UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ANDRÉ AVANCINI BERNARDES

**Estudo da segregação de íons na superfície de nano-óxidos e sua
influência no processo de sinterização: o caso $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Li}_2\text{O}$**

São Paulo

2019

ANDRÉ AVANCINI BERNARDES

**Estudo da segregação de íons na superfície de nano-óxidos e sua
influência no processo de sinterização: o caso $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Li}_2\text{O}$**

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

São Paulo

2019

ANDRÉ AVANCINI BERNARDES

**Estudo da segregação de íons na superfície de nano-óxidos e sua
influência no processo de sinterização: o caso $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Li}_2\text{O}$**

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

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

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

Bernardes, André Avancini

Estudo da segregação de íons na superfície de nano-óxidos e sua influência no processo de sinterização: o caso $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Li}_2\text{O}$ / A. A. Bernardes -- versão corr. -- São Paulo, 2019.
76 p.

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

1.Aluminato de magnésio 2.Segregação em superfície 3.Pós nanométricos 4.Energia de Interface 5.Sinterização I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família pelo apoio, confiança e principalmente pelo amor demonstrado diariamente.

À Aline, pela paciência e incentivo constante ao longo destes anos de trabalho.

Ao professor Douglas Gouvêa, pela orientação e dedicação, que tanto me motivou a realizar este trabalho.

Ao Dr. Kleber Lanigra Guimarães, por apoiar o projeto e compartilhar seu conhecimento conosco.

Ao professor Ricardo Castro e sua equipe, pela ajuda e parceria ao longo de todo o projeto.

A esta universidade, seu corpo docente e administração que possibilitaram a realização deste trabalho.

Ao IPT e a FIPT por abrirem suas portas, acreditarem neste trabalho e nos apoiarem financeiramente.

Ao CNPEM e ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia pela colaboração.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

A CNPq pelo auxílio do projeto (proc. 407149/2013-9).

Aos amigos e a todos que participaram deste trabalho de alguma forma, direta ou indiretamente, meu muito obrigado.

RESUMO

O aluminato de magnésio é um óxido cerâmico conhecido como espinélio de magnésio e é bastante utilizado como material refratário devido ao seu alto ponto de fusão e resistência ao choque térmico. Quando denso e isento de porosidade, este material adquire elevada resistência mecânica e transparência na faixa do espectro eletromagnético do UV-visível ao infravermelho, permitindo aplicações como janelas para tanques de guerra, ponta de míssil teleguiado ou revestimento para reatores nucleares. Um fator que dificulta a fabricação do aluminato de magnésio nanométrico denso é a alta temperatura de sinterização, que pode chegar a valores tão elevados quanto 1700°C, favorecendo o crescimento de grãos. É verificado na literatura que este fenômeno não é controlado pela cinética inocuamente, mas também há contribuição de fatores termodinâmicos dependentes das energias das interfaces sólido-sólido, ou contornos de grãos (CG), e sólido-vapor, ou superfície. Sabendo disso, entende-se ser fundamental o desenvolvimento de um experimento que demonstre a dependência entre a nanoestabilidade de óxidos cerâmicos, a segregação nas diferentes interfaces e as energias das interfaces. Dessa forma, foi feita a síntese do aluminato de magnésio dopado com Li^+ pelo método da precipitação simultânea em meio alcoólico, calcinação do precipitado, caracterização dos pós obtidos, sinterização destes pós em diferentes condições e caracterização do sinterizado. Não houve formação de segunda fase nos pós calcinados, cujos cristalitos possuem dimensões entre 3,7 e 5,8 nm, enquanto as amostras sinterizadas possuem grãos com dimensões entre 46,0 e 153,3 nm. As análises de área superficial mostraram que há uma tendência de formação de contornos de grão com a dopagem de lítio. As análises químicas sugerem que ocorre a substituição do alumínio e do magnésio da superfície do aluminato pelo lítio com o aumento da dopagem, ocorrendo evaporação de dopante durante a sinterização. Também verificou-se que ocorre segregação de dopantes, principalmente nos contornos de grão dos pós calcinados e das amostras sinterizadas. Finalmente, foi possível produzir uma amostra de aluminato de magnésio translúcida via *Spark Plasma Sintering* (SPS), com 21,01 GPa de dureza Vickers, grãos de 46,0 nm e transmitância de 57,6 % em comprimento de onda de 1000 nm.

Palavras chave: Aluminato de magnésio, segregação, pós nanométricos, energia de interface, sinterização

ABSTRACT

Magnesium aluminate is a ceramic oxide known as magnesium spinel and is largely utilized as a refractory material due to its high melting point and thermal shock resistance. When dense and pore free, this material becomes mechanically resistant and transparent to certain wavelengths between ultraviolet and infrared, being suitable for applications as resistant military tank windows, guided missile tip or protective layer inside nuclear reactors. An adverse factor to the dense nanometric magnesium aluminate production is the high sintering temperature, which can reach values as high as 1700°C, enhancing the grain growth. It is possible to verify in the literature that this behavior is not merely kinetic, but a process substantially controlled by thermodynamics, highly dependent on the solid-solid interface energy, or grain boundaries (GB), and solid-gas interface energy, or surface. Knowing this, it's understood to be essential the development of an experiment to show the dependence between ceramic oxides nanostability, the segregation in different interfaces and the interfaces energies. Thus, the synthesis of Li⁺ doped magnesium aluminate was made by simultaneous precipitation in alcohol, followed by calcining of precipitates, characterization of obtained powders, sintering of these powders in different conditions and characterization of the sintered pellets. There was no formation of secondary phase in the calcined powders, whose crystallites dimension vary between 3.7 and 5.8 nm, while sintered pellets have grain sizes between 46.0 and 153.3 nm. The surface area analyses showed that there is a propensity for grain boundary formation with lithium doping. The chemical analyses suggest that lithium replaces aluminum and magnesium on the surface of spinel with the increase of dopant content, occurring evaporation of dopant during sintering. It was also verified that the dopants tend to segregate mostly on the grain boundaries of calcined and sintered powders. Finally, it was possible to produce a translucent magnesium aluminate pellet by Spark Plasma Sintering (SPS), with 21.01 GPa Vickers hardness, average grain size of 46.0 nm and 57.6 % transmittance at 1000 nm wavelength.

Key words: Magnesium aluminate spinel, segregation, nanometric powders, interface energy, sintering.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura cristalina do espinélio e suas posições intersticiais.	6
Figura 2 - Espectro de transmissão óptica no UV-IV do aluminato de magnésio.....	8
Figura 3 - Diagrama esquemático representando a ressolubilização em água de íons Al^{3+} em pH básico	11
Figura 4 - Diagrama de fases $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$	14
Figura 5 - Ilustração esquemática de um forno tubular representando a zona isotérmica e os elementos resistivos.....	20
Figura 6 - Ilustração esquemática de um equipamento utilizado em spark plasma sintering.....	21
Figura 7 - Esquema de montagem da síntese do aluminato de magnésio por precipitação simultânea.....	22
Figura 8 - Representação da Lei de Bragg	26
Figura 9 - Esquema ilustrando o contorno de grão entre dois cristalitos e a área de superfície específica na interface sólido-gás.....	29
Figura 10 - Amostras recobertas com 10 nm de Au para análise de microscopia eletrônica de varredura	33
Figura 11 - Difratoograma de raios X obtido para as amostras calcinadas a 800° C ..	36
Figura 12 - Tamanho médio de cristalito das amostras calcinadas.....	37
Figura 13 - Espectro de infravermelho obtido para as amostras calcinadas	41
Figura 14 - Concentração de Mg^{2+} e Li^+ na superfície dos pós calcinados	44
Figura 15 - Distribuição de Li^+ nas interfaces e bulk do aluminato de magnésio.....	46
Figura 16 – Segregação de Li^+ nas interfaces das amostras calcinadas	47
Figura 17 - Energia de contorno de grão e de superfície calculada pela equação de Langmuir-Mclean utilizando-se o calor de segregação (tabela 13) e o excesso na interface (tabela 10) (Valores $\gamma_{0CG} = 0,32 \text{ J.m}^{-2}$ e $\gamma_{0S} = 1,17 \text{ J.m}^{-2}$, representados por ☆ e Δ, respectivamente, obtidos de [85]).	49
Figura 18 - Densidade geométrica das pastilhas prensadas antes e depois da sinterização	51
Figura 19 - Difratoograma de raios x das amostras 1,00% Li (a) e 2,50% Li (b) sinterizadas a 1200° C	52
Figura 20 - Amostra S 1,00.15	53

