ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

MARCO TÚLIO TERRELL DE CAMARGO

**SÍNTESE DE ALUMINATO DE MAGNÉSIO POR MEIO DA TÉCNICA
DE PIRÓLISE DE SPRAY GERADO POR PULVERIZAÇÃO
ULTRASSÔNICA**

São Paulo

2017

MARCO TÚLIO TERRELL DE CAMARGO

**SÍNTESE DE ALUMINATO DE MAGNÉSIO POR MEIO DA TÉCNICA
DE PIRÓLISE DE SPRAY GERADO POR PULVERIZAÇÃO
ULTRASSÔNICA**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de Mestre
em Ciências**

São Paulo

2017

MARCO TÚLIO TERRELL DE CAMARGO

**SÍNTESE DE ALUMINATO DE MAGNÉSIO POR MEIO DA TÉCNICA
DE PIRÓLISE DE SPRAY GERADO POR PULVERIZAÇÃO
ULTRASSÔNICA**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de Mestre
em Ciências**

**Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais**

Orientador: Prof. Dr. Douglas Gouvêa

São Paulo

2017

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Camargo, Marco Túlio Terrell de

Síntese de Aluminato de Magnésio por Meio da Técnica de Pirólise de Spray Gerado por Pulverização Ultrassônica / M. T. T. Camargo -- versão corr. -- São Paulo, 2017.

76 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Aluminato de Magnésio 2.Espinélio 3.Pirólise por Aspersão
4.Nanomateriais 5.Sinterização I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Douglas Gouvêa, pela orientação, confiança e pela constante motivação transmitida durante todo o trabalho.

Ao meus pais, por sempre estarem ao meu lado e me proporcionarem uma educação voltada à busca pelo conhecimento.

Ao meu amor, pelo suporte diário, paciência e serenidade durante a execução deste trabalho.

Aos meus colegas de laboratório, pela amizade e aprendizados compartilhados.

Aos professores, pela abrangência do ensino e pelo auxílio na minha formação.

Aos meus colegas de trabalho que me ajudaram de todas as formas para que eu conseguisse me dedicar a este projeto.

Aos meus amigos, pela compreensão nos momentos difíceis e estímulo.

É o tempo da travessia: e, se não
ousarmos fazê-la, teremos ficado, para
sempre, à margem de nós mesmos.

(Fernando Teixeira de Andrade)

RESUMO

O aluminato de magnésio (MgAl_2O_4 ; espinélio) apresenta propriedades mecânicas superiores quando comparado aos materiais cerâmicos tradicionais, tais como elevados módulo elástico (273 GPa) e resistência à flexão (110 MPa), associadas à baixa densidade ($3,58 \text{ g/cm}^3$), baixo índice de reflexão (1,736), índice de transmissão óptica elevado no espectro visível e espectros no infravermelho com comprimentos de onda médios ($0,2 - 5,5 \mu\text{m}$), além da ausência de anisotropia óptica, devido à sua estrutura cúbica. No entanto, MgAl_2O_4 é utilizado principalmente como material refratário, apesar de possuir grande potencial em aplicações que exijam blindagem transparente leve.

Nanopartículas de espinélio já foram preparadas anteriormente por diferentes métodos. Contudo, o domínio de um processo industrial contínuo, escalonável e versátil para a preparação de MgAl_2O_4 dopado ainda permanece como um desafio para expandir as aplicações deste material. Dentre as vias de síntese habituais utilizadas para produzir nano-óxidos, a Pirólise de Spray gerado por Pulverização Ultrassônica (PSPU) tem sido utilizada com sucesso para sintetizar nanopartículas esféricas, nanofios, nanofitas e nanovaretas.

Neste contexto, o presente trabalho confirma o potencial da PSPU para produzir espinélio dopado em um processo contínuo. A influência dos parâmetros envolvidos na síntese do aluminato de magnésio por meio desta técnica, assim como o efeito da presença do cálcio e do fluoreto de lítio sobre a morfologia e a estrutura das partículas, foram investigadas por fluorescência de raios X, difração de raios X, espectroscopia no infravermelho, granulometria por difração laser, microscopia eletrônica de varredura e adsorção de N_2 . Finalmente, as propriedades mecânicas do produto final sinterizado foram avaliadas visando estabelecer uma correlação com as condições de síntese.

O processo de síntese de aluminato de magnésio por meio do sistema de PSPU desenvolvido nas dependências do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo demonstrou-se eficaz para a produção de amostras de aluminato de magnésio puro após a etapa de sinterização, desde que respeitada a estequiometria do composto após a etapa de síntese. Por meio desta técnica, esferas micrométricas de MgAl_2O_4 dopadas com

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e LiF , apresentando tamanhos médios de cristalito na faixa de 3,5 – 7,0 nm e áreas de superfície específicas de 20 a 40 m^2/g , foram produzidas como aglomerados esféricos de aproximadamente 2,5 μm . Durante o processo, as partículas permaneceram a temperaturas elevadas durante um curto período de tempo (de 35 a 70 segundos), permitindo a estabilidade de fases e aumento do tamanho de grãos limitado.

Destaca-se ainda que as condições de síntese e/ ou incorporação de aditivos devem ser ajustados para a obtenção de amostras com maior área de superfície específica após a PSPU, o que acarretará em um produto final sinterizado com maior teor de densificação e dureza. Dessa forma, os melhores resultados foram obtidos a maiores temperaturas de pirólise e com incorporação do aditivo LiF , demonstrando a necessidade de futuros estudos mais aprofundados a respeito dos limites máximos destas variáveis para a obtenção de um produto final otimizado.

Finalmente, as propriedades balísticas das amostras também foram analisadas através da aplicação de fórmulas empíricas para avaliação da fragilidade (B) e da habilidade do material dissipar energia balística (critério D), onde se observou que as amostras sintetizadas sem aditivos apresentaram boa concordância em relação aos valores reportados na literatura para a alumina. A amostra aditivada com LiF , no entanto, apresentou um incremento no critério D de cerca de 43% em relação à alumina com 99,7% de pureza, evidenciando o efeito deste aditivo nas propriedades balísticas do aluminato de magnésio produzido pela PSPU.

Palavras-chave: Aluminato de Magnésio. Espinélio. Pirólise por Aspersão. Nanomateriais. Sinterização.

ABSTRACT

Magnesium aluminate (MgAl_2O_4 ; spinel) possesses superior mechanical properties when compared to traditional ceramic materials, such as high elastic modulus (273 GPa) and flexural strength (110 MPa), associated with low density (3.58 g/cm^3), low reflection index (1.736), high optical transmission in visible and mid-wavelength infrared spectra ($0.2 - 5.5 \text{ }\mu\text{m}$), and no optical anisotropy due to its cubic structure. However, MgAl_2O_4 is primarily used as a refractory material, despite its great potential as a transparent lightweight armor.

Spinel nanoparticles have been previously prepared by different methods. Nevertheless, a continuous, scalable, and versatile process for the preparation of doped MgAl_2O_4 still remains a challenge for expanding applications. Among the usual synthesis routes used to produce nano-oxides, Ultrasonic Spray Pyrolysis (USP) has been successfully employed to synthesize nanoparticles as spheres, nanowires, nanoribbons and nanorods.

In this context, the present work confirms the potential of USP to produce doped spinel in a continuous setup. The influence of the parameters involved in the synthesis of magnesium aluminate through this technique, as well as the effect of the presence of calcium and lithium fluoride on the morphology and structure of the particles, were investigated by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, laser diffraction for particle size analysis, scanning electron microscopy and N_2 adsorption. Finally, the mechanical properties of the sintered product were evaluated in order to establish a correlation with the synthesis conditions.

The magnesium aluminate synthesis process through the USP system developed at the Department of Metallurgical and Materials Engineering of the Polytechnic School of the University of São Paulo was effective for the production of pure magnesium aluminate samples after the sintering stage, if the stoichiometry of the compound after the synthesis step is observed. Through this technique, micrometric spheres of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and LiF doped MgAl_2O_4 with crystallite size in the range from $3.5 - 7.0 \text{ nm}$ and specific surface areas varying from 20 to $40 \text{ m}^2/\text{g}$, were produced as spherical agglomerates of approximately $2.5 \text{ }\mu\text{m}$. During the process, the particles stay at high temperatures for a short period (from 35 to 70 seconds), allowing phase stability and limited coarsening.

It should also be noted that the synthesis conditions and / or the incorporation of additives must be adjusted in order to obtain samples with greater specific surface area after the USP, which will result in a sintered final product with a higher densification and hardness. Therefore, the best results were obtained at higher pyrolysis temperatures and with the incorporation of LiF additive, demonstrating the need for further studies on the maximum limits of these variables to obtain an optimized final product.

Finally, the ballistic properties of the samples were also analyzed by the application of empirical formulas to evaluate the brittleness (B) and the ability of the material to dissipate ballistic energy (criterion D), where it was observed that the samples synthesized without additives showed good agreement with the values reported in the literature for alumina. The sample containing LiF additive, however, showed an increase in the D criterion of about 43% in relation to alumina with 99.7% purity, evidencing the effect of this additive on the ballistic properties of magnesium aluminate produced by USP.

Keywords: Magnesium Aluminate. Spinel. Ultrasonic Spray Pyrolysis. Nanomaterials. Sintering.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema representativo das três camadas de uma armadura balística cerâmica e fotografia de aparato para realização de testes balísticos.....	3
Figura 2 – Esquema do processo de fratura devido à penetração de projétil expelido por arma de fogo em um material cerâmico.....	4
Figura 3 – Cinematografia raios X de um projétil (7,62 milímetros) penetrando um vidro cerâmico laminado com camada polimérica.	5
Figura 4 – Velocidade residual de projéteis em função da densidade superficial da armadura balística.....	6
Figura 5 – Representação da estrutura cristalina do aluminato de magnésio.	9
Figura 6 – Diagrama de fases do sistema $MgO-Al_2O_3$	10
Figura 7 – Esquema proposto por Wagner (1936) para a síntese do aluminato de magnésio por meio da reação em estado sólido.....	11
Figura 8 – Esquema ilustrativo do processo de PSPU.....	14
Figura 9 – Esquema ilustrativo das etapas envolvidas na síntese por meio de PSPU.	15
Figura 10 – Estágios da sinterização: (a) estado inicial do sistema representado por esferas com contato tangencial, (b) fase inicial, (c) fase intermediária e (d) fase final.	17
Figura 11 – Esquema ilustrativo do equipamento utilizado no <i>Spark Plasma Sintering</i>	19
Figura 12 – (A) Corpos de prova de aluminato de magnésio densificados após pré-sinterização (a) 4 mm de espessura (1400°C/80h), (b) 2 mm de espessura (1320°C/80h), (c) 1 mm de espessura (1400°C/80h), (d) 2 mm de espessura (1400°C/20h) e (e) 2 mm de espessura (1650°C/2h). (B) Corpos de prova de aluminato de magnésio densificados após pré-sinterização (1400°C/80h) e sinterização com pressão isostática a quente (2 mm de espessura) (a) 1500°C, (b-d) 1700°C (fissuras nos discos relacionadas com a fase de polimento).....	20

Figura 13 – (1) Esquema ilustrativo do equipamento utilizado para a síntese do aluminato de magnésio em escala laboratorial por meio da técnica de PSPU, com indicações do (a) piezoelétrico, (b) solução precursora, (c) sistema de propulsão interno e (d) solução nebulizada / (2) Fotografia do equipamento utilizado para a síntese do aluminato de magnésio em escala laboratorial por meio da técnica de PSPU.	24
Figura 14 – Perfil de temperaturas do forno tubular para as temperaturas de 1000°C e 1100°C.	25
Figura 15 – Árvore experimental do estudo das variáveis do processo de PSPU.....	36
Figura 16 – Árvore experimental do estudo da presença de aditivos no processo de PSPU.	37
Figura 17 – Difrátogramas das amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.	39
Figura 18 – Gráfico de variabilidade das porcentagens relativas das fases nas amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.....	40
Figura 19 – Gráfico de Pareto para avaliação dos parâmetros de processo em relação às porcentagens relativas das fases nas amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.	41
Figura 20 – Gráfico de variabilidade do tamanho médio de cristalitos nas amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.	42
Figura 21 – Gráfico de Pareto para avaliação dos parâmetros de processo em relação ao tamanho médio dos cristalitos nas amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.	42
Figura 22 – Espectros das amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU na região de 400 – 1800 cm ⁻¹	43
Figura 23 – Espectros das amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU na região de 3000 – 4000 cm ⁻¹	43
Figura 24 – Curvas granulométricas das amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.	45

Figura 25 – Gráfico de variabilidade do diâmetro médio dos aglomerados nas amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.....	46
Figura 26 – Gráfico de Pareto para avaliação dos parâmetros de processo em relação ao diâmetro médio dos aglomerados nas amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.	46
Figura 27.a – Micrografias obtidas por MEV das amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU. (Magnitude do Aumento 10000x)	47
Figura 27.b – Micrografias obtidas por MEV das amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU. (Magnitude do Aumento 10000x)	48
Figura 28 – Micrografia obtida por MEV da amostra E2.....	49
Figura 29 - Gráfico de variabilidade da área específica das amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.	50
Figura 30 – Gráfico de Pareto para avaliação dos parâmetros de processo em relação à área específica das amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.	51
Figura 31 – Difrátogramas das amostras com aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.	53
Figura 32 – Espectros das amostras com aditivos sintetizadas no sistema de PSPU na região de 400 – 1800 cm ⁻¹	55
Figura 33 – Espectros das amostras com aditivos sintetizadas no sistema de PSPU na região de 3000 – 4000 cm ⁻¹	55
Figura 34 – Curvas granulométricas das amostras com aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.....	56
Figura 35 – Gráfico de variabilidade do diâmetro médio dos aglomerados nas amostras com aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.....	57
Figura 36 – Micrografias obtidas por MEV das amostras com aditivos sintetizadas no sistema de PSPU. (Magnitude do Aumento 10000x)	58
Figura 37 – Micrografias obtidas por MEV de amostra sem aditivos (E4) e amostras com aditivos CaO (A2) e LiF (A4). (Magnitude do Aumento 50000x)	59

Figura 38 – Difractogramas das amostras sintetizadas no sistema de PSPU após sinterização.....	61
Figura 39 – Densidade relativa das amostras sintetizadas no sistema de PSPU após sinterização em função da área específica do pó antes do tratamento térmico..	63
Figura 40.a – Micrografias obtidas por MEV das amostras sintetizadas no sistema de PSPU após sinterização. (Magnitude do Aumento 10000x)	64
Figura 40.b – Micrografias obtidas por MEV das amostras sintetizadas no sistema de PSPU após sinterização. (Magnitude do Aumento 10000x)	65
Figura 41 – Micrografia obtida pelo microscópio óptico contendo indentações da amostra A3. (Magnitude do Aumento 20x).....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas típicas do aluminato de magnésio policristalino.	9
Tabela 2 – Variáveis envolvidas no processo de PSPU.....	35
Tabela 3 – Níveis mínimos e máximos dos fatores para a análise das variáveis do processo de PSPU.....	35
Tabela 4 – Níveis mínimos e máximos dos fatores para a análise da presença de aditivos no processo de PSPU.....	36
Tabela 5 – Amostras de aluminato de magnésio selecionadas para a análise da sinterização.....	37
Tabela 6 – Composição química das amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU (% mássica).....	38
Tabela 7 – Porcentagens relativas das fases e índices de discrepância das amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.	40
Tabela 8 – Tamanho médio de cristalitos das amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU (nm).....	41
Tabela 9 – Diâmetros médios das amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.	45
Tabela 10 – Área de superfície específica das amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.	50
Tabela 11 – Composição química das amostras com aditivos sintetizadas no sistema de PSPU (% mássica).....	52
Tabela 12 – Porcentagens relativas das fases e índices de discrepância das amostras com aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.	54
Tabela 13 – Tamanho médio dos cristalitos das amostras com aditivos sintetizadas no sistema de PSPU (nm).....	54
Tabela 14 – Diâmetros médios das amostras com aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.	57

Tabela 15 – Área de superfície específica das amostras com aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.	60
Tabela 16 – Densidade das amostras sintetizadas no sistema de PSPU antes e após sinterização.	62
Tabela 17 – Tamanho de grão das amostras sintetizadas após sinterização.	66
Tabela 18 – Propriedades mecânicas das amostras sintetizadas no sistema de PSPU após sinterização.	66
Tabela 19 – Dureza Vickers das amostras sintetizadas no sistema de PSPU após sinterização.	67
Tabela 20 – Fragilidade e Critério D das amostras das amostras sintetizadas no sistema de PSPU após sinterização.	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer, Emmett and Teller (método de adsorção)
DRX	Difração de Raios X
EPUSP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
GOF	<i>Goodness of Fit</i> (índice equivalente ao qui-quadrado estatístico)
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PSPU	Pirólise de Spray Gerado por Pulverização Ultrassônica
PTFE	Politetrafluoretileno
SPS	<i>Spark Plasma Sintering</i>
USP	<i>Ultrasonic Spray Pyrolysis</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

B – Fragilidade de Materiais Cerâmicos
HV – Dureza Vickers
E – Módulo de Young
 K_{IC} – Tenacidade à Fratura
D – Critério D (habilidade do material dispersar energia balística)
c – Velocidade do Som
 D_{gotas} – Diâmetro Médio das Gotas Produzidas em Nebulização por Dispersão
 γ – Tensão Superficial da Solução
 ρ – Densidade
f – Frequência Ultrassônica
L – Comprimento
 δ_{gb} – Espessura do Contorno de Grão
 D_{gb} – Coeficiente de Difusão do Íon Limitante no Contorno de Grão
 γ_{sv} – Energia de Superfície da Interface Sólido- Gás
 Ω_{MX} – Ensemble Estatístico
k – Constante de Boltzman
T – Temperatura
r – Raio da Partícula
t – Tempo de Sinterização
 I_i – Intensidade do Elemento i
 C_i – Concentração do Elemento i
 S_i – Sensibilidade do Sistema de Medidas para o Elemento i
A – Fator de Absorção da Matriz
n – Número Inteiro (Ordem de Difração)
 λ – Comprimento de Onda
d – Distância Interplanar para Conjunto de Planos
 θ – Ângulo de Incidência dos Raios X
 τ – Tamanho dos Cristalitos
K – Fator de Forma
 β – Largura Observada da Linha Difrata a Meia Altura do Pico
 R_{wp} – Índice de Bragg Ponderado

