UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

CEZAR CARVALHO DE ARRUDA

**Cerâmicas Porosas Moldáveis e Autoligadas no Sistema Al_2O_3 –
 MgAl_2O_4**

São Carlos
2018

CEZAR CARVALHO DE ARRUDA

Cerâmicas Porosas Moldáveis e Autoligadas no Sistema Al_2O_3 – MgAl_2O_4

Versão Corrigida

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Dr. Rafael Salomão

**São Carlos
2018**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

DE ARRUDA, CEZAR
Cerâmicas porosas moldáveis e autoligadas no
sistema Al₂O₃-MgAl₂O₄ / CEZAR DE ARRUDA; orientador
Rafael Salomão. São Carlos, 2018.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e
Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.

1. Espinélio. 2. Ligante hidráulico. 3. Magnésia.
4. Hidróxido de magnésio. 5. Cerâmicas porosas. I.
Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **CEZAR CARVALHO DE ARRUDA**.

Título da tese: "Cerâmicas porosas moldáveis e autoligadas no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ ".

Data da defesa: 09/11/2018.

Comissão Julgadora:

Prof. Associado **Rafael Salomão (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Prof. Dr. **Eduardo Bellini Ferreira**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Prof. Dr. **Marcelo Dezena Cabrelon**
(Universidade Federal de São Paulo/UNIFESP)

Profa. Dra. **Sylma Carvalho Maestrelli**
(Universidade Federal de Alfenas/UNIFAL)

Profa. Dra. **Mariana de Oliveira Carlos Villas Boas**
(Escola Superior de Tecnologia e Educação/ASSER)

Resultado:

Aprovado

Aprovado

Aprovado

Aprovado

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Rafael Salomão pela atenção e apoio durante o processo de definição e orientação, que nos anos de convivência, muito me ensinou, contribuindo para meu crescimento científico e intelectual.

À Escola de Engenharia de São Carlos e à USP pela oportunidade de realização dos cursos de mestrado e doutorado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pela concessão da bolsa de mestrado e doutorado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Processo 2010/19274-5) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho de pesquisa.

Almatis pela doação de amostras de alumina calcinada.

Enfim, os meus sinceros agradecimentos a todos que de uma forma ou outra estiveram envolvidos na realização deste trabalho e na participação desta etapa da minha vida.

Muito obrigado a todos!

“Se, a princípio, a ideia não é absurda, então não há esperança para ela.”

Albert Einstein

RESUMO

ARRUDA, C. C. **Cerâmicas Porosas Moldáveis e Autoligadas no Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$** . 114 pgs. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

A formação de espinélio de aluminato de magnésio (MgAl_2O_4 ; espinélio), através da combinação de óxido de alumínio (Al_2O_3 ; alumina) com geradores de poros à base de óxido de Magnésio (MgO ; magnésia) ou hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$; HM), resulta em estruturas de elevada porosidade (acima de 50 %) e com baixa tendência a densificar mesmo em temperaturas elevadas (1500-1650°C). Devido a isso, esse sistema tem grande potencial de aplicação tecnológica para isolamento térmico e filtração em altas temperaturas. Considerando sua utilização em larga escala como isolante térmico verifica-se a necessidade de desenvolvimento de novas rotas de síntese mais eficazes. A reação de hidroxilação do MgO pode ser controlada, utilizando como matéria-prima tanto a magnésia sínter como com a magnésia caustica, desta forma, a expansão de peças de cerâmicas porosas feitas a base de MgO também podem ser controladas. Deste modo, neste trabalho pretende-se investigar uma nova rota para a obtenção de espinélio utilizando o MgO como ligante hidráulico e incorporar poros, *in situ*, utilizando-se da decomposição do HM em uma matriz de alumina. Os resultados mostraram que a área superficial específica (ASE) da magnésia influencia fortemente nas propriedades mecânicas do material moldado, comprovando que para as ASEs maiores a magnésia é viável como ligante hidráulico, sendo 0,6 MPa para o módulo de ruptura por compressão diametral, o melhor resultado deste trabalho, enquanto o sistema à base de cimento de aluminato de cálcio (CAC) teve 0,5 MPa de módulo de ruptura, e o sistema à base de α -Bond teve 0,3 MPa de módulo, ambos sistemas de ligantes hidráulicos conhecidos na literatura. A grande diferença no módulo de ruptura por compressão diametral mostrou que o tempo de cura e a ASE da magnésia influenciaram-no fortemente. Enquanto, as amostras com alta ASE de magnésia, em torno de $\sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$, tiveram 0,6 MPa de módulo de ruptura, as amostras com baixa ASE, $\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$, não tiveram alteração no módulo de ruptura. Verificou-se também um aumento gradual no módulo de ruptura segundo a ASE, para um valor intermediário de ASE, $\sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$, o módulo foi de 0,4 MPa, valor ainda comparável a outros sistemas que se utilizam ligantes hidráulicos. Observou-se que a expansão das amostras durante a cura foi influenciada pela sua ASE, quanto maior a ASE, maior a expansão. Os resultados de PTG e do módulo de ruptura combinados com as imagens de MEV e os difratogramas, das amostras calcinadas, mostraram a influência da temperatura e da ASE na formação da cerâmica porosa por essa rota, sendo a temperatura uma variável de controle já conhecida, observada no diagrama de equilíbrio de fases. Entretanto, a influência da ASE do MgO para o controle da formação do espinélio é desconhecido da literatura.

Palavras-chave: Espinélio; ligante hidráulico; magnésia; hidróxido de magnésio; cerâmicas porosas.

ABSTRACT

ARRUDA, C. C. **Self-Binding Castables Porous Ceramics in the Al_2O_3 - MgAl_2O_4 System**. Thesis (Doctorate) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Magnesium aluminate spinel (MgAl_2O_4 ; spinel) formation by the combination of aluminum oxide (Al_2O_3 ; alumina) with magnesium oxide (MgO , magnesium) or magnesium hydroxide ($\text{Mg}(\text{OH})_2$; HM), results in structures of high porosity (above 50%) and with low tendency to densify even at elevated temperatures (1500-1650 °C). Due to this, this system has great potential of technological application for thermal insulation and filtration in high temperatures. Considering its large scale use as thermal insulation, it is necessary to develop new and more efficient routes of synthesis. The hydroxylation reaction of MgO can be controlled using both sinter magnesia and caustic magnesia as a feedstock, so the expansion of porous ceramic pieces made with MgO can also be controlled. Thus, in this work we intend to investigate a new route to obtain spinel using MgO as a hydraulic binder and to incorporate pores, in situ, using the decomposition of HM in an alumina matrix. The results showed that the specific surface area (ASE) of the magnesia strongly influences the mechanical properties of the molded material, proving that for the larger ASEs the magnesia is viable as a hydraulic binder, being 0.6 MPa for the diametral compression rupture modulus, the best result of this work, while the calcium aluminate cement (CAC) system had 0.5 MPa of modulus of rupture, and the α -Bond based system had 0.3 MPa of modulus, both systems of hydraulic binders known in the literature. The large difference in the diametral compression rupture modulus showed that the curing time and the ASE of the magnesia strongly influenced it. While high ASE magnesia samples, around $\sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$, had 0.6 MPa of modulus of rupture, samples with low ASE, $\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$, had no change in modulus of rupture. There was also a gradual increase in the ASE burst modulus, for an ASE intermediate value $\sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$, the modulus was 0.4 MPa, a value still comparable to other systems using hydraulic binders. It was observed that the expansion of the samples during curing was influenced by their ASE, the higher the ASE, the greater the expansion. The results of PTG and the rupture modulus combined with SEM images and the diffractograms of the calcined samples showed the influence of temperature and ASE on the formation of the porous ceramic by this route, the temperature being a known control variable, observed in the phase equilibrium diagram. However, the influence of MgO ASE on the control of spinel formation is unknown in the literature.

Keywords: Spinel; hydraulic binder; magnesia; magnesium hydroxide; Porous ceramics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração de diversas formas de poros.	26
Figura 2. Diagrama de classificação de materiais porosos.	27
Figura 3. Esquema do processamento de cerâmicas porosas via decomposição de compostos inorgânicos	30
Figura 4. Exemplos de domínio de aplicabilidade do $Mg(OH)_2$.	32
Figura 5. Exemplos do uso de óxido de magnésio.	34
Figura 6. Gráfico do grau de decomposição do material de partida e da sua área superficial em função da temperatura de calcinação.	36
Figura 7. Representação do processo de hidroxilação da partícula de MgO policristalino.	38
Figura 8. Representação do método de formação dos espinélio na interface entre as partículas de alumina e magnésia.	40
Figura 9. Diagrama de equilíbrio de fases para o sistema $MgO-Al_2O_3$.	41
Figura 10. Representação do mecanismo de Wagner na formação da alumina, sendo a linha pontilhada a interface original do sistema alumina-magnésia.	41
Figura 11. Diagrama de equilíbrio de fases para o sistema $Al_2O_3 - MgO$ com as frações e temperaturas utilizadas no processamento do sistema prensado.	47
Figura 12. Difratoograma das Matérias-primas do Sistema Prensado; Abreviações das fases cristalográficas: B – Brucita (02-1395), C – corundum (05-0712), P – periclásio (43-1022).	54
Figura 13. Difratoograma das Matérias-primas do Sistema Moldado; Abreviações das fases cristalográficas: C – corundum, P – periclásio.	54
Figura 14. Imagens MEV das Matérias-primas. a) Hidróxido de Magnésio, b) Alumina Calcinada Fina.	56
Figura 15. Imagens MEV das matérias primas. a) Óxido de magnésio calcinado a 700 °C (AA), b) Óxido de magnésio calcinado entre 900 e 1100 °C (Aa), c) Óxido de magnésio calcinado a 1300 °C (aa) e d) Alumina Calcinada Grossa (AG).	56
Figura 16. a) Análise termogravimétrica (Tg-DTG), b) Calorimetria diferencial	

exploratória (CDE) para o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (taxa de aquecimento $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$) e c) Densidade, área superficial específica e volume total de poros para as amostras de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ calcinadas em diferentes temperaturas. 58

Figura 17. Difrátograma do pó de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em diferentes temperaturas. Abreviações das fases cristalográficas: B – Brucita, P – periclásio. 60

Figura 18. Imagens MEV das amostras de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tratadas termicamente em a) 400°C , b) 500°C , c) 900°C , d) 1100°C , e) 1300°C e f) 1500°C . 61

Figura 19. Gráficos de dilatométrica a) variação dimensional e b) taxa de variação dimensional para as amostras contendo diferentes teores de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$). 63

Figura 20. Porosidade Total Geométrica (PTG, %) das amostras verdes e tratadas termicamente (1100°C - 1500°C) contendo diferentes quantidades de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. 65

Figura 21. a) Tensão de Ruptura e b) PTG das amostras tratadas termicamente (1100°C - 1500°C) contendo diferentes quantidades de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. 66

Figura 22. Módulo elástico das amostras queimadas (1100°C - 1500°C) contendo diferentes quantidades de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. 67

Figura 23. Difrátogramas das amostras queimadas para a temperatura 1100°C . Abreviações das fases cristalográficas: C – corundum, E – espinélio (21-1152), P – periclásio. 69

Figura 24. Difrátogramas das amostras queimadas para a temperatura 1300°C . Abreviações das fases cristalográficas: C – corundum, E – espinélio, P – periclásio. 70

Figura 25. Difrátogramas das amostras queimadas para a temperatura 1500°C . Abreviações das fases cristalográficas: C – corundum, E – espinélio, P – periclásio. 71

Figura 26. Imagens MEV das amostras calcinadas em 1100°C , 1300°C e 1500°C contendo diferentes quantidades de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. 73

Figura 27. Mapeamento de Alumínio (azul) e Magnésio (vermelho) nas imagens de MEV das amostras calcinadas em 1100°C , 1300°C e 1500°C contendo diferentes quantidades de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. 74

Figura 28. a) Análise termogravimétrica das amostras moldadas com ASE $\sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ (AA) após 1 - 7 dias de cura, b) Taxa de perda de massa durante aquecimento contínuo até 800°C das amostras (AA). 76

Figura 29. a) Análise termogravimétrica das amostras moldadas com ASE $\sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ (Aa), b) Taxa de perda de massa durante aquecimento contínuo até 800°C das amostras (Aa). 77

Figura 30. a) Análise termogravimétrica das amostras moldadas com ASE ~1 m ² /g (aa), b) Taxa de perda de massa durante aquecimento contínuo até 800 °C das amostras (aa).	78
Figura 31. (a) Perda de água por evaporação (%) em relação ao tempo de cura (dias) das amostras à verde do sistema moldado. (b) e Grau de hidroxilação (%) em relação ao tempo de cura (dias) das amostras à verde do sistema moldado	79
Figura 32. Imagens MEV das amostras à verde do sistema moldado com diferentes ASE com 7 dias de tempo de cura.	80
Figura 33. Difratoograma das amostras à verde do sistema moldado com o mesmo tempo de cura (7 dias) variando-se a ASE (AA, Aa, aa; ~60 m ² /g, ~30 m ² /g e ~1 m ² /g respectivamente). Abreviações das fases cristalográficas: B – Brucita, C – corundum, P – periclásio.	81
Figura 34. Comparação do módulo ruptura por compressão diametral (MPa) para as amostras à verde, em diferentes tempos de cura, do sistema moldado.	82
Figura 35. Dilatometria das amostras do sistema moldado com diferentes ASEs (AA, Aa, aa; ~60 m ² /g, ~30 m ² /g e ~1 m ² /g respectivamente).	84
Figura 36. Retração Linear (%) das amostras calcinadas (AA07_P3, Aa07_P3, aa07_P3) do sistema moldado em diferentes temperaturas.	85
Figura 37. Módulo ruptura por compressão diametral (MPa), e a sua média por ASE, para as amostras calcinadas em diferentes temperaturas do sistema moldado.	86
Figura 38. Porosidade total geométrica (PTG, %), e a sua média por ASE, para as amostras calcinadas, em diferentes temperaturas, do sistema moldado.	87
Figura 39. Efeito da porosidade no módulo de ruptura das amostras calcinadas (AA07_XXXXP03) em diferentes temperaturas; 1100, 1300, 1500 °C.	88
Figura 40. Imagens MEV das amostras à verde (AA07) (a); e das amostras calcinadas do sistema moldado (AA07_1500P5) (b).	89
Figura 41. Imagens MEV das amostras à verde (AA07) (a); e das amostras calcinadas do sistema moldado (AA07_1300P5) (b).	90
Figura 42. Imagens de MEV das amostras calcinadas (AA07_1500P5) do sistema moldado detalhando a formação do MgAl ₂ O ₄	91
Figura 43. Imagens MEV das amostras calcinadas do sistema moldado verificando-se a estrutura de espinélio (MgAl ₂ O ₄).	92

Figura 44. Difratoograma das amostras calcinadas, a 1100 °C, do sistema moldado com o mesmo tempo de cura (7 dias), mesma ASE (~60m²/g; AA) e variando-se o tempo de patamar no forno (P1, P3, P5; 1 hora, 3 horas e 5 horas respectivamente). Abreviações das fases cristalográficas: C – corundum, E – espinélio, P – periclásio. 93

Figura 45. Difratoograma das amostras calcinadas, a 1300 °C, do sistema moldado com o mesmo tempo de cura (7 dias), mesma ASE (~60m²/g; AA) e variando-se o tempo de patamar no forno (P1, P3, P5; 1 hora, 3 horas e 5 horas respectivamente). Abreviações das fases cristalográficas: C – corundum, E – espinélio, P – periclásio. 94

Figura 46. Difratoograma das amostras calcinadas, a 1500 °C, do sistema moldado com o mesmo tempo de cura (7 dias), mesma ASE (~60m²/g; AA) e variando-se o tempo de patamar no forno (P1, P3, P5; 1 hora, 3 horas e 5 horas respectivamente). Abreviações das fases cristalográficas: C – corundum, E – espinélio, P – periclásio. 95

Figura 47. Difratoograma das amostras calcinadas, a 1500 °C, do sistema moldado com o mesmo tempo de cura (7 dias), mesmo patamar (P3) e variando-se a ASE (AA, Aa, aa; ~60 m²/g, ~30 m²/g e ~1 m²/g respectivamente). Abreviações das fases cristalográficas: C – corundum, E – espinélio, P – periclásio. 96

Figura 48. Imagens MEV (a) e (c), Imagem de estereoscópio (b) das amostras calcinadas (aa07_1500P3) do sistema moldado. 97

Figura 49. Difratoograma das amostras calcinadas em temperaturas diferentes: 1100, 1300 e 1500 °C, do sistema moldado com o mesmo tempo de cura (7 dias), mesmo patamar (P3) e mesma ASE (AA; ~60 m²/g). Abreviações das fases cristalográficas: C – corundum, E – espinélio, P – periclásio. 98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composições em fração molar de $Mg(OH)_2$ estudadas.	47
Tabela 2. Variáveis Morfológicas e Termodinâmicas do Sistema Moldado Alumina-Espinelio.	51
Tabela 3. Nomenclatura das Variáveis Morfológicas e Termodinâmicas do Sistema Moldado Alumina-Espinelio.	51
Tabela 4. Propriedades das matérias-primas como recebida utilizadas neste estudo para o sistema prensado.	55
Tabela 5. Propriedades das matérias-primas como recebida utilizadas neste estudo para o sistema moldado.	55