Figura 21 - Amostra S 1,00.30	53
Figura 22 - Amostra S 1,00.60	53
Figura 23 - Amostra S 1,00.120	53
Figura 24 - Amostra S 1,00.240	54
Figura 25 - Amostra S 2,50.15	54
Figura 26 - Amostra S 2,50.30	54
Figura 27 - Amostra S 2,50.60	54
Figura 28 - Amostra S 2,50.120	55
Figura 29 - Amostra S 2,50.240	55
Figura 30 - Relação da área de contorno de grão pela área de superfície específica durante a sinterização das amostras 1,00 % Li e 2,50 % Li.....	57
Figura 31 - Volume de poros ao longo da sinterização das amostras 1,00 % Li e 2,50 % Li	58
Figura 32 - Teor de lítio no pó com o avanço da sinterização	59
Figura 33- Teores de lítio e magnésio na superfície das amostras com 1,00% Li	60
Figura 34 - Teores de lítio e magnésio na superfície das amostras com 2,50% Li ...	60
Figura 35 - Segregação de lítio no contorno de grão	61
Figura 36 - Ajuste da região linear da curva de concentração de lítio no pó, mostrando a evaporação de lítio nas amostras sinterizadas.....	62
Figura 37 - Concentração de Li na superfície do aluminato de magnésio em função da concentração de lítio total no pó.....	63
Figura 38 - Difrátograma de raios X da amostra S 2,50 sinterizada por SPS. Os picos referente ao aluminato de magnésio estão identificados com um asterisco.	64
Figura 39 - Micrografia eletrônica de transmissão por varredura em campo claro exibindo os grãos nanométricos medidos no cálculo de distribuição de tamanho de grãos	65
Figura 40 - Distribuição de tamanho de grãos da amostra S 2,50 sinterizada por SPS, seguindo uma distribuição log-normal.....	66
Figura 41 - Micrografia eletrônica de transmissão com varredura por campo escuro anular em alto ângulo mostrando a porosidade residual após a sinterização	66
Figura 42 - Espectro de transmissão óptica da amostra S 2,50. No detalhe é exibida a pastilha sinterizada por SPS	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Minerais com a estrutura do espinélio e suas variadas aplicações	5
Tabela 2 - Propriedades físicas do aluminato de magnésio	7
Tabela 3 - Estudo preliminar da temperatura de calcinação e tamanho de cristalito do aluminato de magnésio	23
Tabela 4 – Tempo de sinterização e teor de lítio das amostras sinterizadas	24
Tabela 5 - Nomenclatura e concentração de dopagem das amostras calcinadas	35
Tabela 6 – Tamanho médio de cristalito e parâmetro de rede das amostras calcinadas. (O parâmetro de rede teórico do aluminato de magnésio estequiométrico é de 8,089 Å).....	36
Tabela 7 - Composição química e concentração de lítio nos pós calcinados	38
Tabela 8 - Área de superfície específica e de contorno de grão	39
Tabela 9 – Bandas observadas na análise FTIR-DRIFT dos pós calcinados	41
Tabela 10 - Concentração de íons nas interfaces das amostras calcinadas.....	43
Tabela 11 - Distribuição de Li^+ nas interfaces e <i>bulk</i> do MgAl_2O_4	45
Tabela 12 - Ocupação de Mg^{2+} e Li^+ na superfície calculada para os pós de aluminato de magnésio ($r_{\text{Li}} = 76 \text{ pm}$ e $r_{\text{Mg}^{2+}} = 72 \text{ pm}$ [83]).....	47
Tabela 13 – Frações molares nas interfaces, calor de segregação nas interfaces e energia de contorno de grão e superfície calculadas para os pós calcinados de aluminato de magnésio dopados com Li^+ . Valores $\gamma_{\text{OCG}} = 0,32 \text{ J.m}^{-2}$ e $\gamma_{\text{OS}} = 1,17 \text{ J.m}^{-2}$ obtidos de [85].	49
Tabela 14 - Resultados de tamanho de grão, parâmetro de rede, densidade real, densidade geométrica, área de superfície específica, área de contorno de grão calculada e a relação de área de contorno de grão por área de superfície específica nas amostras a verde e sinterizadas.....	56
Tabela 15 - Resultados de concentração de Li no pó, teor de Mg^{2+} na superfície, segregação de Li^+ na superfície e no contorno de grão das amostras a verde e sinterizadas	58

LISTA DE ABREVIATURAS

Acg - Área de Contorno de Grão
ASE - Área de Superfície Específica
AST - Área de Superfície Total
BET - Brunauer, Emmett e Teller
CFC - Cúbica de Face Centrada
CG - Contorno de Grão
CVD - *Chemical Vapor Deposition*
DFT - Density Functional Theory
DP-SPS - *Deformable Punch Spark Plasma Sintering*
DRIFT - *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*
DRX - Difração de Raios X
EDS – Espectroscopia por Energia Dispersiva
FRX - Espectrometria de Fluorescência de Raios X
FTIR - *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*
GB - *Grain Boundary*
HIP - *Hot Isostatic Pressing*
HP - *Hot Pressure*
ICDD - International Centre for Diffraction Data
ICP OES - Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente
IV - Infravermelho
MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
PVD - *Physical Vapor Deposition*
RPM - Rotações Por Minuto
SPS - *Spark Plasma Sintering*
STEM - *Scanning Transmission Electron Microscopy*
STEM – HAADF - *Scanning Transmission Electron Microscopy High-Angle Annular Dark-Field*
UV - Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

K_{ps} – produto de solubilidade

a – atividade química

R^* - raio crítico

R - raio dos aglomerados

ΔC - diferença de concentração entre o soluto nas condições de supersaturação e equilíbrio

ΔG – energia livre de Gibbs

r – raio da nanopartícula

γ – energia superficial

ΔG_{crit} – energia livre crítica

A_i – área de interface

μ_i – potencial químico

n_i – número de mols

ΔH_{seg} – calor de segregação

x_i – fração molar

f_i - fração volumétrica

d – distância interplanar

λ – comprimento de onda

θ – ângulo de incidência

V_i – volume

P_i – pressão

ρ – massa específica

π – pi

V_p - volume de poros

m_s - massa de sólidos

$\rho_{geom.}$ - densidade geométrica

$\rho_{pic.}$ - densidade real

SUMÁRIO

SUMÁRIO	xii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS	3
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	4
3.1 Nanopartículas	4
3.2 O espinélio.....	5
3.3 O aluminato de magnésio.....	7
3.4 Teoria da precipitação simultânea.....	10
3.5 O papel de dopantes na superfície e no contorno de grão	14
3.6 Sinterização.....	18
3.6.1 Fast Firing	19
3.6.2 Spark Plasma Sintering.....	21
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
4.1 Síntese do aluminato de magnésio.....	22
4.2 Sinterização do aluminato de magnésio	23
4.2.1 Sinterização em forno tubular	23
4.2.2 Sinterização por Spark Plasma	25
4.3 Caracterização do aluminato de magnésio.....	25
4.3.1 Análise cristalográfica e método de Rietveld.....	25
4.3.2 Picnometria de gás hélio	27
4.3.3 Medida da área de superfície específica pelo método de adsorção de nitrogênio	28
4.3.4 Espectrometria de fluorescência de raios X.....	30
4.3.5 Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente	30
4.3.6 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	31
4.3.7 Microscopia eletrônica de varredura	32
4.3.8 Microscopia eletrônica de transmissão	33
4.3.9 Microdureza Vickers.....	34
4.3.10 Espectrofotometria de transmissão óptica	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1 Pós calcinados	35

5.1.1	Tamanho de cristalito e estrutura	35
5.1.2	Composição química.....	38
5.1.3	Análise das interfaces sólido-sólido e sólido-vapor.....	39
5.1.4	Cálculo de excesso de Li^+ nas interfaces e bulk	42
5.1.5	Termodinâmica de segregação do Li^+	48
5.2	Amostras sinterizadas	50
5.2.1	Sinterização em forno tubular	50
5.2.2	Sinterização por spark plasma	64
6	CONCLUSÕES.....	69
7	REFERÊNCIAS	71

1 INTRODUÇÃO

O uso de materiais nanoestruturados possui um enorme potencial de crescimento devido às suas propriedades únicas quando comparados aos materiais em escalas maiores, ou *bulk*. Os trabalhos dedicados às ciências dos nanomateriais são desafiadores uma vez que as dificuldades em seu desenvolvimento não se restringem a entender o desempenho de nanopartículas, mas também a desenvolver métodos de síntese de nanomateriais que permitam o controle da nanoestabilidade durante sua aplicação, ou seja, que mantenham suas estruturas no domínio nanométrico. Suas propriedades diferenciadas em relação ao material *bulk* se devem principalmente ao fato dos nanomateriais possuírem grande parte de seus átomos distribuídos na sua superfície devido ao seu pequeno tamanho de partículas, o que aumenta sua área de superfície específica. O material alvo deste estudo é o aluminato de magnésio, também conhecido como espinélio de magnésio, que quando sinterizado sob determinadas condições de temperatura e pressão, adquire alta resistência mecânica e torna-se transparente a comprimentos de onda que variam do ultravioleta ao infravermelho. Mesmo sendo empregado em aplicações como militares, aeroespaciais e nucleares, alcançar estas propriedades é dispendioso devido à alta pressão e temperatura que se deve atingir no processo de sinterização a fim de se obter excelente densificação e transparência. Uma maneira bem-sucedida de se produzir o aluminato de magnésio nanoestruturado e que promova as propriedades mecânicas e ópticas é sinterizando-o pela técnica de SPS (*Spark Plasma Sintering*), o que tem se mostrado eficaz na diminuição da temperatura de sinterização e manutenção dos grãos nanométricos.

Este projeto tem como base a visão de que, durante a sinterização, os íons utilizados na dopagem segregam na superfície das nanopartículas e nos contornos de grão, duas regiões com excesso de energia e extremamente abundantes em nanomateriais policristalinos. Dessa forma, a segregação de lítio iônico em condições de equilíbrio durante a síntese do espinélio de magnésio foi demonstrada pela técnica da lixiviação seletiva. Um estudo inédito que destaca esse trabalho de mestrado é a avaliação da cinética de segregação dos dopantes em diferentes estágios de sinterização, que busca compreender como a diminuição da energia de superfície contribui para o processo de densificação e controle da nanoestabilidade. O entendimento de como os aditivos se distribuem durante o processamento do material

e o seu papel na estabilização das interfaces são fundamentais para se otimizar os processos de fabricação de nanomateriais não só para o sistema $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Li}_2\text{O}$, mas para outros sistemas de nanopartículas, permitindo a expansão deste tema na ciência e na indústria.

Por fim, o uso simultâneo dos conceitos de segregação e estabilização das interfaces, em conjunto com uma técnica de sinterização recentemente desenvolvida, foram utilizados para a obtenção de corpos densos, translúcidos e de grãos nanométricos por SPS.