R_{exp} – Índice de Bragg Esperado

$d_{0,5}$ – Diâmetro Médio das Partículas (considerando 50% da distribuição)

E – Módulo Elástico

E_i – Módulo Elástico do Indentador

E_r – Módulo Elástico Reduzido

ν – Coeficiente de Poisson

ν_i – Coeficiente de Poisson do Indentador

H – Dureza Instrumentada

P – Carga Aplicada na Indentação

d_m – Média Aritmética das Diagonais da Indentação

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	2
2.1. Armaduras Balísticas.....	2
2.2. Cerâmicas Transparentes	7
2.3. Aluminato de Magnésio	8
2.4. Síntese do Aluminato de Magnésio	11
2.5. Pirólise de Spray Gerado por Pulverização Ultrassônica	14
2.6. Sinterização.....	16
2.7. Sinterização do Aluminato de Magnésio.....	20
2.8. Aditivos de Sinterização	21
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1. Síntese do Aluminato de Magnésio	24
3.2. Sinterização do Aluminato de Magnésio.....	26
3.3. Caracterização das Amostras.....	26
3.3.1 Fluorescência de Raios X.....	27
3.3.2 Difração de Raios X.....	28
3.3.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	29
3.3.4 Granulometria por Difração Laser.....	30
3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	31
3.3.6 Adsorção de N ₂	32
3.3.7 Propriedades Mecânicas	32
3.4. Planejamento Experimental e Tratamentos Estatísticos.....	34
3.4.1 Metodologia	34
3.4.2 Análise das Variáveis do Processo	35
3.4.3 Análise da Presença de Aditivos	36

3.4.4	Análise dos Compactados Sinterizados	37
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
4.1.	Análise das Variáveis do Processo.....	38
4.1.1	Fluorescência de Raios X.....	38
4.1.2	Difração de Raios X.....	39
4.1.3	Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	43
4.1.4	Granulometria por Difração Laser.....	44
4.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	47
4.1.6	Adsorção de N ₂	49
4.2.	Análise da Presença de Aditivos	51
4.2.1	Fluorescência de Raios X.....	51
4.2.2	Difração de Raios X.....	52
4.2.3	Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	55
4.2.4	Granulometria por Difração Laser.....	56
4.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	58
4.2.6	Adsorção de N ₂	60
4.3.	Análise dos Compactados Sinterizados	61
4.3.1	Difração de Raios X.....	61
4.3.2	Densidade.....	62
4.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	64
4.3.4	Propriedades Mecânicas	66
5.	CONCLUSÕES.....	70
6.	REFERÊNCIAS	73

1. INTRODUÇÃO

Materiais nanocristalinos podem apresentar propriedades com alto valor tecnológico. Dentre estes materiais, o aluminato de magnésio (MgAl_2O_4) nanométrico é considerado um material estratégico devido ao excelente desempenho como cerâmica transparente, e também devido à sua grande resistência mecânica, além das suas propriedades químicas, térmicas e dielétricas (GANESH, 2012).

Nas últimas décadas, progressos no desenvolvimento de materiais fizeram possível a utilização de aluminato de magnésio como uma alternativa de material cerâmico transparente que apresenta as propriedades mecânicas necessárias para utilização em armaduras balísticas (WANG et al., 2013).

No entanto, a produção em larga escala do aluminato de magnésio ainda permanece como um desafio para expandir a utilização deste material. Visando maior controle do tamanho, morfologia e estrutura das partículas produzidas, além de suprir a necessidade de produção em escala piloto de forma contínua, estudos recentes comprovaram a possibilidade de produzir aluminato de magnésio nanométrico por meio de um processo denominado Pirólise de Spray gerado por Pulverização Ultrassônica – PSPU, ou em inglês, *Ultrasonic Spray Pyrolysis (USP)* (BANG et al., 1962).

Apesar do potencial da técnica de PSPU para produção do aluminato de magnésio nanocristalino, poucos estudos foram realizados para uma melhor compreensão desse método de síntese e do papel das variáveis de processo em relação às propriedades finais do produto produzido.

O presente trabalho apresenta uma avaliação dos parâmetros de processo envolvidos no sistema de PSPU para a obtenção de aluminato de magnésio nanocristalino, e de como estas variáveis afetam as propriedades do produto sintetizado. Além disso, foi realizado o estudo da utilização dos aditivos $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e LiF para obtenção de aluminato de magnésio por meio da técnica de PSPU. Finalmente, também foram obtidas e caracterizadas amostras de aluminato de magnésio sinterizado, cujas durezas foram determinadas a partir de ensaios mecânicos e seus respectivos desempenhos para utilização em armaduras balísticas estimados a partir de equações empíricas, estabelecendo uma correlação com os parâmetros do processo de síntese do material.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. *Armaduras Balísticas*

O desenvolvimento de armaduras balísticas leves e com custos de produção competitivos para aplicações que exijam elevada resistência mecânica é um assunto relevante para o desenvolvimento da sociedade moderna. Neste contexto, a manufatura de diversos veículos, tais como automóveis, submarinos, helicópteros e tanques de guerra, fazem com que o aprimoramento destas armaduras balísticas se torne uma necessidade.

Durante a Segunda Guerra Mundial, por exemplo, utilizou-se folhas de vidro laminado nas cabines de aviões de guerra, visando a proteção dos pilotos. Mais recentemente, conflitos no Iraque e no Afeganistão renovaram o interesse em armaduras transparentes para veículos terrestres em que os ocupantes precisam obter a visualização do ambiente externo, sem comprometer a segurança dos mesmos. A complexidade no desenvolvimento destas armaduras reside em utilizar um material eficiente, sem gerar sobrepeso no veículo e sem prejudicar sua mobilidade (TALLADAY; TEMPLETON, 2014).

As armaduras balísticas podem ser metálicas ou cerâmicas, sendo que a diferença reside no fato das armaduras metálicas absorverem a energia de projéteis expelidos por arma de fogo por meio de deformação plástica, enquanto que nas cerâmicas, a energia cinética dos projéteis é dissipada por fraturas (MEDVEDOVSKI, 2010).

Atualmente, as armaduras balísticas utilizadas em veículos militares apresentam, tipicamente, três classes de materiais: vidro para ser desgastado, quebrar e retardar o projétil; uma camada de policarbonato para reter os fragmentos do projétil e uma camada vítrea para fazer a conexão e adesão dos dois materiais citados sem prejudicar a transparência da armadura, conforme indicado na Figura 1 (TALLADAY; TEMPLETON, 2014).

A escolha do material adequado para a confecção de uma armadura balística de alto desempenho irá depender de uma combinação de propriedades, dentre as quais, densidade, porosidade, dureza, tenacidade à fratura, módulo de Young, resistência mecânica, entre outras (HANEY; SUBHASH, 2013).

Figura 1 – Esquema representativo das três camadas de uma armadura balística cerâmica e fotografia de aparato para realização de testes balísticos.

Fonte: STRASSBURGE, 2009

Não é possível, portanto, correlacionar uma única propriedade diretamente com o desempenho balístico do sistema, pois a fratura devido ao impacto do projétil é um processo complexo, que ocorre em um intervalo de tempo extremamente curto e onde se formam trincas resultantes de diferentes componentes de tensão. Em resumo, as características microestruturais que afetam as propriedades físicas e mecânicas do material, influenciam a propagação dessas trincas e os mecanismos de dissipação de energia. Dessa forma, todas as propriedades e microestrutura do material devem ser consideradas ao se dimensionar sistemas de proteção com propriedades balísticas (MEDVEDOVSKI, 2010).

Os padrões observados na formação de trincas e fragmentos de materiais danificados por projéteis expelidos por armas de fogo sugerem que a falha do sistema ocorre em três etapas, conforme apresentado na Figura 2. Inicialmente, o material sujeito ao elemento penetrador sofre um carregamento, gerando tensões e deformações que formam trincas em formato cônico, próximas entre si, que irão crescer em ângulos agudos em relação à direção de penetração. Em seguida, as trincas laterais irão causar a fratura do material entre as trincas cônicas adjacentes. Enquanto o projétil se movimenta, um volume local (de tamanho aproximado do projétil) de material fraturado é submetido a um campo de baixo confinamento e alta tensão de cisalhamento, resultando na produção de fragmentos finos. Finalmente, o projétil impõem alta pressão e “extruda” o material fragmentado para os lados da ponta

do projétil e em direção aos espaços formados pelas trincas e fragmentos (SHOCKEY; SIMONS; CURRAN, 2010).

Figura 2 – Esquema do processo de fratura devido à penetração de projétil expelido por arma de fogo em um material cerâmico.

Fonte: SHOCKEY; SIMONS; CURRAN, 2010

Quando ocorre o impacto do projétil com velocidades acima de 700-1000 m/s, o material cerâmico quebra, e a energia residual é absorvida por um material dúctil utilizado como reforço na porção posterior da armadura balística. Este material dúctil deve suportar o impacto do corpo cerâmico fraturado e do projétil deflagrado (MEDVEDOVSKI, 2010).

Este entendimento da penetração do projétil sugere que, para se obter materiais com melhores resistência ao impacto e altas taxas de deformação, é necessário obter uma microestrutura que resista à fratura lateral e cônica, seja mais difícil de sofrer cominuição, quebre em fragmentos geométricos, seja mais resistente ao escoamento e, finalmente, forme mais leitos de fragmentos dilatantes (SHOCKEY; SIMONS; CURRAN, 2010).

A fragilidade dos materiais cerâmicos homogêneos utilizados em armaduras balísticas pode ser calculada pela fórmula (1) (MEDVEDOVSKI, 2010):

$$B = \frac{HV \times E}{K_{Ic}^2} \quad (1)$$

onde, HV é a dureza Vickers, E é o módulo de Young e K_{Ic} é a tenacidade à fratura.

Já a habilidade do material dissipar energia balística (critério D) pode ser obtido pela fórmula (2), proposta por Neshpor et al. (MEDVEDOVSKI, 2010):

$$D = \frac{0,36(HV \times E \times c)}{K_{Ic}^2} \quad (2)$$

onde HV é a dureza Vickers, E é o módulo de Young, K_{Ic} é a tenacidade à fratura e c é a velocidade do som no ar.

Chen e Parab (2014) examinaram a propagação de trincas através de interfaces de vidros borosilicatos e vidros cerâmicos. Os autores mostram que para vidros borosilicatos, a propagação de uma trinca para uma segunda placa de vidro é fortemente afetada pela espessura da interface; no entanto, as trincas não se propagam através da interface dos vidros cerâmicos (CHEN; PARAB, 2014). Em outro artigo, Chen et al. utilizaram cinematografia de raios X, como a exibida na Figura 3, para visualizar a propagação de trincas, gerados por uma barra Kolsky modificada, através de placas de vidro borosilicato, vidro soda-cal-silicato e vidro cerâmico, com diferentes condições de superfície (CHEN et al., 2014).

Figura 3 – Cinematografia raios X de um projétil (7,62 milímetros) penetrando um vidro cerâmico laminado com camada polimérica.

Fonte: STRASSBURGE, 2009.

Anderson et al. (2014) discutiram a velocidade de propagação de trincas e danos em amostras de vidro de policarbonato laminado. Eles afirmam que a velocidade de formação de trincas é definida pelas propriedades do vidro e é independente da velocidade de impacto do projétil; no entanto, a velocidade de propagação dos danos após a penetração do projétil é uma função da velocidade de impacto e, aparentemente, satura a uma velocidade máxima igual à velocidade de formação de trincas (ANDERSON; BIGGER; WEISS, 2014).

A Figura 4 apresenta a velocidade residual de projéteis após o impacto em armaduras balísticas de diferentes materiais em função da densidade superficial total dos alvos (Figura 4.a) e da espessura da camada cerâmica em função da densidade superficial total (Figura 4.b). A densidade superficial total foi obtida pela soma das densidades superficiais dos três componentes da armadura, enquanto que a densidade superficial dos componentes é definida como sendo o produto da densidade do material pela espessura da camada, respectivamente (STRASSBURGE, 2009).

Figura 4 – Velocidade residual de projéteis em função da densidade superficial da armadura balística.

Fonte: STRASSBURGE, 2009.

Os resultados obtidos por Strassburge (2009) indicam que a força de proteção e a eficiência dos alvos aumentam com o aumento da espessura da camada cerâmica, até o limite de 4 mm, sendo o maior aumento observado na faixa de 1 a 2 mm de espessura (Figura 4.b). Além disso, os alvos com a primeira camada constituída por óxido de alumínio sinterizado (Al_2O_3), oxinitrato de alumínio (AION) e aluminato de magnésio (MgAl_2O_4) apresentaram eficiência balística similares (Figura 4.a), enquanto a safira resultou em uma diminuição deste parâmetro (STRASSBURGE, 2009).

Visto que a densidade do aluminato de magnésio é inferior em relação aos outros dois materiais cerâmicos comumente utilizados para proteção balística (Al_2O_3 e AlON), espera-se que o mesmo apresente vantagens em relação à sua utilização nas armaduras balísticas de veículos que requerem alta mobilidade e, conseqüentemente, baixas massas, sem prejuízos aos seus desempenhos balísticos.

2.2. Cerâmicas Transparentes

A transparência é uma propriedade física que alguns materiais possuem de transmitir a luz sem que ocorram os fenômenos de espalhamento, reflexão elevada ou absorção. Os materiais transparentes convencionais incluem vidros, polímeros e hidratos alcalinos, os quais são comumente utilizados. Estes materiais, no entanto, apresentam propriedades mecânicas inferiores ao desejável, além de estabilidade química e física insuficientes para algumas aplicações (WANG et al., 2013).

Os avanços tecnológicos na área de engenharia de materiais permitiram a obtenção de alguns compostos na forma de monocristais, os quais possuem propriedades ópticas interessantes no que se refere à transparência. No entanto, estes materiais requerem instalações e processos sofisticados, além de tempos longos para serem obtidos, inviabilizando a comercialização em larga escala. Neste sentido, os materiais cerâmicos transparentes apresentam vantagens em relação aos monocristais, uma vez que podem ser obtidos por processos com maior escala e custos mais competitivos, além de proporcionarem melhores propriedades mecânicas (WANG et al., 2013).

As propriedades ópticas das cerâmicas são significativamente afetadas pela presença de poros, contornos de grãos e fases secundárias (impurezas). Destes fatores, o mais significativo para a obtenção de cerâmicas transparentes é a porosidade, uma vez que a superfície de um poro é a fronteira entre fases com diferentes propriedades ópticas, as quais irão resultar no espalhamento de luz. A presença de muitos poros, portanto, irá resultar em uma cerâmica opaca (WANG et al., 2013).

Assim como a presença de poros, os contornos de grãos e as fases secundárias também podem apresentar comportamentos ópticos distintos do restante

do material, consistindo, portanto, em sítios de espalhamento de luz, e resultando na redução da transparência dos materiais cerâmicos (WANG et al., 2013).

Finalmente, a estrutura cristalina do material também apresenta um papel importante nas propriedades ópticas dos materiais cerâmicos, uma vez que nos materiais que possuem cristais com anisotropia óptica, um espalhamento de luz adicional surge nos contornos de grãos quando a luz atravessa de um grão para o outro. Por este motivo, as cerâmicas que apresentam estruturas cúbicas geralmente são transparentes (WANG et al., 2013).

Ramisety et Sastri (2015) também destacam o papel da densidade, pureza e microestrutura em relação às propriedades ópticas das cerâmicas. Segundo os autores, para que um material cerâmico seja transparente, o mesmo deve apresentar densidade superior a 99,9%, alto grau de pureza e ausência de fases secundárias nos contornos de grãos (RAMISETY; SASTRI, 2015).

Neste contexto, uma nova classe de materiais policristalinos avançados e com estrutura cristalina cúbica vêm chamando a atenção dos cientistas. Devido à combinação de propriedades ópticas, mecânicas e químicas, o aluminato de magnésio e o oxinitrato de alumínio estão sendo utilizados para desenvolvimentos nas áreas industriais e civis, principalmente como materiais refratários, apesar de possuírem grande potencial em aplicações que exijam blindagens transparentes leves (RAMISETY; SASTRI, 2015).

Apesar de possuírem desempenhos balísticos similares, ao comparar-se as propriedades ópticas de ambos os materiais, observa-se que o aluminato de magnésio é superior ao ALON, devido à sua transparência até comprimentos de onda na faixa de 5 μm . Sua transparência no espectro visível e no infravermelho médio na faixa de 0,25 – 5,5 μm , fazem do aluminato de magnésio um candidato ideal para aplicações em armaduras balísticas de alto desempenho (WANG et al., 2013).

2.3. Aluminato de Magnésio

O aluminato de magnésio (MgAl_2O_4) é um composto pertencente ao grupo dos espinélios, cuja estrutura cristalina pode ser representada por um arranjo cúbico de face centrada para os íons O^{2-} . A célula unitária do aluminato de magnésio pode ser expressa pela fórmula $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$, onde os íons Mg^{2+} ocupam os sítios tetraédricos e

os íons Al^{3+} ocupam as posições octaédricas do reticulado, conforme Figura 5 (GANESH, 2012).

Figura 5 – Representação da estrutura cristalina do aluminato de magnésio.

Fonte: GANESH, 2012

Neste arranjo cristalino, as posições dos íons Mg^{2+} são muito parecidas com as posições dos átomos de carbono na estrutura do diamante. Este é, provavelmente, um dos motivos do aluminato de magnésio apresentar propriedades mecânicas superiores, tais como elevada dureza e elevado módulo de elasticidade, conforme apresentado na Tabela 1 (GANESH, 2012).