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	23
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1.	Cerâmicas porosas.....	25
2.1.1.	Métodos de processamento	27
2.1.2.	Aplicações	30
2.2.	Matérias-primas.....	31
2.2.1.	Óxido de alumínio (Al_2O_3).....	31
2.2.2.	Hidróxido de Magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$).....	32
2.2.3.	Óxido de Magnésio (MgO).....	33
2.2.4.	Aluminato de magnésio (MgAl_2O_4).....	39
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1.	Processamento por prensagem uniaxial (Sistema Prensado).....	45
3.1.1.	Matérias-primas	45
3.1.2.	Preparação das amostras.....	46
3.1.3.	Caracterizações.....	48
3.2.	Processamento por ligantes hidráulicos (Sistema Moldado).....	49
3.2.1.	Matérias-primas	49
3.2.2.	Preparação das amostras.....	50
3.2.3.	Caracterizações.....	52
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
4.1.	Caracterização das Matérias-primas.....	53
4.2.	Análise Térmica do $\text{Mg}(\text{OH})_2$	57
4.2.1.	Microestrutura e mudança de fases durante a decomposição térmica e em altas temperaturas	57
4.3.	Estruturas porosas obtidas via sistema prensado de Al_2O_3 (AF) e $\text{Mg}(\text{OH})_2$	62

4.3.1. Dilatometria: Variação dimensional durante a formação do MgAl_2O_4 e sinterização	62
4.3.2. Porosidade Total Geométrica (PTG%) e seu efeito nas propriedades mecânicas das estruturas porosas.....	64
4.3.3. Tratamentos térmicos: Evolução microestrutural na formação do MgAl_2O_4	67
4.4. Estruturas porosas via moldagem utilizando ligante hidráulico; MgO	75
4.4.1. Avaliação do ligante hidráulico; Termogravimetria: comportamento de secagem e decomposição do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ durante aquecimento inicial até 800 °C.....	75
4.4.2. Efeitos do ligante hidráulico nas propriedades mecânicas das amostras à verde.....	81
4.4.3. Amostras Calcinadas; Dilatometria: Variação dimensional durante a formação do MgAl_2O_4 , sinterização, densificação	83
4.4.4. Amostras Calcinadas; Porosidade: Porosidade Total Geométrica (PTG%) e seu efeito nas propriedades mecânicas das estruturas porosas.....	85
4.4.5. Amostras Calcinadas; Tratamentos Térmicos: Evolução microestrutural e acompanhamento da formação do MgAl_2O_4	88
5. CONCLUSÕES	99
REFERÊNCIAS	101

1. INTRODUÇÃO

A maior parte dos materiais cerâmicos porosos, especialmente quando calcinados ou sinterizados, apresentam alta refratariedade, inércia química e baixa condutividade térmica (STUDART et al., 2006). Desse modo as cerâmicas porosas são amplamente utilizadas como isolantes térmicos para aplicações em altas temperaturas (acima de 1000°C), suporte catalíticos, filtros de partículas sólidas, de combustíveis e de metais líquidos (CORONAS; MENÉNDEZ; SANTAMARIA, 1994; JO; HUTCHISON; RAPER, 1996; Z. R. ISMAGILOV, R. A. SHKRABINA, N.A. KORYABKINA; H. VERINGA, 1997; LIU et al., 2001; SMITH et al., 2003).

Entre as limitações das cerâmicas porosas há duas principais:

- i) A sua baixa resistência termomecânica, causada pela sua porosidade, principalmente nas cerâmicas com mais de 50% do volume de poros, e
- ii) A diminuição da porosidade, portanto, perda de suas propriedades características, causada pelos fenômenos de sinterização e crescimento de grãos que se intensificam acima de 1100 °C (“Introduction to Ceramics (Kingery, W. D.)”, 1961; YOSHIMURA et al., 2005).

Alguns trabalhos mostraram que a combinação de óxido de alumínio (Al_2O_3) com geradores de poros a base de hidróxidos, como por exemplo, o hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e a alumina hidratável, produzem estruturas com elevada porosidade (acima de 50%) e permite que obtenha-se peças monolíticas grandes e com formatos complexos, sendo que a produção destas estruturas porosas ocorra por meio da consolidação de suspensões aquosas de partículas cerâmicas utilizando-se ligantes hidráulicos (SOUZA, 2016; KAWAMURA, 2017).

Trabalhos recentes mostraram que uma peça sólida a base de MgO quando submetida a um processo de hidroxilação tornando-se $\text{Mg}(\text{OH})_2$, expande-se a ponto de danificar a sua estrutura (SALOMÃO; BÔAS; PANDOLFELLI, 2011; ARRUDA, 2014; SALOMÃO et al., 2014; SALOMÃO; ARRUDA; KAWAMURA, 2015; SALOMÃO; SOUZA; CARDOSO, 2015). Embora esta expansão seja tida como prejudicial às aplicações estruturais, neste trabalho pretendeu-se utilizar essa

expansão de forma útil, pretendo verificar a viabilidade do MgO como ligante hidráulico. O MgAl_2O_4 foi escolhido também por ser uma cerâmica de difícil sinterização (BRAULIO et al., 2011b).

Com base nessas considerações, o presente trabalho teve como objetivo principal preparar e caracterizar cerâmicas porosas moldáveis no sistema Al_2O_3 – MgO visando o controle da sua porosidade. Da mesma forma que outros trabalhos encontrados na literatura (WAGNER, 1936; NAVIAS, 1961; NAKAGAWA, Z., ENOMOTO, N., YI, I., ASANO, 1995; SALOMÃO; BÔAS; PANDOLFELLI, 2011; SAKO et al., 2012; SOUSA et al., 2015; SOUZA et al., 2015b), este trabalho teve como objetivo específico estudar a viabilidade de cada método de processamento, tanto pela conformação através da prensagem uniaxial (sistema prensado), como pela consolidação de suspensões aquosas (sistema moldado). Outros objetivos específicos tornaram-se necessários durante o desenvolvimento do trabalho, como:

- i) Obter os dados experimentais necessários de temperatura de desidroxilação, perda ao fogo, grau de cristalinidade em relação à temperatura de calcinação e grau de reatividade;
- ii) Avaliar as propriedades de ligante hidráulico do MgO na sua aplicação para o sistema moldado.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Afim de alcançar os objetivos deste trabalho existem três aspectos importantes a serem tratados:

- i) A definição de cerâmica porosa e suas propriedades, meios de processamentos e aplicações;
- ii) Estudo das matérias primas (hidróxido de magnésio - $\text{Mg}(\text{OH})_2$; óxido de magnésio - MgO ; e alumina – Al_2O_3) para a formação do espinélio de aluminato de magnésio (MgAl_2O_4), sendo o óxido de magnésio obtido através da desidroxilação do hidróxido de magnésio, e dos mecanismos de desidroxilação do hidróxido de magnésio;
- iii) Os mecanismos de formação do espinélio por meio de reações em estado sólido.

2.1. Cerâmicas porosas

Os materiais cerâmicos, em geral, caracterizam-se por sua elevada dureza, alto módulo de elasticidade, estabilidade química, resistência química, resistência à abrasão e resistência mecânica em altas temperaturas (“Introduction to Ceramics (Kingery, W. D.)”, 1961). Contudo, eles também possuem alta fragilidade, baixa ductilidade e tenacidade à fratura, o que limita sua utilização em determinadas aplicações.

As cerâmicas porosas podem ser definidas como aquelas formadas por um sistema bifásico contendo uma matriz cerâmica densa e uma fase porosa com um mínimo de 50% em volume de poros (“Introduction to Ceramics (Kingery, W. D.)”, 1961; STUART et al., 2006) que podem ser classificados como abertos ou fechados segundo sua permeabilidade a um fluido externo (Figura 1). Os poros fechados são inacessíveis quanto ao fluxo de líquidos e gases, mas exercem influência sobre as propriedades mecânicas, a densidade e a condutividade térmica. A rugosidade da superfície também pode ser considerada como porosidade. A IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) recomenda uma classificação para as faixas de tamanho de poros, considerando as propriedades de

adsorção (ROUQUEROLT et al., 1994). Assim tem-se: microporos (< 2 nm); mesoporos (2-50 nm) e macroporos (> 50 nm). Vários autores têm reiterado que tais limites de tamanho são até certo ponto artificiais na medida em que resultam dos limites das técnicas de caracterização. Apesar disso tal classificação tem sido aceita e empregada dentro da perspectiva da aplicação destes materiais (SING, 2004).

Figura 1. Ilustração de diversas formas de poros.

Fonte: Adaptado de (KELLY, 2006).

A Figura 2 ilustra a classificação das cerâmicas porosas relacionando as diferentes aplicações com tamanho, volume e interconectividade de poros.

Figura 2. Diagrama de classificação de materiais porosos.

Fonte: Adaptado de (KELLY, 2006).

2.1.1. Métodos de processamento

Existem diferentes métodos de processamento de cerâmicas porosas, sendo que alguns deles são adaptações de métodos clássicos de conformação de materiais densos (KELLY, 2006; STUART et al., 2006). São técnicas versáteis que permitem ajustar tanto a porosidade, como também a distribuição, o tamanho e a morfologia dos poros, além de poderem ser aplicados a materiais cerâmicos de diferentes composições químicas. Dentre essas técnicas cita-se, a sinterização parcial, o método da réplica, a queima de materiais orgânicos, método do *Gel-casting* de espumas, *direct foaming* e decomposição de hidróxidos.

A sinterização parcial é um dos métodos para produção mais simples e

consiste em manter o material em uma baixa temperatura de sinterização, onde a porosidade é controlada pelos parâmetros de sinterização do material, como por exemplo, o empacotamento das partículas, a presença de aditivos, a temperatura e tempo de sinterização (NETTLESHIP, 1996; KELLY, 2006). O método da réplica baseia-se na imersão de uma esponja polimérica altamente porosa (geralmente de poliuretano) em uma suspensão cerâmica até o preenchimento dos poros internos. A esponja impregnada é então passada através de uma calandra para remover o excesso da suspensão e permitir a formação de uma fina camada cerâmica ao longo da estrutura celular original. Em seguida é submetida a um tratamento térmico, onde ocorre a queima, decomposição do material orgânico e posteriormente a sinterização do material cerâmico resultando em um corpo cerâmico replicado da estrutura da esponja onde a suspensão cerâmica foi impregnada inicialmente. (ORTEGA et al., 2003; STUDART et al., 2006; HAMMEL; IGHODARO; OKOLI, 2014). O terceiro método a ser destacado fundamenta-se na preparação de um compósito bifásico, sendo uma das fases uma matriz contínua de partículas cerâmicas e a outra fase um material de sacrifício que é inicialmente distribuído uniformemente através da matriz cerâmica e posteriormente extraído durante o processo de queima, o que gera poros dentro da estrutura. O compósito bifásico pode ser preparado por prensagem da mistura dos dois componentes ou através da formação de uma suspensão coloidal a qual é posteriormente processada por colagem ou moldagem direta. Uma grande variedade de materiais de sacrifício pode ser usada para a formação dos poros, incluindo materiais orgânicos naturais ou sintéticos, sais, líquidos ou metais. O método pelo qual o material de sacrifício é extraído depende fundamentalmente do próprio tipo de material formador de poros. Materiais orgânicos, por exemplo, normalmente são extraídos através de pirólise, em tratamentos térmicos a temperaturas entre 200 e 600°C, e quando removidos deixam poros, cujos tamanhos dependem do tamanho das partículas dos agentes orgânicos (STUDART et al., 2006).

O método gel-casting consiste na preparação de uma suspensão de pó cerâmico em solução contendo monômeros que, após conformação em um molde com a geometria final da peça, é submetida a um processo de polimerização formando um gel a partir da fase líquida. Com esta reação a suspensão solidifica, sendo retirada do molde para que possam ser realizadas as etapas de secagem e sinterização. Este processo possui características específicas, como: baixa

viscosidade das suspensões e a cinética de reação que, com a adição de um surfactante e um processo de aeração, torna possível a produção de materiais cerâmicos porosos com poros esféricos e diâmetros variando de 3 μm a 2 mm, paredes altamente densificadas e níveis de porosidade que podem ultrapassar 90%, proporcionando ótimas propriedades como, alta resistência mecânica, alta permeabilidade, baixa condutividade térmica (PAIVA; SEPULVEDA; PANDOLFELLI, 1999).

A técnica de decomposição de hidróxidos consiste na geração de vazios pela redução de volume provocada pela reação de decomposição (Figura 3). Na decomposição de compostos inorgânicos hidroxilados ou carbonatados, a geração de poros é causada pela contração volumétrica que acompanha a decomposição desses compostos, e a elevada quantidade de defeitos e irregularidades apresentada pelo material recém-decomposto. Alguns cuidados necessários nesse método, como: a) taxas de aquecimento suaves para evitar a pressurização da estrutura pelo vapor de água, e b) escolha racional dos compostos hidroxilados ou carbonatados para que não haja formação de fases de baixo ponto de fusão devido à reação com a matriz densa.

Esta técnica desperta interesse pelo fato de não liberar voláteis tóxicos, utilizar compostos de baixo custo e matérias-primas que podem ser facilmente incorporadas nas suspensões cerâmicas, permitindo obter estruturas com porosidade na faixa de 62-82%, bastante adequada para aplicação como elemento de filtração (DENG et al., 2001a, 2001b; ROSA; SALVINI; PANDOLFELLI, 2006; SOUSA et al., 2015; SOUZA et al., 2015b, 2015a; SOUZA, 2016; KAWAMURA, 2017). Comparados aos outros métodos, este apresenta menor preocupação com liberação de compostos voláteis tóxicos, liberando somente H_2O e CO_2 , é estável e pouco reativa, podendo ser facilmente incorporados em diversas matrizes cerâmicas incluindo concretos refratários isolantes, utilizando-se dos mesmos sistemas de dispersão e de ligantes.

Figura 3. Esquema do processamento de cerâmicas porosas via decomposição de compostos inorgânicos

Fonte: Adaptado de (SALOMÃO, 2012)

2.1.2. Aplicações

São três as características principais que determinam a eficiência de isolamento térmico em elevadas temperaturas: baixa condutividade térmica da fase porosa; elevada refratariedade; inércia química da matriz densa (STUDART et al., 2006). Além desses requisitos, também existe a necessidade do produto suportar esforços mecânicos, o que pode ser um fator limitante caso a porosidade da estrutura seja muito elevada.

Deng e colaboradores (DENG et al., 2001a, 2001b) demonstraram que uma maneira eficiente de melhorar as propriedades mecânicas de uma cerâmica porosa é fortalecer a ligação entre os grãos aperfeiçoando a morfologia dos poros. Estudos teóricos (VIVALDINI, 2013) indicaram a possibilidade de estruturas porosas combinarem alta resistência mecânica e baixa condutividade térmica por meio do controle do tamanho médio dos poros. Os resultados apontam para uma

microestrutura com porosidade total próxima de 80 % e poros com diâmetro médio entre 800 nm e 5 μm . Além das características termomecânicas, as cerâmicas porosas para isolamento térmico devem apresentar poros estáveis durante toda vida útil do produto para que não ocorra perda na eficiência de isolamento térmico. Neste sentido, estruturas a base de compostos com dificuldade intrínseca para sinterizar (MgAl_2O_4 , $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ e $\text{CaO}.6\text{Al}_2\text{O}_3$) têm apresentado bons resultados (SALOMÃO; PANDOLFELLI, 2007; AMARAL et al., 2011; SALOMÃO; BÔAS; PANDOLFELLI, 2011; SALOMÃO; SOUZA; CARDOSO, 2015; SOUSA et al., 2015; SOUZA et al., 2015b). Particularmente, a dificuldade intrínseca de sinterizar do MgAl_2O_4 deve-se ao fato da sua estrutura cerâmica estar sujeita a uma alta mobilidade dos contornos de grãos durante a fase final de sinterização. Isto resulta em um crescimento de grão secundário ou descontínuo, formando grãos grandes que mantêm uma porosidade interna (BAILEY; RUSSELL, 1971).

2.2. Matérias-primas

2.2.1. Óxido de alumínio (Al_2O_3)

Um dos mais importantes materiais cerâmicos, o óxido de alumínio, ele apresenta uma grande variedade de estruturas cristalinas metaestáveis, porém sua forma estável em todas as temperaturas é a alfa-alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), também conhecida como Corundum, e recebe a denominação de alumina calcinada quando é obtida a partir da calcinação e moagem do $\text{Al}(\text{OH})_3$. É um material cuja estrutura cristalina contém íons oxigênio num arranjo hexagonal compacto com dois terços dos interstícios octaédricos ocupados por íons Al^{3+} , resultando em elevada densidade (entre 3,98 e 4,1 g/cm^3). Por ser um material de dureza elevada é largamente utilizado como abrasivo e sua natureza refratária faz com que seja uma das matérias primas mais utilizadas em cerâmicas de engenharia. Outras propriedades que tornam esse óxido um dos mais utilizados no mundo incluem alta resistência ao ataque químico e alta rigidez dielétrica (WEFERS; MISRA, 1987).