2 OBJETIVOS

- Realizar a síntese dos pós, caracterizar a sua estrutura e superfícies, relacionando os resultados com a segregação do aditivo e com a densificação do material durante a sinterização.
- Avaliar o controle da nanoestabilidade nos pós sintetizados, com vistas à fabricação de materiais densos, transparentes e nanoestruturados.
- Estudar a segregação de íons nas interfaces sólido-sólido e sólido-gás das nanoestruturas com relação à modificação das energias das interfaces e sua influência na fabricação de nanopós de aluminato de magnésio puro e dopado.
- Estudar a cinética de segregação de dopantes durante a sinterização, relacionando os resultados com o processo de densificação e controle da nanoestabilidade.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Nanopartículas

A utilização de nanopartículas na manufatura de produtos e objetos do cotidiano do ser humano possui suas origens já nas primeiras civilizações conhecidas pela história, não sendo de uso exclusivo dos tempos atuais e seus mais recentes desenvolvimentos tecnológicos. Podendo ser encontradas nanopartículas orgânicas na natureza na forma de proteínas ou vírus produzidos por processos microbianos ou ainda na forma inorgânica, como aluminossilicatos ou metais formados ao longo dos anos por intemperismos e erupções vulcânicas, sua aplicação se resumiu por muito tempo a cargas utilizadas na pigmentação de tintas ou coloração de vidros na idade média pela utilização de ouro, prata ou cobre.[1]

Atualmente, os estudos de nanopartículas fundamentam-se no entendimento de como propriedades diferenciadas se manifestam no material quando suas partículas atingem dimensões nanométricas. Uma vez que este conhecimento esteja consolidado, abrem-se possibilidades de se otimizar o desempenho de materiais ao se controlar o tamanho e forma de suas estruturas, ao invés de se alterar, por exemplo, sua composição. Para tanto, muitas pesquisas se concentram no desenvolvimento de diferentes rotas de síntese de nanopartículas, sendo este o ponto de início para o entendimento de como o controle da morfologia das nanopartículas afeta suas propriedades e desempenho. São vários os métodos que podem ser utilizados na síntese de nanopartículas e em geral estão divididos em duas principais classificações: *top-down*, que engloba métodos como moagem e ablação a laser e *bottom-up*, que engloba métodos como *chemical vapor deposition* (CVD), precipitação ou técnicas sol-gel.[2]

Como exemplo, algumas propriedades são dependentes do tamanho das nanopartículas e podem gerar aplicações em materiais para dispositivos ópticos, eletrônicos, magnéticos, mecânicos, fotocatalíticos, sensores, na biomedicina, na indústria de alimentos, em cosméticos, em medicamentos ou geração de energia.[1–3]

3.2 O espinélio

Não é por acaso que o aluminato de magnésio, MgAl_2O_4 , é muitas vezes referido como espinélio. Esta nomenclatura foi utilizada inicialmente devido à organização da sua estrutura cristalina. Posteriormente, foram identificados outros compostos de estrutura cristalina semelhante, o que levou à definição de um grupo de minerais hoje conhecido como espinélio. Minerais do tipo espinélio encontrados na natureza são bastante associados a pedras preciosas devido às suas cores vívidas e brilhantes que assumem tonalidades variando do vermelho ao azul ou preto.[4] Porém, sua utilização não se resume à confecção de joias. Os espinélios encontrados na natureza possuem propriedades diversas devido à capacidade que sua estrutura possui de redistribuir seus cátions sob altas temperaturas, além da rica presença de vacâncias e interstícios no material, permitindo aplicações variadas, que vão desde pigmentos a sensores ou baterias, como exibido na tabela 1.

Tabela 1 - Minerais com a estrutura do espinélio e suas variadas aplicações

Mineral	Nome	Uso tradicional	Uso moderno
MgAl_2O_4	Espinélio	Pedras preciosas naturais	Refratários, reatores nucleares
ZnAl_2O_4	Gahnita	Espinélio diamagnético e transparente	Sensores óticos, fotocatalisador
FeAl_2O_4	Hercinita	Material paramagnético	Pigmentos para porcelanas
Mn_3O_4	Hausmanita	Espinélio tetragonal	Baterias, supercapacitores
Fe_3O_4	Magnetita	Imã natural para bússolas	Ressonância magnética, pigmentos pretos
Fe_3S_4	Greigita	Semi-metal ferromagnético	Paleomagnetismo, baterias
NiFe_2O_4	Trevorita	Semicondutor ferromagnético	Telecomunicações
ZnFe_2O_4	Franklinita	Ferrita paramagnética	Eletroímãs
Fe_2TiO_4	Ulvospinélio	Magnetostricção	Sensores, atuadores, sistemas microeletromecânicos
Mg_2SiO_4	Forsterita	Joias	Biomateriais para implantes
Pb_3O_4	Mínio	Pigmento natural	Baterias, tintas anti-ferrugem

Fonte: adaptado de [4]

A figura 1 mostra de forma esquemática a estrutura cristalina do espinélio. Sua fórmula pode ser representada por $A_8B_{16}O_{32}$,[5] originando uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) formada por oito unidades do tipo AB_2O_4 . A célula cúbica possui 32 ânions nas posições CFC e 24 cátions ocupando posições intersticiais, sendo que existem 32 interstícios octaédricos e 64 interstícios tetraédricos, totalizando 96 posições intersticiais.[4] Na imagem, as esferas vermelhas indicam as posições do oxigênio e as posições "A" e "B" indicam, respectivamente, os interstícios tetraédricos e octaédricos. A figura 1 foi gerada através do software Vesta.[6]

Figura 1 - Estrutura cristalina do espinélio e suas posições intersticiais.

Fonte: próprio autor

Em um cristal espinélio ideal, os cátions A^{2+} tendem a ocupar interstícios tetraédricos enquanto os cátions B^{3+} tendem a ocupar as posições octaédricas. Porém, uma vez que os ânions estão posicionados em estrutura CFC, os interstícios possuem tamanhos comparáveis com os tamanhos dos cátions que neles se acomodam, o que faz com que muitos compostos permitam que os cátions troquem suas posições em algum grau de desordem. Os casos em que esta troca é completa, com cátions A^{2+} ocupando posições octaédricas e cátions B^{3+} ocupando posições tetraédricas, são comumente chamados de inversão do espinélio, que caracteriza a versatilidade de sua estrutura, possibilitando o desenvolvimento de propriedades diferentes daquelas encontradas no espinélio sem inversão.[4]

3.3 O aluminato de magnésio

O espinélio aluminato de magnésio (MgAl_2O_4) pode ser utilizado para a fabricação de cerâmicas policristalinas que, quando densas, possuem propriedades interessantes dos pontos de vista mecânico e óptico, como dureza elevada, resistência ao impacto, excelente desempenho a altas temperaturas, alto ponto de fusão e durabilidade química,[5] conforme resumido na tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades físicas do aluminato de magnésio

Propriedade		Valor						
Densidade (g cm ⁻³)	3,58							
Dureza Knoop (100 gm) / (kg mm ⁻²)	1398							
Calor Específico (a 20°C) / (cal g ⁻¹ K ⁻¹)	0,21							
Coeficiente 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	
Coeficiente de Expansão Térmica (x 10 ⁻⁶ K ⁻¹)	25-200 °C 5,6	25-500 °C 7,3	25-1000 °C 7,9					
Rigidez Dielétrica (kV mm ⁻¹)	Espessura de 1,27 mm 490	Espessura de 0,25 mm 580						
Resistividade (Ω 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 (W m ⁻¹ K ⁻¹)	A 25 °C 24,7	A 100 °C 14,8	A 1200 °C 5,4					
Propriedades Dielétricas	Constante dielétrica		1 kHz 8,2	1 MHz 8,2	9,3GHz 8,3			
	Perda dielétrica		0,00025	0,0002	0,0001			
Índice de Refração em Diferentes λ	0,49 μm 1,736	0,59 μm 1,727	0,66 μm 1,724	1,0 μm 1,704	2,0 μm 1,702	3,0 μm 1,698	4,0 μm 1,685	

Fonte: Adaptado de [5]

Conforme a estrutura cristalina do tipo espinélio, o aluminato de magnésio possui cátions Al^{3+} ocupando parte das posições intersticiais octaédricas e cátions Mg^{2+} ocupando parte das posições intersticiais tetraédricas.[5, 7]

Devido à capacidade que a estrutura do espinélio aluminato de magnésio possui de tolerar certo grau de desordem na acomodação de cátions, este material é conhecido pela alta tolerância aos danos causados por radiação de nêutrons, sofrendo pouca degradação mecânica, permitindo sua aplicação em revestimentos internos de reatores nucleares ou na eliminação de rejeitos radioativos.[4, 8]

A estrutura cristalina do espinélio é isotrópica, conferindo transparência no espectro eletromagnético na faixa que abrange do ultravioleta (UV) ao infravermelho (IV) (0,2 – 5,5 μm)[7] quando denso e isento de porosidade. A figura 2 exibe um

espectro de transmissão óptica na faixa da radiação do UV - IV característico do aluminato de magnésio.

Figura 2 - Espectro de transmissão óptica no UV-IV do aluminato de magnésio

Fonte: adaptado de [9]

Porém, é importante ressaltar que existem sítios de espalhamento de luz, como porosidade residual intra e intergranular, contornos de grãos, presença de fases secundárias e rugosidade da superfície da peça[10] que podem ser impeditivos para se alcançar transparência em cerâmicas policristalinas. Alta transparência significa que há baixa perda por espalhamento, refletância e absorção da luz transmitida pelo material,[11] fornecendo às suas propriedades ópticas grande interesse comercial, principalmente quando combinadas com a elevada resistência mecânica, tornando o aluminato de magnésio policristalino um forte candidato a ser utilizado em aplicações militares e aeroespaciais,[11] como blindagens que permitam a passagem de luz visível (janelas de tanques, cabeças de mísseis teleguiados ou janelas de proteção de aeronaves, navios e sensores submarinos por infravermelho).[7] Além de estar relacionada com a sua estrutura, a alta dureza do aluminato de magnésio nanoestruturado pode ser atribuída ao refinamento dos grãos do material, sendo relatado na literatura um aumento de 17,2 para 28,4 GPa na dureza do espinélio com diminuição no tamanho de grão de 188 nm para 7,1 nm, sendo demonstrado, inclusive, que esta tendência segue a relação de Hall-Petch, e a dureza do material é

inversamente proporcional à raiz quadrada do tamanho de grão.[12, 13] Porém, também pode ser encontrada na literatura uma relação de Hall-Petch inversa em cerâmicas[14], que mostra uma diminuição da dureza com a diminuição do tamanho de grão. Essa relação inversa foi verificada para tamanhos de grãos menores do que 30 nm[15], na qual as propriedades mecânicas seguem uma lei de potência inversa. Possíveis explicações para a relação inversa de Hall-Petch são a existência de diferentes mecanismos que podem influenciar a dureza do material relacionados ao tamanho de grão ou pela dependência que as propriedades mecânicas do material possuem em relação aos defeitos induzidos durante o seu processamento[16].