Tabela 1 – Propriedades físicas típicas do aluminato de magnésio policristalino.

Fonte: GANESH, 2012

Propriedade		Valor						
Densidade / (g cm^{-3})	3,58							
Dureza Knoop (100 gm) / (kg mm^{-2})	1398							
Calor Específico (a 20°C) / ($\text{cal g}^{-1} \text{K}^{-1}$)	0,21							
Coefficiente de Poisson	0,26							
Ponto de Fusão	2135°C							
Rigidez a 25°C	4-pontas 103 MPa	Biaxial 172 MPa	Tensão 110 MPa	Compressão 2,69 GPa	Módulo Elástico 273GPa	Módulo Volumétrico 192 GPa	Módulo Cisalhamento 110 GPa	
Coefficiente de Expansão Térmica / ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)	25-200°C 5,6	25-500°C 7,3	25- 1000°C 7,9					
Rigidez Dielétrica / (kV mm^{-1})	1,27 mm Espessura 490	0,25 mm Espessura 580						
Resistividade / ($\Omega \text{ cm}$)	A 25°C >10 ¹⁴	A 300°C 5 x 10 ¹⁴	A 500°C 2 x 10 ¹⁴	A 700°C 4 x 10 ¹⁴				
Condutividade Térmica / ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	A 25°C 24,7	A 100°C 14,8	A 1200°C 5,4					
Propriedades Dielétricas	Constante Dielétrica		1 kHz	1 MHz	9,3GHz			
	Perda Dielétrica		8,2	8,2	8,3			
Índice de Refração em Diferentes λ	0,49 μm 1,736	0,59 μm 1,727	0,00025 1,724	0,0002 1,704	0,0001 1,702	3,0 μm 1,698	4,0 μm 1,685	

O aluminato de magnésio apresenta propriedades mecânicas superiores aos materiais cerâmicos tradicionais, tais como elevado módulo de elasticidade (273 GPa) e resistência à flexão (110 MPa), associadas à baixa densidade ($3,58 \text{ g/cm}^3$), baixo índice de reflexão (1,736), índice de transmissão óptica elevado no espectro visível e espectros no infravermelho com comprimentos de onda médios ($0,2 - 5,5 \text{ }\mu\text{m}$), além da ausência de anisotropia óptica, devido à sua estrutura cúbica.

O diagrama de fases do sistema $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ é apresentado na Figura 6. Observa-se a existência de dois pontos eutéticos neste diagrama, separados por uma fase intermediária, que corresponde ao aluminato de magnésio. Para temperaturas na faixa de 1000°C , é possível obter o aluminato de magnésio estequiométrico, o qual apresenta cerca de 28,2% em massa de MgO e 71,8% em massa de Al_2O_3 . Com o aumento da temperatura, no entanto, a estequiometria da fase aluminato de magnésio varia consideravelmente, até atingir a temperatura de 2135°C , onde ocorre a sua fusão.

Figura 6 – Diagrama de fases do sistema $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$.

Disponível em: <<http://www.chegg.com>>. Acesso em: 06 jan 2015.

Devido à sua elevada resistência e às suas excelentes propriedades ópticas, o aluminato de magnésio é um material muito atrativo para a manufatura de sensores e componentes ópticos, tais como lentes e cúpulas, além de ser um material promissor para a confecção de armaduras balísticas nas janelas de veículos militares,

principalmente tanques, submarinos e aviões, devido às suas propriedades balísticas já mencionadas (WANG et al., 2013).

2.4. Síntese do Aluminato de Magnésio

O aluminato de magnésio pode ser sintetizado por meio de diferentes vias químicas, tais como reação em estado sólido, precipitação simultânea, técnicas sol-gel, combustão assistida, sínteses mecanoquímicas e Pirólise de Spray gerado por Pulverização Ultrassônica (PSPU), utilizando-se como matérias primas iniciais os óxidos, hidróxidos, carbonatos e outros reagentes químicos que contém os íons Mg^{2+} , Al^{3+} e O^{2-} (GANESH, 2012).

A reação em estado sólido é o método mais utilizado para a produção do aluminato de magnésio para aplicações como material refratário. Wagner (1936) sugeriu que nesta rota de síntese, a reação se processa por meio da difusão dos cátions através das camadas do produto, enquanto os ânions permanecem em seus sítios iniciais. A Figura 7 representa este processo, no qual os íons Mg^{2+} migram em direção à alumina, enquanto os íons Al^{3+} migram em direção à magnesita, formando a fase espinélio para temperaturas na faixa de $1500^{\circ}\text{C} \sim 1600^{\circ}\text{C}$. Utilizando-se os óxidos de magnésio e alumínio como precursores, esta técnica resulta em uma expansão volumétrica de aproximadamente 8%, o que corresponde a aproximadamente 2,6% de expansão linear (GANESH, 2012).

Figura 7 – Esquema proposto por Wagner (1936) para a síntese do aluminato de magnésio por meio da reação em estado sólido.

Fonte: GANESH, 2012

A síntese do aluminato de magnésio pelo método da precipitação simultânea é possível devido à existência de uma faixa de pH na qual se verifica tanto a precipitação de cátions Mg^{2+} quanto de cátions Al^{3+} , partindo-se de uma solução precursora contendo os respectivos carbonatos, cloretos, hidróxidos e/ou nitratos desses íons. Além disso, essa precipitação deve ser estequiométrica para que após a sinterização ocorra a formação da fase desejável. Por este motivo, a utilização de aditivos pode ser um fator limitante na utilização desta técnica, uma vez que a presença de outros componentes irá aumentar a complexidade do sistema no que se refere a determinação de um pH ótimo de precipitação. Esta técnica apresenta, no entanto, baixos custos de operação, além de permitir rendimentos consideráveis (JACQUET, 2014).

Ye et al. (2005) apresentaram uma nova rota química para a síntese de aluminato de magnésio nanométrico, combinando processos sol-gel e reações de precipitação. Nesta rota, isopropóxido de alumínio ($Al(-O-i-C_3H_7)_3$) é hidrolisado inicialmente para a obtenção um coloide, no qual acetato de magnésio ($Mg(CH_3COO)_2$) em solução aquosa é misturado homogeneamente. Em seguida, aumenta-se o pH da solução para formar precipitados de hidróxido de magnésio no interior do coloide de alumínio. A mistura homogênea desses componentes obtidos no processo de precipitação sol-gel, a temperaturas relativamente baixas ($800^{\circ}C$ - $900^{\circ}C$), resulta na formação de aluminato de magnésio nanométrico em aglomerados de baixa dureza (YE; OPREA; TROCZYNSKI, 2005).

Outra forma de se sintetizar o aluminato de magnésio é pelo método de sol/gel combustão assistida. Neste método, utilizado por Raj et al. (2015) para o estudo do comportamento óptico do aluminato de magnésio dopado com carbono, nitrato de magnésio e nitrato de alumínio são dissolvidos em ácido nítrico. Utilizando-se glicina (NH_2CH_2COOH) como combustível em quantidades de 40% em relação à quantidade necessária para a combustão estequiométrica, a solução precursora sofre uma lenta evaporação até a formação de um coloide. Em seguida, aumenta-se a temperatura rapidamente, resultando na autoignição dos reagentes e no início de uma reação exotérmica com auto propagação, a qual irá produzir grandes quantidades de um produto em pó. Estes pós são calcinados a $600^{\circ}C$ para a remoção de impurezas carbonatadas e, em seguida, sinterizados a $1100^{\circ}C$ para a obtenção de aluminato de magnésio cristalino (RAJ et al., 2015).

Sínteses mecanoquímicas de aluminato de magnésio foram estudadas por diversos pesquisadores, utilizando-se diferentes pares de matérias primas, tais como $\text{MgO} / \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2 / \text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{MgCO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$. Neste tipo de rota, os reagentes sólidos são colocados em um moinho, a temperatura ambiente ou temperaturas elevadas, até a obtenção da fase desejável, seguido ou não de tratamento térmico. Embora possa-se realizar moagens até mesmo em temperaturas ambientes para a obtenção de precursores do aluminato de magnésio, tal método aumenta consideravelmente o custo de produção devido aos longos tempos necessários, além de aumentar a probabilidade da presença de impurezas no produto final (ABDI et al., 2015). Finalmente, ressalta-se que o tipo e quantidade dos elementos de moagem, assim como a presença de aditivos no moinho durante o processo e de etapas intermediárias de lavagem dos precursores irão afetar as propriedades dos produtos finais.

A PSPU é um método promissor que permite a produção de pós com propriedades físicas e químicas superiores, além de maior controle da morfologia das partículas obtidas. Utilizando este processo, Janackovic et al. (1997) estudaram a síntese de aluminato de magnésio a partir de precursores contendo cloreto de magnésio hidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) juntamente com cloreto de alumínio hidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ou sol de boehmita. Os resultados obtidos indicam que a morfologia das partículas é fortemente influenciada pelo tipo de precursor utilizado. As partículas obtidas pelas soluções de cloretos hidratados apresentaram geometria esférica com interior oco, resultantes da precipitação que ocorre na superfície das gotas, enquanto as partículas obtidas a partir do sol de boehmita apresentaram-se como esferas sólidas, devido a formação de boehmita coloidal. Ainda neste estudo, concluiu-se que, para temperaturas de 1000°C , a síntese do aluminato de magnésio foi completa para os cloretos, enquanto que para a boehmita verificou-se a existência da fase secundária de periclase (MgO), indicando que a reação de síntese do aluminato de magnésio não foi concluída (JANACKOVIC et al., 1997).

Os benefícios antecipados na obtenção de cerâmicas nanocristalinas transparentes de alto desempenho mecânico por meio da técnica de PSPU são inigualáveis e a motivação deste trabalho, juntamente com a análise dos parâmetros de processo envolvidos nessa técnica e na posterior caracterização de cerâmicas de aluminato de magnésio nanocristalino sinterizadas.

2.5. Pirólise de Spray Gerado por Pulverização Ultrassônica

Visando maior controle do tamanho, morfologia e estrutura das partículas produzidas, além de suprir a necessidade de produção em escala piloto de forma contínua, estudos realizados por Janackovic et al. (1997) comprovaram a possibilidade de produzir aluminato de magnésio nanométrico por meio de um processo denominado Pirólise de Spray gerado por Pulverização Ultrassônica.

Neste processo, a solução precursora contendo o(s) sal(is) do(s) metal(is) de interesse é transformada em aerossol contendo gotas micrométricas por meio de ondas ultrassônicas de alta frequência. Estas gotas são carregadas para dentro de um forno aquecido a uma temperatura controlada, pela injeção de um gás de arraste inerte, para resultar na evaporação do solvente e, em seguida, nas reações químicas que irão ocorrer na superfície e/ou no interior das partículas para originar o material nanométrico de interesse (BANG et al., 1962). Um esquema ilustrativo deste processo é apresentado na Figura 8:

Figura 8 – Esquema ilustrativo do processo de PSPU.

Fonte: KWON et al., 2014

As características do material produzido irão depender principalmente do tipo e concentração da solução que será nebulizada, da intensidade da frequência das ondas ultrassônicas, do tempo de residência no forno e da temperatura na qual a pirólise irá se processar (BANG et al., 1962). A Figura 9 apresenta um esquema ilustrativo das etapas que ocorrem quando a solução é nebulizada para o interior do forno e de como a morfologia das partículas é influenciada pelas condições da pirólise.

Figura 9 – Esquema ilustrativo das etapas envolvidas na síntese por meio de PSPU.

Fonte: GURAV et al., 1993

A formação das gotas por este processo foi descrita inicialmente por R. W. Wood e A. L. Loomis em 1927 e 1962, sendo que Lang estabeleceu uma relação experimental entre a frequência ultrassônica e o diâmetro médio das gotas produzidas, expressa pela fórmula (3) (BANG et al., 1962):

$$D_{gotas} = 0,34 \left(\frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right)^{1/2} \quad (3)$$

onde D_{gotas} é o diâmetro médio das gota, γ é tensão superficial da solução, ρ é a densidade da solução e f é a frequência ultrassônica.

A morfologia dos pós cerâmicos produzidos pelo processo de PSPU também é influenciada pelas impurezas e dopantes que são utilizados para desenvolver propriedades que não são encontradas no material, ou mesmo estimular propriedades intrínsecas.

Apesar de suas vantagens e enorme potencial, a fabricação de cerâmicas nanocristalinas a partir das matérias primas obtidas pelo processo de PSPU é um obstáculo para diversos sistemas. Nas últimas décadas, no entanto, o uso da técnica de *Spark Plasma Sintering* (SPS) tem possibilitado a fabricação de materiais

nanocristalinos e densos. Isso acontece devido às elevadas taxas de aquecimento e pressões utilizadas durante a sinterização, o que favorece mecanismos de densificação e retém o crescimento de grão (TRAN et al., 2012).

2.6. Sinterização

Sinterização é um tratamento térmico no qual as partículas de um material são transformadas em uma estrutura coerente e sólida por meio de processos difusivos que ocorrem em nível atômico, resultantes do fornecimento de energia térmica ao sistema (GERMAN, 1996). O processo ocorre quando partículas em contato (cerâmicas, metálicas ou poliméricas) são aquecidas abaixo do ponto de fusão, promovendo o transporte de massa, cuja força motriz é a redução da energia do sistema pela minimização das áreas de superfície das interfaces (CASTRO; GOUVÊA, 2016).

De acordo com Barsoum (2003), a redução do excesso de energia de superfície pode ocorrer por redução da área superficial total do sistema devido ao crescimento de grãos ou pela eliminação de interfaces sólido/vapor e criação de áreas de contorno de grão, a qual resulta em densificação (BARSOU, 2003).

Os processos de eliminação das superfícies e formação das interfaces que ocorrem durante a sinterização estão relacionados tanto com fatores termodinâmicos quanto com fatores cinéticos. Também deve-se levar em consideração o crescimento de grãos (coalescência) resultante das modificações de superfícies e interfaces (GOUVÊA, 2004) (CASTRO; GOUVÊA, 2016).

O processo de sinterização tradicional pode ainda ser dividido em três estágios distintos: fase inicial, fase intermediária e fase final (Figura 10). Na fase inicial, a área de contato entre duas partículas adjacentes aumenta com o crescimento do pescoço, acompanhada do aumento da densidade relativa do sistema em cerca de 60 a 65% da densidade teórica. Já na fase intermediária, os grãos adotam a forma de um dodecaedro, anexando canais de poros contínuos entre os contornos de grãos e resultando no aumento da densidade relativa de 65 até cerca de 90% da densidade teórica. Finalmente, na fase final da sinterização, os poros são fechados e se tornam inclusões tetraédricas nos pontos de intersecção de quatro dodecaedros, acompanhando o crescimento de grão e baixa densificação. Uma característica

importante desta fase é o aumento da mobilidade de grãos e contornos de grãos, os quais devem ser controlados caso queira se obter a densidade teórica do sistema (BARSOUM, 2003).

Figura 10 – Estágios da sinterização: (a) estado inicial do sistema representado por esferas com contato tangencial, (b) fase inicial, (c) fase intermediária e (d) fase final.

Fonte: BARSOUM, 2003

Diversos modelos são encontrados na literatura para prever a retração do material e/ou crescimento do pescoço entre partículas adjacentes baseado nos processos difusivos que ocorrem no sistema durante a sinterização. No modelo difusional através dos contornos de grãos, por exemplo, assume-se que os átomos se difundem radialmente através dos contornos de grãos de espessura δ_{gb} e se espalham na superfície do pescoço, sendo que a retração do sistema em função do tempo pode ser expressa pela fórmula (4) (BARSOUM, 2003):

$$\left(\frac{\Delta L}{L}\right)^3 = \left[\frac{3\delta_{gb}D_{gb}\gamma_{sv}\Omega_{MX}}{kTr^4} \right] t \quad (4)$$

onde L é o comprimento, δ_{gb} é a espessura do contorno de grão, D_{gb} é o coeficiente de difusão do íon limitante no contorno de grão, γ_{sv} é a energia de superfície da interface sólido-gás, Ω_{MX} é o ensemble estatístico, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, r é o raio da partícula e t é o tempo de sinterização.

A sinterização também pode ocorrer na presença de uma fase líquida, a qual resulta na geração de forças capilares no sistema, que por sua vez irão promover a dissolução de arestas e aglomerados, além de um rápido rearranjo das partículas (BARSOUM, 2003).

A formação de uma fase líquida também irá aumentar a taxa na qual a sinterização irá ocorrer, resultando conseqüentemente em maior densificação, uma vez que o líquido formado irá fluir e penetrar entre as partículas, eliminando interfaces sólido-gás e permitindo o transporte de átomos com maior velocidade. No entanto, para que isso ocorra é necessário que a fase líquida molhe completamente o sólido, o qual deve apresentar ainda alguma solubilidade no líquido (GERMAN, 1996).

Para materiais metálicos, espera-se que um sistema submetido a um tratamento térmico sofra eliminação de poros e formação de contornos de grãos, ou seja, densificação. No entanto, para materiais cerâmicos, a presença de cargas iônicas e de uma direção preferencial de ligação em materiais covalentes pode resultar em uma redução na diferença da energia dos contornos de grãos e dos poros, fazendo com que a densificação não ocorra em condições habituais de sinterização. Nestes casos, mostra-se necessário a introdução de recursos mais energéticos, tais como altas temperaturas e pressões, para que a densificação ocorra de forma satisfatória (GOUVÊA, 2004).

Uma alternativa para contornar as dificuldades da densificação é por meio da aplicação de prensagem a quente (*“hot pressing”*) durante a sinterização, na qual o material é prensado e sinterizado em uma matriz confeccionada em grafite, alumina, zircônia ou algum material refratário. O processo de densificação que ocorre em altas pressões permite melhor rearranjo do sistema, além de melhor fluência nos pontos de contato entre as partículas, resultando em melhor densificação e minimizando o tempo de crescimento de grãos. Este tipo de sinterização é utilizado principalmente para a produção de materiais frágeis e de alta dureza e, portanto, se tornou uma técnica importante para a obtenção de materiais cerâmicos transparentes (WANG et al., 2013).