2.2.2. Hidróxido de Magnésio (Mg(OH)_2)

A forma, o tamanho e o grau de diversidade das partículas determinam as propriedades físico-químicas do hidróxido de magnésio, que por sua vez determinam suas funções. As propriedades únicas dos materiais sintéticos com uma morfologia específica criam possíveis aplicações em outras áreas como eletroeletrônica, ótica, catálise, cerâmica e nanocompósitos. A literatura indica que na forma de agulhas nanométricas e plaquetas, o Mg(OH)_2 torna-se particularmente eficaz como retardador de chamas, não poluente, e torna termicamente estáveis compósitos poliméricos (BOOSTER; VAN SANDWIJK; REUTER, 2003; QIU et al., 2003; KUMARI et al., 2009).

Dependendo da sua origem, o hidróxido de magnésio pode ser classificado como natural ou sintético. Por esta razão, embora o hidróxido de magnésio seja encontrado naturalmente em muitas partes do mundo, na China e nos Estados Unidos cada vez mais estão sendo introduzidas tecnologias avançadas e competitivas para a produção deste composto (L.L. LEBLANC, 2010). Deve-se notar, no entanto, que a obtenção de produtos de alta qualidade com propriedades físico-químicas, morfológicas e microestruturais definidas em escala industrial ainda é um processo demorado e continua a ser um desafio significativo.

A Figura 4 apresenta as áreas mais importantes nas quais o hidróxido de magnésio é aplicado.

Figura 4. Exemplos de domínio de aplicabilidade do Mg(OH)_2 .

Fonte: Próprio autor.

2.2.3. Óxido de Magnésio (MgO)

O óxido de magnésio tem uma estrutura regular do mesmo tipo do NaCl, em que as ligações são fortemente iônicas. A natureza eletrostática das forças de ligação e a simetria esférica da distribuição de carga faz com que os íons na rede cristalina sejam cercados pelo maior número possível de íons com carga oposta.

Além das suas propriedades catalíticas, o óxido de magnésio sintético com pequenos tamanhos de partículas e portanto grandes áreas superficiais também demonstram excelentes propriedades de adsorção (RAZOUK; MIKHAIL, 1959; NAKAYAMA et al., 1997; FOUAD; THOMASSON; KNÖZINGER, 2000; MARTRA et al., 2001; NOWAK; CARTER, 2009; POLSHETTIWAR; BARUWATI; VARMA, 2009; LIU et al., 2010; MUHD JULKAPLI; BAGHERI, 2015). O óxido de magnésio possui uma alta constante dielétrica e resistência elétrica o que o torna adequado para uso na produção de materiais isolantes nas indústrias eletrônica, cerâmica e eletroquímica (ROESSLER; HUFFMAN, 1998; LI et al., 2014; RAMACHANDRAN et al., 2016).

O óxido de magnésio também atrai um grande interesse devido a suas propriedades, como resistência mecânica, não-toxicidade e atividade antibacteriana (Figura 5). O composto é usado como *filler* em tintas, em cimentos e como neutralizador para proteção ambiental (NAKAYAMA et al., 2004; HUANG et al., 2005; CHEN; HSU; HUANG, 2010; OHIRA; YAMAMOTO, 2012; UNLUER; AL-TABBAA, 2015; NIUBÓ et al., 2016; PU; UNLUER, 2016). É também a matéria-prima mais importante na produção de materiais resistentes ao fogo, incluindo a fabricação de tijolos, forros para forno e cadinhos (ZHU et al., 2016). Entretanto o MgO é mais amplamente utilizado na indústria siderúrgica, onde ele é usado principalmente nos fundos e paredes de lareiras abertas e fornos elétricos, e em tijolos usados em conversores de oxigênio (GASC et al., 2011; CUBUKCUOGLU; OUKI, 2012).

Figura 5. Exemplos do uso de óxido de magnésio.

Fonte: Próprio autor.

2.2.3.1. Síntese do MgO por calcinação da magnesita

Um dos métodos mais importantes para a obtenção de óxido de magnésio é a calcinação do carbonato de magnésio (MgCO_3) (CHOUDHARY et al., 1991; KHAN et al., 2001; MOROZOV; MALKOV; MALYGIN, 2003a; CHENG; LI; DEMOPOULOS, 2009; WANG et al., 2011; SASAKI; MORIYAMA, 2014; ZHAO; ZHU, 2014) ou hidrogenocarbonato (BOTHÁ; STRYDOM, 2001; VÁGVÖLGYI et al., 2008; HOLLINGBERY; HULL, 2010; HAN et al., 2011) a uma temperatura apropriada. Industrialmente o material mais utilizado é a magnesita, um mineral comum de ocorrência natural ao grupo carbonato. Antes do próprio processo de calcinação, a matéria-prima de magnesita deve ser submetida a uma preparação adequada. Na primeira fase, a magnesita é separada do restante das impurezas. Esse procedimento é feito usando uma suspensão de ferro-silício em uma concentração tal que a densidade é intermediária entre a da dolomita mais leve e a magnesita mais pesada. Esta condição faz com que a magnesita afunde no fluido. As impurezas de silicato são removidas eficientemente usando métodos de flutuação, que exigem que os grãos sejam finamente moídos (ZHAO; ZHU, 2007). O próximo passo, o processo de calcinação da magnesita envolve uma reação de descarbonização do carbonato de magnésio (THOMS; EPPLE; RELLER, 1997), descrito pela Equação (1):

A magnésia "cáustica" formada diretamente após a decomposição térmica é um material quebradiço com área superficial muito alta e é fortemente reativa. Suas propriedades dependem principalmente do tempo e temperatura de calcinação. A microporosidade máxima é obtida a 450°C, mas isso tende a desaparecer à medida que a temperatura de calcinação aumenta, devido ao crescimento de cristais.

Relatou-se (MOROZOV; MALKOV; MALYGIN, 2003b) que a decomposição térmica do carbonato de magnésio hidratado leva a uma série de transformações estruturais e químicas. Existe também uma alteração na composição e nas propriedades ativas das superfícies dos produtos intermediários sucessivos obtidos através da calcinação do material. As experiências realizadas por difração de raios-X mostraram que o material de partida é uma mistura de dois compostos: $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ e $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$. A análise térmica diferencial indicou três efeitos endotérmicos claros na faixa de temperatura de 20-800 °C. O primeiro, acompanhado por uma redução de massa em 20 %, ocorreu na faixa de 25-380 °C. Neste caso, o grau de decomposição foi de 34 %. O próximo efeito endotérmico provoca uma redução de massa de $12,0 \pm 0,2$ % (grau de decomposição de 56 %) e ocorre na faixa de 380-490 °C está ligado à perda de água como resultado do processo de desidratação do hidróxido de magnésio. Um efeito exotérmico a uma temperatura de 500 °C refere-se à cristalização do óxido de magnésio e ao carbonato formado por desidratação. O último dos três efeitos endotérmicos provoca uma redução da massa em $25,7 \pm 0,2$ %, com um grau de decomposição de 67 %. Essas três etapas de decomposição térmica do carbonato podem ser descritas pelas equações (2; 3; 4) (MOROZOV; MALKOV; MALYGIN, 2003b; PRZEPIÓRSKI et al., 2009):

O gráfico da Figura 6 mostra a dependência da temperatura da área de superfície BET e o grau de decomposição do carbonato de magnésio (MOROZOV;

MALKOV; MALYGIN, 2003b).

Verifica-se que até uma temperatura de 450°C, quando a amostra é totalmente decomposta, a área de superfície aumenta atingindo um valor de 300 m²/g. Ao aquecer a temperaturas mais elevadas, esse valor diminui rapidamente. Os autores, no entanto, relatam que o alto grau de decomposição da amostra de carbonato não é sinônimo de formação de um material com uma estrutura cristalina.

Figura 6. Grau de decomposição do material de partida e da sua área superficial em função da temperatura de calcinação.

Fonte: Adaptado de (MOROZOV; MALKOV; MALYGIN, 2003b).

A decomposição térmica do carbonato de magnésio básico também foi estudada em outro trabalho utilizando não só análises térmicas diferenciais (DTA), mas também termogravimetria (TG) e cromatografia em fase gasosa (GC) (K. AMITA; G. HASHIZUME, 1973). A análise da decomposição térmica das matérias-primas foi realizada após a introdução de um dos seguintes aditivos: tetracloreto de berílio, hexahidrocloreto de magnésio, hexahidrocloreto de cálcio ou hexahidrobrometo de magnésio. A curva DTA confirma a presença de três efeitos endotérmicos acerca de 300°C, 430°C e 530°C e um efeito exotérmico acerca de

490°C. A cromatografia gasosa mostrou ainda que a composição do gás emitido dependia da temperatura. Por este método, foi possível estimar o valor da energia de ativação das reações de descarbonização e desidratação utilizando o método Freeman-Carolls (CHEN; FONG, 1977). Concluíram que os tamanhos dos cristalitos de óxido de magnésio preparados por calcinação aumentam com o aumento na quantidade dos aditivos aplicados.

2.2.3.2. Hidroxilação do MgO

Para melhor entendimento da aplicação do MgO como autoligante foi necessária, no presente trabalho, uma revisão sobre o processo de hidroxilação do óxido de magnésio. O MgO possui forte tendência à hidroxilação relacionada à grande diferença de eletronegatividade entre o magnésio e o oxigênio. O processo de hidroxilação tem sido descrito por um processo de dissolução-precipitação dadas pelas equações (5 e 6) (CHATTERJI, 1995; KITAMURA; ONIZUKA; TANAKA, 1996; SALOMÃO; BITTENCOURT; PANDOLFELLI, 2007; PANDOLFELLI; CARLOS, 2008; AMARAL et al., 2010, 2011).

Na fase de formação do $Mg(OH)_2$, uma alta concentração de íons Mg^{2+} se encontra dissolvida na água e um significativo aumento no pH da suspensão (acima de 10-11) pode ser observado devido à dissolução de íons OH^- (AMARAL et al., 2010). Além disso, como há uma diferença significativa de densidade entre o óxido ($\rho_{MgO} = 3,5 \text{ g.cm}^{-3}$) e o hidróxido ($Mg(OH)_2 = 2,4 \text{ g.cm}^{-3}$), uma vez formada uma camada inicial de brucita na superfície da partícula de MgO (Figura 7 (a)), tensões de tração são induzidas na superfície da partícula (Figura 7 (b)). O microtrincamento gerado expõe as camadas mais internas de MgO não reagido, sucessivamente (Figura 7 (c)), fazendo com que a reação ocorra com grande rendimento e velocidade na maioria dos casos (Figura 7 (d)) (LAYDEN; BRINDLEY, ; CHATTERJI,

1995; SALOMÃO; BITTENCOURT; PANDOLFELLI, 2007).

Figura 7. Representação do processo de hidroxilação da partícula de MgO policristalino.

Fonte: Adaptado de (SALOMÃO, 2012).

2.2.3.3. O efeito das condições de calcinação de $Mg(OH)_2$ nas propriedades de MgO

A decomposição térmica da brucita ($Mg(OH)_2$) com a formação de um óxido, conhecido como periclásio, é uma transição topotática, o que significa que certos eixos cristalográficos na estrutura resultante são paralelos aos eixos correspondentes na fase inicial. A mudança da estrutura hexagonal de $Mg(OH)_2$ para a estrutura regular do MgO ocorre com a preservação dos planos aniônicos do substrato, as dimensões dos cristalitos de óxido de magnésio formados após a decomposição na direção [111] são idênticas às dimensões [001] dos cristalitos iniciais de hidróxido. O tamanho das partículas do substrato afeta assim as dimensões dos cristalitos da fase de óxido recém-formada, que por sua vez é importante para o curso dos processos de sinterização subsequentes.

A maioria das propriedades do óxido de magnésio, como sua atividade reativa e sua área superficial, dependem em grande parte do processo de calcinação. Dependendo das condições da decomposição térmica do precursor de hidróxido de magnésio, são formadas variedades de óxido de magnésio, incluindo magnésias cáusticas, queimadas e misturadas, que diferem principalmente em termos da atividade superficial. O óxido obtido como resultado da calcinação a temperaturas mais baixas (400 - 600°C) exibe uma atividade significativamente maior (WANG et al., 2007; WANG; QIAO; CHEN, 2008).

Os cristalitos submicrométricos do MgO crescem de tal forma que o espaço fica incompletamente preenchido, levando à microporosidade, caracterizando a magnésia cáustica. O óxido de magnésio ativo é usado principalmente como catalisador e adsorvente, na produção de borrachas de cloropreno e retardantes de vulcanização, e como substância auxiliar em processos de filtração.

À medida que a temperatura de calcinação aumenta, a microporosidade tende a desaparecer como resultado do crescimento progressivo de cristais de periclásio. O aumento da temperatura também causa uma queda na reatividade do material, particularmente em sua susceptibilidade à hidratação. Com isso, produzida uma forma inativa de óxido de magnésio, utilizada na produção de materiais resistentes ao fogo e nas indústrias eletrônica e eletroquímica como isolante cerâmico. (AMARAL et al., 2010; ARRUDA, 2014; SALOMÃO; ARRUDA; KAWAMURA, 2015).

2.2.4. Aluminato de magnésio (MgAl_2O_4)

Alguns autores (SAKO; BRAULIO; PANDOLFELLI, 2012) investigaram os mecanismos de formação do espinélio. Seus resultados indicaram que a reação é controlada por um mecanismo de interdifusão dos íons Al^{3+} e Mg^{2+} através da rede cristalina fixa do oxigênio; o O^{2-} fica imóvel devido ao seu raio iônico ser maior tendo, portanto, uma menor difusividade. Dessa forma, os íons Al^{3+} migram das partículas de alumina para as de magnésia e os íons de Mg^{2+} difundem no sentido oposto, o que leva à formação do espinélio na interface entre as partículas de alumina e magnésia, de acordo com a Figura 8.

Devido ao consumo dos reagentes, esta camada cresce e empurra a estrutura

resultando em um volume final maior do que aquele onde a alumina e a magnésia ocupavam antes da reação. Este efeito é devido à diferença de densidade dos compostos, tendo em conta as proporções estequiométricas 1: 1 em razão molar ou 72 de Al_2O_3 : 28 de MgO em proporção mássica; (Figura 9). Como a densidade do espinélio é de $3,58 \text{ g/cm}^3$, menor que a densidade combinada da alumina e da magnésia, $3,87 \text{ g/cm}^3$ (SAKO et al., 2012), esta diferença de densidade conduza uma expansão volumétrica intrínseca perto de 8,1% em relação ao sólido formado pelos dois reagentes.

Figura 8. Esquema de formação de espinélio na interface entre partículas de alumina e magnésia.

Fonte: Adaptado de (SAKO; BRAULIO; PANDOLFELLI, 2012)

De acordo com o mecanismo de Wagner (WAGNER, 1936) esquematicamente apresentado na Figura 10, os íons de interdifusão para a reação do espinélio devem manter a eletro-neutralidade do sistema. Assim, para a difusão de cada dois íons Al^{3+} para o lado da magnésia, três íons Mg^{2+} devem migrar na direção oposta, resultando num teor mais elevado do espinélio no lado da alumina.

Figura 9. Diagrama de equilíbrio de fases para o sistema MgO-Al₂O₃.

Fonte: Programa FactSage (<http://www.factsage.com/>; 20 setembro, 2018)

Figura 10. Representação do mecanismo de Wagner na formação do espinélio, sendo a linha pontilhada a interface original do sistema alumina-magnésia.

Fonte: Adaptado de (SAKO; BRAULIO; PANDOLFELLI, 2012).

Considerando o volume de compostos molares (MgO : $11,25 \text{ cm}^3$, Al_2O_3 : $25,56 \text{ cm}^3$ e MgAl_2O_4 : $39,77 \text{ cm}^3$), a reação do lado de magnésia ($4\text{MgO} \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4$) resulta em uma retração volumétrica que não influencia na expansão global do sistema. Portanto, a variação volumétrica associada à geração do espinélio é relacionada com a expansão da porção de alumina. Como observado na Figura 10, quatro mols de Al_2O_3 transformam-se em três mols de MgAl_2O_4 , resultando em uma expansão volumétrica total de 16,7%, o qual é muito mais elevada que o valor comumente relatado (8,1%).

Com base nos estudos anteriores, Nakagawa (NAKAGAWA, Z., ENOMOTO, N., YI, I., ASANO, 1995) descobriu que o mecanismo de Wagner não era definitivo, e que diferentes valores de expansão ainda poderiam ser atingidos de acordo com a relação da espessura a quantidade de espinélio formado no lado de alumina. Esta relação Nakagawa definiu como o parâmetro R . Para o mecanismo de Wagner, por exemplo, $R = 3$, porque o espinélio formado no lado da alumina é três vezes mais espesso do que do lado da magnésia. Nakagawa identificou ainda vários fatores que podem afetar o parâmetro R e consequentemente a expansão global, tais como: a solubilidade sólida de alumina à temperatura elevada, a pureza das partículas de magnésia e de alumina, o número de contatos ou interfaces, a difusão de vapor de MgO e a maior mobilidade de Mg^{2+} na rede cristalina fixa do oxigênio.