Uma das maiores vantagens do aluminato de magnésio em relação às blindagens transparentes utilizadas atualmente se refere à sua arquitetura. As blindagens tradicionais são compostas por camadas laminadas de três classes de materiais: o vidro, que possui a função de desgastar e quebrar o projétil, desacelerando-o, o policarbonato, que atua como um revestimento para reter fragmentos, e por fim algumas camadas aderentes entre estes dois materiais, que mantém a estrutura coesa e transparente.[17] Entretanto, devido à maior dureza que o aluminato de magnésio possui em relação ao compósito vidro – policarbonato, o espinélio pode ser manufaturado em uma única peça, não sendo necessária sua fabricação na forma de laminados e permitindo que se atinja espessuras mais finas para uma mesma capacidade de blindagem e, conseqüentemente, seja alcançada maior leveza da blindagem.[11]

Muito além da substituição de cerâmicas transparentes pelo aluminato de magnésio, há uma crescente demanda deste produto no mercado interno. Uma vez que o espinélio não é sinterizado transparente nas indústrias nacionais ou na América Latina, é possível que, pelo entendimento dos fenômenos de superfície por trás da sinterização do aluminato transparente nanocristalino, haja a oportunidade de produção científica e parcerias comerciais. Outra característica que torna este material comercialmente atraente é a abundância de sua matéria prima, composta basicamente de alumínio e magnésio, dois metais ordinariamente encontrados na crosta terrestre e a preço acessível.

3.4 Teoria da precipitação simultânea

O interesse no uso de nanomateriais em diversas áreas da ciência incentivou o desenvolvimento de diferentes rotas químicas de síntese de nanopartículas, como reações no estado sólido,[5] precipitação simultânea, métodos sol-gel, microemulsões, entre outros,[18] de forma que a escolha pelo método é baseada nas propriedades finais do pó sintetizado, aplicação, composição e recursos disponíveis. Nesta revisão será dada ênfase ao método de precipitação simultânea pois esta rota foi utilizada na síntese do aluminato de magnésio ao longo do projeto.

Na síntese por precipitação simultânea, nanopartículas são obtidas pela precipitação de produtos pouco solúveis em uma solução precursora contendo os íons metálicos de interesse na forma de nitratos, hidróxidos, cloretos ou carbonatos. O termo precipitação simultânea vem da ideia de que diferentes espécies precipitam sob as mesmas condições de sistema, como no caso de sistemas ternários. Estes sistemas se tornam mais complexos ao passo que os diferentes compostos podem ter solubilidades diferentes no meio,[19] sendo necessário alcançar condições favoráveis para a precipitação das espécies de interesse na estequiometria desejada havendo, por exemplo, controle do pH do meio, temperatura do sistema e concentração dos reagentes utilizados no processo. Reações de precipitação podem em muitos casos ser realizadas em soluções não aquosas, sendo um método vantajoso na obtenção de espécies que não podem ser precipitadas simultaneamente em soluções aquosas, devido à larga faixa de valores de pH na qual a precipitação destas espécies é induzida. Um exemplo é a precipitação do aluminato de magnésio em solução de álcool etílico, que evita que haja a ressolubilização dos íons Al^{3+} em pH básico simultaneamente à precipitação dos íons Mg^{2+} . Este comportamento é exibido de forma esquemática na figura 3, na qual se observa uma faixa estreita de pH, entre 10,0 e 11,5 aproximadamente, na qual ocorre simultaneamente a precipitação dos hidróxidos de alumínio e magnésio em água, havendo a ressolubilização dos íons Al^{3+} para um pH mais básico do que 11,5.

Figura 3 - Diagrama esquemático representando a ressolubilização em água de íons Al^{3+} em pH básico

Fonte: próprio autor

A síntese por precipitação simultânea é um processo dinâmico, no qual ocorrem simultaneamente as etapas de nucleação, crescimento, coalescimento e/ou aglomeração das nanopartículas.[18] Considerando-se a equação genérica (1) de formação do composto sólido A_xB_y :

Tem-se o produto de solubilidade, (K_{ps}), que representa a constante de equilíbrio entre os reagentes e o produto, expresso pela equação (2):

$$K_{ps} = (a_A)^x (a_B)^y \quad (2)$$

No qual a_A e a_B representam respectivamente as atividades do cátion A e ânion B em solução aquosa.

Para que haja a formação dos produtos de precipitação é necessário se atingir uma condição de supersaturação do solvente que permita a nucleação de muitas partículas pequenas. Uma vez que um grande número de *clusters* se formam, há uma tendência de crescimento ou dissolução destas pequenas partículas de precipitado. Neste caso, dois cenários são possíveis: a formação de partículas maiores e

termodinamicamente estáveis,[18] chamadas de núcleos, ou a dissolução dos *clusters*. Por tanto, existe um raio crítico R^* , representado pela equação 3, no qual *clusters* com tamanho $R < R^*$ irão desaparecer e *clusters* com tamanho $R > R^*$ irão crescer:

$$R^* = \frac{\alpha}{\Delta C} \quad (3)$$

ΔC representa a diferença de concentração entre o soluto nas condições de supersaturação e equilíbrio, enquanto α é um termo relacionado à tensão superficial na interface sólido líquido e à temperatura do sistema.[18]

Termodinamicamente, existe uma energia livre total da nanopartícula, ΔG , definida como a soma da energia livre total de superfície e energia livre total do *bulk*,[20] que, para uma nanopartícula esférica de raio r , energia superficial γ e energia livre total do *bulk*, ΔG_{bulk} , pode ser definida pela equação 4:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_{bulk} \quad (4)$$

Assim, quando se inicia a formação dos *clusters* em uma condição de supersaturação, a energia livre da partícula em formação aumenta devido à contribuição da energia superficial. Se esta partícula atinge um tamanho correspondente ao raio crítico R^* , ela continuará a crescer, porém com diminuição da sua energia livre devido à contribuição da energia livre total do *bulk*. Caso o tamanho correspondente ao raio crítico não seja atingido, o *cluster* irá se dissolver na solução. Por tanto, existe uma energia livre crítica, ΔG_{crit} , que age como uma energia livre de ativação para a formação do núcleo e crescimento da partícula. Derivando-se a equação 4 em função do raio r e igualando o resultado a zero, encontra-se a equação 5 para o raio crítico:[21]

$$R^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_{bulk}} \quad (5)$$

E substituindo a equação 5 do raio crítico na equação 4, tem-se a equação 6 para a energia livre total crítica:

$$\Delta G_{crit} = \frac{16}{3} \frac{\pi \gamma^3}{(\Delta G_{bulk})^2} \quad (6)$$

Durante a precipitação, as etapas de nucleação e crescimento controlam o tamanho e morfologia das partículas.[22] Modelos clássicos de reações de precipitação mostram que a cinética dos átomos colidindo na superfície dos núcleos em formação e o caminho médio de difusão destes átomos adsorvidos desempenham um importante papel nas reações de precipitação.[23] Porém, pode-se encontrar na literatura[24] referências que mostram que é essencial se considerar também a termodinâmica da superfície em crescimento, tanto quanto a cinética de reação.

Em algumas rotas de síntese é possível obter óxidos como produtos de precipitação. Porém, em muitos sistemas a obtenção do óxido é precedida pela formação de um precursor que deve ser submetido a algum processo de transformação, como secagem ou calcinação, o que na maioria das vezes leva à aglomeração das nanopartículas. Muitas vezes esse precursor é amorfo, formado por hidróxidos ou carbonatos de diferentes metais, que se decompõe sob aquecimento.

O controle dos parâmetros da síntese por precipitação é muito importante para que o produto da reação seja estequiométrico, evitando assim que ocorra o surgimento de fases indesejadas após a calcinação. Como exemplo, a figura 4 exibe o diagrama de fases do sistema MgO - Al₂O₃. Pode-se observar que a formação do espinélio aluminato de magnésio abaixo de 1400 K ocorre em uma estequiometria bem definida, com proporção de 50 % em mol de MgO - Al₂O₃, significando que qualquer desvio na precipitação dos hidróxidos de alumínio e de magnésio pode levar à formação da magnésia ou alumina durante a queima. Do ponto de vista prático, para este trabalho, é importante ressaltar que o diagrama de fases apresentado na figura 4 não leva em conta as energias de interface de um material nanométrico policristalino, que podem alterar os cálculos realizados na construção de um diagrama de fases, permitindo, talvez, que seja possível a síntese do aluminato de magnésio não estequiométrico sem que haja a formação de fases secundárias.[25, 26]

Figura 4 - Diagrama de fases MgO - Al₂O₃

Fonte: adaptado de [27]

3.5 O papel de dopantes na superfície e no contorno de grão

A produção e aplicação de materiais nanoestruturados em ambientes extremos, como a altas temperaturas, podem ser comprometidas devido à elevada densidade de interfaces no material, que atuam como força motriz para o crescimento de grãos.[28] Portanto, para que não haja nenhum tipo de falha em serviço ou mal dimensionamento de um projeto, é importante se desenvolver técnicas que inibam o crescimento de grãos durante a aplicação do material, mantendo as propriedades atribuídas à estrutura de grãos nanométricos.