Outra alternativa consiste em realizar a sinterização em altas temperaturas com aplicação de pressão isostática. Neste tipo de equipamento, a pressão é exercida por um gás inserido no interior de uma câmara aquecida, o que permite que a distribuição da pressão sobre o material seja feita de forma homogênea. Almeja-se atingir a máxima densificação possível nos materiais que são sinterizados com prensagem

isostática a quente, o que é de extrema importância para obter materiais com elevada transmitância óptica. Por este motivo, este tipo de sinterização é comumente utilizado para a fabricação de armaduras balísticas transparentes, tais como armaduras de alumina e aluminato de magnésio (WANG et al., 2013).

Spark Plasma Sintering (SPS) é uma técnica mais recente que permite a obtenção de cerâmicas transparentes com elevada densificação e tamanhos de grãos reduzidos, por meio da aplicação de altas temperaturas e pressões em curtos intervalos de tempo. Nesta técnica, um fluxo de corrente elétrica com alta densidade passa pela amostra, a qual encontra-se sobre elevada pressão durante o processo, resultando no seu aquecimento pelo efeito Joule. Sua grande vantagem em relação às demais técnicas de sinterização é que o SPS permite que a sinterização ocorra em tempos menores, favorecendo a densificação de nanomateriais sem que ocorra crescimento de grão significativo (WANG et al., 2013).

A primeira fase da sinterização por *Spark Plasma Sintering* é caracterizada pelo empacotamento das partículas, seguida pelas movimentações atômicas difusionais, formação de pescoço e deslizamento de grãos que ocorrem na segunda fase do processo. Em sua fase final, ocorre a remoção de poros, principalmente através dos contornos de grãos. Ressalta-se que a pressão aplicada influencia significativamente o empacotamento e a densificação que ocorrem na segunda e terceira fase da sinterização (WANG et al., 2013). A Figura 11 apresenta um esquema ilustrativo do equipamento utilizado para a realização do SPS.

Figura 11 – Esquema ilustrativo do equipamento utilizado no *Spark Plasma Sintering*.

Fonte: STUER et al., 2010

Apesar de promover maior densificação do produto final, a sinterização por *Spark Plasma Sintering* apresenta limitações no que se refere à utilização de amostras com baixa condutividade elétrica, além da obtenção de uma distribuição homogênea de temperatura durante o processo. Neste sentido, o gradiente de temperatura da amostra durante a sinterização pode ser minimizado pela escolha de um material com condutividade elétrica suficiente e espessura da parede do eletrodo de grafite adequada, além da presença de folhas de grafite para evitar o contato direto da amostra com o(s) eletrodo(s) (ERTUG, 2013).

2.7. Sinterização do Aluminato de Magnésio

Goldstein et al. (2008) estudaram o comportamento de sinterização de amostras de aluminato de magnésio produzidas por PSPU, visando determinar a viabilidade deste material para a produção de cerâmicas transparentes por meio da sinterização com pressão isostática a quente, conforme apresentando na Figura 12 (GOLDSTEIN et al., 2008).

Figura 12 – (A) Corpos de prova de aluminato de magnésio densificados após pré-sinterização (a) 4 mm de espessura (1400°C/80h), (b) 2 mm de espessura (1320°C/80h), (c) 1 mm de espessura (1400°C/80h), (d) 2 mm de espessura (1400°C/20h) e (e) 2 mm de espessura (1650°C/2h). (B) Corpos de prova de aluminato de magnésio densificados após pré-sinterização (1400°C/80h) e sinterização com pressão isostática a quente (2 mm de espessura) (a) 1500°C, (b-d) 1700°C (fissuras nos discos relacionadas com a fase de polimento).

Fonte: GOLDSTEIN et al., 2008

Neste estudo, concluiu-se que o patamar de temperatura mínimo para obtenção de corpos de prova de aluminato de magnésio (2 mm de espessura) com transparência aceitável é de 1500°C/3h a 200MPa para amostras pré-sinterizadas a 1400°C por 80h. Além disso, também se averiguou que realização da sinterização com pressão isostática a 1700°C aumenta consideravelmente o nível de transparência dos materiais e reduz o número de porções opacas (GOLDSTEIN et al., 2008).

2.8. Aditivos de Sinterização

Aliado à tecnologia ultrassônica, a escolha de aditivos para a preparação da solução precursora que será nebulizada para o interior do forno de pirólise é um importante aliado para a obtenção de um produto final sinterizado de alto desempenho.

O aditivo e sua quantidade são estabelecidos em função das propriedades desejadas para o produto final, sendo que os aditivos alteram o processo de sinterização devido à formação de defeitos, fases secundárias, estabilização de fases cristalinas e segregação na superfície (CHIANG, YET-MING, DUNBAR P. BIRNIE, 1996). A obtenção comercial do aluminato de magnésio densificado é realizada com o auxílio da utilização de aditivos de sinterização, tais como Na_3AlF_6 , AlCl_3 , CaCO_3 , LiF , CaB_4O_7 , B_2O_3 , NaF , CaF_2 , ZnF_2 , BaF_2 , CaCl_2 , TiO_2 , entre outros (GANESH, 2012). Dentre estes aditivos, o fluoreto de lítio (LiF) e o óxido de cálcio (CaO), apresentam um grande potencial no que se refere às propriedades finais do aluminato de magnésio sinterizado, além de custos competitivos para as suas utilizações em larga escala.

As reações envolvidas durante a sinterização do aluminato de magnésio utilizando-se LiF como aditivo foram estudadas por Rozenburg et al. (2008) em temperaturas de até 1500°C. Partindo-se de uma técnica de dopagem baseada na impregnação superficial do aluminato de magnésio em pó com uma solução de LiF , constatou-se a formação dos subprodutos LiAlO_2 e MgF_2 durante a sinterização das amostras. A formação de um líquido transiente contendo MgF_2 e LiF também foi reportada para temperaturas médias, sendo tais subprodutos consumidos posteriormente para a formação do espinélio. As seguintes interações entre MgAl_2O_4

e LiF foram propostas durante a sinterização em temperaturas acima do ponto de fusão do aditivo, conforme reações (5), (6) e (7) (GANESH, 2012):

Reimanis et al. (2014) afirmam que a presença de LiF altera a força motriz do crescimento de grão no espinélio, uma vez que este aditivo altera a química ou estrutura dos contornos de grãos durante a sinterização, reduzindo suas energias de superfície. Além disso, ressaltaram que o efeito do LiF é modificado na presença de impurezas, sendo que, quando utilizado um material precursor de alta pureza (quantidade de impurezas inferiores a 5 ppm), o aditivo aumenta o crescimento dos grãos, caso contrário, o LiF irá suprimir o crescimento dos grãos (REIMANIS; KLEEBE; DIGIOVANNI, 2004).

Estudos recentes comprovam que o aluminato de magnésio dopado com fluoreto de lítio apresenta melhor densificação durante a sinterização com prensagem a quente, sendo os melhores resultados obtidos para concentrações de 1,5% em relação à massa do produto, além de desempenho superior em relação a testes de resistência dinâmica por compressão (SKAF, 2012).

Já em relação ao aditivo óxido de cálcio, GANESH et al. (2005) obtiveram espinélio sinterizado com adição de CaO (entre 0,9% e 2,0%, em massa) com propriedades superiores quando comparado a outras misturas. As amostras obtidas com adição de CaO apresentaram porosidade aparente menor que 2,0% e absorção de água menor que 2,0%. Segundo os pesquisadores, quando o teor deste aditivo é maior que 0,9%, o CaO permanece nos contornos de grãos, restringindo o crescimento dos mesmos e levando a um melhor empacotamento dos grãos. Bratton (1974) verificou ainda que o CaO promove a densificação do espinélio devido à formação de uma fase líquida nas temperaturas de sinterização (GANESH et al., 2005).

Também é possível encontrar na literatura a descrição de resultados que revelam a fragilização de amostras de aluminato de magnésio dopado com baixas concentrações de CaO, havendo uma recuperação subsequente da resistência dinâmica à compressão do material (SKAF, 2012).

Visando aprofundar o estudo dos efeitos dos aditivos na síntese e sinterização de amostras de aluminato de magnésio produzidos pela PSPU, serão utilizados os aditivos LiF e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dissolvidos na solução precursora que será nebulizada no interior do forno para a realização da pirólise. Os efeitos dos aditivos sobre a morfologia, microestrutura e propriedades finais das amostras serão investigadas por meio das técnicas já mencionadas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Síntese do Aluminato de Magnésio

A síntese do aluminato de magnésio foi realizada por meio da técnica de PSPU, utilizando-se um nebulizador ultrassônico comercial, da marca Mondial, modelo UA-01 e volume total de 4 L, acoplado a um forno tubular com uma zona de temperatura, da marca Lindberg, modelo Blue M e potência de 6,9 kW, instalados nas dependências do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, conforme esquema ilustrativo e fotografia apresentados na Figura 13:

Figura 13 – (1) Esquema ilustrativo do equipamento utilizado para a síntese do aluminato de magnésio em escala laboratorial por meio da técnica de PSPU, com indicações do (a) piezoelétrico, (b) solução precursora, (c) sistema de propulsão interno e (d) solução nebulizada / (2) Fotografia do equipamento utilizado para a síntese do aluminato de magnésio em escala laboratorial por meio da técnica de PSPU.

Fonte: CAMARGO et al., 2016

As soluções precursoras foram preparadas pela diluição de soluções padrões 1 M em nitrato de alumínio hidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98,0 – 102,0%, Synth, substâncias não precipitadas em hidróxido de amônio 0,05%, sulfatos 0,005% e insolúveis 0,005%) e nitrato de magnésio hidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98,0 – 102,0%, Vetec, cálcio 0,01%, sulfato 0,005%, bário 0,005%, potássio 0,005%, estrôncio 0,005%, sódio 0,005%, insolúveis 0,005%), visando a obtenção de soluções estequiométricas 0,2 M em íons Al^{3+} e 0,1 M em íons Mg^{2+} , respectivamente.

A introdução dos aditivos nas soluções precursoras foi feita com a dissolução de cristais de nitrato de cálcio hidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Synth, magnésio e sais

alcalinos 0,2%, bário 0,005%, cloretos 0,005%, insolúveis 0,005%) ou fluoreto de lítio (LiF, mín 98%, Vetec, sulfato 0,05%, cloreto 0,02%, ferro 0,005%), cujas dosagens foram calculadas considerando-se a porcentagem molar do produto final para uma conversão de 100%. Para a realização do presente estudo, utilizou-se as concentrações de 6% e 15% molar de aditivo em relação ao produto final.

As soluções precursoras foram introduzidas no nebulizador ultrassônico, com frequência do piezoelétrico ajustada no nível máximo ou nível mínimo, responsável pela pulverização dos reagentes no forno tubular com uma zona de temperatura. Utilizou-se ainda ar comprimido com vazão controlada por um rotâmetro pré-calibrado como gás de arraste para manter o fluxo das partículas nebulizadas em direção ao forno aquecido. Os níveis estabelecidos para o estudo da vazão do gás de arraste foram determinados de acordo com a limitação do rotâmetro, o qual apresentava vazão máxima de aproximadamente 6,0 L/min.

Estudos preliminares indicaram a formação da fase MgAl_2O_4 através do sistema de PSPU instalado na EPUSP para temperaturas acima de 900°C . Visto que as conexões de PTFE utilizadas no referido sistema resistem a temperaturas até cerca de 1200°C , para o estudo das variáveis do processo selecionou-se as temperaturas de 1000°C e 1100°C para realização da pirólise, as quais resultaram nos perfis de temperatura ao longo do comprimento do forno tubular apresentados na Figura 14:

Figura 14 – Perfil de temperaturas do forno tubular para as temperaturas de 1000°C e 1100°C .

A recuperação dos pós de aluminato de magnésio sintetizados foi feita utilizando-se um tubo confeccionado em PTFE posicionado na extremidade posterior do forno tubular, conforme representado na Figura 13. Para a extração dos pós sintetizados das paredes do tubo utilizou-se álcool etílico como solvente, o qual foi removido das amostras após secagem em estufa, ajustada a uma temperatura de 100°C, por um período mínimo de 24 horas. Após a secagem, os pós de aluminato de magnésio foram moídos manualmente em um almofariz cerâmico, visando garantir a homogeneidade das amostras.

3.2. Sinterização do Aluminato de Magnésio

As amostras obtidas pelo processo de PSPU foram selecionadas e utilizadas para o estudo da sinterização do aluminato de magnésio. As pastilhas foram produzidas por prensagem uniaxial com compressão de $6,9 \times 10^6$ Pa durante 2 minutos, seguida por prensagem isostática com compressão de $2,1 \times 10^8$ Pa por 1 minuto e resultando em pastilhas de seção circular apresentando cerca de 0,20 g de massa média e de 11 mm de diâmetro médio.

As referidas pastilhas foram sinterizadas em um forno mufla da marca Fortelab, modelo ML1300/60, com sistema de exaustão na presença de ar atmosférico e na temperatura de 1650°C pelo período de 2 horas.

3.3. Caracterização das Amostras

A análise química e microestrutural das amostras de aluminato de magnésio obtidas pelo processo de PSPU foi realizada por meio das técnicas de fluorescência de raios X, difração de raios X, espectroscopia no infravermelho, granulometria por difração laser, microscopia eletrônica de varredura e adsorção de nitrogênio.

Em relação às amostras selecionadas para sinterização, a caracterização foi realizada pelas técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, dureza instrumentada e dureza Vickers, assim como pelo cálculo geométrico das

densidades a verde e pela determinação da densidade após a sinterização pelo princípio de Arquimedes.

3.3.1 Fluorescência de Raios X

A fluorescência de raios X é uma técnica analítica utilizada para a identificação dos elementos químicos presentes no material examinado devido às transições eletrônicas que ocorrem na amostra para a emissão de raios X característicos (PARREIRA, 2006).

As transições eletrônicas que irão originar os raios X característicos de cada elemento químico ocorrem quando os elétrons são retirados das camadas internas dos átomos, o que é realizado devido ao efeito fotoelétrico, ou seja, incidindo radiação sobre a amostra (PARREIRA, 2006).

O sistema de análise química por fluorescência de raios X é constituído por uma fonte para a excitação das amostras, um detector que identifica e separa os raios X característicos, uma placa multicanal que registra o espectro obtido e a eletrônica necessária para a alimentação do sistema e amplificação dos sinais provenientes do detector (PARREIRA, 2006).

A equação que correlaciona a intensidade de raios X característicos emitidos com a concentração dos elementos presentes na amostra é apresentada na relação (8) (PARREIRA, 2006):

$$I_i = C_i S_i A \quad (8)$$

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

Para a realização do presente trabalho os teores foram determinados em amostra prensada, na calibração STD-1 (Standardless), relativa a análise sem padrões dos elementos químicos compreendidos entre o flúor e o urânio, em espectrômetro de fluorescência de raios X da marca PANalytical, modelo Axios Advanced.

3.3.2 Difração de Raios X

A difratometria de raios X é uma das principais técnicas de caracterização de materiais cristalinos, com ampla aplicação nas áreas de engenharia e ciência de materiais, engenharia metalúrgica, engenharia de minas, geociências, entre outras.

A difração é um fenômeno de interferência construtiva que ocorre quando uma onda em propagação encontra obstáculos regularmente espaçados, os quais possuem dimensões com magnitudes comparáveis ao comprimento de onda. Nos materiais cristalinos, estes obstáculos constituem a própria estrutura cristalina do material, na qual poderá ocorrer a difração de raios X dependendo das condições do caminho percorrido e do comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição pode ser expressa pela relação (9), conhecida como Lei de Bragg (SHACKELFORD, 2008):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (9)$$

onde n é um número inteiro (ordem de difração), λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar para o conjunto de planos e θ é o ângulo de incidência dos raios X.

Nesta técnica, a radiação emitida irá depender do tubo de raios X utilizado, mais especificamente do tipo de ânodo, o qual geralmente é constituído de cobre, cromo, ferro ou molibdênio, além da geometria construtiva e dos filtros utilizados no equipamento (SHACKELFORD, 2008).

Neste trabalho, utilizou-se o difratômetro da marca PANalytical, modelo X-PERT, com tubo de cobre ($1,5406 \text{ \AA}$) na tensão de 45-40 kV, tempo de exposição de 100 segundos e condição de varredura simples na faixa de $2,5^\circ$ a 70° , visando a determinação das fases nas amostras obtidas pela técnica de PSPU e nos respectivos compactados sinterizados, bem como avaliar suas cristalinidades e determinar os tamanhos dos cristalitos nos pós produzidos.

Os resultados obtidos foram analisados utilizando o software HighScore Plus, com o banco de dados COD para as análises qualitativas e o método de Rietveld para determinação dos tamanhos dos cristalitos das amostras em pó sintetizadas.

O método de Rietveld permite a análise quantitativa de difratogramas por meio da comparação do padrão de difração de raios x obtido, em relação ao padrão calculado utilizando-se os dados estruturais (parâmetros cristalográficos) das fases existentes na amostra (ALBINATI; WILLIS, 1982). Para a utilização deste método no software HighScore Plus, é necessário avaliar a precisão do ajuste, o que pode ser feito a partir dos parâmetros GOF (*“Goodness of Fit”*), R_{wp} (Índice de Bragg Ponderado) e R_{exp} (Índice de Bragg Esperado), os quais indicam se o padrão calculado está bem alinhado aos dados experimentais. Os valores reportados na literatura como sendo adequados para um bom ajuste pelo método de Rietveld são inferiores a 4 para o parâmetro GOF, e de aproximadamente 22% e 2,6% para R_{wp} e R_{exp} , respectivamente (SPEAKMAN, 2012).