Segundo este autor, para a situação extrema em que $R = 1$, a reação é conduzida por um fluxo unidirecional de íons Mg^{2+} e o valor da expansão volumétrica pode chegar a 56%. Além de afetar a expansão volumétrica do espinélio, o aumento de R também parece induzir ao efeito Kirkendall que foi relatado pela primeira vez por Smigelskas e Kirkendall em 1947 (SMIGELSKAS; KIRKENDALL, 1947; FAN et al., 2006). Este efeito acontece quando a interdifusão de um dos componentes é muito mais rápida que o outro, levando à formação de um poro no local inicial do componente de menor mobilidade.

Quando o espinélio de aluminato de magnésio é formado através da reação de estado sólido com um valor alto fator de R , para o Mg^{2+} a difusão unidirecional é favorecida. A consequência é o contra fluxo de vacâncias que se acumulam onde o MgO foi inicialmente colocado, o que resulta em geração de porosidade (GOPALAN; VIRKAR, 1999; FAN et al., 2006; YU et al., 2007). Modelagens e equações têm sido desenvolvidas a fim de calcular os fluxos de cátions, bem como a fração de

vacâncias geradas e/ou aniquilados nas reações envolvendo o efeito Kirkendall (YU et al., 2007). No entanto, apenas um dos autores (BRAULIO; BITTENCOURT; PANDOLFELLI, 2008) tiveram como objetivo calcular a variação volumétrica associada com a formação de poros, aplicando simulações computacionais complexas com base em condições de contorno específicas. Além disso, nenhuma das investigações estavam relacionadas diretamente com composições refratárias, e, portanto, nenhum relatório do efeito Kirkendall em espinélio de concretos refratários foi feito. Desse modo, algumas questões relacionadas ao comportamento expansivo desses materiais permanecem em aberto.

Outro exemplo é o efeito do tamanho da partícula de magnésia na expansão volumétrica total em concretos de espinélio *in situ* (BRAULIO et al., 2011a; SAKO et al., 2012). Estes autores concluíram que a adição de partículas grosseiras de magnésia conduzia a valores mais elevados de expansão residual. No entanto, considerando o mesmo volume de magnésia utilizado, independentemente do tamanho da partícula de magnésia, diferentes valores de expansão global não deveriam ser esperados. O comportamento observado por Braulio et al. foi também detectado anteriormente em outros estudos envolvendo reações expansivas, tais como a hidratação do MgO (ERVIN, 1958) ou a oxidação do carboneto de silício (KO, 2000; SCHNABEL et al., 2010). Nestes casos, a utilização de matérias primas grosseiras também resultaram em maior mudança volumétrica e até mesmo em rachaduras devido ao estresse gerado.

Outra questão relevante é associada com a resistência à corrosão de concretos refratários a base de espinélio. Mesmo apresentando uma reação expansiva que provavelmente conduz à formação de poros, concretos contendo espinélio geralmente apresentam excelente desempenho em unidades industriais (BRAULIO et al., 2011a). Braulio et al (SAKO; PANDOLFELLI, 2014) e Sako et al. (YIN; ZHANG; XIA, 2002; YU et al., 2004; STANKIC et al., 2005; AL-HAZMI et al., 2012; SAMODI et al., 2013) afirmaram que os aspectos químico e microestruturais, tais como a distribuição de cálcio na matriz de aluminato, exerceram um papel importante na resistência ao ataque de escória de vários tipos. O mecanismo proposto por estes autores foi apropriado para cada condição de teste avaliada, mas não consideraram outras variáveis, como a área superficial específica da partícula de magnésia.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são descritos os dois métodos de processamento para a obtenção do MgAlO_4 poroso, as matérias-primas utilizadas nos sistemas de processamento estudados, o procedimento experimental em cada método, e em seguida as técnicas de caracterização das estruturas obtidas.

3.1. Processamento por prensagem uniaxial (Sistema Prensado)

3.1.1. Matérias-primas

Foram utilizadas as seguintes matérias-primas para o sistema prensado: Alumina Calcinada Fina (AF, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, A1000 SG, Almatiss, Alemanha) e Hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, Synth, Brasil). Adicionalmente, utilizou-se um ligante orgânico (Butvar® B-98, Sigma-Aldrich, Estados Unidos) e álcool isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, P. M. 60,10g/mol, Sigma-Aldrich, Estados Unidos) para misturar o ligante às matérias-primas.

Inicialmente, as propriedades físico-químicas das matérias primas utilizadas foram avaliadas. A composição química foi determinada pela técnica de espectroscopia de raio-X por dispersão em energia (Shimadzu, EDX-720). A densidade real do sólido ($\rho_{\text{Sólido}}$) foi medida em amostras secas (110°C/24h) por meio de picnometria de hélio (Ultracyc 1200e, Quantachrome Instruments, EUA). A área superficial específica (ASE, Nova 1200e, Quantachrome Instruments, EUA, ASTM C1069-09) foi medida em amostras previamente degasadas (200°C/24h) usando o método BET. Nesse caso, N_2 (99,999 %) foi empregado como gás de adsorção e a pressão parcial variou de 0,05 até 0,3).

A distribuição de tamanhos de partículas foi mediada por meio de método eletroacústico D_{50}/D_{90} , DT -1202, Dispersão Technology Inc., EUA) e sua morfologia foi observada por meio de microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM, FEI 7500F, Holanda).

3.1.2. Preparação das amostras

Quantidades de Al_2O_3 e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em diferentes proporções em relação a fração molar de MgO , (Figura 11 e Tabela 1) foram preparadas em um moinho de esferas (esferas de zircônia de 6 mm de diâmetro, razão de massa de esferas/pó de 5:1, jarro de polietileno 2 litros, 60 rpm) por 2 h (SOUZA, 2016; KAWAMURA, 2017). O teor de ligante orgânico para cada composição foi calculado para que cada composição tivesse 1% em massa de ligante. É importante observar que embora a Figura 11 não seja especificamente do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, a fração molar tomada para o cálculo dos produtos da reação de formação do espinélio é do MgO .

Figura 11. Diagrama de equilíbrio de fases para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ com as frações e temperaturas utilizadas no processamento do sistema prensado.

Fonte: Programa FactSage (<http://www.factsage.com/>; 20 setembro, 2018)

Tabela 1. Composições em fração molar de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ estudadas.

Matérias primas	Composições em :				
	fração molar de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (HM)/ fração molar de Al_2O_3 (AF)				
	0,00 / 1,00	0,13 / 0,87	0,25 / 0,75	0,50 / 0,50	0,63 / 0,37
Composições (%vol. / %massa)					
AF	100/99	81/90	67/80	51/70	45/57
HM	0/0	19/10	33/20	49/36	55/42
Ligante Orgânico (%massa)	1	1	1	1	1

Fonte: Próprio autor.

Em seguida, para cada composição foram preparados 3 corpos de prova de geometria retangular com medidas aproximadas de 20 mm x 7 mm x 60 mm, através de prensagem uniaxial (40 MPa, 60 s); para ensaio de dilatométrica, foram preparadas amostras cilíndricas com aproximadamente 8 mm de comprimento e 6 mm de diâmetro.

3.1.3. Caracterizações

As seguintes caracterizações foram realizadas nas amostras verdes e após os tratamentos térmicos (aquecimento: 2°C.min⁻¹ até 400°C, 1 h de patamar, e 2°C.min⁻¹ até 1100-1500°C, 3 h de patamar, resfriamento: 5°C.min⁻¹): (SOUZA, 2016; KAWAMURA, 2017)

Todas as amostras foram pesadas e medidas (média de três valores para largura, espessura e comprimento) para determinação da densidade aparente geométrica (DAG, g.cm⁻³) e porosidade total geométrica (PTG, %), antes e após o tratamento térmico, utilizando-se das equações:

$$DAG \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{M_i}{V_{Externa}} \quad (7)$$

$$PTG (\%) = 100\% \cdot \left[1 - \left(\frac{DAG}{\rho_{Sólida}} \right) \right] \quad (8)$$

Onde M_i é a massa da amostra (em g) e $V_{Externo}$ é seu volume externo calculado a partir de suas dimensões médias (em cm³).

A densidade real (ρ , g.cm⁻³) foi medida por meio de picnometria de Hélio (Ultrapycometer 1200e, Quantachrome Instruments, EUA) em amostras equivalentes pulverizadas em almofariz de ágata ($D_{90} < 100 \mu m$), após secagem a 110°C por 24h.

O módulo elástico (E) foi medido pela técnica de excitação por impulso (equipamento Sonelastic, ATCP, Brasil) de acordo com a norma ASTM C 1198-91.

O ensaio de dilatométrica foi realizado nas amostras verdes em um equipamento DIL402C (Netzsch, Alemanha), com taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹

até 1500°C.

A observação por microscopia eletrônica de varredura foi realizada na superfície de fratura das cerâmicas, em um equipamento FEG-SEM, FEI 7500F, Holanda. As fases formadas após cada tratamento térmico foram identificadas, segundo a ficha JCPDS 76-1782, por meio de difração de raio-X (Rotaflex RV 200B, Rigaku-Denki Corp., Japan; Radiação $K\alpha = \text{Cu}$, $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$, 2θ de 10° a 100° e velocidade de varredura $2^\circ/\text{min}$).

3.2. Processamento por ligantes hidráulicos (Sistema Moldado)

3.2.1. Matérias-primas

Foi utilizada uma fonte de alumina calcinada, alumina grossa (AG, E-SY 1000 SG, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Almatis, EUA).

Inicialmente as propriedades físico-químicas da matéria-prima utilizada foram avaliadas. A composição química foi determinada pela técnica de espectroscopia de raio-X por dispersão em energia (Shimadzu, EDX-720). A densidade real do sólido ($\rho_{\text{sólido}}$) foi medida em amostras secas ($110^\circ\text{C}/24\text{h}$) por meio de picnometria de hélio (Ultracyc 1200e, Quantachrome Instruments, EUA). Foi medida também a distribuição de tamanhos de partículas (D_{50}/D_{90} , DT -1202, Dispersão Technology Inc., EUA), e a área superficial específica (ASE, Nova 1200e, Quantachrome Instruments, EUA, ASTM C1069-09) foi medida em amostras previamente degasadas ($200^\circ\text{C}/24\text{h}$) usando o método BET. Nesse caso, N_2 (99,999 %) foi empregado como gás de adsorção e a pressão parcial variou de 0,05 até 0,3. A morfologia das partículas foi observada por meio de microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM, FEI 7500F, Holanda).

As modificações produzidas nas partículas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ durante aquecimento e sinterização foram avaliadas por meio de análises termogravimétrica (TG) e calorimetria diferencial exploratória (DSC) (aquecimento até 1500°C , taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, equipamento DSC 404, Netzsch, Alemanha). Para cada condição, foram realizadas medidas de densidade do sólido (Picnometria de Hélio),

área superficial específica e volume total de poros (BET). As fases formadas após cada tratamento térmico foram identificadas por meio de difração de raios X (Rotaflex RV 200B, Rigaku-Denki Corp., Japan; Radiação $K\alpha = \text{Cu}$, $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$, 2θ de 10° a 100° e velocidade de varredura $2^\circ/\text{min}$) e as microestruturas formadas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM, FEI 7500F, Holanda).

A partir de procedimentos realizados em outros trabalhos (ARRUDA, 2014; SALOMÃO et al., 2014; SALOMÃO; ARRUDA; KAWAMURA, 2015), amostras de brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) foram preparadas a partir da Magnésia Cáustica (QMAG-AR200, Magnesita Refratários S. A., Brasil). Suspensões aquosas foram preparadas pela mistura de óxido de magnésio e água destilada, seguida de homogeneização em moinho de esferas (razão de 3:1 de esferas de Al_2O_3 , 6 mm, 80 rpm) por 24 horas. Aguardou-se 7 dias para a cura, ou reação de hidroxilação do MgO , após esta etapa as amostras foram secas a 120°C (estufa de ventilação forçada, Venticell, MMM Group, Alemanha), e desaglomeradas em almofariz, em seguida as amostras de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ foram calcinadas de 700°C a 1300°C com intervalos de temperatura variando 200°C (taxa de aquecimento $2^\circ\text{C}/\text{min}$, tempo de permanência 3h e taxa de resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$).

Através das diferentes temperaturas de tratamento térmico da brucita foi possível produzir MgO com diferentes níveis de área superficial específica e, consequentemente, de reatividade.

3.2.2. Preparação das amostras

As amostras do sistema moldado espinélio-alumina foram preparadas a partir da mistura de suspensões aquosas contendo partículas de MgO com diferentes áreas de superfície específica. Cada uma dessas suspensões foi posta em descanso para que houvesse tempo para a reação de hidroxilação do MgO . Após a cura, as amostras foram levadas ao forno para a queima em diferentes temperaturas, com diferentes tempos. A Tabela 2 mostra as variáveis acima mencionadas e a Tabela 3 estabelece a nomenclatura das amostras no presente trabalho.

Tabela 2. Variáveis Morfológicas e Termodinâmicas do Sistema Moldado Alumina-Espinélio.

Variáveis a verde		Variáveis de queima	
Tempo de cura (dias)	1, 3 e 7	Temperatura (° C)	1100, 1300, 1500
ASE (m ² /g)	1, 30 e 60	Patamar de cada temperatura (horas)	1, 3 e 5

Fonte: Próprio autor.

Tabela 3. Nomenclatura das Variáveis Morfológicas e Termodinâmicas do Sistema Moldado Alumina-Espinélio.

ASE: AA (60 m ² /g); Aa (30 m ² /g); aa (1 m ² /g)
Tempo de cura: 1 (dia); (3 dias); (7 dias)
Temperatura de queima: 1100(° C); 1300(° C); 1500 (° C)
Patamar de cada temperatura: P1 (hora); P3 (horas); P5 (horas)
Exemplo*: A amostra AA07_1300P3 é a amostra preparada com MgO de ASE 60 m ² /g, com 7 dias de cura na estufa a 30 °C, após a cura foi levada ao forno para calcinação a uma temperatura de 1300 °C com patamar de 3 horas.

*Observação: como todas as amostras são de fração molar 0,50HM_0,50AG, que é a estequiométrica para a formação de MgAl₂O₄, e como todas as amostras do sistema moldado foram preparados com a alumina grossa (ESY; E-1000AG), não foram acrescentadas abreviações com estas designações na nomenclatura.

Fonte: Próprio autor.

Suspensões aquosas foram preparadas pela mistura de alumina, óxido de magnésio (com diferentes ASE) e água destilada, seguida de homogeneização manual padronizada por 10 minutos seguida de agitação vigorosa por aproximadamente 1 min.

Na sequência foram vertidas sob vibração em moldes cilíndricos com dimensões (diâmetro x comprimento): 38 mm x 38 mm para análise termogravimétrica; 6 mm x 12 mm para a dilatométrica; 16 mm x 60 mm para medida do módulo elástico flexural; e 16 mm x 20 mm para o ensaio compressão diametral.

As amostras recém-moldadas foram mantidas a 30 °C por diferentes tempos proporcionando, assim, alta umidade durante a cura (estufa de ventilação forçada,

Venticell, MMM Group, Alemanha) em recipientes fechados. As amostras foram, então, desmoldadas e caracterizadas.

3.2.3. Caracterizações

Foram caracterizadas as amostras verdes após os tratamentos térmicos (aquecimento: $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 400°C , 1 h de patamar, e $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $1100\text{-}1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, de 1 até 5 horas de patamar, resfriamento: $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Ensaio mecânico de resistência sob compressão diametral em um equipamento MTS810 TestStar II tensile tester (taxa de carregamento de $2\text{ N}\cdot\text{s}^{-1}$), adaptado da norma ASTM C133-97 (Standard Test Methods for Cold Crushing Strength and Modulus of Rupture of Refractories”).

Todas as amostras foram pesadas e medidas (média de três valores para diâmetro e comprimento) para determinação da densidade aparente geométrica (DAG, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), Equação 7) e porosidade total geométrica (PTG, %), Equação 8), respectivamente.

A densidade real (ρ , $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) por meio de picnometria de Hélio (Ultrapycnometer 1200e, Quantachrome Instruments, EUA) em amostras equivalentes pulverizadas em almofariz de ágata ($D_{90} < 100\text{ }\mu\text{m}$), após secagem a 110°C por 24h.

O módulo elástico (E) foi medido pela técnica de excitação por impulso (equipamento Sonelastic, ATCP, Brasil) de acordo com a norma ASTM C 1198-91.

A observação por microscopia eletrônica de varredura foi realizada na superfície de fratura das cerâmicas, em um equipamento FEG-SEM, FEI 7500F, Holanda.

