, R. H. R.; GOUVEA, D. - Sintering and nanostability: the thermodynamic perspective. **Journal of the American Society**, 99, 2016.

CHAN, F.; KO, C. - Effect of CaO content on the strength of alumina- spinel castables in the temperature range of 1000 ºC to 1500 ºC. **Journal of the American Ceramic Society**, v.81, 1998.

CHEMSEDDINE, A., MORITZ, T. - Nanostructuring titania: control over nanocrystal structure, size, shape, and organization. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 1999.

COETZEE, J. F.; KOLTOFF, I. M.; ELVING, P. J. - **Treatise on analytical chemistry interscience**, AGRIS, FAO, I, 1959.

CULLITY, B. D. - **Elements of x-ray diffraction**. [S.I.]: Addison Wesley, 1978.

DERICIOGLU, A. F.; KAGAWA, Y. - Effect of grain boundary microcracking on the light transmittance of sintered transparent $MgAl_2O_4$. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23., 2003.

DUNG, T. W.; PING, L. R. e AZAD, A. M. - Magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel produced via self-heat-sustained (SHS) technique. **Materials Research Bulletin**, v. 36, 2001.

EDELSTEIN, A. S.; CAMMARATA, R. C. - Nanomaterials: synthesis, properties and applications. **Physics Publishing**, London, 1996.

EWAIS, E. M. M.; BESISA, D. H. A.; EL-AMIR, A. A. M.; EL-SHEIKH, S. M.; RAYAN, D. E - Optical properties of nanocrystalline magnesium aluminate spinel synthesized from industrial wastes. **Journal of Alloys and Compounds**, 2015.

FAN, M., - **Engineered materials handbook volume 4:** ceramics and glasses, ASM International, 1991.

FANG, Z. Z.; WANG, H. - Densification and grain growth during sintering of nanosized particles. **International Materials Reviews**, 53, 2008.

FRAGE, N.; COHEN S.; MEIR, S.; KALABUKHOV, S.; DARIEL, M. P - Spark plasma sintering (SPS) of transparent magnesium-aluminate spinel. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, 2007.

GALLAGHER, P. K. - **Chemical synthesis**. ASM International – Metal Park, v4, 2000. ISBN 0871702827.

GANESH, I - Formation and densification behavior of magnesium aluminate spinel: the influence of CaO and moisture in the precursors. **Journal of the American Ceramic Society**, 2005.

GARDINO, L - P**rodução de aluminato de magnésio dopado com cério via coprecipitação em meio alcoólico e aquoso**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica: Materiais e Processos). Centro Universitário da FEI, São Paulo, 2017.

GERALDO, Z - **Como Diria Dylan**. São Paulo, 1980.

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

GILDE, G.; PATEL, P.; PATTERSON, P. - Evaluation of hot pressing and hot isostatic pressing parameters on the optical properties of spinel. **Journal of the American Ceramic Society**, v.88, 2005.

GOLDSTEIN, A.; GOLDENBERG, A.; YESHURUN, Y.; HEFETZ, M. - Transparent $MgAl_2O_4$ spinel from a powder prepared by flame spray pyrolysis. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 12, 2008.

GUSMANO, G.; NUNZIANTE, P.; TRAVERSA, E - The mechanism of $MgAl_2O_4$ spinel formation from the thermal decomposition of coprecipitated hydroxides. **Journal of the European Society**, 7, 1991.

HAINES, P. J. - **Thermal methods of analysis:** principles, applications and problems. 1.ed. London: Blackie Academic Professional, 1995.

HECK, A. L.; TAFFAREL, S. R.; HOFFMANN, R.; PORTUGAL JR., U. L.; JAHN, S. L.; FOLETTO, E. L. - Síntese do espinélio de $MgAl_2O_4$ via "sol-gel". **Cerâmica** vol. 51, São Paulo, 2005.

HESSIEN, M. M.; RASHAD, M. M.; EL-BARAWY, K - Controlling the composition and magnetic properties of strontium hexaferrite synthesized by co-precipitation method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 2008.

KIM, T.; KIM, D.; KANG, S. - Effect of additives on the sintering of $MgAl_2O_4$. **Journal of Alloys and Compounds**, Seoul, Korea, 2013.

KRELL, A.; HUTZLER, T.; KLIMKE, J. - Advanced spinel and sub – μm Al_2O_3 for transparent armour applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, 2009.

LI, G.-J.; SUN, Z.-R; CHEN, C.-H.; CUI, X.-J; REN, R.-M - Synthesis of nanocrystalline $MgAl_2O_4$ Spinel powders by a novel chemical method. **Materials Letters** 61, 2006.

LIMA, A. N. C. - **Obtenção e caracterização de espinélio $MgAl_2O_4$ nanoestruturado através de síntese por combustão em solução**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2007.

MERAC, M. R.; REIMANIS, I.; SMITH, C.; KLEEBE, H. J.; MÜLLER, M. M. - Effect of impurities and LiF Additive in hot-pressed transparent magnesium aluminate spinel. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, 2013.

MIAGAVA, J - **Estudo da sinterização rápida de pós nanométricos de zircônia-magnésia.** Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2009.

MOLISANI, A. L. - **Sinterização e caracterização de propriedades mecânicas de cerâmicas de nitreto de alumínio**. Tese de Doutorado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2009.

MONTOUILLOUT, V.; MASSIOT, D.; DOUY, A.; COUTURES, J. P. - Characterization of $MgAl_2O_4$ precursor powders prepared by aqueous route. **Journal of the American Society**, 1999.