A partir dos resultados obtidos na difração de raios X, pode-se ainda calcular os tamanhos dos cristalitos (τ) das amostras utilizando-se a Equação de Scherrer (SCHERER, 1918):

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (10)$$

onde K é o fator de forma, λ é o comprimento de onda, β é a largura observada da linha difratada a meia altura do pico e θ é ângulo de difração. Neste trabalho, os cálculos foram efetuados considerando-se o valor de 0,94 para o fator de forma, conforme convencionado para cristais esféricos com simetria cúbica.

3.3.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A estrutura molecular dos materiais pode ser melhor compreendida com o estudo das interações da luz com a matéria, a qual pode ser absorvida, refletida ou espalhada quando da sua incidência sobre uma amostra. Visto que cada átomo apresenta um núcleo carregado positivamente cercado por uma nuvem eletrônica carregada negativamente e formando ligações químicas com os átomos vizinhos, cada sistema molecular pode ser visto como um dipolo elétrico oscilante (TSYGANENKO; A.A.; SMIRNOV, 1995).

Quando radiação eletromagnética atinge uma amostra, apenas haverá interações das radiações que apresentam energia correspondente à energia vibracional dos átomos que formam as ligações. Dessa forma, a excitação de uma transição vibracional devido à radiação infravermelha ($\lambda = 1 \text{ mm} \sim 700 \text{ nm}$) obedece as regras de seleção das transições elétricas do dipolo e podem ser descritas pela teoria eletromagnética clássica. Como resultado, a alteração periódica do momento dipolo da molécula em vibração irá resultar na absorção ou emissão de radiação da mesma frequência da oscilação do momento dipolo (TSYGANENKO; A.A.; SMIRNOV, 1995).

Os espectrogramas para a análise dos grupos vibracionais das amostras foram obtidos no equipamento Thermo-Nicolet Magna 560, com capacidade de varredura de 400 a 4000 cm^{-1} (infravermelho médio) e resolução de 4 cm^{-1} . As análises foram conduzidas no modo de transmitância (DEFAULT - TRANSMISSION) para a caracterização intrínseca dos pós sintetizados. Para a preparação das pastilhas, as amostras foram misturadas homogeneamente com brometo de potássio (KBr) na proporção mássica de 1:100, respectivamente, seguido por prensagem uniaxial de compressão $9,2 \times 10^6 \text{ Pa}$ durante 2 minutos.

3.3.4 Granulometria por Difração Laser

A difração laser permite determinar as distribuições de tamanho das partículas por medição da variação angular na intensidade da luz difundida à medida que um feixe de laser interage com as partículas dispersas da amostra. Partículas grandes tendem a dispersar a luz em pequenos ângulos em relação ao feixe de laser, enquanto partículas pequenas dispersam a luz em ângulos grandes. Os dados sobre a intensidade da dispersão angular são utilizados para calcular o tamanho das partículas responsáveis por criar o padrão de dispersão, com base na teoria de difusão da luz de Mie. Para efeito de cálculo, o tamanho das partículas é indicado como o diâmetro de uma esfera de volume equivalente (PAPINI; NETO, 2006).

A análise granulométrica por espalhamento de luz laser de baixo ângulo foi realizada com o equipamento Malvern 2000, contendo unidade de dispersão a úmido com capacidade de 0,8 L e unidade para a dispersão de pó seco por fluxo de ar, com

velocidade da bomba de 2500 rpm e utilizando água deionizada como meio de dispersão.

3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que permite a obtenção de imagens estruturais de uma amostra devido à varredura contínua da sua superfície pelo feixe de elétrons. Pequenas variações na topografia da amostra irão resultar em variações notáveis na intensidade do feixe de elétrons secundários, ou seja, os elétrons que são ejetados da superfície da amostra em função da colisão com os elétrons primários do feixe eletrônico. O sinal do feixe de elétrons secundários é exibido em uma tela com um padrão de varredura sincronizado com a varredura do feixe de elétrons da superfície da amostra. Os elétrons transmitidos, espalhados elasticamente ou difratados são aplicados em microscopia eletrônica de transmissão (MET) (SHACKELFORD, 2008).

Esta técnica é especialmente útil para inspeções convenientes de estruturas granulares, sem ser necessário o polimento de algumas amostras. Além disso, quando equipado com um sensor de raios X, o MEV permite o monitoramento de variações de composição em escala microestrutural, por meio da análise dos raios X característicos gerados quando da incidência do feixe eletrônico sobre a amostra (SHACKELFORD, 2008).

Neste trabalho, as imagens obtidas por esta técnica foram utilizadas para a avaliação da microestrutura das partículas sintetizadas pelo processo de PSPU e dos compactados sinterizados. Ressalta-se ainda que para obter as imagens das amostras sinterizadas, efetuou-se o polimento com pastas de diamante nas granulometrias de 15 μm , 6 μm e 1 μm , além de tratamento térmico a 1550°C por 20 minutos. Após a preparação, as imagens foram utilizadas para determinação do tamanho de grão seguindo a norma ASTM E 112 (FRIEL, 2000).

O equipamento utilizado para a obtenção das imagens é o Microscópio Eletrônico de Varredura Inspect 50, equipado com uma Microsonda EDS TEAM acoplada a difratômetro de elétrons retroespalhados EBSD para análise espectrométrica de raios X com detector de elementos leves.

3.3.6 Adsorção de N_2

A área de superfície específica foi obtida por análises de adsorção de N_2 segundo o método de BET. Esta metodologia consiste em uma primeira etapa de pré-tratamento, na qual os vapores atmosféricos e água adsorvidos superficialmente nas partículas são removidos da amostra a partir do aquecimento a baixa pressão. Em seguida, a amostra é resfriada por nitrogênio líquido e exposta a um gás inerte adsorvente (N_2) adicionado em doses incrementais, as quais são registradas em função da pressão presente naquela temperatura, originando, portanto, as isotermas de adsorção (CALIMAN, 2015).

A área dos picos é proporcional à massa de N_2 dessorvida e a partir do volume de N_2 obtido no ensaio e utilizando a equação de BET, determina-se o volume de nitrogênio necessário para recobrir a superfície adsorvente com uma monocamada. Este equipamento é fundamental para a caracterização superficial de diferentes materiais, como por exemplo, sílicas mesoporosas, zeólitas, polímeros de coordenação, catalisadores, dentre outros (RONCONI, 2016).

As medidas de área de superfície específica foram realizadas no equipamento Gemini III 2375 Surface Area Analyser (Micromeritics), sendo que o tratamento térmico anterior à análise foi realizado a 200°C sob pressão de 100 mmHg em unidade VacPrep 061 (Micromeritics) acoplada.

3.3.7 Propriedades Mecânicas

As durezas instrumentadas (H) e os módulos elásticos reduzidos (E_r) das amostras sinterizadas foram determinados pelos testes de nanoindentação instrumentada com carga de 10 mN e utilizando-se do equipamento Hysitron – TI950. As nanoindentações foram realizadas com ponta Berkovick, sendo o indentador calibrado a partir de um padrão de quartzo fundido. As medidas foram organizadas em matrizes 7x7 (total de 49 indentações por amostra), sendo a distância entre duas indentações vizinhas de aproximadamente 6 μm . Ressalta-se ainda que o microscópio de varredura por sonda acoplado ao equipamento Hysitron – TI950 foi utilizado para o posicionamento das indentações em áreas planas e com menor quantidade de poros nas amostras, as quais foram polidas previamente com sprays de diamante nas

granulometrias de 9 µm, 6 µm, 3 µm e 1 µm. Finalmente, todos os ensaios foram conduzidos utilizando-se carregamentos e descarregamentos de 5 segundos, intermediados por um patamar de 2 segundos.

Os resultados obtidos pelas indentações foram utilizados para o cálculo do módulo elástico (E) das amostras indentadas seguindo o procedimento de Oliver e Pharr, a partir da Equação 11 (OLIVER; PHARR, 1992):

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (11)$$

onde E_r é o módulo elástico reduzido, ν é coeficiente de Poisson da amostra indentada, E_i é o módulo elástico do indentador (1140 GPa) e ν_i é o coeficiente de Poisson do indentador (0,07).

As durezas Vickers (HV) das amostras também foram estimadas através dos equipamentos Buehler 1600-6306 e Buehler 1900-2100, utilizando-se cargas de 2 kgf e 10 kgf, respectivamente, a partir de indentadores de diamante padrões Vickers e Knoop. Os equipamentos apresentavam ainda fonte de iluminação externa visando melhorar o contraste óptico, sendo que as medições das indentações obtidas com cargas de 2 kgf foram realizadas através de microscópio óptico Olympus BX60M. Foram realizadas três medições das diagonais de cinco indentações para cada amostra, para posterior descarte dos resultados inferiores e superiores, resultando em três medições de dureza Vickers, calculadas a partir da relação (12) (LIU et al., 2016):

$$HV = \frac{1,854P}{d_m^2} \quad (12)$$

onde P é a carga aplicada na indentação e d_m é a média aritmética das diagonais da indentação.

3.4. Planejamento Experimental e Tratamentos Estatísticos

3.4.1 Metodologia

A realização do planejamento experimental permite a obtenção de dados de uma forma estruturada, garantindo que os mesmos possam ser utilizados em análises estatísticas visando a comprovação de uma teoria ou não. Além disso, o planejamento experimental permite que a análise dos efeitos dos fatores estudados seja feita de forma assertiva, evitando confusões entre os parâmetros estudados (LAWSON, 2015).

Existem muitas formas de definir o planejamento experimental, sendo que sua escolha deve ser baseada nos objetivos dos experimentos. Em geral, pode-se classificá-los em duas categorias: estudo das origens de variabilidade e estabelecimento das relações de causa e efeito (LAWSON, 2015).

Uma vez definido o objetivo dos experimentos e sua categoria, deve-se adotar uma estratégia experimental para definir as condições de cada experimento, quantas rodadas serão executadas e como será feita a aleatorização visando proteção contra eventuais vícios do experimento.

Um Experimento Fatorial Completo inclui todas as possíveis combinações entre os níveis dos fatores do experimento. Assim, em um experimento aleatório completo, todos os tratamentos possíveis devem ser utilizados no experimento, mas a ordem das corridas deve ser aleatorizada. Para o estudo de n fatores, por exemplo, serão necessários 2^n experimentos para completar o planejamento experimental. Ressalta-se que a aleatorização é essencial para garantir que as variáveis externas ao processo não influenciem o experimento de forma a comprometer os resultados obtidos.

O presente trabalho adotou a abordagem do estudo das relações de causa e efeito utilizando-se o planejamento fatorial completo, visando a determinação da influência das variáveis envolvidas na síntese do aluminato de magnésio por meio do processo de PSPU. A primeira etapa do planejamento experimental consistiu no levantamento de todas as variáveis envolvidas no processo, seguida de um refinamento para determinação das variáveis de interesse. A Tabela 2 apresenta as variáveis envolvidas no processo de PSPU e as de fato estudadas no presente trabalho.

Tabela 2 – Variáveis envolvidas no processo de PSPU.

Etapas	Fator	Estudo
Preparação Solução	Tipo de íons solução precursora	Não
Preparação Solução	Concentração da solução precursora	Não
Preparação Solução	Presença de aditivos	Sim
Nebulização	Frequência do nebulizador	Sim
Arraste Solução	Vazão do gás de arraste	Sim
Pirólise	Tempo de residência no forno	Sim
Pirólise	Temperatura do forno	Sim

Os resultados obtidos foram analisados pelo software estatístico JUMP 8, visando a obtenção de modelos matemáticos e gráficos para avaliar os fatores de estudo e determinar os que apresentam maior influência no que se refere às características microestruturais das amostras sintetizadas.

3.4.2 Análise das Variáveis do Processo

O estudo das variáveis do processo de PSPU compreendeu a análise dos seguintes parâmetros de processo: (1) frequência do nebulizador, (2) vazão do gás de arraste e (3) temperatura do forno. Ressalta-se que a vazão do gás de arraste está diretamente atrelada ao tempo de residência no forno e, portanto, para efeito de apresentação dos resultados será indicado apenas o fator vazão do gás de arraste. A Tabela 3 e a Figura 15 apresentam os fatores em estudo e os níveis mínimos e máximos para cada um deles.

Tabela 3 – Níveis mínimos e máximos dos fatores para a análise das variáveis do processo de PSPU.

Fator	Nível Mínimo (-)	Nível Máximo (+)
Temperatura do forno	1000°C	1100°C
Vazão do gás de arraste	2,5 L/min	5,0 L/min
Frequência do nebulizador	Mínimo	Máximo

Figura 15 – Árvore experimental do estudo das variáveis do processo de PSPU.

3.4.3 Análise da Presença de Aditivos

Os efeitos dos aditivos nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e fluoreto de lítio (LiF) nas propriedades finais das amostras de aluminato de magnésio também foram estudados. Utilizou-se as concentrações de 6% e 15% molar de aditivo em relação ao produto final, conforme apresentado na Tabela 4 e na Figura 16, para uma vazão do gás de arraste de 5,0 L/min, temperatura de pirólise de 1000°C e intensidade da frequência do nebulizador no nível máximo. Tais condições foram determinadas visando a maximização da porcentagem da fase MgAl_2O_4 após a etapa de síntese e minimização do tamanho dos cristalitos. Além disso, ressalta-se que a temperatura no nível inferior foi escolhida objetivando uma melhor compreensão do efeito do aditivo em relação à área específica, visto que as amostras produzidas a menores temperaturas apresentaram menor área superficial específica.

Tabela 4 – Níveis mínimos e máximos dos fatores para a análise da presença de aditivos no processo de PSPU.

Fator	Nível Mínimo (-)	Nível Máximo (+)
Aditivo	Nitrato de Cálcio	Fluoreto de Lítio
Concentração	6%	15%

Figura 16 – Árvore experimental do estudo da presença de aditivos no processo de PSPU.

3.4.4 Análise dos Compactados Sinterizados

Foram selecionadas cinco amostras obtidas pelo processo de PSPU para o estudo do produto final densificado após sinterização em um forno mufla na temperatura de 1650 °C pelo período de 2 h. A escolha das amostras foi realizada de forma a permitir a comparação entre as variáveis do processo investigadas, bem como a introdução do aditivo LiF, conforme apresentado na Tabela 5:

Tabela 5 – Amostras de aluminato de magnésio selecionadas para a análise da sinterização.

Fator	Amostra Nível Mínimo (-)	Amostra Nível Máximo (+)
Temperatura do forno	E2 (1000°C 2,5L/min F máx s/ ad.)	E6 (1100°C 2,5L/min F máx s/ ad.)
Vazão do gás de arraste	E2 (1000°C 2,5L/min F máx s/ ad.)	E4 (1000°C 5,0L/min F máx s/ ad.)
Frequência do nebulizador	E3 (1000°C 5,0L/min F mín s/ ad.)	E4 (1000°C 5,0L/min F máx s/ ad.)
Aditivo	E4 (1000°C 5,0L/min F máx s/ ad.)	A3 (1000°C 5,0L/min F máx 6%LiF)

Ressalta-se ainda que esta seleção foi feita visando a simplificação do planejamento experimental através da minimização do número de amostras a serem tratadas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise das Variáveis do Processo

4.1.1 Fluorescência de Raios X

As composições químicas em porcentagens mássicas normalizadas considerando os compostos com concentrações superiores a 0,01% para os pós obtidos pelo processo de PSPU são apresentadas na Tabela 6:

Tabela 6 – Composição química das amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU (% mássica).

Amostra	E1 1000°C 2,5L/min F mín	E2 1000°C 2,5L/min F máx	E3 1000°C 5,0L/min F mín	E4 1000°C 5,0L/min F máx	E5 1100°C 2,5L/min F mín	E6 1100°C 2,5L/min F máx	E7 1100°C 5,0L/min F mín	E8 1100°C 5,0L/min F máx
Al ₂ O ₃ (%)	70,54	72,67	72,17	69,98	71,69	70,05	70,58	70,44
MgO (%)	29,02	26,89	27,29	29,49	27,70	29,42	28,89	29,12
SO ₃ (%)	0,16	0,17	0,16	0,18	0,22	0,22	0,12	0,15
Na ₂ O (%)	0,10	0,10	0,16	0,13	0,12	0,12	0,13	0,09
Cl (%)	0,08	0,08	0,10	0,10	0,12	0,10	0,11	0,07
CaO (%)	0,05	0,02	0,04	0,03	0,04	0,02	0,04	0,04
SiO ₂ (%)	0,03	0,04	0,04	0,04	0,06	0,04	0,07	0,06
Fe ₂ O ₃ (%)	0,02	0,01	0,01	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02

Observa-se que as amostras sintetizadas são constituídas majoritariamente pelos elementos alumínio, magnésio e oxigênio, além da presença de pequenas quantidades de impurezas (~0,5%), dentre as quais ressalta-se o enxofre, sódio e cloro como os principais contaminantes nas amostras produzidas.

A proporção mássica das amostras analisadas também apresentou boa concordância com a proporção teórica do aluminato de magnésio (28,2% em massa de MgO e 71,8% em massa de Al₂O₃), sendo verificado apenas desvios pequenos em relação aos valores de referência ponderados, mais precisamente na faixa de 2,3% a 6,6%. Estes resultados sugerem a possibilidade de obtenção do aluminato de magnésio isento de fases secundárias após a etapa de sinterização.

4.1.2 Difração de Raios X

Os difratogramas das amostras sintetizadas pelo método da PSPU são exibidos na Figura 17.

Figura 17 – Difratogramas das amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.

Os resultados indicam que os materiais apresentam cristalinidade parcial e formação de fases secundárias ao aluminato de magnésio. A variação das intensidades dos picos sugere ainda que as amostras apresentam tamanhos de cristalitos distintos, assim como porcentagens relativas das fases diferentes, uma vez que a altura média e a área dos referidos picos estão diretamente relacionadas com estas propriedades. Ressalta-se ainda que os picos observados encontram-se nas mesmas posições para todas as amostras.