As fases formadas após cada tratamento térmico foram identificadas, segundo a ficha JCPDS 76-1782, por meio de difração de raios X (Rotaflex RV 200B, Rigaku-Denki Corp., Japan; Radiação $K\alpha = \text{Cu}$, $\lambda = 0,15406\text{ nm}$, 2θ de 10° a 100° e velocidade de varredura $2^{\circ}/\text{min}$).

Três amostras diferentes foram testadas em cada condição (verde e após tratamento térmico) para a determinação da porosidade total (PT), módulo elástico (E) e resistência a tração (RT).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da caracterização das matérias-primas das amostras prensadas e moldadas com hidróxido de magnésio e óxido magnésio, respectivamente, serão discutidos e apresentados. Em seguida, serão apresentados os resultados das estruturas porosas processadas a partir do sistema prensado e do sistema moldado.

4.1. Caracterização das Matérias-primas

As partículas de Al_2O_3 (Alumina Fina, AF, e Alumina Grossa, AG), $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e MgO empregadas nesta parte do estudo são altamente cristalinas, apresentando picos de difração bem definidos e intensos (Figura 12 e Figura 13).

Observa-se que a AF tem partículas com diâmetro médio maior e uma distribuição de tamanho mais larga que o hidróxido de magnésio, apresentando uma menor área superficial específica (ASE), observado na Tabela 4 e também nas rugosidades aparentes nas imagens de MEV, Figura 14 (a), (b). Isso pode ser justificado pelo fato da alumina calcinada ter sido obtida por meio de moagem, enquanto o hidróxido de magnésio é obtido por meio de precipitação química. A AG, entretanto, tem partículas com diâmetro médio menor e uma distribuição de tamanho menos larga que o MgO , observado na Tabela 5, e também nas rugosidades aparentes nas imagens de MEV, Figura 15 (a), (b). O MgO é altamente cristalino, apresentando picos de difração bem definidos e intensos (Figura 13), isso ocorre para as três variedades de MgO empregadas, sendo elas: AA – maior ASE, em torno de $60 \text{ m}^2/\text{g}$; Aa - ASE intermediária, em torno de $30 \text{ m}^2/\text{g}$; aa - menor ASE, em torno de $1 \text{ m}^2/\text{g}$; observa-se que as três variedades de MgO tiveram o mesmo ângulo de difração, assim representadas na Figura 13 como AA, Aa e aa.

Como descrito na literatura (AMARAL et al., 2010; SALOMÃO et al., 2011, 2014; ARRUDA, 2014; SALOMÃO; ARRUDA; KAWAMURA, 2015; SALOMÃO; SOUZA; CARDOSO, 2015), à medida em que a temperatura de calcinação do MgO aumenta, a microporosidade começa a desaparecer e a reconstrução da estrutura resulta no crescimento de cristais de periclásio, como observado na Figura 15 (a),

(b) e (c).

Figura 12. Difratoograma das Matérias-primas do Sistema Prensado; Abreviações das fases cristalográficas: B – Brucita (02-1395), C – corundum (05-0712), P – periclásio (43-1022).

Fonte: Próprio autor.

Figura 13. Difratoograma das Matérias-primas do Sistema Moldado; Abreviações das fases cristalográficas: C – corundum, P – periclásio.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 4. Propriedades das matérias-primas como recebida utilizadas neste estudo para o sistema prensado.

	^a Alumina calcinada Fina (AF)	^b Hidróxido de Magnésio (HM)
Composição química (%massa) ^{a, b}	Al ₂ O ₃ : 99,8 Na ₂ O: 0,08 Fe ₂ O ₃ : 0,02 SiO ₂ : 0,03 CaO: 0,02 MgO: 0,07	MgO: 98,4 CaO: 0,71 SiO ₂ : 0,15 Al ₂ O ₃ : 0,03 Fe ₂ O ₃ : 0,32 Na ₂ O: 0,29 MnO: 0,10
Área superficial específica (BET; m ² .g ⁻¹) ^c	8,0	3,5
Tamanho de partícula (µm; D ₅₀ / D ₉₀) ^{a, b}	1,0 / 2,3	12,5 / 35,4
Densidade (picnometria de He, g.cm ⁻³) ^c	3,99	2,43
Perda ao fogo (%massa, 1000°C, 5 h) ^c	0,8	31,56

Fonte: a) A1000SG Almatís, Alemanha; b) Hidróxido magnésio P.A. Synth, Brasil; c) Próprio autor.

Tabela 5. Propriedades das matérias-primas como recebida utilizadas neste estudo para o sistema moldado.

	Alumina calcinada Grossa (AG)	Óxido de Magnésio (MgO) - Precursor
Composição química (%massa) ^{a, b}	Al ₂ O ₃ : 99,4 Na ₂ O: 0,30 Fe ₂ O ₃ : 0,04 SiO ₂ : 0,08 CaO: 0,04 MgO: 0,14	MgO: 98,4 CaO: 0,71 SiO ₂ : 0,15 Al ₂ O ₃ : 0,03 Fe ₂ O ₃ : 0,32 Na ₂ O: 0,29 MnO: 0,10
Área superficial específica (BET; m ² .g ⁻¹) ^c	1,8	1,1 – 60,2
Tamanho de partícula (µm; D ₅₀ / D ₉₀) ^{a, b}	1,6 / 4,4	5,0 / 25,0
Densidade (picnometria de He, g.cm ⁻³) ^c	3,98	3,48

Fonte: a) E-SY1000SG Almatís, Alemanha; b) Óxido de magnésio Magnesita Refratários S.A, Brasil; c) Próprio autor.

Figura 14. Imagens MEV das Matérias-primas. a) Hidróxido de Magnésio, b) Alumina Calcinada Fina.

Fonte: Próprio autor.

Figura 15. Imagens MEV das matérias primas. a) Óxido de magnésio calcinado a 700 °C (AA), b) Óxido de magnésio calcinado entre 900 e 1100 °C (Aa), c) Óxido de magnésio calcinado a 1300 °C (aa) e d) Alumina Calcinada Grossa (AG).

Fonte: Próprio autor.

4.2. Análise Térmica do $\text{Mg}(\text{OH})_2$

4.2.1. Microestrutura e mudança de fases durante a decomposição térmica e em altas temperaturas

Para o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a decomposição térmica ocorreu entre 330 °C e 390 °C, acompanhada por uma perda de massa de 31,56% (Figura 16 a). Uma vez que a perda de massa teórica para o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é 30,9%, a diferença observada no resultado experimental pode ser atribuída à perda de água fisicamente adsorvida na superfície das partículas. Apenas um pico endotérmico foi observado na curva de CDE (Figura 16 b). Este pico endotérmico ocorreu na faixa de temperatura entre 330 °C e 390 °C, e corresponde à desidroxilação do hidróxido de magnésio.

Observa-se na Figura 16 (c), que a densidade das partículas aumenta com o aumento da temperatura, tornando-se praticamente constante acima de 1000 °C. Sabe-se que o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ possui uma estrutura cristalina típica de hidróxidos metálicos, onde as ligações de hidrogênio levam à formação de camadas de grupos hidroxila com átomos de magnésio ocupando dois terços dos interstícios octaedrais entre elas (SCHNABEL et al., 2010). Aquecendo-se esse material acima de 300°C, a intensa desidroxilação leva ao colapso das camadas, como uma consequência da perda de massa e contração volumétrica, gerando diversos defeitos cristalinos, perceptíveis pela largura dos picos de difração de raios-X na Figura 16 (c) entre as temperaturas de 400 °C a 900 °C, bem como trincas e mesoporos ($2 < D_{\text{Poro}} < 50$ nm) na superfície das partículas. Esses efeitos são acompanhados de um rearranjo atômico, responsável pelo aumento da densidade. Em temperaturas maiores que 900 °C, a densidade está praticamente constante ao mesmo tempo em que a ASE diminui (Figura 16), devido ao desaparecimento de defeitos como trincas superficiais e microsporos.

Com relação à área superficial específica (ASE, Figura 16 (c)), observa-se comportamentos distintos com o aumento da temperatura. No aquecimento até 900°C, a ASE aumenta consideravelmente, mesmo com o aumento da densidade.

Figura 16. a) Análise termogravimétrica (Tg-DTG), b) Calorimetria diferencial exploratória (CDE) para o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (taxa de aquecimento $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$) e c) Densidade, área superficial específica e volume total de poros para as amostras de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ calcinadas em diferentes temperaturas.

Fonte: Próprio autor.

Esse comportamento pode ser explicado devido aos efeitos da desidroxilação, responsável pela perda de massa e aparecimento de microporos e trincas superficiais. Acima de 300°C a ASE começa a diminuir uma vez que a densidade aumenta e os defeitos microestruturas tendem a ser reparados e desaparecer. A partir de 1000°C a ASE diminui, devido aos efeitos de sinterização e crescimento das partículas de MgO.

Observa-se na Figura 17 que com o aumento da temperatura, a partir de 400°C, os picos de difração ficam mais finos na base, progressivamente, até aproximadamente 1100°C, isto indica um aumento da cristalinidade e uma diminuição da concentração de defeitos.

A Figura 18 a-f são imagens das partículas resultantes do tratamento térmico comparando com os dados de difração de raios X (Figura 17). As imagens apresentam pequenos aglomerados de cristais de MgO (Figura 18 (a)), que têm alta concentração de defeitos superficiais e microporosidade dentro das partículas. Esses defeitos microestruturais justificam sua elevada ASE (Figura 16 (c)). Continuando o aquecimento, em 1100°C as partículas começam a apresentar um perfil regular (Figura 18 (d)), diferente daquelas de formadas até 900°C. Trata-se de partículas de magnésia, que apresenta uma microestrutura com menos poros (evidentes na Figura 18 d-f), formados provavelmente da coalescência de vários microporos. Com o aquecimento acima de 1100°C, observa-se que a microestrutura torna-se cada vez mais densa (Figura 18 d-f). Nesse caso, a relação entre os resultados obtidos na Figura 17 com o crescimento cristalino do MgO cúbico, mais denso que o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ hexagonal, é claramente perceptível na Figura 18 (f).

Os resultados demonstram que o hidróxido de magnésio testado apresenta grande potencial para ser usado como agente porogênico em matriz de óxido de alumínio. Essa capacidade está relacionada a dois principais aspectos:

- i) Há uma grande diferença de volume entre o hidróxido e o óxido de magnésio, sendo que esta diferença permite que haja um incremento no volume dos poros, sem a perda na capacidade reativa dos reagentes, e
- ii) Devido ao fato da proporção molar entre o hidróxido e o óxido de magnésio ser a mesma para a formação do espinélio de aluminato de magnésio podendo-se usar uma maior porcentagem de porogênico.

Figura 17. Difratoograma do pó de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em diferentes temperaturas. Abreviações das fases cristalográficas: B – Brucita, P – periclásio.

Fonte: Próprio autor.

Figura 18. Imagens MEV das amostras de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tratadas termicamente em a) 400°C, b) 500°C, c) 900°C, d) 1100°C, e) 1300°C e f) 1500°C.

Fonte: Próprio autor.

4.3. Estruturas porosas obtidas via sistema prensado de Al_2O_3 (AF) e $\text{Mg}(\text{OH})_2$

4.3.1. Dilatometria: Variação dimensional durante a formação do MgAl_2O_4 e sinterização

Durante o aquecimento inicial nos testes de dilatometria, as amostras contendo $\text{Mg}(\text{OH})_2$ apresentaram uma significativa variação dimensional, antes de 400 °C (Figura 19 (a)). Nesta faixa de temperatura, a desidroxilação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é a responsável pela contração volumétrica das amostras; acima de 1000 °C, ocorre uma expansão dimensional devido à formação do espinélio que, com a sua menor densidade, acaba por expandir a amostra.

Verificou-se também que quanto maior a proporção de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ no sistema, mais intensa tornou-se a retração linear final (Figura 19 (a), (b)); após 1300 °C, este efeito, provavelmente, é causado pela densificação do MgO remanescente.

Figura 19. Gráficos de dilatometria a) variação dimensional e b) taxa de variação dimensional para as amostras contendo diferentes teores de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$).

Fonte: Próprio autor.

4.3.2. Porosidade Total Geométrica (PTG%) e seu efeito nas propriedades mecânicas das estruturas porosas

A Figura 20, a Figura 21 (a) e a Figura 22 apresentam, respectivamente, os efeitos da adição de Mg(OH)_2 na porosidade total geométrica (PTG), tensão de ruptura (σ_R) e módulo elástico (E) na matriz de Al_2O_3 , sendo as amostras sinterizadas em diferentes temperaturas. Na Figura 20 é possível verificar que a porosidade nas amostras verdes tem, praticamente, o mesmo valor, mostrando que o processo de prensagem das mesmas não atuou na diferença de porosidade posterior ao tratamento térmico.

As diferenças de porosidade a 1100 °C estão relacionadas às maiores quantidades de Mg(OH)_2 ; porém, a 1300 °C ocorrem três situações:

- i) Quando há excesso de Al_2O_3 a porosidade diminui pouco;
- ii) Na quantidade estequiométrica, ou próxima dela, a porosidade se manteve, e
- iii) Quando há excesso de MgO a porosidade diminui consideravelmente.

Para as menores porosidades observadas a 1500 °C em relação às amostras a 1100 °C e 1300 °C (Figura 20), explica-se que há maior capacidade do MgO em catalisar a sinterização do espinélio (PING; AZAD; DUNG, 2001), ocasionando desta forma uma densificação do sistema. Este efeito deve-se ao fato de haver magnésio em excesso em relação estequiométrica, aumentando dessa forma a mobilidade do íon Mg^{2+} , a difração de raios X das amostras (Figura 23 e Figura 24), as imagens de MEV e o mapeamento (Figura 26 e Figura 27) confirmam esta hipótese.

Analisando os resultados das propriedades mecânicas das amostras, verificou-se que a densificação ocorrida a 1500 °C aumentou em todas as composições de Mg(OH)_2 , o módulo da tensão de ruptura (Figura 21(a)) e o módulo elástico (Figura 22), concomitantemente com a diminuição da porosidade (Figura 21 (b)).

Figura 20. Porosidade Total Geométrica (PTG, %) das amostras verdes e tratadas termicamente (1100°C-1500°C) contendo diferentes quantidades de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Fonte: Próprio autor.

Figura 21. a) Tensão de Ruptura e b) PTG das amostras tratadas termicamente (1100°C - 1500°C) contendo diferentes quantidades de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Fonte: Próprio autor.

Figura 22. Módulo elástico das amostras queimadas (1100°C-1500°C) contendo diferentes quantidades de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Fonte: Próprio autor.

4.3.3. Tratamentos térmicos: Evolução microestrutural na formação do MgAl_2O_4

Observa-se nas Figura 23 e Figura 24, que existem picos característicos do periclásio (MgO) nas proporções estequiométricas (0,50) nas temperaturas de 1100°C e 1300°C, entretanto, estes picos desaparecem em 1500°C (Figura 25). Combinados os dados de PTG (Figura 20 a) com os de difração de raios X, MEV mapeamento (Figura 23, Figura 24, Figura 26 e Figura 27), nota-se que há um acúmulo de magnésio na região do poro, principalmente nas temperaturas de 1100°C e 1300°C. Este acúmulo de magnésio poderia favorecer a sinterização e logo a densificação do espinélio formado em torno desse poro, porém, a sinterização não ocorre devido à temperatura ainda não ser suficiente para que este processo

ocorra.

Quando o sistema é levado a 1500°C a difusão dos íons de Mg^{2+} fica mais fácil, favorecendo a formação de espinélio a uma distância maior da região do poro, promovendo a sinterização do espinélio em torno do poro, já que para formar o espinélio a uma maior distância do poro, os íons de Mg^{2+} têm que necessariamente atravessar uma região rica em espinélio já formado. Este efeito seria benéfico para a formação de espinélio a baixas temperaturas, como observados em 1100°C e até 1300°C, porém, a sua densificação mais rápida a temperaturas maiores não seria muito útil para os isolantes térmicos.

Figura 23. Difratogramas das amostras queimadas para a temperatura 1100 °C.
Abreviações das fases cristalográficas: C – corundum, E – espinélio (21-1152), P – periclásio.

Fonte: Próprio autor.

Figura 24. Difratogramas das amostras queimadas para a temperatura 1300 °C.
Abreviações das fases cristalográficas: C – corundum, E – espinélio, P – periclásio.

Fonte: Próprio autor.

Figura 25. Difratomogramas das amostras queimadas para a temperatura 1500 °C.
Abreviações das fases cristalográficas: C – corundum, E – espinélio, P – periclásio.

Fonte: Próprio autor.

Através das imagens de MEV também se observou que as partículas de MgO encontram-se imersas em uma matriz de alumina (Figura 26). Aumentando-se a temperatura e a concentração de magnésio, aumenta-se também a mobilidade de Mg^{2+} na rede cristalina fixa do oxigênio (verifica-se na Figura 26 de mapeamento), favorecendo a formação do espinélio e consequentemente, a expansão volumétrica de todo o sistema. Contudo, como descrito anteriormente, houve também a sinterização do espinélio formado.