Como discutido anteriormente, a energia livre total de uma partícula nanoestruturada é definida por duas componentes: uma que é referente ao *bulk* do material, ΔG_{bulk} , e uma outra componente referente às interfaces do material, composta por um termo associado às energias de interface, γ_i e pela respectiva área de interface, A_i . Se este sistema é composto por mais de uma substância, como por exemplo, um soluto i , pode-se somar a estes termos uma componente referente à

composição química do sistema, no qual μ_i representa o potencial químico do soluto i e Δn_i representa o número de mols do soluto i , como mostra a equação 7[29]:

$$\Delta G_{sist} = \Delta G_{bulk} + \sum_i \mu_i \Delta n_i + \sum_i \gamma_i \Delta A_i \quad (7)$$

O termo referente às interfaces pode ser separado em dois tipos de contribuição: a contribuição da interface sólido-sólido, também chamada de contorno de grão, e a contribuição da interface sólido-vapor, ou superfície,[30] enquanto o termo relacionado ao potencial químico pode ser considerado constante quando o sistema está em equilíbrio termodinâmico.[29]

De uma forma geral, entende-se que a dopagem do material pode evitar o crescimento de grãos mesmo a elevadas temperaturas.[31] Porém, é difícil separar a contribuição cinética, advinda da dopagem, da contribuição termodinâmica. Comumente entende-se que a presença de dopantes no material reduz a mobilidade dos contornos de grão, fazendo com que em muitos casos a estabilidade dos grãos seja tratada como um fenômeno puramente cinético. Com o avanço de técnicas de calorimetria aplicadas à medida de energia de interface em nanopartículas[32–34] foi possível mostrar que a energia de superfície não é constante com o aumento do teor da dopagem, atribuindo, portanto, parte do fenômeno da nanoestabilidade a efeitos termodinâmicos.

Termodinamicamente, uma forma de se reduzir a energia de interface e prevenir o crescimento de grãos em óxidos nanoestruturados é pela segregação de dopantes nas interfaces do material.[29, 31, 35–43] O uso de aditivos pode levar à formação de uma solução sólida do soluto com a matriz, segregação do dopante nas interfaces do material ou levar à nucleação de uma segunda fase, com sua própria estrutura cristalina e composição ou em mistura com o material soluto. Caso a quantidade de dopante adicionada ao material seja tal que leve à segregação, mas ocorra em sistemas com baixa densidade de contornos de grãos, torna-se difícil mensurar seu efeito na densificação e controle da nanoestabilidade. Porém, quando a segregação ocorre em sistemas com cristalitos de escala nanométrica, os efeitos desse fenômeno tornam-se mais acentuados devido à contribuição energética da elevada densidade de interfaces no material.[31] Um modelo para o efeito da segregação na termodinâmica das interfaces, relacionando o excesso de soluto nas

interfaces com a diminuição da energia de interface e consequente diminuição no tamanho de grão, pode ser encontrado na literatura[29, 43–45] e é representado pela equação 8. γ_i representa a energia da interface i do material dopado, γ_{i0} representa a energia de interface do solvente puro, Γ_i representa o excesso de soluto segregado na interface i e ΔH_{seg} representa o calor de segregação.

$$\gamma_i = \gamma_{i0} - \Gamma_i \Delta H_{seg}, \text{ no qual } \Gamma_i = \frac{n}{A_i} \quad (8)$$

sendo n o número de mols do aditivo segregado e A_i a área da interface i (CG ou superfície).

Este conceito, estabelecido pela isoterma de adsorção de Gibbs, foi estudado através de modelos termodinâmicos para o crescimento de grãos nanométricos em ligas metálicas, mostrando que a energia de contorno de grão é influenciada pelo teor de soluto e pela segregação na interface.[43] O conceito pode ser utilizado no desenvolvimento de cerâmicas com baixas energias de contorno de grão, proporcionando melhor controle da nanoestabilidade. Em outro estudo, foi constatado experimentalmente que a segregação de terras raras como dopantes nos contornos de grão do MgAl_2O_4 inibe o crescimento de grãos, bem como medidas de microcalorimetria mostraram que a segregação dos dopantes diminui a energia de interface dos contornos de grão.[40] Este fenômeno é atribuído à ocupação de regiões de alta energia por dopantes com alta entalpia de segregação no contorno de grão, reduzindo o excesso de energia nas interfaces.[40] Outros sistemas também foram estudados e apresentaram resultados relacionados à diminuição de energia de superfície e estabilização de nanoestruturas, como por exemplo, através da segregação de MgO [35], ZnO [46] ou MnO_2 [47] na superfície de SnO_2 .

Na literatura, foi proposta a utilização dos métodos de microcalorimetria de adsorção de água e calorimetria de dissolução em alta temperatura para se medir as energias de superfície e de contorno de grão de nanopartículas de SnO_2 dopadas com íons manganês, obtendo-se assim o calor de segregação através da estimativa do excesso de superfície.[47]

Baseando-se nesta abordagem termodinâmica, pode-se calcular o calor de segregação e a energia de interface para a superfície e contorno de grão utilizando-se os dados de excesso na interface[46]. O calor de segregação pode ser estimado

utilizando-se o modelo de Langmuir-McClean, baseando-se no princípio de que a segregação em equilíbrio corresponde ao estado de mínima energia livre de Gibbs do sistema[47], conforme equação 9:

$$\frac{x_i}{1-x_i} = \frac{x_b}{1-x_b} \exp\left(-\frac{\Delta H_i^{seg}}{RT}\right); \quad i = s \text{ ou } cg \quad (9)$$

no qual x_i representa a fração molar de aditivo segregado na interface i , x_b representa a fração molar de aditivo solúvel no *bulk*, e ΔH_i^{seg} representa o calor de segregação, com R como a constante dos gases e T sendo a temperatura absoluta.

As frações molares de dopante no contorno de grão e na superfície, x_{cg} e x_s , e o calor de segregação, ΔH_{cg}^{seg} e ΔH_s^{seg} , podem ser calculados e combinados com os dados de excesso nas interfaces para se encontrar a energia de superfície e de contorno de grão. Considerando-se o princípio de conservação na quantidade de soluto presente no material, a distribuição de aditivos na superfície, contorno de grão e no bulk é representada pela equação 10[47]:

$$x_T = \sum_i f_i x_i = f_s x_s + f_{cg} x_{cg} + f_b x_b \quad (10)$$

no qual x_T e f_i representam as frações molares total do soluto e fração volumétrica, respectivamente. A fração volumétrica nas interfaces pode ser calculada pelas equações 11 e 12[47]:

$$f_i = \sum_i \frac{V_i}{V_T} = \frac{A_i \delta_i}{1/\rho_T}; \quad i = s \text{ ou } cg \quad (11)$$

$$\delta_i = m_i \Omega^{1/3}, \text{ no qual } \Omega = \frac{\text{volume da célula unitária}}{\text{número de unidades de MgAl}_2\text{O}_4 \text{ por célula}} \quad (12)$$

no qual ρ_T é a densidade teórica do material, A_i é a área de interface, m_i é o número estimado de camadas atômicas que compõe a interface e δ_i é a espessura da interface. O número de unidades de MgAl_2O_4 por célula unitária é igual a 8. As frações

na superfície e no contorno de grão, x_s e x_{cg} podem ser calculadas pela equação 13[47]:

$$x_i = \frac{\Gamma_i A_i M_w}{f_i} = \frac{\Gamma_i M_w}{\rho_T \Omega^{1/3}}; \text{ com } i = s \text{ ou } cg \quad (13)$$

no qual Γ_i é a segregação de aditivo na interface (mols/m²) e M_w é a massa molar da matriz.

3.6 Sinterização

Peças cerâmicas podem ser produzidas a partir da compactação de pós em uma matriz e seu posterior aquecimento a temperaturas suficientemente elevadas para que ocorram mudanças na sua microestrutura, em geral relacionadas a alterações no tamanho e forma de grãos e poros bem como no volume total dos últimos.[48] Esse processo, definido como sinterização, possui como força motriz a diminuição da energia de superfície específica,[48] que em geral ocorre pela eliminação de interfaces. Durante este processo ocorrem diferentes fenômenos que permitem a consolidação e densificação da peça cerâmica, sendo possível observar, em um primeiro estágio, o rápido desenvolvimento de um pescoço entre as partículas devido a diferentes mecanismos de difusão que também promovem a retração e densificação da peça. Entende-se que quando o raio do pescoço entre as partículas alcança um valor entre 0,4 e 0,5 do raio da partícula, inicia-se os próximos estágios da sinterização.[10] Para partículas esféricas e nanométricas, esta relação de raio do pescoço/raio da partícula pode ser encontrada antes mesmo do início da sinterização, como mostrado por[49], na qual partículas de 1,5 nm de diâmetro, com raio de pescoço de 0,7 nm foram observadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Nos próximos estágios de sinterização ocorre a formação de poros contínuos que se tornam mais estreitos com o avanço da densificação, dando origem a poros isolados, sendo finalmente eliminados com o fim da sinterização.[50] Existem diversos processos de sinterização utilizados de acordo com as propriedades finais que se deseja obter na peça cerâmica. Dentre as tecnologias mais utilizadas estão a sinterização convencional, sinterização assistida por corrente elétrica, *flash sintering*, *Spark Plasma Sintering* (SPS), sinterização por micro-ondas, *fast sintering* e *Hot*

Pressure (HP), [10, 48, 50] entre outras. Dependendo da tecnologia escolhida, a peça final terá diferentes características microestruturais, como tamanho de grão, densidade final, porosidade e distribuição de tamanho de poros, modificando, conseqüentemente, as suas propriedades mecânicas.