Utilizando-se o software HighScore Plus, constata-se que a fase majoritária das amostras estudadas corresponde ao aluminato de magnésio, sendo ainda verificada a presença de óxido de magnésio e de pequenas quantidades de uma terceira fase, possivelmente relacionada à existência de impurezas ou algum composto secundário formado durante o processo de síntese. Para efeitos de análises, considerou-se que

esta terceira fase corresponde ao ácido adípico, o qual pode ser sintetizado a partir de reagentes orgânicos em meios contendo íons nitrato.

A porcentagem relativa das fases obtidas pelo método de Rietveld, bem como os índices de discrepância GOF (*“Goodness of Fit”*), R_{wp} e R_{exp} são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Porcentagens relativas das fases e índices de discrepância das amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.

Amostra	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
	1000°C 2,5L/min F mín	1000°C 2,5L/min F máx	1000°C 5,0L/min F mín	1000°C 5,0L/min F máx	1100°C 2,5L/min F mín	1100°C 2,5L/min F máx	1100°C 5,0L/min F mín	1100°C 5,0L/min F máx
MgAl ₂ O ₄ (%)	56,9	74,7	64,8	76,1	60,9	73,7	70,0	77,7
MgO (%)	42,1	23,7	33,5	22,3	39,0	24,8	28,2	20,4
Ácido Adípico (%)	1,0	1,6	1,6	1,6	0,1	1,6	1,8	1,9
GOF	10,6	19,6	9,2	13,7	12,9	19,1	11,7	19,9
R_{wp}	10,3	14,0	9,4	11,4	11,3	13,8	10,8	14,2
R_{exp}	3,2	3,2	3,1	3,1	3,2	3,1	3,1	3,2

Os resultados obtidos apresentam um desvio considerável em relação à faixa reportada como ideal na literatura ($GOF \cong 4$, $R_{wp} \cong 22\%$ e $R_{exp} \cong 2,6\%$), atingindo até 5 vezes o valor proposto para bons ajustes. Tais resultados, no entanto, podem ser interpretados como um reflexo da cristalinidade parcial das amostras analisadas, o que pode afetar o ajuste adequado do método. Os resultados apresentados na Tabela 7, para efeito de análise das variáveis de processo, estão plotados no gráfico de variabilidade da Figura 18.

Figura 18 – Gráfico de variabilidade das porcentagens relativas das fases nas amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.

Neste gráfico, é possível visualizar de forma didática o efeito que cada parâmetro do processo apresenta no que se refere à porcentagem relativa das fases nas amostras estudadas. Observa-se que a intensidade da frequência de nebulização apresenta a maior influência, seguida pela vazão do gás de arraste, conforme os pesos apresentados no Gráfico de Pareto da Figura 19, estimados pelo software de análises estatísticas JUMP 8:

Figura 19 – Gráfico de Pareto para avaliação dos parâmetros de processo em relação às porcentagens relativas das fases nas amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.

Os resultados obtidos indicam que, em relação à fase aluminato de magnésio, a intensidade da frequência de nebulização é o fator primordial para a obtenção de um composto isento de fases secundárias. Neste contexto, a vazão do gás de arraste e a temperatura apresentam uma influência inferior em relação à pureza do produto final, sendo o papel da temperatura inclusive de menor expressão que o par combinado “vazão x frequência”, o qual influencia negativamente a pureza do produto final.

Os tamanhos de cristalitos das amostras também foram estimados com base na Equação de Scherrer para os picos de maior intensidade do aluminato de magnésio, observados em $2\theta = 37^\circ$ e $2\theta = 45^\circ$, conforme a Tabela 8 abaixo:

Tabela 8 – Tamanho médio de cristalitos das amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU (nm).

Amostra	E1 1000°C 2,5L/min F mín	E2 1000°C 2,5L/min F máx	E3 1000°C 5,0L/min F mín	E4 1000°C 5,0L/min F máx	E5 1100°C 2,5L/min F mín	E6 1100°C 2,5L/min F máx	E7 1100°C 5,0L/min F mín	E8 1100°C 5,0L/min F máx
Pico 1 ($2\theta=37^\circ$)	4,9	5,7	4,0	4,9	6,2	6,6	4,4	4,6
Pico 2 ($2\theta=45^\circ$)	5,5	6,4	4,5	5,5	7,0	7,5	5,0	5,2
Média	5,2	6,1	4,3	5,2	6,6	7,0	4,7	4,9

As amostras apresentaram tamanhos médios de cristalitos na faixa de 4,3 a 7,0 nm, sendo também verificada a influência das variáveis de processo nestes resultados. Visando a análise das variáveis do processo de síntese do aluminato de magnésio por meio da PSPU, os tamanhos de cristalitos estimados pela Equação de Scherrer são plotados no gráfico exibido na Figura 20:

Figura 20 – Gráfico de variabilidade do tamanho médio de cristalitos nas amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.

Observa-se que, diferentemente da porcentagem relativa das fases, o tamanho de cristalitos é influenciado significativamente pela vazão do gás de arraste, seguido pela temperatura de pirólise e frequência de nebulização, que apresentam pesos próximos, conforme pode ser verificado no Gráfico de Pareto da Figura 21.

Figura 21 – Gráfico de Pareto para avaliação dos parâmetros de processo em relação ao tamanho médio dos cristalitos nas amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.

Tais resultados permitem concluir que as propriedades do produto final irão requerer um ajuste fino dos parâmetros envolvidos no processo de síntese para atender as especificações desejáveis para o produto final. Neste contexto, observa-se que para maiores frequências de nebulização, obtêm-se maiores níveis de pureza

do produto final, enquanto menores tempos de residência no forno de pirólise irão resultar em maiores tamanhos de cristalitos.

4.1.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Os espectros obtidos por espectroscopia no infravermelho no modo transmitância são apresentados nas Figuras 22 e 23.

Figura 22 – Espectros das amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PPSU na região de 400 – 1800 cm^{-1} .

Figura 23 – Espectros das amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PPSU na região de 3000 – 4000 cm^{-1} .

Observa-se nos espectrogramas indicados que as amostras apresentam grupos vibracionais nas mesmas posições. Os picos referentes às (1) ligações Metal-O ($530 - 900 \text{ cm}^{-1}$) apresentam resolução característica de pós com tamanhos de cristalitos reduzidos e baixa cristalinidade. Também se observa que os picos referentes às (3) vibrações do nitrato iônico ($1340 - 1420 \text{ cm}^{-1}$) possuem intensidade comparável aos picos relacionados às ligações Metal-O, enquanto as (2, 4) vibrações referentes ao nitrato covalente ($1250 - 1310 \text{ cm}^{-1} / 1600 - 1650 \text{ cm}^{-1}$) resultaram em picos de baixa intensidade.

As bandas de vibração verificadas na região de $3200 - 3750 \text{ cm}^{-1}$ exibidas na Figura 23 referem-se ao (5) estiramento de ligações do tipo OH, as quais são resultantes das contribuições das moléculas de água não dissociadas e dissociadas, sendo ambas adsorvidas.

Ressalta-se ainda que para a amostra E7 observa-se um pico a 3700 cm^{-1} , o qual pode ser relacionado à vibração da ligação OH adsorvido em MgO, confirmando a presença dessa fase nos materiais analisados.

Os demais picos observados apresentaram baixa intensidade, o que pode estar relacionado com contaminações orgânicas devido aos solventes utilizados para a recuperação dos pós e/ou limpeza dos materiais utilizados para realizar as análises.

4.1.4 Granulometria por Difração Laser

A Figura 24 e a Tabela 9 apresentam os resultados obtidos pela técnica de granulometria por difração laser, nos quais é possível observar que, em geral, as amostras apresentam distribuição granulométrica com dois grupos de diâmetros médios de aglomerados, sendo um grupo mais expressivo na faixa de $2 - 4 \mu\text{m}$, referente aos pós analisados, e um grupo menos expressivo na faixa de $11 - 12 \mu\text{m}$, possivelmente resultante do dispersante utilizado.

Os diâmetros médios dos pós produzidos encontram-se situados na faixa de $4,7 \pm 0,7 \mu\text{m}$, com exceção das amostra E3 e E5, que apresentaram aglomerados ligeiramente menores e maiores, respectivamente.

Figura 24 – Curvas granulométricas das amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.

Tabela 9 – Diâmetros médios das amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.

Granulometria por Difração Laser (μm)	
Amostra	$d_{0,5}$
E1 (1000°C 2,5L/min F mín)	$4,1 \pm 0,1$
E2 (1000°C 2,5L/min F máx)	$4,4 \pm 0,1$
E3 (1000°C 5,0L/min F mín)	$3,7 \pm 0,1$
E4 (1000°C 5,0L/min F máx)	$4,4 \pm 0,1$
E5 (1100°C 2,5L/min F mín)	$6,0 \pm 0,2$
E6 (1100°C 2,5L/min F máx)	$5,3 \pm 0,2$
E7 (1100°C 5,0L/min F mín)	$4,8 \pm 0,1$
E8 (1100°C 5,0L/min F máx)	$4,7 \pm 0,1$

Novamente visando entender o impacto das variáveis do processo de síntese do aluminato de magnésio em relação às propriedades finais do produto, utilizou-se o gráfico de variabilidade dos diâmetros médios ($d_{0,5}$) das amostras, apresentado na Figura 25.

Figura 25 – Gráfico de variabilidade do diâmetro médio dos aglomerados nas amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.

Pelo gráfico de variabilidade observa-se que o efeito da temperatura no diâmetro médio das partículas aparenta ser o parâmetro de maior influência nesta propriedade, o que de fato pode ser confirmado pelo Gráfico de Pareto com os pesos relativos de cada fator apresentado na Figura 26. Apesar deste efeito, é possível verificar que a variação do diâmetro médio das partículas é pequena, e está compreendida dentro do desvio padrão para a maioria das amostras.

Figura 26 – Gráfico de Pareto para avaliação dos parâmetros de processo em relação ao diâmetro médio dos aglomerados nas amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.

É importante distinguir que os resultados obtidos pela Granulometria por Difração Laser se referem ao diâmetro médio dos aglomerados, enquanto os resultados obtidos pelo método de Rietved estão relacionados com o tamanho médio das partículas fundamentais que formam estes aglomerados.

4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias das amostras sem aditivos obtidas por MEV são apresentadas nas Figuras 27.a e 27.b:

Amostra E1

Amostra E2

Amostra E3

Amostra E4

Figura 27.a – Micrografias obtidas por MEV das amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU. (Magnitude do Aumento 10000x)

Figura 27.b – Micrografias obtidas por MEV das amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU. (Magnitude do Aumento 10000x)

Os nanocristais de MgAl_2O_4 foram formados após evaporação do solvente nas gotículas da solução e a subsequente decomposição dos precursores. Portanto, espera-se que a aglomeração das nanopartículas preservem a esfericidade das gotículas, o que de fato é observado pelas micrografias obtidas por MEV.

Constata-se ainda que as amostras apresentam aglomerados constituídos majoritariamente por partículas esféricas maciças e com diâmetros médios na faixa de 0,2 – 2,5 μm . Também se verifica uma menor quantidade de aglomerados com aspecto característico à fase MgO (HE, 2006), de morfologia similar a plaquetas, conforme exemplificado para a amostra E2 na Figura 28.

Figura 28 – Micrografia obtida por MEV da amostra E2.
(Magnitude do Aumento 100000x)

As morfologias observadas nas amostras indicam que o tempo de residência na temperatura de formação do aluminato de magnésio não foi suficiente para concluir a etapa de precipitação na superfície das gotas, resultando em um produto final de baixa cristalinidade e com presença de fases secundárias, o que pode ser confirmado pelos resultados obtidos por difração de raios X.

As micrografias obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura também estão de acordo com os resultados obtidos na Granulometria por Difração Laser considerando-se o primeiro grupo de aglomerados da distribuição bimodal obtida, comprovando o efeito do dispersante utilizado para a realização da técnica de estudo da granulometria em relação ao segundo grupo de aglomerados da referida distribuição.

4.1.6 Adsorção de N_2

Os resultados de área de superfície específica obtidos pelo método de BET são expostos na Tabela 10. As amostras apresentam área específica na faixa de 20,6 a 39,1 m²/g, sugerindo que as variáveis do processo irão influenciar diretamente esta propriedade do produto. Os resultados obtidos são ainda significativamente inferiores ao esperado para amostras de aluminato de magnésio puro, as quais resultaram em cerca de 100 m²/g de área de superfície específica para pós produzidos por PSPU a

1100°C (CAMARGO et al., 2016), indicando a influência de fases secundárias na redução da área específica de amostras contendo aluminato de magnésio.

Tabela 10 – Área de superfície específica das amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.

Área de Superfície Específica (m ² /g)	
Amostra	Multi Point
E1 (1000°C 2,5L/min F mín)	24,1 ± 1,2
E2 (1000°C 2,5L/min F máx)	24,6 ± 1,2
E3 (1000°C 5,0L/min F mín)	25,4 ± 1,3
E4 (1000°C 5,0L/min F máx)	20,6 ± 1,0
E5 (1100°C 2,5L/min F mín)	39,1 ± 2,0
E6 (1100°C 2,5L/min F máx)	31,9 ± 1,6
E7 (1100°C 5,0L/min F mín)	32,3 ± 1,6
E8 (1100°C 5,0L/min F máx)	30,3 ± 1,5

A Figura 29 apresenta a correlação das variáveis do processo em relação à área de superfície específica:

Figura 29 - Gráfico de variabilidade da área específica das amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.

Assim como o diâmetro médio das partículas, observa-se que a temperatura exibe a maior influência em relação à área específica das amostras, conforme indicado na Figura 30.

Figura 30 – Gráfico de Pareto para avaliação dos parâmetros de processo em relação à área específica das amostras sem aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.

De fato, a temperatura do processo é o fator significativo para a área de superfície das amostras, sendo que quanto maior a temperatura, maior a área específica obtida. Já a intensidade da frequência de nebulização e a vazão do gás de arraste apresentam menor influência e afetam de forma inversa a área específica.

Considerando todos os parâmetros avaliados, conclui-se que a melhor condição de síntese é observada maximizando a frequência de nebulização para obtenção de maior porcentagem da fase de interesse (MgAl_2O_4), com vazões do gás de arraste também no nível superior (5,0 L/min) visando a redução do tamanho de cristalitos, e processando a pirólise a temperaturas mais altas (1100°C), devido à maior área específica obtida para estas amostras. No entanto, a análise da presença de aditivos apresentada a seguir foi realizada a temperaturas inferiores (1000°C), visando uma melhor compreensão do efeito do aditivo em relação à área específica, uma vez que amostras contendo menores áreas específicas foram obtidas nesta condição.

4.2. Análise da Presença de Aditivos

4.2.1 Fluorescência de Raios X

As composições químicas em porcentagens mássicas normalizadas considerando os compostos com concentrações superiores a 0,01% para os pós obtidos pelo processo de PSPU são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 – Composição química das amostras com aditivos sintetizadas no sistema de PSPU (% mássica).

Amostra	A1	A2	A3	A4
	6%M CaO	15%M CaO	6%M LiF	15%M LiF
Al ₂ O ₃ (%)	68,97	69,60	70,36	69,80
MgO (%)	28,29	24,60	27,78	26,00
CaO (%)	2,18	5,14	0,06	0,05
F (%)	<0,001	<0,001	1,27	3,65
SO ₃ (%)	0,13	0,18	0,14	0,15
Na ₂ O (%)	0,12	0,19	0,14	0,14
SiO ₂ (%)	0,08	0,11	0,09	0,08
Cl (%)	0,19	0,10	0,11	0,09
Fe ₂ O ₃ (%)	0,03	0,02	0,02	0,02

As amostras sintetizadas com a presença de aditivos também são constituídas majoritariamente pelos elementos alumínio, magnésio e oxigênio, além do respectivo aditivo (cálcio ou fluoreto de lítio) e da presença de pequenas quantidades de impurezas (~0,5%), dentre as quais ressalta-se o enxofre, sódio, silício e cloro como os principais contaminantes nas amostras produzidas.

Em relação às proporções mássicas, as amostras estão em concordância com a composição do aluminato de magnésio, sendo verificado desvios de 0,1% a 5,8% em relação à proporção mássica teórica do composto, com exceção da amostra A2 que apresentou um desvio superior à média observada (10,6%).

Finalmente, ressalta-se que a ocorrência de perdas de aditivos durante o processo de síntese mostrou-se insignificante, resultando em dopagens com rendimentos próximos aos teóricos.

4.2.2 Difração de Raios X

As amostras sintetizadas laboratorialmente pelo método de PSPU com aditivos resultaram nos difratogramas apresentados Figura 31.

Figura 31 – Difratomogramas das amostras com aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.

Assim como nas amostras sem aditivos, os resultados indicam que os materiais apresentam cristalinidade parcial e formação de fases secundárias ao aluminato de magnésio. No entanto, a presença dos aditivos não resultou em fases distintas às observadas nas amostras sem aditivos, sugerindo a viabilidade da utilização do nitrato de cálcio e fluoreto de lítio como aditivos de sinterização do aluminato de magnésio, desde que respeitado o limite de solubilidade.

A variação das alturas dos picos sugere ainda que as amostras apresentam tamanhos de cristalitos distintos, assim como porcentagens relativas das fases diferentes. Os picos observados nos difratogramas encontram-se nas mesmas posições para todas as amostras, no entanto, verifica-se que as amostras com fluoreto de lítio resultaram em difratogramas com picos mais definidos, o que indica o potencial deste aditivo em relação à cristalinidade do produto final.

A porcentagem relativa das fases para as amostras dopadas, assim como os índices de discrepância GOF, R_{wp} e R_{exp} , são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Porcentagens relativas das fases e índices de discrepância das amostras com aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.