Os resultados da tensão de ruptura (Figura 20 (b)) e do módulo elástico (Figura 20 (c)) mostram que este aumento de temperatura e de concentração também contribuíram para um ganho significativo das propriedades mecânicas das amostras. A justificativa para este ganho é um crescimento do grão cristalino, principalmente nas concentrações de 0,5 e 0,63 molar de magnésio na temperatura de 1500 °C (Figura 26).

Figura 26. Imagens MEV das amostras calcinadas em 1100°C, 1300°C e 1500°C contendo diferentes quantidades de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Fonte: Próprio autor.

Figura 27. Mapeamento de Alumínio (azul) e Magnésio (vermelho) nas imagens de MEV das amostras calcinadas em 1100°C, 1300°C e 1500°C contendo diferentes quantidades de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Composição: 0,13HM

Composição: 0,63HM

Fonte: Próprio autor.

4.4. Estruturas porosas via moldagem utilizando ligante hidráulico; MgO

4.4.1. Avaliação do ligante hidráulico; Termogravimetria: comportamento de secagem e decomposição do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ durante aquecimento inicial até 800 °C

Através do ensaio de termogravimetria realizado em equipamento desenvolvido pelo grupo de pesquisa (KAWAMURA, 2017), foram obtidas as curvas de variação mássica e da taxa de variação mássica (Figura 28, Figura 29, Figura 30).

As amostras apresentaram dois estágios sequenciais relacionados à perda de massa de água durante o aquecimento:

- i) Evaporação (em torno de 100 °C), em que a água deixa a estrutura mais lentamente;
- ii) Decomposição da fase hidratada (em torno de 400 °C), em que o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ decompõe-se tornando-se novamente MgO, processo detalhado na seção (Análise Térmica do $\text{Mg}(\text{OH})_2$).

Na Figura 28 observou-se a maior perda de água não reagida, em torno de 100°C, para as amostras com menor tempo de cura. Embora este resultado já fosse esperado, a pequena diferença na taxa de perda das amostras AA03 e AA07, respectivamente, mostra que provavelmente a água não reagida nos primeiros dias evaporou-se. As amostras Aa, com o ligante com menor ASE que a anterior, Figura 29, apresentaram um mesmo comportamento que AA. A amostra Aa01 perdeu mais massa que as amostras Aa03 e Aa07, por evaporação de água não reagida, porém, a perda de água reagida foi em torno de 1,7%. Na Figura 30 verificou-se o efeito da drástica diminuição da ASE no grau de reatividade do ligante hidráulico, pois a perda de massa mais significativa foi a da evaporação da água não reagida e não evaporada durante o tempo de cura. Deste modo, observou-se que há mais formação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nas amostras com maior ASE.

Outros dois importantes resultados obtidos pelo ensaio termogravimetria foram a perda da massa de água não reagida (Figura 31 (a)), ou água evaporada durante o processo de cura, , assim como, o grau de hidroxilação do MgO, ((ARRUDA, 2014); W%, Figura 31 (b)), para as amostras com diferentes ASE e

diferentes tempos de cura. Esta baixa reatividade das amostras aa também foram observadas nas imagens de MEV, Figura 32, onde verificou-se a microestrutura do MgO (cúbica) junto com a microestrutura do Mg(OH)₂ (lamelar), enquanto nas amostras AA e Aa foi possível verificar a distribuição do Mg(OH)₂ entre os poros da matriz de alumina. O difratograma (Figura 33) também mostrou a presença de MgO em todas as amostras, e Mg(OH)₂ apenas nas amostras AA e Aa.

Figura 28. a) Análise termogravimétrica das amostras moldadas com ASE ~60 m²/g (AA) após 1 - 7 dias de cura, b) Taxa de perda de massa durante aquecimento contínuo até 800 °C das amostras (AA).

Fonte: Próprio autor.

Figura 29. a) Análise termogravimétrica das amostras moldadas com ASE $\sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ (Aa), b) Taxa de perda de massa durante aquecimento contínuo até 800°C das amostras (Aa).

Fonte: Próprio autor.

**Figura 30. a) Análise termogravimétrica das amostras moldadas com ASE $\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$ (aa),
b) Taxa de perda de massa durante aquecimento contínuo até 800 °C das amostras (aa).**

Fonte: Próprio autor.

Figura 31. (a) Perda de água por evaporação (%) em relação ao tempo de cura (dias) das amostras à verde do sistema moldado. (b) e Grau de hidroxilação (%) em relação ao tempo de cura (dias) das amostras à verde do sistema moldado

Fonte: Próprio autor.

Figura 32. Imagens MEV das amostras à verde do sistema moldado com diferentes ASE com 7 dias de tempo de cura.

Fonte: Próprio autor.

Figura 33. Difratoograma das amostras à verde do sistema moldado com o mesmo tempo de cura (7 dias) variando-se a ASE (AA, Aa, aa; $\sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$, $\sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ e $\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente). Abreviações das fases cristalográficas: B – Brucita, C – corundum, P – periclásio.

Fonte: Próprio autor.

4.4.2. Efeitos do ligante hidráulico nas propriedades mecânicas das amostras à verde

A etapa de cura do ligante hidráulico envolve uma reação química para a formação da fase hidratada, que melhora as propriedades mecânicas e, como foi apresentado na seção anterior, pode ser influenciada pela ASE. A Figura 34 mostra os resultados obtidos nas amostras com diferentes tempos de cura (1-7 dias), comparando o módulo de ruptura por compressão diametral das amostras com ligante hidráulico de diferentes ASE, e também com outros ligantes, tipicamente

utilizados em sistemas refratários moldados (SOUZA, 2016; KAWAMURA, 2017).

Constatou-se a partir dos resultados (Figura 34) que as estruturas ligadas com o óxido de magnésio (MgO), principalmente com ASE $\sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$, podem ter propriedades mecânicas, em compressão, comparáveis aos ligantes já amplamente utilizados pela literatura (SOUZA, 2016; KAWAMURA, 2017). Além disso, o próprio MgO apresentou uma grande diferença em suas propriedades mecânicas, quanto a variação de ASE, enquanto que as amostras AA ($\sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$) se mostraram quase equivalentes ao cimento de aluminato de cálcio (CAC), as amostras aa ($\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$) não apresentaram a principal característica de um ligante hidráulico que é o aumento das propriedades mecânicas durante a hidratação (ou hidroxilação). Devido ao fato das amostras aa não terem hidratado, não funcionaram como ligante, como mostrou a Figura 31(b).

Figura 34. Comparação do módulo ruptura por compressão diametral (MPa) para as amostras à verde, em diferentes tempos de cura, do sistema moldado.

Fonte: Próprio autor.

4.4.3. Amostras Calcinadas; Dilatometria: Variação dimensional durante a formação do MgAl_2O_4 , sinterização, densificação

As curvas obtidas por dilatometria (Figura 35 (a) e (b)) apresentaram quatro eventos:

- 1) Retração em 100 °C, decorrente da evaporação da água não reagida;
- 2) Retração em 400 °C, que pode ser relacionado à desidroxilação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$;
- 3) Redução dimensional quando a temperatura se aproximou de 1100 °C, devido, principalmente, à sinterização associada a densificação do MgO ; e
- 4) Grande expansão acima de 1300 °C, relacionada à formação do MgAl_2O_4 .

No entanto não foram todas as amostras que apresentaram nitidamente esses eventos. O óxido com menor ASE (aa) não mostrou os dois primeiros eventos, Figura 35 (b), isso porque, segundo resultados anteriores (Análise Térmica do $\text{Mg}(\text{OH})_2$), não houve formação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em quantidades suficientes para influenciar no processo.

Através dos resultados de retração linear, Figura 36, verificou-se que além de não haver formação de HM, as amostras com menor ASE também não expandiram, em comparação com as amostras com ASE maior (AA e Aa). A expansão é o resultado mais esperado após a formação do espinélio, principalmente, após 1300 °C. Este resultado pode indicar que menos espinélio foi formado.

Figura 35. Dilatometria das amostras do sistema moldado com diferentes ASEs (AA, Aa, aa; $\sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$, $\sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ e $\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente).

Fonte: Próprio autor.

Figura 36. Retração Linear (%) das amostras calcinadas (AA07_P3, Aa07_P3, aa07_P3) do sistema moldado em diferentes temperaturas.

Fonte: Próprio autor.

4.4.4. Amostras Calcinadas; Porosidade: Porosidade Total Geométrica (PTG%) e seu efeito nas propriedades mecânicas das estruturas porosas

A partir da Figura 37 verifica-se que o módulo de ruptura aumenta conforme se aumenta a temperatura de calcinação das amostras. Também se observa que quanto menor a ASE, o efeito da temperatura sobre o módulo intensifica-se, ou seja, para menores ASE e maiores temperaturas maior será o módulo de ruptura por compressão diametral.

Figura 37. Módulo ruptura por compressão diametral (MPa), e a sua média por ASE, para as amostras calcinadas em diferentes temperaturas do sistema moldado.

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 38 observa-se que a porosidade das amostras calcinadas varia levemente com o aumento da temperatura de calcinação, sendo a maior porosidade média alcançada em 1300 °C, temperatura em que ocorre a maior formação do $MgAl_2O_4$. Entretanto, a ASE influenciou fortemente a variação da porosidade das amostras calcinadas (Figura 38), pois quanto maior a ASE, maior a porosidade.

Por meio dos resultados obtidos das Figura 37 e Figura 38 foi possível constatar que a temperatura de calcinação atua no aumento do módulo de ruptura mais que todas as outras condições estudadas (ASE, tempo de cura e tempo de patamar no forno). No entanto, a ASE pode influenciar na porosidade, aumentando-a, quanto maior a ASE, maior a porosidade; desse modo, se as amostras calcinadas com maior ASE tivessem um menor módulo de ruptura, comparando a Figura 37 com a Figura 38 chega-se a esta conclusão.

Figura 38. Porosidade total geométrica (PTG, %), e a sua média por ASE, para as amostras calcinadas, em diferentes temperaturas, do sistema moldado.

Fonte: Próprio autor.

O aumento da porosidade relacionado à formação do espinélio, Figura 39 – 1300 °C, foi observado em todas as ASEs; contudo, foi mais expressivo na ASE maior (~60 m²/g).

Após a formação do espinélio, com o aumento da temperatura 1500 °C, as propriedades mecânicas das amostras calcinadas do sistema moldado melhoraram, observa-se na Figura 39 o aumento do módulo de ruptura.

Figura 39. Efeito da porosidade no módulo de ruptura das amostras calcinadas (AA07_XXXXP03) em diferentes temperaturas; 1100, 1300, 1500 °C.

Fonte: Próprio autor.

4.4.5. Amostras Calcinadas; Tratamentos Térmicos: Evolução microestrutural e acompanhamento da formação do MgAl_2O_4

A partir da Figura 40 (a) observa-se a partícula de brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), que serviu de ligante para a amostra moldada, é comparativamente menor que a partícula de alumina calcinada. Após a queima, 1500 °C, a formação do espinélio pode ter ocorrido na superfície da alumina, Figura 40 (b), como relatado na literatura (SAKO et al., 2012), e a expansão volumétrica do sistema, outro resultado esperado pela literatura (WAGNER, 1936; NAKAGAWA, Z., ENOMOTO, N., YI, I., ASANO, 1995; SAKO et al., 2012), foi provavelmente a causa da não diminuição da porosidade aparente (PTG; %) observada na Figura 38.

A uma temperatura de 1300 °C as amostras calcinadas do sistema moldado, Figura 41 (b), apresentaram uma maior porosidade, ou uma maior quantidade de

poros do que as amostras tratadas a 1500 °C, Figura 40 (b), resultado também esperado a partir dos dados obtidos com a dilatometria, Figura 35.

Figura 40. Imagens MEV das amostras à verde (AA07) (a); e das amostras calcinadas do sistema moldado (AA07_1500P5) (b).

Fonte: Próprio autor.

Figura 41. Imagens MEV das amostras à verde (AA07) (a); e das amostras calcinadas do sistema moldado (AA07_1300P5) (b).

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 42 verifica-se a morfologia do espinélio após o crescimento da partícula dentro de um poro, sendo este poro formado pela decomposição de uma partícula de MgO, como é mostrado na Figura 43.

Figura 42. Imagens de MEV das amostras calcinadas (AA07_1500P5) do sistema moldado detalhando a formação do MgAl_2O_4

Fonte: Próprio autor.

Figura 43. Imagens MEV das amostras calcinadas do sistema moldado verificando-se a estrutura de espinélio (MgAl_2O_4).

Fonte: Próprio autor.

No difratograma da Figura 44 identificou-se fases de espinélio (MgAl_2O_4), mas também de corundum (Al_2O_3) e periclásio (MgO), indicando, embora tenha-se formado espinélio, a reação não foi completa. Também se observou no difratograma

a pouca influência do tempo de patamar (P1; P3; P5) na formação do espinélio.

Através do difratograma da Figura 45 e da Figura 46 verificou-se a interferência da temperatura na formação do espinélio, a 1300°C. Foram identificadas várias fases pertencentes ao corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), enquanto, a 1500°C essas fases praticamente sumiram, indicando que a uma maior temperatura forma-se mais espinélio, já que as fases de espinélio se mantiveram. Outro dado significativo foi a não influencia qualitativa em todas as temperaturas estudadas do tempo de patamar no forno (Figura 44; Figura 45; Figura 46).

Figura 44. Difratograma das amostras calcinadas, a 1100 °C, do sistema moldado com o mesmo de tempo de cura (7 dias), mesma ASE (~60m²/g; AA) e variando-se o tempo de patamar no forno (P1, P3, P5; 1 hora, 3 horas e 5 horas respectivamente). Abreviações das fases cristalográficas: C – corundum, E – espinélio, P – periclásio.

Fonte: Próprio autor.

Figura 45. Difratoograma das amostras calcinadas, a 1300 °C, do sistema moldado com o mesmo tempo de cura (7 dias), mesma ASE (~60m²/g; AA) e variando-se o tempo de patamar no forno (P1, P3, P5; 1 hora, 3 horas e 5 horas respectivamente). Abreviações das fases cristalográficas: C – corundum, E – espinélio, P – periclásio.

Fonte: Próprio autor.

Figura 46. Difratoograma das amostras calcinadas, a 1500 °C, do sistema moldado com o mesmo tempo de cura (7 dias), mesma ASE (~60m²/g; AA) e variando-se o tempo de patamar no forno (P1, P3, P5; 1 hora, 3 horas e 5 horas respectivamente). Abreviações das fases cristalográficas: C – corundum, E – espinélio, P – periclásio.

Fonte: Próprio autor.

Embora a interferência do tamanho de partícula de MgO na formação de espinélio seja conhecida (SAKO et al., 2012), neste trabalho, principalmente no sistema moldado, não foi possível controlar o tamanho médio das partículas de MgO de maneira mais sistemática, já que elas eram submetidas a um tratamento térmico que modificava a sua morfologia durante o processo de queima. Entretanto, os resultados observados através do difratograma da Figura 47, das imagens Figura 40 e Figura 41 mostraram que através do controle da ASE do MgO, obteve-se uma maior quantidade de HM (Figura 31); consequentemente, houve uma quebra das partículas de MgO utilizadas como matéria-prima (ARRUDA, 2014).

Com essas partículas “quebradas”, ou diminutas pelo processo de formação do HM, ocorreu uma maior difusão, logo uma maior eficiência na formação do espinélio, para as amostras com a maior ASE, progressivamente.

Figura 47. Difratograma das amostras calcinadas, a 1500 °C, do sistema moldado com o mesmo tempo de cura (7 dias), mesmo patamar (P3) e variando-se a ASE (AA, Aa, aa; ~60 m²/g, ~30 m²/g e ~1 m²/g respectivamente). Abreviações das fases cristalográficas: C – corundum, E – espinélio, P – periclásio.

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 48 observou-se que nas imagens da amostra aa07_1500P3, de baixa ASE, formou-se uma partícula de espinélio, porém, como verificado pelo difratograma da Figura 47, o espinélio formou-se apenas na superfície, com o núcleo sendo ainda de MgO.

Figura 48. Imagens MEV (a) e (c), Imagem de estereoscópio (b) das amostras calcinadas (aa07_1500P3) do sistema moldado.

Fonte: Próprio autor.

Os resultados apresentados na Figura 49 comparam a influência da temperatura na formação do espinélio, observa-se que os picos característicos do periclásio e do corundum diminuindo até o desaparecimento conforme o aumento da temperatura de calcinação das amostras do sistema moldado. Isso confirma a maior influência da temperatura, em relação ao tempo de patamar de calcinação (Figura 44, Figura 45, Figura 46), sobre o mecanismo de formação do espinélio.

Figura 49. Difratoograma das amostras calcinadas em temperaturas diferentes: 1100, 1300 e 1500 °C, do sistema moldado com o mesmo tempo de cura (7 dias), mesmo patamar (P3) e mesma ASE (AA; ~60 m²/g). Abreviações das fases cristalográficas: C – corundum, E – espinélio, P – periclásio.

Fonte: Próprio autor.