3.6.1 Fast Firing

Fast firing é um processo de sinterização que alcança densidades equivalentes à densidade obtida por sinterização convencional, como a sinterização sem pressão, porém com menor consumo energético e menores tempos.[51–53] O processo consiste na rápida inserção da amostra compactada no forno pré-aquecido, mantendo-a nestas condições por um período de tempo relativamente curto, quando comparado à sinterização convencional.[51] Isto faz com que calor seja absorvido pela superfície da amostra, gerando gradientes de temperatura ao longo do material que permitem que o calor seja então transferido para o centro da amostra por condução através de uma frente de densificação que se move da superfície para o seu centro.[52, 53]

Para que uma amostra possa ser inserida em um forno pré-aquecido que promova uma rápida densificação com baixo custo energético, a transferência de calor deve ser eficiente. Portanto, um design de equipamento que permita este processo deve ser adotado. Um tipo de forno utilizado no *fast firing* é o forno tubular, que é composto por elementos resistivos de aquecimento elétrico postos ao redor de um tubo refratário e um controlador de temperatura, como na figura 5. Uma vez que o tubo refratário é aberto nas extremidades, existe um gradiente de temperatura ao longo do forno que permite a utilização de diferentes regimes de aquecimento, como por exemplo, a amostra fixa em determinada zona de calor dentro do forno, ou com a amostra móvel ao longo do equipamento,[51] podendo atingir valores de 99% da densidade teórica.[52] Outra vantagem de se trabalhar com forno tubular é a possibilidade de se retirar a amostra do forno durante o processo e resfriá-la rapidamente, interrompendo a sinterização em tempos específicos para se analisar a microestrutura da peça ou composição ao longo da sinterização.

Figura 5 - Ilustração esquemática de um forno tubular representando a zona isotérmica e os elementos resistivos

Fonte: próprio autor

Apesar do *fast sintering* alcançar altas densidades, existem processos de sinterização que são mais indicados para a produção de cerâmicas com densidades próximas ao 100% e transparentes, principalmente com o auxílio de pressão externa. Um estudo[54] mostrou que com uma única etapa de HP a 1500 °C foi produzido MgAl_2O_4 com transmitância de 80,2% no comprimento de onda de 1100 nm em uma amostra sinterizada por 12 horas. Em outro estudo,[55] foi produzido MgAl_2O_4 prensado isostaticamente à quente (HIP, do inglês *hot isostatic pressing*) entre 1550 e 1700 °C por 3 horas sob 200 MPa, obtendo-se uma amostra transparente, com transmitância de 84% em um comprimento de onda de 400 nm. Um exemplo de duas tecnologias de sinterização utilizadas na fabricação de cerâmicas transparentes é dado em um trabalho[56] em que uma combinação de SPS e HIP foi feita na produção de pastilhas de MgAl_2O_4 com tamanho de grão final entre 70 e 140 μm , obtendo-se transmitância máxima de 85% em comprimento de onda de 600 nm. Estudos em que foi utilizada apenas a técnica de SPS mostram a possibilidade de se produzir cerâmicas transparentes com tamanho de grãos nanométrico. Na literatura foi observada a utilização de SPS a 1200 °C, sob 150 a 300 MPa de pressão uniaxial na sinterização do MgAl_2O_4 , obtendo-se pastilhas com grãos entre 81 e 171 nm, translúcidas e opacas.[57] Em outro estudo[58] foi obtido MgAl_2O_4 policristalino sinterizado em SPS. As amostras fabricadas sob 400 MPa e 1200 °C tiveram tamanho de grão médio de 170 nm, enquanto amostras fabricadas sob 1000 MPa e 1000 °C tiveram tamanho de grão médio de 50 nm, sendo obtida transmitância de mais de 80% no comprimento de onda de 800 nm. Um outro exemplo de utilização de SPS na fabricação de MgAl_2O_4 transparente[14] mostra a obtenção de pastilhas densas e

transparentes fabricadas com temperaturas variando de 950 a 1050 °C com pressão de 850 a 1000 MPa, alcançando tamanho de grão entre 17 e 43 nm e transmitância de 80% no comprimento de onda de 550 nm.

3.6.2 Spark Plasma Sintering

Spark plasma sintering é um processo de prensagem uniaxial a quente que utiliza pulsos de corrente elétrica para aquecer uma matriz condutora na qual está contido um pó[59] cerâmico ou metálico, como exibido na figura 6.

Figura 6 - Ilustração esquemática de um equipamento utilizado em spark plasma sintering

Fonte: próprio autor

Esta configuração permite que sejam alcançadas elevadas taxas de aquecimento com aplicação de pressão, favorecendo a utilização de menores temperaturas de sinterização e menores tempos de residência do pó no processo, permitindo que pós nanométricos sejam sinterizados com densidades próximas dos valores teóricos com relativamente pouco crescimento de grão.[60]

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese do aluminato de magnésio

O aluminato de magnésio foi sintetizado pelo método da precipitação simultânea em meio alcoólico utilizando-se na montagem um béquer de cinco litros sobre um agitador magnético, dois funis de separação de dois litros cada e um pHmetro digital de bancada Analyzer modelo 300M equipado com um eletrodo combinado para meios alcoólicos modelo 2A51, conforme esquema da figura 7. O funil 1 foi preenchido com 600 mL de solução de cátions, composta por 200 mL de solução alcoólica de nitrato de magnésio hexahidratado 0,5 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, teor 98,0-102,0%) e 400 mL de solução alcoólica de nitrato de alumínio nonahidratado 0,5 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Synth, teor 98,0-102,0%), enquanto o funil 2 foi preenchido com cerca de 1 litro de hidróxido de amônio 3 M (Synth) diluído em álcool etílico absoluto (Synth, teor 99,5%). A solução de cátions recebeu dopagens de 0,00 a 2,50% em mol de solução alcoólica de cloreto de lítio 0,5 M LiCl (Synth, teor 98,0%).

Figura 7 - Esquema de montagem da síntese do aluminato de magnésio por precipitação simultânea

Fonte: próprio autor

A síntese foi feita através do gotejamento da solução de cátions com vazão a aproximadamente 0,6 L/h simultaneamente ao gotejamento da solução de hidróxido de amônio com vazão próxima de 1,0 L/h para manter o pH da solução próximo a 10,3, a fim de se precipitar simultaneamente os hidróxidos de alumínio e magnésio.

Ao final da reação, formou-se uma suspensão leitosa branca que foi centrifugada a 3000 RPM por seis minutos para se separar o precipitado do sobrenadante. O precipitado foi lavado em álcool etílico absoluto (Synth, teor 99,5%) e novamente centrifugado a 3000 RPM por seis minutos. Ao fim do processo o precipitado foi seco em estufa a 100°C por 24 horas e então calcinado a 800 °C por 5 horas, com rampa de aquecimento de 5°C por minuto e resfriamento dentro do forno até se atingir a temperatura ambiente. Um estudo preliminar foi realizado para se definir a temperatura de calcinação dos hidróxidos. Inicialmente, sintetizou-se os hidróxidos com concentração de dopante de 0,50 % em mol e, separando-se o pó em quatro amostras diferentes, foi feita a calcinação a 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C e caracterização do material, comparando-se o tamanho de cristalito obtido para cada amostra, conforme resumido na tabela 3. Foi escolhida a temperatura de 800 °C pois esta amostra apresentou picos definidos o suficiente para identificação da fase no difratograma de raios X (DRX) e um tamanho de cristalito pequeno, ideal para o estudo de interfaces.

Tabela 3 - Estudo preliminar da temperatura de calcinação e tamanho de cristalito do aluminato de magnésio

Temperatura (°C)	Tamanho de cristalito (nm)
600	4,9 ± 0,5
700	6,8 ± 0,8
800	9,3 ± 0,8
900	13,9 ± 1,1

4.2 Sinterização do aluminato de magnésio

4.2.1 Sinterização em forno tubular

Os pós calcinados foram prensados uniaxialmente em uma prensa hidráulica Carver sob pressão aproximada de 100 MPa por 30 segundos, formando pastilhas cilíndricas de diâmetro 11,35 mm e altura 2,50 mm, aproximadamente. A massa das amostras foi medida em balança analítica para o cálculo da densidade geométrica, sendo de cerca de 0,400 g por pastilha. O volume de poros foi calculado subtraindo-se o valor de volume específico obtido por picnometria de gás hélio, do valor de volume específico obtido pela densidade geométrica, conforme equação 14. V_p

representa o volume de poros, m_S representa a massa de sólidos, $\rho_{geom.}$ representa a densidade geométrica e $\rho_{pic.}$ representa a densidade real.

$$\frac{V_p}{m_S} = \frac{1}{\rho_{geom.}} - \frac{1}{\rho_{pic.}} \quad (14)$$

As pastilhas prensadas foram sinterizadas em forno tubular Lindberg/Blue M a 1200 °C, pelos tempos de 15, 30, 60, 120 e 240 minutos e sua nomenclatura está resumida na tabela 4. O forno foi pré-aquecido por 30 minutos para homogeneização da temperatura na zona isotérmica e a temperatura foi controlada por um termopar tipo k externo, além do termopar interno do forno. Foi utilizada uma rede de platina com 10 cm de comprimento como cadinho para evitar que as pastilhas encostassem na superfície do tubo refratário de alumina. O tubo refratário possui 95 cm de comprimento e 8 cm de diâmetro, com a zona isotérmica medindo aproximadamente 10 cm de comprimento. Durante o planejamento deste processo houve a preocupação de não se utilizar amostras com massa maior do que 0,400 g pois foram feitas sinterizações em tempos relativamente curtos e pastilhas de massa elevada poderiam sofrer influência da inércia térmica, levando tempos maiores para o sistema alcançar equilíbrio térmico. Após o pré-aquecimento do forno, as pastilhas foram secas em uma região do forno tubular a aproximadamente 300 °C por 5 minutos para evaporação da umidade adsorvida no material, diminuindo o risco de formação de trincas durante a sinterização pela rápida eliminação de vapores da amostra. Após a secagem, as amostras foram rapidamente inseridas na zona isotérmica a 1200 °C (< 10 s), sendo também retiradas rapidamente do forno (< 10 s) e resfriadas ao ar após a sinterização.