Amostra	A1	A2	A3	A4
	6%M CaO	15%M CaO	6%M LiF	15%M LiF
MgAl ₂ O ₄ (%)	63,1	65,6	73,8	79,2
MgO (%)	35,7	32,3	25,9	20,4
Ácido Adípico (%)	1,2	2,1	0,3	0,3
GOF	11,3	9,65	11,9	15,5
R _{wp}	11,2	9,99	10,8	12,2
R _{exp}	3,3	3,2	3,1	3,1

As amostras dopadas com cálcio apresentaram porcentagens relativas da fase aluminato de magnésio inferiores em relação à amostra sem aditivos sintetizada nas mesmas condições e também em relação às amostras dopadas com fluoreto de lítio.

Em relação às amostras contendo fluoreto de lítio, estas resultaram em porcentagens relativas próximas à amostra de referência, sem apresentar fases secundárias adicionais no produto final.

As porcentagens relativas das fases estimadas pelo método de Rietveld para as amostras com aditivos também resultaram em um desvio considerável em relação à faixa reportada como ideal na literatura para os parâmetros GOF, R_{wp} e R_{exp}, sugerindo a cristalinidade parcial das amostras analisadas.

Os tamanhos de cristalitos das amostras estimados pela Equação de Scherrer para os picos de maior intensidade da fase MgAl₂O₄ são expostos na Tabela 13.

Tabela 13 – Tamanho médio dos cristalitos das amostras com aditivos sintetizadas no sistema de PSPU (nm).

Amostra	A1	A2	A3	A4
	6%M CaO	15%M CaO	6%M LiF	15%M LiF
Pico 1 (2θ=37°)	3,3	3,3	6,6	6,0
Pico 2 (2θ=45°)	3,7	3,8	7,6	6,8
Média	3,5	3,6	7,1	6,4

Comparando-se os resultados acima com o tamanho médio dos cristalitos obtido para a amostra sintetizada nas mesmas condições sem aditivos, constata-se que a introdução do cálcio irá resultar em cristalitos menores, enquanto a adição do fluoreto de lítio promove o efeito contrário, ou seja, tamanhos de cristalitos maiores são obtidos quando da utilização deste aditivo. O efeito dos aditivos foi de cerca de 30% em relação ao tamanho médio de cristalitos obtido para a amostra E4 (5,19 nm),

indicando que a utilização de aditivos apresenta um efeito considerável em relação à microestrutura do aluminato de magnésio.

4.2.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Os espectros obtidos por espectroscopia no infravermelho das amostras com aditivos estão expostos nas Figuras 32 e 33.

Figura 32 – Espectros das amostras com aditivos sintetizadas no sistema de PSPU na região de 400 – 1800 cm^{-1} .

Figura 33 – Espectros das amostras com aditivos sintetizadas no sistema de PSPU na região de 3000 – 4000 cm^{-1} .

Assim como nas amostras sem aditivos, os espectrogramas apresentam grupos vibracionais para os mesmos comprimentos de onda, sendo verificado a presença de picos referentes às (1) ligações Metal-O ($530 - 900 \text{ cm}^{-1}$), picos referentes às (3) vibrações do nitrato iônico ($1340 - 1420 \text{ cm}^{-1}$) e do (2, 4) nitrato covalente ($1250 - 1310 \text{ cm}^{-1} / 1600 - 1650 \text{ cm}^{-1}$), além de bandas de vibração relacionadas ao (5) estiramento de ligações do tipo OH ($3200 - 3750 \text{ cm}^{-1}$).

A presença dos aditivos não resultou em novos grupos vibracionais nas amostras, o que pode estar relacionado com a baixa concentração dos mesmos, bem como a posição que os átomos dos dopantes assumem no reticulado cristalino do material.

Outros picos observados apresentaram baixa intensidade e podem estar relacionados com impurezas orgânicas e/ou solventes utilizados para a recuperação dos pós e/ou limpeza dos materiais utilizados para realizar as análises

4.2.4 Granulometria por Difração Laser

A Figura 34 e a Tabela 14 apresentam os resultados da granulometria a laser para as amostras com aditivos.

Figura 34 – Curvas granulométricas das amostras com aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.

Tabela 14 – Diâmetros médios das amostras com aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.

Granulometria por Difração Laser (μm)	
Amostra	$d_{0,5}$
A1 (6%M CaO)	$4,7 \pm 0,1$
A2 (15%M CaO)	$5,1 \pm 0,2$
A3 (6%M LiF)	$5,5 \pm 0,2$
A4 (15%M LiF)	$4,2 \pm 0,1$

As amostras dopadas apresentam distribuição granulométrica similar às amostras sem aditivos, ou seja, contendo distribuição formada por dois grupos de diâmetros de aglomerados, sendo um grupo mais expressivo na faixa de 2 – 4 μm , e um outro grupo menos expressivo na faixa de 11 – 12 μm , sendo este último possivelmente resultante do dispersante utilizado. Os diâmetros médios das amostras encontram-se próximos ao valor obtido para a amostra sintetizada nas mesmas condições sem aditivos, ou seja 4,4 μm .

Observa-se ainda que o cálcio apresentou aumento do diâmetro médio dos aglomerados com o aumento da concentração, enquanto o lítio apresentou efeito contrário. No entanto, as faixas de tamanho observadas são relativamente próximas entre si, não sendo verificado grandes efeitos.

O gráfico de variabilidade exibido na Figura 35 apresenta os resultados obtidos na granulometria por difração laser:

Figura 35 – Gráfico de variabilidade do diâmetro médio dos aglomerados nas amostras com aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.

Apesar dos aditivos influenciarem os tamanhos médios dos cristalitos, não se observa um efeito significativo em relação ao diâmetro dos aglomerados, sugerindo

que a presença de aditivos na solução precursora, considerando as concentrações estudadas, não irá afetar a morfologia e dimensões das gotas produzidas pelo sistema de nebulização ultrassônico, bem como dos aglomerados do produto final.

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias obtidas por MEV são apresentadas na Figura 36.

Figura 36 – Micrografias obtidas por MEV das amostras com aditivos sintetizadas no sistema de PSPU. (Magnitude do Aumento 10000x)

Assim como nas amostras sem aditivos, observa-se que os aglomerados obtidos são formados principalmente por partículas esféricas maciças e com

diâmetros médios na faixa de 0,2 – 2,5 μm , e também por uma menor quantidade de aglomerados contendo aspecto em formato de plaquetas característico à fase MgO .

As morfologias observadas nas amostras com aditivos também indicam que o tempo de residência na temperatura de formação do aluminato de magnésio não foi suficiente para concluir a etapa de precipitação na superfície das gotas, resultando em um produto final de baixa cristalinidade e com presença de fases secundárias, o que pode ser confirmado pelos resultados obtidos por difração de raios X.

Finalmente, ressalta-se que a presença dos aditivos não alterou significativamente a morfologia das amostras em relação ao material não dopado, mesmo para concentrações maiores de aditivos, o que pode ser verificado na comparação de amostras sintetizadas nas mesmas condições apresentada na Figura 37.

Amostra E4

Amostra A2

Amostra A4

Figura 37 – Micrografias obtidas por MEV de amostra sem aditivos (E4) e amostras com aditivos CaO (A2) e LiF (A4). (Magnitude do Aumento 50000x)

Considerando-se o primeiro grupo de aglomerados obtidos na granulometria por difração laser, os quais apresentam diâmetros médios na faixa de 2 – 4 μm , é possível inferir que os resultados obtidos no MEV também apresentam boa concordância com os tamanhos médios de aglomerados.

4.2.6 Adsorção de N_2

As áreas superficiais das amostras com aditivos são expostas na Tabela 15.

Tabela 15 – Área de superfície específica das amostras com aditivos sintetizadas no sistema de PSPU.

Área de Superfície Específica (m^2/g)	
Amostra	Multi Point
A1 (6%M CaO)	$21,8 \pm 1,1$
A2 (15%M CaO)	$17,2 \pm 0,9$
A3 (6%M LiF)	$50,4 \pm 2,5$
A4 (15%M LiF)	$53,8 \pm 2,7$

As amostras dopadas com cálcio apresentam área específica próximas à amostra sem aditivos E4 sintetizada nas mesmas condições ($20,6 \text{ m}^2/\text{g}$), sendo que o aumento da concentração de cálcio resulta em uma redução em relação à amostra de referência. Isto ocorre provavelmente devido à sinterização parcial durante o processo de pirólise, levando à formação de contornos de grão e consequente diminuição da área de superfície específica.

Conclui-se, portanto, que o CaO é um aditivo eficiente para a sinterização do aluminato de magnésio, e deve permitir a ativação da sinterização para as temperaturas de pirólise utilizadas (1000°C e 1100°C).

Ao contrário do cálcio, o fluoreto de lítio resultou em um aumento de cerca de 150% da área específica em relação à amostra de referência, sendo que maiores concentrações do aditivo irão promover um aumento ainda maior do parâmetro analisado. Tais resultados podem ser interpretados como uma confirmação da teoria proposta por Reimanis et al. (2014), de que a presença de LiF altera a força motriz do crescimento de grão no espinélio, uma vez que este aditivo altera a química ou estrutura dos contornos de grãos durante a sinterização, afetando, portanto, a área específica do produto final.

4.3. Análise dos Compactados Sinterizados

4.3.1 Difração de Raios X

Os difratogramas das amostras sintetizadas laboratorialmente pelo método da PSPU e sinterizadas em um forno mufla a 1650°C por 2 horas são apresentados na Figura 38.

Figura 38 – Difratogramas das amostras sintetizadas no sistema de PSPU após sinterização.

É possível verificar que após a sinterização houve a remoção da fase residual de MgO para todas as amostras selecionadas, resultando em amostras de aluminato de magnésio puro. O produto final apresenta-se também cristalino, diferentemente dos pós sintetizados pelo processo de PSPU antes da realização da sinterização, o que pode ser observado pelo formato definido e bases estreitas dos difratogramas.

Ressalta-se, portanto, que a PSPU é um processo eficiente para a produção de MgAl_2O_4 , desde que o material apresente estequiometria adequada após a etapa de síntese. Ou seja, mesmo apresentando fases secundárias após a pirólise, o tratamento térmico durante a sinterização realizada a 1650°C é suficiente para que a fase aluminato de magnésio pura seja obtida.

4.3.2 Densidade

A densidade geométrica a verde e a densidade das amostras sinterizadas calculadas baseado no princípio de Arquimedes são apresentadas Tabela 16.

Tabela 16 – Densidade das amostras sintetizadas no sistema de PSPU antes e após sinterização.

Amostra	Densidade (g/cm ³)			
	Antes Sinterização		Após Sinterização	
	Calculado	Relativa	Calculado	Relativa
E2 (1000°C 2,5L/min F máx s/ ad.)	1,77 ± 0,02	49,5%	2,81± 0,01	78,6%
E3 (1000°C 5,0L/min F mín s/ ad.)	1,79 ± 0,02	50,0%	2,83± 0,01	79,2%
E4 (1000°C 5,0L/min F máx s/ ad.)	1,79 ± 0,02	50,0%	2,82± 0,01	78,7%
E6 (1100°C 2,5L/min F máx s/ ad.)	1,92 ± 0,02	53,8%	3,03± 0,01	84,7%
A3 (1000°C 5,0L/min F mín 6%LiF)	1,80 ± 0,02	50,3%	3,22± 0,01	90,1%

As amostras não apresentaram grandes desvios em relação à densidade a verde, sendo observada a média de 1,82 g/cm³ para esta propriedade e um desvio padrão de apenas 0,06 g/cm³. No entanto, as densidades obtidas pelo princípio de Arquimedes após a sinterização indicam que a temperatura de síntese durante a etapa de pirólise, assim como a presença do aditivo LiF, influenciam significativamente a densificação do produto final.

A temperatura de síntese de 1000°C durante o processo de PSPU resultou em amostras com menor área específica quando comparadas às amostras sintetizadas a 1100°C, conforme discutido nos capítulos anteriores. Esta propriedade pode, portanto, estar relacionada com os menores valores de densidade obtidos após a sinterização das amostras sintetizadas em temperaturas mais baixas, conforme relação apresentada na Figura 39.

Figura 39 – Densidade relativa das amostras sintetizadas no sistema de PSPU após sinterização em função da área específica do pó antes do tratamento térmico.

De fato, visto que a força motriz da sinterização consiste na redução da energia do sistema pela minimização das áreas de superfície das interfaces, espera-se que materiais que possuam maiores áreas específicas, e consequentemente, maiores energias de superfície, apresentem também maior densificação quando da realização do tratamento térmico, devido à maior força motriz para realização do processo.

No entanto, o melhor resultado de densificação foi obtido para a amostra contendo 6% molar de LiF, a qual apresentou densidade 11% superior às amostras sintetizadas a 1000°C sem aditivos, e 5% superior em relação à amostra sintetizada a 1100°C sem aditivos, confirmando a eficiência deste aditivo de sinterização, conforme reportado na literatura. É importante ressaltar que a presença de LiF, assim como o aumento da temperatura de síntese durante a pirólise, influenciam diretamente a área específica das amostras obtidas pelo processo de PSPU, sendo mais um indício de que esta propriedade é fundamental para a obtenção de um produto final com alta densificação.

Ressalta-se ainda que os parâmetros de processo frequência de nebulização e vazão do gás de arraste, os quais estão diretamente relacionadas à fração de MgAl_2O_4 presente no pó após a síntese e ao tamanho do cristalito, respectivamente, pouco influenciaram a densificação do produto final sinterizado. Conclui-se, portanto, que as melhores condições de síntese envolvem o aumento da temperatura de pirólise e/ou

incorporação de aditivos adequados, resultando em pós com maior área de superfície específica.

Em relação às propriedades ópticas do produto final, verifica-se que as densidades das amostras sinterizadas não são suficientes para a obtenção de aluminato de magnésio translúcido ou transparente, o que de fato foi comprovado pela coloração branca e opacidade das pastilhas após o tratamento térmico a 1650°C. Dessa forma, para a obtenção de amostras de aluminato de magnésio com propriedades ópticas superiores, mostra-se necessária a utilização de técnicas de sinterização com aplicação de pressão, como por exemplo, através da técnica SPS.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias obtidas por MEV das amostras sinterizadas a 1650°C são apresentadas nas Figuras 40.a e 40.b.

Figura 40.a – Micrografias obtidas por MEV das amostras sintetizadas no sistema de PSPU após sinterização. (Magnitude do Aumento 10000x)

Figura 40.b – Micrografias obtidas por MEV das amostras sintetizadas no sistema de PSPU após sinterização. (Magnitude do Aumento 10000x)

As amostras apresentaram considerável densificação após a sinterização, embora ainda seja possível observar a existência de poros livres com diâmetros médios de até 2,5 μm . As micrografias estão, portanto, alinhadas com os resultados de densidade obtidos experimentalmente pelo princípio de Arquimedes, além de justificar a coloração branca e opaca das amostras obtidas após sinterização.

Os tamanhos de grãos obtidos seguindo a norma ASTM E 112 são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Tamanho de grão das amostras sintetizadas após sinterização.

Amostra	Tamanho de Grão ASTM	Diâmetro Médio (μm)
E2 (1000°C 2,5L/min F máx s/ ad.)	$19,5 \pm 0,4$	$0,42 \pm 0,1$
E3 (1000°C 5,0L/min F mín s/ ad.)	$20,0 \pm 0,4$	$0,39 \pm 0,1$
E4 (1000°C 5,0L/min F máx s/ ad.)	$19,3 \pm 0,4$	$0,45 \pm 0,1$
E6 (1100°C 2,5L/min F máx s/ ad.)	$18,8 \pm 0,4$	$0,54 \pm 0,1$
A3 (1000°C 5,0L/min F mín 6%LiF)	$19,7 \pm 0,4$	$0,39 \pm 0,1$

Os resultados apresentados sugerem que as variáveis do processo de síntese e a incorporação de aditivos antes da etapa de sinterização não irão alterar significativamente o tamanho de grãos do compactado sinterizado, à exceção da temperatura da pirólise, visto que a amostra E6 apresentou diâmetro médio cerca de 22% superior às demais amostras. Dessa forma, a temperatura da pirólise durante a etapa de síntese e as condições em que a sinterização ocorre (temperatura e tempo) provavelmente irão ser os fatores significativos para o tamanho dos grãos.

4.3.4 Propriedades Mecânicas

Os resultados de módulo elástico reduzido (E_r), bem como módulo elástico (E) calculado pela equação (11) e dureza instrumentada (H), são exibidos na Tabela 18:

Tabela 18 – Propriedades mecânicas das amostras sintetizadas no sistema de PSPU após sinterização.

Amostra	E_r (GPa)	E (GPa)	H (GPa)
E2 (1000°C 2,5L/min F máx s/ ad.)	216 ± 12	249 ± 12	17 ± 2
E3 (1000°C 5,0L/min F mín s/ ad.)	213 ± 13	244 ± 13	17 ± 2
E4 (1000°C 5,0L/min F máx s/ ad.)	194 ± 7	218 ± 7	19 ± 1
E6 (1100°C 2,5L/min F máx s/ ad.)	202 ± 13	229 ± 13	16 ± 2
A3 (1000°C 5,0L/min F mín 6%LiF)	234 ± 9	275 ± 9	19 ± 1

Verifica-se que os módulos elásticos (E) das amostras encontram-se ligeiramente abaixo dos valores na faixa de 248-270 GPa reportados na literatura (DERICIOGLU et al., 2005), com desvios de até 16% em relação à referência, sendo o maior valor observado para a amostra contendo o aditivo LiF (A3). Para as demais amostras indicadas na Tabela 18, os valores obtidos foram próximos entre si, não sendo possível distinguir uma correlação com as variáveis de processo estudadas.

Ressalta-se que a porosidade das amostras pode afetar diretamente as medições do módulo elástico a partir da técnica utilizada.

No que se refere à dureza instrumentada, não foi observada uma correlação dos resultados em função das condições de síntese e/ou presença de aditivos das amostras, as quais apresentaram dureza no intervalo de 15 a 20 GPa. Destaca-se ainda que não foram encontrados valores referentes a este parâmetro na literatura pesquisada.