5. CONCLUSÕES

A adição de Mg(OH)_2 a uma matriz de alumina calcinada e os diferentes tratamentos térmicos realizados permitiram obter estruturas com diferentes níveis de porosidade total geométrica (PTG), variação dimensional térmica, tensão de ruptura (TR) e módulo elástico (E). Foi observado que quanto maior o teor de Mg(OH)_2 , maiores os níveis de porosidade, retração linear e redução de rigidez. Esse aspecto foi associado à retração volumétrica que as partículas de Mg(OH)_2 sofrem durante sua desidroxilação, ao mesmo tempo em que a matriz de alumina calcinada mantém-se estável. Em temperaturas acima de 1500°C verificou-se que a redução de porosidade, a taxa de sinterização e o ganho de rigidez com a temperatura ocorreram de forma mais intensa para as composições com maior teor de Mg(OH)_2 . Observou-se também com os resultados do mapeamento, que a difusão dos íons Mg^{2+} ocorreu no entorno da região do poro, comprovando que a porosidade é quantitativamente relacionada à difusão do MgO formado a partir da decomposição do Mg(OH)_2 , através da matriz de alumina.

Os resultados do sistema moldado mostraram que o ligante hidráulico à base de magnésia é comparável aos já empregados no processamento de cerâmicas porosas refratárias. O melhor resultado foi da amostra AA07 (maior ASE, tempo de cura em 7 dias) que teve 0,6 MPa em módulo de ruptura por compressão diametral, enquanto o sistema à base de CAC teve 0,5 MPa de módulo de ruptura, e o sistema a base de α -Bond teve 0,3 MPa de módulo, ambos também foram os melhores resultados dos respectivos trabalhos (SOUZA, 2016; KAWAMURA, 2017). A grande diferença no módulo de ruptura por compressão diametral mostrou que o tempo de cura e a ASE da magnésia influenciaram-no fortemente. Enquanto, as amostras com 7 dias de cura e alta ASE de magnésia, em torno de $\sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$, tiveram 0,6 MPa de módulo de ruptura, as amostras com baixa ASE, $\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$, não tiveram alteração no módulo de ruptura, não importando o tempo de cura. Verificou-se também um aumento gradual no módulo de ruptura segundo a ASE, para um valor intermediário

de ASE, $\sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$, o módulo foi de 0,4 MPa, valor ainda comparável a outros sistemas que se utilizam ligantes hidráulicos. Através dos dados da dilatometria e da retração linear observou-se que a expansão das amostras durante a cura foi influenciada pela sua ASE, quanto maior a ASE, maior a expansão. Ressalta-se a diferença entre as amostras aa ($\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$) com retração de 1% a 1300 °C, e as amostras AA ($\sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$) e Aa ($\sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$) com 6% e 7% de expansão, respectivamente. A explicação provável para tal diferença seria a difusão dos íons do Mg^{2+} ter sido facilitada pela dispersão do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ no sistema moldado.

Os resultados de PTG e do módulo de ruptura combinados com as imagens de MEV e os difratogramas, das amostras calcinadas, mostraram a influência da temperatura e da ASE na formação da cerâmica porosa por essa rota, sendo a temperatura uma variável de controle já conhecida, observada no diagrama de equilíbrio de fases. Entretanto, a influência da ASE do MgO para o controle da formação do espinélio é desconhecido da literatura.

Este trabalho finaliza-se concluindo que o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ através do ligante hidráulico MgO é viável e sobretudo promissor.

REFERÊNCIAS

- AL-HAZMI, F.; UMAR, A.; DAR, G. N.; AL-GHAMDI, A. A.; AL-SAYARI, S. A.; AL-HAJRY, A.; KIM, S. H.; AL-TUWIRQI, R. M.; ALNOWAISERB, F.; EL-TANTAWY, F. Microwave assisted rapid growth of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanosheet networks for ethanol chemical sensor application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 519, p. 4–8, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.09.089>>.
- AMARAL, L. F.; OLIVEIRA, I. R.; BONADIA, P.; SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Chelants to inhibit magnesite (MgO) hydration. **Ceramics International**, v. 37, n. 5, p. 1537–1542, 2011.
- AMARAL, L. F.; OLIVEIRA, I. R.; SALOMÃO, R.; FROLLINI, E.; PANDOLFELLI, V. C. Temperature and common-ion effect on magnesium oxide (MgO) hydration. **Ceramics International**, v. 36, n. 3, p. 1047–1054, 2010.
- ARRUDA, C. C. **Processos de Hidroxilação de Óxido de Magnésio (MgO): Síntese e Magnésia Cáustica**. 2014. Universidade de São Paulo, 2014.
- BAILEY, J. T.; RUSSELL, R. Magnesite-Rich MgAl_2O_4 Spinel Ceramics. **Ceramic Bulletin**, v. 5, n. 5, p. 493–496, 1971.
- BOOSTER, J. L.; VAN SANDWIJK, A.; REUTER, M. A. Conversion of magnesium fluoride to magnesium hydroxide. **Minerals Engineering**, v. 16, n. 3, p. 273–281, 2003.
- BOTHA, A.; STRYDOM, C. A. Preparation of a magnesium hydroxy carbonate from magnesium hydroxide. **Hydrometallurgy**, v. 62, n. 3, p. 175–183, 2001.
- BRAULIO, M. A. L.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Magnesite grain size effect on in situ spinel refractory castables. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 15, p. 2845–2852, 2008.
- BRAULIO, M. A. L.; MARTINEZ, A. G. T.; LUZ, A. P.; LIEBSKE, C.; PANDOLFELLI, V. C. Basic slag attack of spinel-containing refractory castables. **Ceramics International**, v. 37, n. 6, p. 1935–1945, 2011a.
- BRAULIO, M. A. L.; RIGAUD, M.; BUHR, A.; PARR, C.; PANDOLFELLI, V. C. Spinel-containing alumina-based refractory castables. **Ceramics International**, v. 37, n. 6, p. 1705–1724, 2011b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.03.049>>.
- CHATTERJI, S. Mechanism of expansion of concrete due to the presence of dead-

burnt CaO and MgO. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 1, p. 51–56, 1995.

CHEN, D. T. Y.; FONG, P. H. r. Thermal Anal. 12, 1977. v. 12, p. 5–13, 1977.

CHEN, J. Y.; HSU, W. H.; HUANG, C. L. Dielectric properties of magnesium oxide at microwave frequency. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 504, n. 1, p. 284–287, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.05.114>>.

CHENG, W.; LI, Z.; DEMOPOULOS, G. P. Effects of Temperature on the Preparation of Magnesium Carbonate Hydrates by Reaction of MgCl_2 with Na_2CO_3 . **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 17, n. 4, p. 661–666, 2009. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541\(08\)60260-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541(08)60260-8)>.

CHINTAREDDY, V. R.; KANTAM, M. L. Recent Developments on Catalytic Applications of Nano-Crystalline Magnesium Oxide. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 15, n. 2, p. 89–110, 2011.

CHOUDHARY, V. R.; PATASKAR, S. G.; PANDIT, M. Y.; GUNJIKAR, V. G. Thermal analysis of basic magnesium carbonate containing different alkali metal carbonates. **Thermochimica Acta**, v. 180, n. C, p. 69–80, 1991.

CORONAS, J.; MENÉNDEZ, M.; SANTAMARIA, J. Methane oxidative coupling using porous ceramic membrane reactors-II. Reaction studies. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 12, p. 2015–2025, 1994.

CUBUKCUOGLU, B.; OUKI, S. K. Solidification/stabilisation of electric arc furnace waste using low grade MgO. **Chemosphere**, v. 86, n. 8, p. 789–796, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.11.007>>.

DENG, Z.; FUKASAWA, T.; ANDO, M.; ZHANG, G.; OHJI, T. Microstructure and Mechanical Properties of Porous Alumina Ceramics Fabricated by the Decomposition of Aluminum Hydroxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 11, p. 2638–2644, 2001a. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.2001.tb01065.x>>.

DENG, Z.; FUKASAWA, T.; ANDO, M.; ZHANG, G.; OHJI, T. High-Surface-Area Alumina Ceramics Fabricated by the Decomposition of $\text{Al}(\text{OH})_3$. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 3, p. 485–491, 2001b. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00687.x>>.

DONG, C.; HE, G.; LI, H.; ZHAO, R.; HAN, Y.; DENG, Y. Antifouling enhancement of poly(vinylidene fluoride) microfiltration membrane by adding $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanoparticles. **Journal of Membrane Science**, v. 387–388, n. 1, p. 40–47, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.10.007>>.

DONG, H.; DU, Z.; ZHAO, Y.; ZHOU, D. Preparation of surface modified nano- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ via precipitation method. **Powder Technology**, v. 198, n. 3, p. 325–329, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2009.11.014>>.

ELIAZ, R. E.; KOST, J. Characterization of a polymeric PLGA-injectable implant

delivery system for the controlled release of proteins. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 50, n. 3, p. 388–396, 2000.

ERVIN, G. U. Y. Oxidation Behavior of Silicon Carbide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 41, n. 9, p. 347–352, 1958. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.1958.tb12932.x>>.

FAN, H. J.; KNEZ, M.; SCHOLZ, R.; NIELSCH, K.; PIPPEL, E.; HESSE, D.; ZACHARIAS, M.; GÖSELE, U. Monocrystalline spinel nanotube fabrication based on the Kirkendall effect. **Nature Materials**, v. 5, n. 8, p. 627–631, 2006.

FOUAD, N. E.; THOMASSON, P.; KNÖZINGER, H. IR study of adsorption and reaction of methylbutynol on the surface of pure and modified MgO catalysts: probing the catalyst surface basicity. **Applied Catalysis A: General**, v. 194, p. 213–225, 2000.

GASC, J.; BRUNET, F.; BAGDASSAROV, N.; MORALES-FLÓREZ, V. Electrical conductivity of polycrystalline Mg(OH)₂ at 2 GPa: Effect of grain boundary hydration-dehydration. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 38, n. 7, p. 543–556, 2011.

GOPALAN, S.; VIRKAR, A. V. Interdiffusion and Kirkendall Effect in Doped BaTiO₃–BaZrO₃ Perovskites: Effect of Vacancy Supersaturation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 10, p. 2887–2899, 1999. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02173.x>>.

HAMMEL, E. C.; IGHODARO, O. L. R.; OKOLI, O. I. Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review. **Ceramics International**, v. 40, n. 10, p. 15351–15370, 2014.

HAN, H.; HU, S.; FENG, J.; GAO, H. Effect of stearic acid, zinc stearate coating on the properties of synthetic hydromagnesite. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 7, p. 2677–2682, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.041>>.

HEMMINGSON, S. L.; FEELEY, G. M.; MIYAKE, N. J.; CAMPBELL, C. T. Energetics of 2D and 3D Gold Nanoparticles on MgO(100): Influence of Particle Size and Defects on Gold Adsorption and Adhesion Energies. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 3, p. 2151–2163, 2017.

HEWITT, F.; RHEBAT, D. E.; WITKOWSKI, A.; HULL, T. R. An experimental and numerical model for the release of acetone from decomposing EVA containing aluminium, magnesium or calcium hydroxide fire retardants. **Polymer Degradation and Stability**, v. 127, p. 65–78, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2016.01.007>>.

HOLLINGBERRY, L. A.; HULL, T. R. The thermal decomposition of huntite and hydromagnesite-A review. **Thermochimica Acta**, v. 509, n. 1–2, p. 1–11, 2010.

HUANG, L.; LI, D. Q.; LIN, Y. J.; WEI, M.; EVANS, D. G.; DUAN, X. Controllable preparation of Nano-MgO and investigation of its bactericidal properties. **Journal of**

Inorganic Biochemistry, v. 99, n. 5, p. 986–993, 2005.

Introduction to Ceramics (Kingery, W. D.). **Journal of Chemical Education**, v. 38, n. 8, p. A548, 1961. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ed038pA548.1>>.

JIN, J.; ZHANG, Z.; WANG, J.; QI, P.; CHEN, J. Magnesium oxide microspheres as a novel solid-phase extraction sorbent for the determination of benzo[a]pyrene in environmental water samples. **Journal of Separation Science**, v. 33, n. 12, p. 1836–1841, 2010.

JO, Y. M.; HUTCHISON, R. B.; RAPER, J. a. Characterization of ceramic composite membrane filters for hot gas cleaning. **Science**, p. 55–62, 1996.

K. AMITA; G. HASHIZUME. Effect of additives on thermal decomposition of basic magnesium carbonate.pdf. **Bull. Chem. Soc. Jpn**, p. 1964–1968, 1973.

KAWAMURA, M. A. **Evolução microestrutural de cerâmicas porosas moldáveis à base de alumina e ligadas com cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH) durante aquecimento inicial até 1500 °C**. 2017. Universidade de São Paulo (USP), 2017.

KELLY, A. Why engineer porous materials? **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 364, n. 1838, p. 5–14, 2006. Disponível em: <<http://rsta.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rsta.2005.1686>>.

KHAN, N.; DOLLIMORE, D.; ALEXANDER, K.; WILBURN, F. W. The origin of the exothermic peak in the thermal decomposition of basic magnesium carbonate. **Thermochimica Acta**, v. 367–368, p. 321–333, 2001.

KITAMURA, A.; ONIZUKA, K.; TANAKA, K. Hydration Characteristics of Magnesia. **Taikabutu Overseas**, v. 16, n. 3, p. 3–11, 1996. Disponível em: <<http://ci.nii.ac.jp/naid/10016275052/en/>>. Acesso em: 21 mar. 2018.

KO, Y. Influence of the Characteristics of Spinel on the Slag Resistance of Al₂O₃–MgO and Al₂O₃–Spinel Castables. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 9, p. 2333–2335, 2000. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01559.x>>.

KUMARI, L.; LI, W. Z.; VANNOY, C. H.; LEBLANC, R. M.; WANG, D. Z. Synthesis, characterization and optical properties of Mg(OH)₂ micro-/nanostructure and its conversion to MgO. **Ceramics International**, v. 35, n. 8, p. 3355–3364, 2009.

L.L. LEBLANC. **Filled Polymers: Science Industrial Applications**. [s.l.] CRC Press Taylor & Francis Group, 2010.

LAYDEN, G. K.; BRINDLEY, G. W. Kinetics of Vapor-Phase Hydration of Magnesium Oxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 46, n. 11, p. 518–522, [s.d.]

LEE, S.; MAÇON, A. L. B.; KASUGA, T. Structure and dissolution behavior of

orthophosphate MgO-CaO-P₂O₅-Nb₂O₅ glass and glass-ceramic. **Materials Letters**, v. 175, p. 135–138, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.04.027>>.

LI, H.; LI, M.; GUO, W.; WANG, X.; GE, C.; YANG, B. The effect of microstructure and crystal defect on electrochemical performances of MgO nanobelts. **Electrochimica Acta**, v. 123, p. 103–110, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.191>>.

LI, P.; LIU, W.; DENNIS, J. S.; ZENG, H. C. Synthetic Architecture of MgO/C Nanocomposite from Hierarchical-Structured Coordination Polymer toward Enhanced CO₂ Capture. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 11, p. 9592–9602, 2017.

LI, X.; SU, H.; REN, G.; WANG, S. The role of MgO in the performance of Pd/SiO₂/cordierite monolith catalyst for the hydrogenation of 2-ethyl-anthraquinone. **Applied Catalysis A: General**, v. 517, p. 168–175, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2016.01.011>>.

LIU, J.; WANG, W.; GUO, Z.; ZENG, R.; DOU, S.; CHEN, X. Peashell-like nanostructure-a new kind of one-dimensional nanostructure: the case of magnesium oxide. **Chem. Commun.**, v. 46, n. 22, p. 3887–3889, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C0CC00167H>>.

LIU, L.; HU, J.; ZHUO, J.; JIAO, C.; CHEN, X.; LI, S. Synergistic flame retardant effects between hollow glass microspheres and magnesium hydroxide in ethylene-vinyl acetate composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 104, n. 1, p. 87–94, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.03.019>>.

LIU, Y. F.; LIU, X. Q.; WEI, H.; MENG, G. Y. Porous mullite ceramics from national clay produced by gelcasting. **Ceramics International**, v. 27, n. 1, p. 1–7, 2001.

MA, H.; CHEN, Z.; MAO, Z. Controlled growth of magnesium hydroxide crystals and its effect on the high-temperature properties of cotton/magnesium hydroxide composites. **Vacuum**, v. 95, p. 1–5, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2013.02.001>>.

MARTRA, G.; CACCIATORI, T.; MARCHESE, L.; HARGREAVES, J. S. .; MELLOR, I. .; JOYNER, R. .; COLUCCIA, S. Surface morphology and reactivity of microcrystalline MgO. **Catalysis Today**, v. 70, n. 1–3, p. 121–130, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586101004126>>.

MOROZOV, S. A.; MALKOV, A. A.; MALYGIN, A. A. Interaction of Titanium Tetrachloride with Products of Thermal Decomposition of Basic Magnesium Carbonate. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 76, n. 1, p. 7–11, 2003a.

MOROZOV, S. A.; MALKOV, A. A.; MALYGIN, A. A. Synthesis of Porous Magnesium Oxide by Thermal Decomposition of Basic Magnesium Carbonate. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 73, n. 1, p. 37–42, 2003b.