Tabela 4 – Tempo de sinterização e teor de lítio das amostras sinterizadas

Composição (% Li)	Tempo de sinterização (min)				
	15	30	60	120	240
1,00%	S 1,00.15	S 1,00.30	S 1,00.60	S 1,00.120	S 1,00.240
2,50%	S 2,50.15	S 2,50.30	S 2,50.60	S 2,50.120	S 2,50.240

4.2.2 Sinterização por Spark Plasma

Em parceria com a Universidade da Califórnia em Davis, foi feita a sinterização de uma amostra de aluminato de magnésio calcinado com teor de lítio em 2,50 % em mol por SPS. A sinterização foi realizada pelo processo *Deformable Punch Spark Plasma Sintering* (DP-SPS),[12] que permite que a sinterização ocorra sob pressão uniaxial de até 2 GPa a temperaturas relativamente baixas (800 °C). O objetivo desta técnica é a obtenção de pastilhas densas com o mínimo crescimento de grão possível, o que ocorre devido à deformação plástica dos pistões que aplicam a pressão no pó, permitindo o deslizamento de grãos na interface entre os grãos e o pistão durante a sinterização sob condições específicas de temperatura e pressão.[12]

Antes da sinterização, foi feita a secagem do pó a 400 °C sob vácuo para eliminação da umidade adsorvida na superfície. A montagem do conjunto matriz/pó/pistões foi feita dentro de uma *glove box* em atmosfera rica em argônio para evitar contato com a umidade do ar. A rotina de sinterização adotada consistiu no aquecimento do conjunto inicialmente em temperatura ambiente até 950 °C em 7 minutos, aquecimento de 950 °C a 1100 °C em 3 minutos e manutenção da temperatura de 1100 °C por 5 minutos, com tempo total de sinterização de 15 minutos com resfriamento até a temperatura ambiente dentro do equipamento. A aplicação da pressão se iniciou em 950 °C e foi mantida até o início do resfriamento do sistema, ao final do ciclo de 15 minutos de sinterização. A pressão aplicada foi de 200 MPa.

Após a sinterização, foi feito o acabamento superficial da pastilha com lixa de carbetto de silício para eliminação de impurezas da superfície e posterior polimento com pano de polimento e pasta de diamante.

4.3 Caracterização do aluminato de magnésio

4.3.1 Análise cristalográfica e método de Rietveld

A análise por difração de raios X (DRX) pelo método do pó consiste na incidência de radiação X no material em forma de pó e seu resultado permite a identificação das fases cristalinas presentes no material através da comparação entre o difratograma obtido no ensaio e a base de dados cadastrada no International Centre for Diffraction Data (ICDD). Considerando-se um cristal com seus átomos distribuídos

em planos paralelos $A, B, C, \dots$, espaçados entre si por uma distância d , um feixe de raios X monocromático de comprimento de onda λ , ao incidir com um ângulo θ no material, irá sofrer difração, conforme ilustrado na figura 8. A diferença no caminho percorrido por cada feixe difratado pode fazer com que haja diferença de fase entre os feixes, causando interferência construtiva ou destrutiva, de forma que a condição de Bragg será satisfeita quando a interferência for construtiva e a lei de Bragg pode ser aplicada para a identificação do material, conforme equação 15,[61] na qual n representa um número inteiro:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (15)$$

Figura 8 - Representação da Lei de Bragg

Fonte: próprio autor

A coleta de dados em diferentes ângulos θ leva à construção do difratograma de raios X, que é utilizado também para o cálculo do tamanho de cristalito pelo método de Rietveld.

O método de Rietveld é largamente utilizado nas ciências dos materiais no estudo de estruturas de materiais policristalinos. Este método utiliza um refinamento por mínimos quadrados para se obter o melhor ajuste entre um difratograma teórico, calculado através de modelos de composição química do material, estrutura cristalina, parâmetros instrumentais, entre outros, e o difratograma real obtido durante a análise

da amostra. O ajuste é realizado ponto a ponto, por isso é importante que a coleta do difratograma real seja feita de forma a permitir a coleta de pontos suficientes para compará-lo com o difratograma teórico e com um passo angular pequeno e tempo por passo suficiente para a coleta dos dados.[62] Neste trabalho, o método de Rietveld foi aplicado no cálculo do tamanho de cristalito e dos parâmetros de rede dos pós calcinados utilizando-se o software *BIOVIA Materials Studio*. Durante o refinamento, foi utilizado um difratograma experimental padrão da fluorita, obtido nas mesmas condições de passo angular e tempo de passo das amostras de aluminato de magnésio. O software foi configurado pelo módulo de *powder refinement*, realizando-se o refinamento dos parâmetros de rede “a”, “b” e “c”, e dos parâmetros de tamanho de cristalito “A”, “B” e “C”. O perfil de pico utilizado no refinamento dos difratogramas foi descrito pela função Pseudo-Voigt com refinamentos dos parâmetros NA e NB. A geometria instrumental assumida no refinamento foi a de Bragg-Brentano com refinamento dos parâmetros *zero point*, *shift#1* e *shift#2* e a correção de assimetria foi feita pelo método de Bérar-Baldinozzi com refinamento dos parâmetros P1, P2, P3 e P4.

Os difratogramas de raios X das amostras calcinadas e sinterizadas foram obtidos em difratômetro X’Pert PRO PW 3040/00 Philips utilizando-se tubo de cobre e tensão de 45-40 kV/mA, com passo angular $0,02^\circ$, tempo de passo de 50 segundos e ângulo de varredura de $5,00^\circ$ a $90,00^\circ$.

4.3.2 Picnometria de gás hélio

A determinação da massa específica foi efetuada por picnometria com gás hélio em equipamento da marca Micromeritics, modelo AccuPyc II 1340, com 200 ciclos de purga. A análise foi realizada em alíquota seca em estufa a 105°C por 12 horas.

Esta técnica se baseia na lei dos gases ideais para um processo isotérmico. O equipamento consiste em duas câmaras conectadas por uma válvula: a câmara da amostra e uma câmara de referência. Após uma calibração, a câmara da amostra é preenchida com gás hélio a pressão P_1 , ocupando um volume V_1 de forma que, ao se abrir a válvula e expandir o gás para a câmara de referência, de volume V_r , ocorre a redução da sua pressão para um valor P_2 . Assim, se a temperatura do sistema se

mantém constante, o volume da amostra inserida no equipamento, V_a , pode ser obtido pela equação 16, derivada de uma relação de pressão e volume:[63]

$$V_a = V_1 + \frac{V_r}{1 - \left(\frac{P_1}{P_2}\right)} \quad (16)$$

Uma vez que a amostra foi seca e pesada antes de ser inserida no picnômetro, sabe-se sua massa, permitindo que sua massa específica seja calculada.

O hélio é utilizado neste ensaio por se tratar de um gás nobre, enquanto a degaseificação da amostra é necessária para se eliminar impurezas ou umidade. A degaseificação é feita pela purga da amostra em câmara de vácuo.

4.3.3 Medida da área de superfície específica pelo método de adsorção de nitrogênio

A área de superfície específica (ASE) foi obtida pela técnica de adsorção de N_2 pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET). Este método parte do princípio de que a interface sólido-gás de materiais de elevada área de superfície específica possui capacidade de adsorver algumas camadas atômicas de N_2 à temperatura do nitrogênio líquido. Sabendo-se a área de seção transversal da molécula de N_2 e a quantidade de gás adsorvido em uma monocamada na superfície da amostra em função da pressão do gás no sistema, calcula-se a ASE do material.[64]

As análises de ASE foram realizadas em um equipamento Gemini Micromeritics 2375 Surface Area Analyzer com um pré tratamento térmico a 400°C sob pressão de 100 mmHg para eliminação de gases adsorvidos na superfície do material que pudesse prejudicar o ensaio.

Com o intuito de se estudar a segregação que ocorre não só na superfície do material, mas também no contorno de grão, surge a necessidade de se quantificar a área de contornos de grãos presentes no material. Considerando cristalitos com geometria tetracaidecaedra de lado r e massa específica ρ , tem-se que a área de superfície de um cristalito isolado é igual a $A_{crist.}$, o volume do cristalito é igual a $V_{crist.}$ e seu volume específico é igual a $V_{esp.} = \frac{1}{\rho_{crist.}}$, calculando-se, portanto, a área

teórica de superfície específica total, AST, utilizando-se um modelo de cálculo que considera um sistema de cristalitos isolados através da equação 17:

$$AST = \frac{A_{crist.}}{V_{crist.} \cdot \rho_{crist.}} \cdot 1 \quad (17)$$

Através da relação geométrica chega-se à equação 18, na qual $\rho_{crist.}$ foi determinado pela técnica de picnometria de gás hélio e D representa o diâmetro médio do cristalito calculado pelo refinamento de Rietveld como explicado no item 4.3.1.:

$$AST = \frac{7,1}{\rho_{crist.} \cdot D} \quad (18)$$

A área de contorno de grão, A_{CG} , é obtida ao se subtrair o valor de ASE encontrada pelo método BET do valor de AST calculado e dividindo-se o resultado por 2 uma vez que cada contorno de grão é compartilhado por dois cristalitos, como demonstrado na equação 19. A figura 9 representa de forma ilustrativa a A_{CG} entre dois cristalitos esféricos em contato, formando uma interface sólido-sólido e a ASE representada pela interface sólido-gás.

$$A_{CG} = \frac{(AST - ASE)}{2} \quad (19)$$

Figura 9 - Esquema ilustrando o contorno de grão entre dois cristalitos e a área de superfície específica na interface sólido-gás

Fonte: próprio autor

4.3.4 Espectrometria de fluorescência de raios X

A espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) é um método não destrutivo de análise química qualitativa e quantitativa baseada na medida dos comprimentos de onda e intensidade dos espectros de raios X emitidos por excitações secundárias da amostra. Quando a amostra sofre incidência de raios X, os elementos químicos presentes no material são excitados, emitindo um espectro com comprimentos de onda característicos (que são utilizados em medidas qualitativas) e intensidades relacionadas com suas concentrações (que são utilizadas em medidas quantitativas). Comercialmente, esta técnica se limita a elementos químicos de número atômico maior do que 9, não sendo indicada para a análise da concentração de íons Li^+ por exemplo, porém sendo utilizada na detecção de íons Cl^- , que podem estar presentes nos pós sintetizados uma vez que o reagente utilizado na dopagem do aluminato de magnésio foi o LiCl . Esta técnica pode ser aplicada na quantificação de concentrações tão pequenas quanto 0,0001 % em peso para sólidos e 0,1 ppm em líquidos e massas isoladas de 1,0 ng.[65]

As amostras calcinadas de aluminato de magnésio foram analisadas na forma prensada, com os teores dosados na calibração STD-1 (Standardless), relativa à análise sem padrões dos elementos químicos compreendidos entre o flúor e o urânio, em um equipamento Malvern Panalytical, modelo Zetium.