NETO, J. B. R; HOTZA, D.; MORENO, R. - Efeito da ativação mecânica de uma formulação de talco/ caulim/ alumina sobre o mecanismo e a cinética de formação de cordierita - **Quim. Nova**, Vol. 37, No. 2, 2014.

PACURARIU, C.; LAZĂU, I.; ECSEDI, Z.; LAZĂU, R.; BARVINSCHI, P.; MĂRGINEAN, G. - New synthesis methods of $MgAl_2O_4$ spinel. **Journal European Ceramic Society**, 2007.

PAN, X. L.; SHENGA, S.-S.; XIONG, G.-X.; FANG, K.-M.; TUDYKA, S.; STROH, N.; BRUNNER, H. - **Mesoporous spinel $MgAl_2O_4$ prepared by in situ modification of boehmite sol particle surface:** Synthesis and characterization of the unsupported membranes**.** Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, 2001.

PALMEIRA, A. A. - **Estudo comparativo da sinterização de pós nanoestruturados e microestruturados de ZrO_2 tetragonal estabilizado com Y_2O_3.** Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

PATEL, P. J.; GILDE, G. A.; DEHMER, P. G., MCCAULEY, J. W. - Transparent armor. Weapon and materials research directorate, army research laboratory. **The AMPTIAC Newsletter**, 2000.

PILEGGI, A - **Cerâmica no Brasil e mundo**. São Paulo: Livraria Martins Editora, 1958.

PINHO, S. P.; MACEDO, E. A. - Solubility of NaCl, NaBr and KCl in water, methanol, ethanol and their mixed solvents. **Journal of Chemical & Engineering Data** (50). Porto, Portugal. 2004.

RAMISETTY, M.; SASTRI, S. - **Transparent polycrystalline cubic spinels protect and defend**. 2013.

REED, S. J. - **Principles of ceramics processing**. Wiley - Interscience; Second Edition, 1995.

REIMANIS, I. E. ; KLEEBE, H. J. - A review on the sintering and microstructure development of transparent spinel ($MgAl_2O_4$). **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 7, 2009.

REIMANIS, I. E.; KLEEBE, H.-J.; DIGIOVANNI, A. - **Transparent spinel fabricated from novel powders**: synthesis, microstructure and optical properties. 2004.

ROSÁRIO, D. C. C. - **Estabilização das nanoparticulas de SnO2 - ZnO dopados:** Um estudo termodinâmico. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

ROZENBURG, K.; REIMANIS, I. E.; KLEEBE, H. J.; COOK, R. L. - Chemical interaction between LiF and $MgAl_2O_4$ spinel during sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 7, 2007.

RUFTNER, J.; ANDERSON, D.; BENTHEM, K. V.; CASTRO, R. H. R. - Synthesis and sintering behavior of ultrafine (<10 nm) magnesium aluminate spinel nanoparticles. **The American Ceramics Society**. 96, 2013.

SAITO, F.; KIM, W. - Effect of grinding on synthesis of $MgAl_2O_4$ spinel from a powder mixture of $Mg(OH)^2$ and $Al(OH)^3$, **Powder Technology**, v. 113, 2000.

SKAF, T. B. - **Sinterização e comportamento dinâmico do aluminato de magnésio aditivado com LiF e CaO**, Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2012.

SPEAKMANN, S. A. - **Estimating crystallite size using XRD**. CMSE – MIT Center for Materials Science and Engineering, 2012.

SUÁREZ, M.; FERNÁNDEZ, A.; TORRECILLAS, R.; MENÉNDEZ; J. L. - **Sintering to transparency of polycrystalline ceramic materials, sintering of ceramics -** New Emerging Techniques, Dr. Arunachalam Lakshmanan (Ed.), 2012.

TAMURA, H.; CHIBA, J.; ITO, M.; TAKEDA, T.; KIKKAWA, S.; MAWATARI, Y.; TABATA, M. - Formation of hydrotalcite in aqueous solutions and intercalation of ATP by anion exchange. **Journal of Colloid and Interface Science** 300. 2006.

TING, C. J.; LU, H. I. - Defect reactions and the controlling mechanism in the sintering of magnesium aluminate spinel. **Journal American Ceramic Society**, v. 82(4), 1999.

VERGNON, P.; ASTIER, M.; TEICHNER, S. J - **Initial stage for sintering of ultrafine particles (TiO_2 and Al_2O_3).** Fine Particles, Princeton, 1974.

WAJLER, A.; TOMASZEWSKI, H.; DROŻDŻ-CIEŚLA, E.; WĘGLARZ, H.; KASZKUR, K. - Study of magnesium aluminate spinel formation from carbonate precursors. **Journal of the european ceramic society**, v. 28, 2008.

WANG, S. F.; ZHANG, J.; LUO, D. W.; GU, F.; TANG, D. Y.; DONG, Z. L.; TAN; G. E. B.; QUE, W.X.; ZHANG, T. S.; LI, S.; KONG; L. B. - Transparent ceramics: processing, materials and applications. **Progress in solid state chemistry**. 2013.

WARREN, B. E. - **X-ray diffraction**. New York: Dover Publications, 1990.

WENDT, D. - **Uso e dimensionamento de produtos:** O caso do vaso sanitário. Universidade Federal de Santa Catarina. 2001.

ZHANG, S.; LEE, W. E. - **Refractories handbook, spinel-containing refractories**, 2004.