MUHD JULKAPLI, N.; BAGHERI, S. Magnesium oxide as a heterogeneous catalyst support. **Reviews in Inorganic Chemistry**, v. 36, 2015.

NAKAGAWA, Z.; ENOMOTO, N.; YI, I.; ASANO, K. Effect of corundum/periclase sizes on expansion behavior during synthesis of spinel. **UNITECR**, p. 379–386, 1995.

NAKAYAMA, T.; ICHIKUNI, N.; SATO, S.; NOZAKI, F. Ni/Mgo catalyst prepared using citric acid for hydrogenation of carbon dioxide. **Applied Catalysis A: General**, v. 158, n. 1–2, p. 185–199, 1997.

NAKAYAMA, T.; KIM, B. S.; KONDO, H.; CHOA, Y. H.; SEKINO, T.; NAGASHIMA, M.; KUSUNOSE, T.; HAYASHI, Y.; NIIHARA, K. Fabrication of MgO based nanocomposites with multifunctionality. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 2, p. 259–264, 2004.

NAVIAS, L. Preparation and Properties of Spinel Made by Vapor Transport and Diffusion in the System MgO-Al₂O₃. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 44, n. 9, p. 434–446, 1961. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.1961.tb13752.x>>.

NETTLESHIP, I. Applications of Porous Ceramics. **Key Engineering Materials - KEY ENG MAT**, v. 122–124, p. 305–324, 1996.

NEVALAITA, J.; HÄKKINEN, H.; HONKALA, K. Isophorone on Au/MgO/Ag(001): Physisorption with Electrostatic Site Selection. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 20, p. 10824–10831, 2017.

NIUBÓ, M.; FORMOSA, J.; MALDONADO-ALAMEDA, A.; DEL VALLE-ZERMEÑO, R.; CHIMENOS, J. M. Magnesium phosphate cement formulated with low grade magnesium oxide with controlled porosity and low thermal conductivity as a function of admixture. **Ceramics International**, v. 42, n. 13, p. 15049–15056, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.159>>.

NOWAK, J. D.; CARTER, C. B. Forming contacts and grain boundaries between MgO nanoparticles. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 9, p. 2408–2418, 2009.

OHIRA, T.; YAMAMOTO, O. Correlation between antibacterial activity and crystallite size on ceramics. **Chemical Engineering Science**, v. 68, n. 1, p. 355–361, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2011.09.043>>.

ORTEGA, F. S.; PAIVA, A. E. M.; RODRIGUES, J. A.; PANDOLFELLI, V. C. Propriedades mecânicas de espumas cerâmicas produzidas via “gelcasting”. **Cerâmica**, v. 49, n. 309, p. 1–5, 2003.

OUVRARD, A.; GHALGAOUI, A.; MICHEL, C.; BARTH, C.; WANG, J.; CARREZ, S.; ZHENG, W.; HENRY, C. R.; BOURGUIGNON, B. CO Chemisorption on Ultrathin MgO-Supported Palladium Nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 10, p. 5551–5564, 2017.

PAIVA, A. E. M.; SEPULVEDA, P.; PANDOLFELLI, V. C. Processing and thermomechanical evaluation of fibre-reinforced alumina filters. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 11, p. 2641–2649, 1999.

PANDOLFELLI, V. C.; CARLOS, S. Hidratação e desidratação de óxido de magnésio em concretos refratários (Magnesia sinter hydration-dehydration behavior in refractory castables). v. 54, p. 145–151, 2008.

PATIL, A. B.; BHANAGE, B. M. Novel and green approach for the nanocrystalline magnesium oxide synthesis and its catalytic performance in Claisen-Schmidt condensation. **Catalysis Communications**, v. 36, p. 79–83, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2013.03.012>>.

PING, L. R.; AZAD, A. M.; DUNG, T. W. Magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel produced via self-heat-sustained (SHS) technique. **Materials Research Bulletin**, v. 36, n. 7–8, p. 1417–1430, 2001.

POLSHETTIWAR, V.; BARUWATI, B.; VARMA, R. S. Self-Assembly of Metal Oxides into Synthesis and Application in Catalysis. **ACS nano**, v. 3, n. 3, p. 728–736, 2009.

PRZEPIÓRSKI, J.; KAROLCZYK, J.; TAKEDA, K.; TSUMURA, T.; TOYODA, M.; MORAWSKI, A. W. Porous Carbon Obtained by Carbonization of PET Mixed with Basic Magnesium Carbonate: Pore Structure and Pore Creation Mechanism. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 15, p. 7110–7116, 5 ago. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ie801694t>>.

PU, L.; UNLUER, C. Investigation of carbonation depth and its influence on the performance and microstructure of MgO cement and PC mixes. **Construction and Building Materials**, v. 120, p. 349–363, 2016.

QIAO, Y.; WANG, J.; ZHANG, Y.; GAO, W.; HARADA, T.; HUANG, L.; HATTON, T. A.; WANG, Q. Alkali Nitrates Molten Salt Modified Commercial MgO for Intermediate-Temperature CO_2 Capture: Optimization of the Li/Na/K Ratio. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 6, p. 1509–1517, 2017.

QIU, L.; XIE, R.; DING, P.; QU, B. Preparation and characterization of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanoparticles and flame-retardant property of its nanocomposites with EVA. **Composite Structures**, v. 62, n. 3–4, p. 391–395, 2003.

RAMACHANDRAN, D. K.; SØGAARD, M.; CLEMENS, F.; SUDIREDY, B. R.; KAISER, A. Low cost porous MgO substrates for oxygen transport membranes. **Materials Letters**, v. 169, p. 254–256, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.01.142>>.

RAZOUK, R. L.; MIKHAIL, R. S. Surface Properties of Magnesium Oxide. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 63, n. 7, p. 1050–1053, 1959. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j150577a005>>.

ROESSLER, D. M.; HUFFMAN, D. R. Magnesium Oxide (MgO). In: PALIK, E. D. (Ed.). **Handbook of Optical Constants of Solids**. Boston: Academic Press, 1998. p.

919–955.

ROSA, D. S.; SALVINI, V. R.; PANDOLFELLI, V. C. Processamento e avaliação das propriedades de tubos cerâmicos porosos para microfiltração de emulsões. **Cerâmica**, v. 52, p. 167–171, 2006.

ROUQUEROLT, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W.; UNGER, K. K. Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure & Appl. Chem.**, v. 66, n. 8, p. 1739–1758, 1994.

SAKO, E. Y.; BRAULIO, M. A. L.; PANDOLFELLI, V. C. Al_2O_3 -MgO castables performance in an expansion constrained environment. **Ceramics International**, v. 38, n. 4, p. 3513–3518, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.12.039>>.

SAKO, E. Y.; BRAULIO, M. A. L.; ZINNGREBE, E.; VAN DER LAAN, S. R.; PANDOLFELLI, V. C. Fundamentals and applications on in situ spinel formation mechanisms in Al_2O_3 -MgO refractory castables. **Ceramics International**, v. 38, n. 3, p. 2243–2251, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.10.074>>.

SAKO, E. Y.; PANDOLFELLI, V. C. Artigo revisão - A relação entre a corrosão e a microestrutura: a chave para o desenvolvimento de concretos refratários espinelizados de alto desempenho. **Cerâmica**, v. 60, n. 353, p. 127–143, 2014. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132014000100018&lng=pt&tlng=pt>.

SALOMÃO, R. **Nova rota de síntese de hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) a partir de suspensões aquosas de MgO e $\text{Al}(\text{OH})_3$ e sua utilização em cerâmicas porosas para isolamento térmico em altas temperaturas**. 2012. Universidade de São Paulo, 2012.

SALOMÃO, R.; ARRUDA, C. C.; KAWAMURA, M. A. A systemic investigation on the hydroxylation behavior of caustic magnesia and magnesia sinter. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, p. 13998–14007, 2015.

SALOMÃO, R.; ARRUDA, C. C.; SOUZA, A. D. V.; FERNANDES, L. Novel insights into MgO hydroxylation: Effects of testing temperature, samples' volume and solid load. **Ceramics International**, v. 40, n. 9 PART B, p. 14809–14815, 2014.

SALOMÃO, R.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. A novel approach for magnesia hydration assessment in refractory castables. **Ceramics International**, v. 33, n. 5, p. 803–810, 2007.

SALOMÃO, R.; BÔAS, M. O. C. V.; PANDOLFELLI, V. C. Porous alumina-spinel ceramics for high temperature applications. **Ceramics International**, v. 37, n. 4, p. 1393–1399, 2011.

SALOMÃO, R.; MILENA, L. M.; WAKAMATSU, M. H.; PANDOLFELLI, V. C.

Hydrotalcite synthesis via co-precipitation reactions using MgO and Al(OH)₃ precursors. **Ceramics International**, v. 37, n. 8, p. 3063–3070, 2011.

SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Microsilica addition as an antihydration technique for magnesia-containing refractory castables. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 86, n. 6, p. 9301–9309, 2007.

SALOMÃO, R.; SOUZA, A. D. V.; CARDOSO, P. H. L. A comparison of Al(OH)₃ and Mg(OH)₂ as inorganic porogenic agents for alumina. **InterCeram: International Ceramic Review**, v. 64, n. 4, p. 193–199, 2015.

SAMODI, A.; RASHIDI, A.; MARJANI, K.; KETABI, S. Effects of surfactants, solvents and time on the morphology of MgO nanoparticles prepared by the wet chemical method. **Materials Letters**, v. 109, p. 269–274, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2013.07.085>>.

SASAKI, K.; MORIYAMA, S. Effect of calcination temperature for magnesite on interaction of MgO-rich phases with boric acid. **Ceramics International**, v. 40, n. 1 PART B, p. 1651–1660, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.056>>.

SCHNABEL, M.; BUHR, A.; EXENBERGER, R.; RAMPITSCH, C. Spinel : In situ versus Preformed – Clearing the Myth. **Refractories Worldforum**, v. 2, p. 87–93, 2010.

SING, K. S. W. Characterization of porous materials: Past, present and future. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 241, n. 1–3, p. 3–7, 2004.

SMIGELSKAS, A. D.; KIRKENDALL, E. O. No Title. **Trans AIME**, p. 130, 1947.

SMITH, D. S.; FAYETTE, S.; GRANDJEAN, S.; MARTIN, C.; TELLE, R.; TONNESSEN, T. Thermal resistance of grain boundaries in alumina ceramics and refractories. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 1, p. 105–111, 2003.

SMITH, J. G.; NARUSE, J.; HIRAMATSU, H.; SIEGEL, D. J. Intrinsic Conductivity in Magnesium-Oxygen Battery Discharge Products: MgO and MgO₂. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 7, p. 3152–3163, 2017.

SONG, G.; MA, S.; TANG, G.; YIN, Z.; WANG, X. Preparation and characterization of flame retardant form-stable phase change materials composed by EPDM, paraffin and nano magnesium hydroxide. **Energy**, v. 35, n. 5, p. 2179–2183, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2010.02.002>>.

SOUZA, L. L.; SOUZA, A. D. V.; FERNANDES, L.; ARANTES, V. L.; SALOMÃO, R. Development of densification-resistant castable porous structures from in situ mullite. **Ceramics International**, v. 41, n. 8, p. 9443–9454, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.328>>.

SOUZA, A. D. V.; ARRUDA, C. C.; FERNANDES, L.; ANTUNES, M. L. P.; KIYOHARA, P. K.; SALOMÃO, R. Characterization of aluminum hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$) for use as a porogenic agent in castable ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 2, p. 803–812, 2015a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.010>>.

SOUZA, A. D. V.; SOUSA, L. L.; FERNANDES, L.; CARDOSO, P. H. L.; SALOMÃO, R. Al_2O_3 - $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Based castable porous structures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 6, p. 1943–1954, 2015b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.01.003>>.

SOUZA, A. D. V. de. **Evolução microestrutural e de propriedades físicas de cerâmicas porosas moldáveis de alta alumina durante calcinação e sinterização**. 2016. Universidade de São Paulo (USP), 2016.

STANKIC, S.; MÜLLER, M.; DIWALD, O.; STERRER, M.; KNÖZINGER, E.; BERNARDI, J. Size-dependent optical properties of MgO nanocubes. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, n. 31, p. 4917–4920, 2005.

STUDART, A. R.; GONZENBACH, U. T.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. Processing routes to macroporous ceramics: A review. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p. 1771–1789, 2006.

SUIHKONEN, R.; NEVALAINEN, K.; ORELL, O.; HONKANEN, M.; TANG, L.; ZHANG, H.; ZHANG, Z.; VUORINEN, J. Performance of epoxy filled with nano- and micro-sized Magnesium hydroxide. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 3, p. 1480–1488, 2012.

THOMS, H.; EPPLE, M.; RELLER, A. Magnesium diolates as precursors for MgO: A low-temperature route. **Thermochimica Acta**, v. 302, n. 1–2, p. 195–200, 1997. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603197002207>>.

UNLUER, C.; AL-TABBAA, A. The role of brucite, ground granulated blastfurnace slag, and magnesium silicates in the carbonation and performance of MgO cements. **Construction and Building Materials**, v. 94, p. 629–643, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.105>>.

VÁGVÖLGYI, V.; HALES, M.; FROST, R. L.; LOCKE, A.; KRISTÓF, J.; HORVÁTH, E. Conventional and controlled rate thermal analysis of nesquehonite $\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 94, n. 2, p. 523–528, 2008.

VENKATESHA, T. G.; NAYAKA, Y. A.; CHETHANA, B. K. Adsorption of Ponceau S from aqueous solution by MgO nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 276, p. 620–627, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.143>>.

VIVALDINI, D. O. Engenharia de Microestrutura de Cerâmicas Porosas. p. 231, 2013.

WAGNER, C. The mechanism of formation of ionic compounds of higher order

(Double salts, spinel, silicates). **Zeitschrift Fur Physikalische Chemie**, p. 434–446, 1936.

WANG, L.; KIM, Y. M.; LEE, J. H.; YOU, B. S. Effect of magnesium carbonate on microstructure and rolling behaviors of AZ31 alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n. 3, p. 1485–1490, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2010.10.053>>.

WANG, Q. **Preparation and surface modification of Mg(OH)2/siloxane nanocomposite flame retardant** **Journal of Polymer Engineering**, 2015. . Disponível em: <<https://www.degruyter.com/view/j/polyeng.2015.35.issue-2/polyeng-2014-0032/polyeng-2014-0032.xml>>.

WANG, W.; QIAO, X.; CHEN, J. The role of acetic acid in magnesium oxide preparation via chemical precipitation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 5, p. 1697–1699, 2008.

WANG, W.; QIAO, X.; CHEN, J.; LI, H. Facile synthesis of magnesium oxide nanoplates via chemical precipitation. **Materials Letters**, v. 61, n. 14–15, p. 3218–3220, 2007.

WEFERS, K.; MISRA, C. Oxides and Hydroxides of Aluminum. **Alcoa Technical Paper**, v. 19, p. 1–100, 1987.

XIONG, C.; WANG, W.; TAN, F.; LUO, F.; CHEN, J.; QIAO, X. Investigation on the efficiency and mechanism of Cd(II) and Pb(II) removal from aqueous solutions using MgO nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 299, p. 664–674, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.008>>.

YIN, Y.; ZHANG, G.; XIA, Y. Synthesis and characterization of MgO nanowires through a vapor-phase precursor method. **Advanced Functional Materials**, v. 12, n. 4, p. 293–298, 2002.

YOSHIMURA, H. N.; MOLISANI, a. L.; SIQUEIRA, G. R.; CAMARGO, a. C. De; NARITA, N. E.; CESAR, P. F.; GOLDENSTEIN, H. Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de uma alumina de elevada pureza. **Cerâmica**, v. 51, n. 319, p. 239–251, 2005.

YU, H. C.; YEON, D. H.; VAN DER VEN, A.; THORNTON, K. Substitutional diffusion and Kirkendall effect in binary crystalline solids containing discrete vacancy sources and sinks. **Acta Materialia**, v. 55, n. 20, p. 6690–6704, 2007.

YU, J. C.; XU, A.; ZHANG, L.; SONG, R.; WU, L. Synthesis and Characterization of Porous Magnesium Hydroxide and Oxide Nanoplates. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 1, p. 64–70, 2004. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp035340w>>.

Z. R. ISMAGILOV, R. A. SHKRABINA, N.A. KORYABKINA, A. A. K.; H. VERINGA, P. Porous Alumina As a Support for Catalysts and. **react. kinet. Catal. Lett**, v. 60, n. 2, p. 225–231, 1997.

ZHAO, Y.; ZHU, G. Synthesis of MgO microspheres with nanosheets in a mechanical force reactor and its optical property. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 142, n. 2–3, p. 93–97, 2007.

ZHAO, Y.; ZHU, G. A technology of preparing honeycomb-like structure MgO from low grade magnesite. **International Journal of Mineral Processing**, v. 126, p. 35–40, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2013.11.006>>.

ZHU, T.; LI, Y.; SANG, S.; XIE, Z. Formation of nanocarbon structures in MgO–C refractories matrix: Influence of Al and Si additives. **Ceramics International**, v. 42, n. 16, p. 18833–18843, 2016.