As durezas Vickers das amostras sinterizadas e a micrografia das indentações da amostra A3, como exemplo, são apresentadas na Tabela 19 e na Figura 41, respectivamente:

Tabela 19 – Dureza Vickers das amostras sintetizadas no sistema de PSPU após sinterização.

Amostra	HV2 (GPa)	HV10 (GPa)
E2 (1000°C 2,5L/min F máx s/ ad.)	$6,0 \pm 0,1$	$5,1 \pm 0,2$
E3 (1000°C 5,0L/min F mín s/ ad.)	$5,8 \pm 0,1$	$5,4 \pm 0,3$
E4 (1000°C 5,0L/min F máx s/ ad.)	$5,7 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,2$
E6 (1100°C 2,5L/min F máx s/ ad.)	$8,5 \pm 0,1$	$6,6 \pm 0,4$
A3 (1000°C 5,0L/min F mín 6%LiF)	$10,4 \pm 0,6$	$9,2 \pm 0,2$

Figura 41 – Micrografia obtida pelo microscópio óptico contendo indentações da amostra A3. (Magnitude do Aumento 20x)

Os resultados indicados na Tabela 19, obtidos utilizando-se cargas de 2 kgf, estão próximos aos valores reportados na literatura por Liu et al., que obtiveram

durezas Vickers de 11,05 GPa para amostras de aluminato de magnésio com densidade de 95,8% em relação à densidade teórica (LIU et al., 2016).

A partir destes resultados, também se conclui que a dureza Vickers está diretamente relacionada com a densidade das amostras sinterizadas, sendo observado um incremento de cerca de 43% de dureza quando da adição do aditivo LiF em relação aos produtos sem aditivos sintetizados a 1000°C, e de 30% quando da realização da síntese em temperaturas de 1100°C.

Em relação às durezas Vickers obtidas para cargas de 10 kgf, observa-se a mesma tendência em relação à densidade discutida anteriormente, embora os resultados sejam ligeiramente abaixo dos resultados obtidos para cargas de 2 kgf, com desvio médio de cerca de 12%.

Para efeito de comparação das propriedades mecânicas das amostras sinterizadas, utilizou-se as equações (1) e (2) para avaliação da fragilidade (B) e da habilidade do material dissipar energia balística (critério D), respectivamente, utilizando-se os resultados obtidos pela indentação instrumentada e as durezas Vickers calculadas com cargas de 10 kgf.

Os parâmetros apresentados na Tabela 20 foram calculados considerando-se o valor de tenacidade a fratura médio reportado na literatura ($1,636 \text{ MPa/m}^{1/2}$), visto que as formações de trincas nas amostras durante os ensaios de dureza não apresentaram aspectos e extensões em conformidade para a aplicação do método de Palmqvist (DERICIOGLU et al., 2005). Ressalta-se ainda que essa não conformidade pode estar relacionada com a limitação desta metodologia em relação às fraturas em materiais frágeis.

Tabela 20 – Fragilidade e Critério D das amostras das amostras sintetizadas no sistema de PSPU após sinterização.

Amostra	B x 10⁻⁶ (m⁻¹)	D x 10⁻¹¹ (s⁻¹)
E2 (1000°C 2,5L/min F máx s/ ad.)	478 ± 28	0,59 ± 0,03
E3 (1000°C 5,0L/min F mín s/ ad.)	442 ± 37	0,55 ± 0,05
E4 (1000°C 5,0L/min F máx s/ ad.)	445 ± 19	0,55 ± 0,02
E6 (1100°C 2,5L/min F máx s/ ad.)	565 ± 46	0,70 ± 0,06
A3 (1000°C 5,0L/min F mín 6%LiF)	943 ± 40	1,16 ± 0,05

As amostras sintetizadas a 1000°C sem aditivos apresentaram fragilidades (B) e critério D próximos ao intervalo da alumina com 98,5% de pureza ($420 - 460 \times 10^{-6} \text{ m}^{-1} / 0,54 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$), enquanto que a amostra sintetizada a 1100°C também resultou

em parâmetros próximos ao intervalo reportado para alumina com 99,7% de pureza ($525 - 545 \times 10^{-6} \text{ m}^{-1} / 0,66 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$), comprovando o potencial do material em estudo para substituição da alumina em aplicações balísticas (MEDVEDOVSKI, 2010). Observa-se, no entanto, que o estudo destes parâmetros foi realizado apenas para efeito de análise, uma vez que as amostras de aluminato de magnésio obtidas não apresentaram propriedades ópticas satisfatórias para aplicação em armaduras balísticas.

Finalmente, verifica-se que a amostra aditivada com LiF apresentou os maiores índices de fragilidade e habilidade em dissipar energia balística do grupo analisado, sendo o Critério D cerca de 43% superior ao valor reportado na literatura para alumina com 99,7% de pureza, evidenciando o efeito deste aditivo nas propriedades balísticas do aluminato de magnésio produzido pela PSPU.

5. CONCLUSÕES

- As amostras obtidas por meio do sistema de Pirólise de Spray gerado por Pulverização Ultrassônica apresentam-se constituídas majoritariamente por partículas esféricas maciças e com aglomerados de distribuição granulométrica em dois grupos de diâmetros médios, sendo um grupo mais expressivo na faixa de 2 – 4 μm , e um grupo menos expressivo na faixa de 11 – 12 μm , sendo este último provavelmente relacionado ao dispersante utilizado para a realização da técnica.
- A análise estatística do estudo dos parâmetros envolvidos no processo de síntese do aluminato de magnésio por meio da PSPU indicam que a intensidade da frequência de nebulização é o fator significativo para a obtenção da fase MgAl_2O_4 , enquanto que o tamanho de cristalitos é influenciado significativamente pela vazão do gás de arraste. Já em relação ao diâmetro médio dos aglomerados e à área específica de superfície, a temperatura de pirólise resultou como o fator de maior influência sobre estas propriedades das amostras analisadas, sendo um efeito mais pronunciado observado para a área específica de superfície.
- O estudo dos aditivos LiF e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ permite concluir que as amostras exibiram porcentagens relativas de fases próximas à amostra de referência, sem fases secundárias adicionais no produto final, além de distribuição granulométrica e morfologia também similares às amostras sem aditivos.
- A introdução do cálcio resulta em cristalitos com menores tamanhos médios, enquanto a adição do fluoreto de lítio promove o efeito contrário, ou seja, tamanhos de cristalitos maiores são obtidos quando da utilização deste aditivo.
- Observou-se um efeito considerável do aditivo LiF em relação à área específica de superfície das amostras, visto que o referido aditivo promove um aumento considerável da área de superfície dos produtos finais, resultando em aumentos de cerca de 60% em relação à amostra sintetizada nas mesmas condições. A utilização do cálcio resulta em amostras com áreas superficiais próximas ou ligeiramente menores em relação à amostra de referência,

possivelmente devido à ativação da sinterização para as temperaturas de pirólise utilizadas.

- No que se refere ao estudo dos compactados sinterizados, verificou-se que a fase residual de MgO foi removida após o tratamento térmico a 1650°C por um período de 2 horas, resultando em amostras de MgAl_2O_4 puro, conforme pretendido. Além disso, observou-se que o produto final apresenta-se cristalino, diferentemente dos pós precursores obtidos pelo sistema de PSPU, processo este que pode ser considerado eficiente para a produção de aluminato de magnésio sinterizado puro, desde que o material apresente estequiometria adequada após a etapa de síntese.
- Não foi possível a obtenção de amostras transparentes ou translúcidas, mesmo através de compactação utilizando-se pressão isostática anteriormente à sinterização, o que demonstra a necessidade da realização de um estudo aprofundado de diferentes condições de sinterização com aplicação de pressão.
- As amostras sinterizadas resultaram em densidades relativas de 78,6% a 90,1% em relação à densidade teórica, sendo que a temperatura de síntese de 1000°C durante o processo de PSPU resultou em um produto final com menor densidade quando comparado às amostras sintetizadas a 1100°C, o que aparenta estar diretamente relacionado com a área de superfície específica dos pós precursores.
- A incorporação do aditivo LiF resultou nos melhores resultados de densidade, mesmo para sínteses realizadas a 1000°C, resultando em um aumento de 11% em relação às amostras sintetizadas na mesma temperatura sem aditivos, o que reforça a influência da área de superfície específica dos pós sintetizados em relação às propriedades do produto final.
- Os produtos sinterizados apresentaram cerca de 0,41 μm de diâmetro médio dos grãos para amostras sintetizadas a 1000°C, e 0,54 μm para síntese a 1100°C. Não foram verificados impactos significativos no diâmetro médio dos grãos devido às demais variáveis do processo de síntese ou à incorporação de aditivos antes da etapa de sinterização.

- As amostras sinterizadas apresentaram módulo elástico ligeiramente abaixo dos valores reportados na literatura, sendo observado o maior valor para a amostra contendo o aditivo LiF. Para as demais amostras, os valores obtidos foram próximos entre si, não sendo possível distinguir uma correlação com as variáveis de processo nas quais cada amostra foi sintetizada, assim como os resultados de dureza instrumentada.
- As durezas Vickers das amostras apresentaram uma relação com a densidade dos compactados sinterizados, sendo observado um incremento de cerca de 43% de dureza quando da adição do aditivo LiF em relação aos produtos sem aditivos sintetizados a 1000°C, e de 30% quando da realização da síntese em temperaturas de 1100°C.
- A fragilidade e o critério D das amostras sintetizadas a 1000°C sem aditivos apresentaram boa concordância em relação à alumina com 98,5% de pureza, enquanto a amostra sintetizada a 1100°C também resultou em parâmetros próximos ao intervalo reportado para alumina com 99,7% de pureza. A amostra aditivada com LiF, no entanto, apresentou a maior fragilidade e habilidade em dissipar energia balística do grupo, sendo o critério D cerca de 43% superior ao valor reportado na literatura para alumina com 99,7% de pureza, evidenciando o efeito deste aditivo nas propriedades balísticas do aluminato de magnésio produzido pela PSPU.

6. REFERÊNCIAS

ABDI, M. S. et al. **Synthesis of Nano-Sized Spinel (MgAl_2O_4) from Short Mechanochemically Activated Chloride Precursors and its Sintering Behavior.** *Advanced Powder Technology*, v. 26, n. 1, p. 175–179, 2015.

ALBINATI, A.; WILLIS, B. T. M. **The Rietveld Method in Neutron and X-ray Powder Diffraction.** *Journal of Applied Crystallography*, v. 15, p. 361–374, 1982.

ANDERSON, C. E.; BIGGER, R. P.; WEISS, C. E. **Measurement of Damage Velocities in Impacts of Transparent Armor.** *Journal of Physics: Conference Series*, v. 500, 2014.

BANG, J. H. et al. **Nanostructured Materials Through Ultrasonic Spray Pyrolysis Ultrasonic Nebulization and Aerosol Formation Nanostructured Materials via Ultrasonic Spray Pyrolysis.** v. 7, p. 15–20, 1962.

BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics.** [s.l: s.n.].

CALIMAN, L. B. **Sinterização Flash do Condutor Catiônico Beta-Alumina Sintetizada pelo Método dos Precursores Poliméricos.** [s.l.] Universidade de São Paulo, 2015.

CAMARGO, M. T. T. et al. **Synthesis of Ca-doped Spinel by Ultrasonic Spray Pyrolysis.** *Materials Letters*, v. 171, p. 232–235, 2016.

CASTRO, R. H. R.; GOUVÊA, D. **Sintering and Nanostability: The Thermodynamic Perspective.** *Journal of the American Ceramic Society*, v. 99, n. 4, p. 1105–1121, 2016.

CHEN, W. W. et al. **In Situ Damage Assessment Using Synchrotron X-rays in Materials Loaded by a Hopkinson Bar.** *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, v. 372, n. 2015, 2014.

CHEN, W. W.; PARAB, N. D. **Crack Propagation Through Interfaces in a Borosilicate Glass and a Glass Ceramic.** *International Journal of Applied Glass Science*, v. 5, n. 4, p. 353–362, 2014.

CHIANG, YET-MING, DUNBAR P. BIRNIE, W. D. K. **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering.** 1. ed. [s.l.] Wiley, 1996.

DERICIOGLU, A. F. et al. **Effect of Chemical Composition on the Optical Properties and Fracture Toughness of Transparent Magnesium Aluminate Spinel Ceramics**. Materials Transactions, v. 46, n. 5, p. 996–1003, 2005.

ERTUG, B. **Sintering Applications**. [s.l.] InTech, 2013.

FRIEL, J. J. **Practical Guide to Image Analysis**. [s.l.: s.n.].

GANESH, I. et al. **Formation and Densification Behavior of Magnesium Aluminate Spinel: The Influence of CaO and Moisture in the Precursors**. Journal of the American Ceramic Society, 2005.

GANESH, I. **A Review on Magnesium Aluminate (MgAl_2O_4) Spinel: Synthesis, Processing and Applications**. International Materials Reviews, v. 58, n. 2, p. 63–112, 2012.

GERMAN, R. M. **Sintering Theory and Practice**. [s.l.: s.n.].

GOLDSTEIN, A. et al. **Transparent MgAl_2O_4 Spinel from a Powder Prepared by Flame Spray Pyrolysis**. Journal of the American Ceramic Society, v. 91, n. 12, p. 4141–4144, 2008.

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

GURAV, A. et al. **Aerosol Processing of Materials**. Aerosol Science and Technology, v. 19, n. 4, p. 411–452, 1993.

HANEY, E. J.; SUBHASH, G. **Damage Mechanisms Perspective on Superior Ballistic Performance of Spinel over Sapphire**. Experimental Mechanics, v. 53, n. 1, p. 31–46, 2013.

HE, Y. **MgO Nanostructured Microspheres Synthesized by an Interfacial Reaction in a Solid-Stabilized Emulsion**. Materials Letters, v. 60, n. 29-30, p. 3511–3513, 2006.

JACQUET, Q. **Síntese de Espinélio MgAl_2O_4 por Precipitação e Nebulização**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2014.

JANACKOVIC, D. et al. **Synthesis of Spinel Powders by the Spray Pyrolysis Method**. Key Engineering Materials, v. 132-136, p. 197–200, 1997.

KWON, B. J. et al. **Highly Transparent and Conducting Graphene-Embedded ZnO Films with Enhanced Photoluminescence Fabricated by Aerosol Synthesis**. *Nanotechnology*, v. 25, n. 8, p. 085701, 2014.

LAWSON, J. **Design and Analysis of Experiments with R**. CRC Press, 2015.

LIU, J. et al. **Pressureless Sintered Magnesium Aluminate Spinel with Enhanced Mechanical Properties Obtained by the Two-Step Sintering Method**. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 680, p. 133–138, 2016.

MEDVEDOVSKI, E. **Ballistic Performance of Armour Ceramics: Influence of Design and Structure. Part 1**. *Ceramics International*, v. 36, n. 7, p. 2103–2115, 2010.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. **An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation**. *Journal of Materials Research*, v. 7, n. 6, p. 1564–1580, 1992.

PAPINI, C. J.; NETO, R. M. L. **Análise Granulométrica de Pós Metálicos por Difração de Laser Via Seca**. *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, p. 5024–5035, 2006.

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

RAJ, S. S. et al. **MgAl₂O₄ Spinel: Synthesis, Carbon Incorporation and Defect-Induced Luminescence**. *Journal of Molecular Structure*, v. 1089, p. 81–85, 2015.

REIMANIS, I. E.; KLEEBE, H.-J.; DIGIOVANNI, A. **Transparent Spinel Fabricated from Novel Powders: Synthesis, Microstructure and Optical Properties**. 2004.

RONCONI, C. M. Disponível em: <<http://www.uff.br/lamate/index.php/bet>> Acesso em 15 de março de 2015.

SCHERER, P. **Nachr. Ges. Wiss. Gottingen**. *Chemisches Zentralblatt*, p. 98–100, 1918.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. 6. ed. [s.l: s.n.].

SHOCKEY, D. A.; SIMONS, J. W.; CURRAN, D. R. **The Damage Mechanism Route to Better Armor Materials**. International Journal of Applied Ceramic Technology, v. 7, p. 566–573, 2010.

SKAF, T. B. **Sinterização e Comportamento Dinâmico do Aluminato de Magnésio Aditivado com LiF e CaO**. [s.l.] Instituto Militar de Engenharia, 2012.

SPEAKMAN, S. A. **An Introduction to Rietveld Refinement using PANalytical X'Pert HighScore Plus v2.2d**. [s.l.: s.n.].

STRASSBURGE, E. **Ballistic Testing of Transparent Armour Ceramics**. Journal of the European Ceramic Society, v. 29, n. 2, p. 267–273, 2009.

STUER, M. et al. **Transparent Polycrystalline Alumina Using Spark Plasma Sintering: Effect of Mg, Y and La Doping**. Journal of the European Ceramic Society, 2010.

TALLADAY, T. G.; TEMPLETON, D. W. **Glass Armor – An Overview**. International Journal of Applied Glass Science, v. 5, n. 4, p. 331–333, 2014.

TRAN, T. B. et al. **Transparent Nanocrystalline Pure and Ca-Doped MgO by Spark Plasma Sintering of Anhydrous Nanoparticles**. Journal of the American Ceramic Society, v. 95, n. 4, p. 1185–1188, 2012.

TSYGANENKO; A.A.; SMIRNOV, K. S. **Vibrational Spectroscopy of Molecules and Macromolecules on Surfaces**. Vibrational Spectroscopy, v. 9, n. 3, p. 308–309, 1995.

WANG, S. F. et al. **Transparent Ceramics: Processing, Materials and Applications**. Progress in Solid State Chemistry, v. 41, n. 1-2, p. 20–54, 2013.

YE, G.; OPREA, G.; TROCZYNSKI, T. **Synthesis of MgAl₂O₄ Spinel Powder by Combination of Sol-Gel and Precipitation Processes**. Journal of the American Ceramic Society, v. 88, n. 20221, p. 3241–3244, 2005.