4.3.5 Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente

Foram realizadas análises de composição química para determinação da estequiometria Al - Mg no pó calcinado e para estudo da distribuição de Mg^{2+} e Li^+ na superfície do material. Foi utilizada a técnica de espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES), que permite a quantificação de elementos presentes nas amostras, com limite de detecção variando entre 0,1 e 100 ng/mL. Nesta técnica a amostra líquida é nebulizada pelo equipamento e direcionada a uma tocha de plasma, o que faz com que seja vaporizada e os elementos a serem analisados sejam excitados e liberados como gases na forma iônica, emitindo fótons. Esses fótons possuem energia característica e comprimento de onda relativos ao elemento que o originou, permitindo a identificação de elementos presentes na

amostra e sua quantificação de acordo com o número de fótons detectados, que é proporcional à concentração do analito no composto.[66]

Para a obtenção da composição química do aluminato de magnésio foi necessário submeter a amostra sólida a digestão multiácida, permitindo que a solução resultante fosse introduzida no equipamento na forma de aerossol.

Para estudo da distribuição de Li^+ na superfície do material foi necessário se realizar a sua lixiviação com água destilada, já que a solubilidade do Li_2O em água é elevada. Esta técnica foi desenvolvida com o objetivo de se quantificar seletivamente os átomos segregados[42, 46] e consiste na lavagem de aproximadamente 100 mg do aluminato de magnésio em pó em aproximadamente 2,0 g de água destilada por cerca de uma hora em banho de ultrassom. A mistura é então centrifugada a 13.000 RPM por uma hora e o sobrenadante coletado (aproximadamente 1,0 g de sobrenadante) é diluído em 9,0 g de água destilada para análise por ICP OES. Uma vez que os íons Al^{3+} e Mg^{2+} podem também ser pouco solúveis em água à temperatura ambiente, a análise destes também foi realizada. Com a concentração de Li^+ e Mg^{2+} na solução, foi possível estimar a concentração destes íons na superfície do pó.

O equipamento utilizado foi um ICP OES Horiba Jobin Yvon modelo Ultima 2 com sistema de varredura sequencial e comprimentos de onda de 394,401, 670,784 e 279,079 nm para o Al, o Li e o Mg, respectivamente, com limite de quantificação no sobrenadante de 0,05 mg/L para o Li, Al e Mg e de 5 ppm para o Li nas amostras sólidas.

4.3.6 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Análises por espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier, ou do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) são utilizadas na investigação de grupos funcionais presentes em compostos orgânicos ou inorgânicos. A técnica se baseia na vibração, rotação e translação de moléculas devido à incidência de radiação eletromagnética infravermelha (IR). Através das bandas características de energia de vibração apresentadas no espectro de infravermelho, é possível identificar os grupos funcionais presentes na amostra.[67]

Neste trabalho foi realizada a análise de espectroscopia no infravermelho por refletância difusa com transformada de Fourier, ou do inglês *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy* (DRIFT). Este método de análise utiliza a

reflexão difusa da radiação IR na superfície de amostras porosas ou na forma de pó para identificação de grupos funcionais adsorvidos na superfície do material, como demonstrado na literatura.[68] O aluminato de magnésio finamente distribuído foi posto no porta amostras e sobre ele incidiu-se um feixe de radiação infravermelha. Durante a análise, o feixe é desviado pelas irregularidades da superfície do pó, sendo necessário colimá-lo em um espelho côncavo para que possa ser feita sua detecção e construção do espectro infravermelho refletido.

Foi utilizado um espectrômetro Thermo-Nicolet Magna 560 com capacidade de varredura de 400 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

4.3.7 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que permite a observação e caracterização de materiais orgânicos e inorgânico em escalas micrométricas e nanométricas. O microscópio analisa uma área superficial ou volume da amostra através da incidência de um feixe de elétrons de alta energia, que pode gerar sinais de elétrons secundários, retroespalhados, raios X de energia característica e fótons de diversas energias. Estes sinais são interpretados para se analisar diferentes características da amostra, como topografia, morfologia, composição ou estrutura.[69]

As pastilhas sinterizadas foram fraturadas sob impacto para análise de imagem da superfície de fratura por elétrons secundários utilizando-se um microscópio FEI Inspect F50 FEG. A superfície da amostra foi recoberta por uma camada de ouro de espessura de 10 nm utilizando um equipamento Balzers SCS 050 Sputter Coater com o auxílio de uma fita de carbono entre as amostras e o suporte das amostras para auxiliar na condução de elétrons. As imagens foram obtidas em modo de elétrons secundários, tensão de aceleração do feixe de 30,00 kV, *spot* de 4,0 e distância de trabalho entre 9,3 e 10,1 mm. A figura 10 exibe as amostras após a preparação.

Figura 10 - Amostras recobertas com 10 nm de Au para análise de microscopia eletrônica de varredura

Fonte: próprio autor

O tamanho médio de grão das amostras sinterizadas foi medido com base nas imagens de microscopia, utilizando-se o software de processamento de imagens ImageJ. Para estas medidas, foram feitas linhas ao longo do diâmetro de cada grão e seu comprimento foi comparado com a escala das imagens. Para o cálculo do tamanho médio foram utilizados pelo menos 100 grãos de cada amostra.

4.3.8 Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) (TEM, do inglês *Transmission Electron Microscopy*) é uma técnica de microscopia baseada na interação de elétrons com a amostra, na qual é possível se obter informações sobre estrutura, composição, fases, morfologia, entre outros, de amostras orgânicas e inorgânicas. Um feixe de elétrons é transmitido através da amostra, interagindo com o seu interior e emitindo diversos sinais utilizados na caracterização do material.[70] Uma vez que elétrons podem ser focados com certa facilidade no material, este tipo de técnica é capaz de analisar estruturas nanométricas.

Para esta análise, a amostra sinterizada por SPS foi afinada por abrasão mecânica com lixas de carbeto de silício de 400, 600 e 800 mesh até sua espessura alcançar 70 μm , presa a um porta amostras do tipo disco de faces paralelas. Em seguida, a amostra teve seu diâmetro reduzido para 3 mm em um cortador ultrassônico Gatan modelo 601 e novamente submetida a uma etapa para afinar sua espessura utilizando-se o sistema PIPS II de feixe de íons para polir e perfurar o centro do disco, formando uma região com bordas de baixo ângulo, finas e transparentes ao feixe de elétrons do microscópio eletrônico de transmissão. Foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de transmissão com varredura por campo claro (STEM, do inglês *Scanning Transmission Electron Microscopy*) e microscopia

eletrônica de transmissão com varredura por campo escuro anular em alto ângulo (STEM – HAADF, do inglês *Scanning Transmission Electron Microscopy High-Angle Annular Dark-Field*) para se obter as imagens utilizadas nas medidas de distribuição de tamanho de grãos e a fração volumétrica de poros, respectivamente. Estas medidas foram realizadas no software de processamento de imagens ImageJ, considerando-se geometria quadrada tanto para os grãos quanto para os poros devido à baixa circularidade média e alta razão de aspecto.

4.3.9 Microdureza Vickers

Devido à fragilidade dos materiais cerâmicos, trincas podem surgir no material durante o ensaio de microdureza quando o indentador é forçado contra a superfície do material, o que pode comprometer a interpretação dos resultados. O ensaio de microdureza Vickers é frequentemente indicado para a medição da dureza de materiais cerâmicos pois o seu indentador de diamante em formato piramidal minimiza o surgimento de trincas.[21]

O ensaio de microdureza foi realizado em um Microdurômetro HMV Shimadzu equipado com um indentador de diamante para medida de microdureza Vickers. Foram realizadas 25 indentações ao longo da pastilha sinterizada por SPS, com aplicação de carregamento constante de 50 g por 10 segundos em cada indentação.

4.3.10 Espectrofotometria de transmissão óptica

A análise de espectrofotometria de transmissão óptica foi realizada na pastilha sinterizada por SPS para avaliação da transmitância percentual da radiação UV-Vis pela amostra e comparação com a literatura.

O ensaio de espectrofotometria de transmissão óptica foi realizado entre os comprimentos de onda de 330 a 1000 nm em um Espectrofotômetro AJX-1000 da Micronal na pastilha sinterizada por SPS. O porta amostra foi montado no equipamento sem a amostra e posicionado entre a fonte do feixe UV-Vis e o detector para detecção da linha de base. Posteriormente, a amostra foi posta no porta amostra e este conjunto foi posicionado na mesma posição em que a linha base foi detectada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Pós calcinados

5.1.1 Tamanho de cristalito e estrutura

Foram sintetizadas e calcinadas oito amostras de aluminato de magnésio dopado com lítio pelo método de precipitação simultânea em meio alcoólico, nas concentrações de dopagem exibidas na tabela 5:

Tabela 5 - Nomenclatura e concentração de dopagem das amostras calcinadas

Amostra	Dopagem (% mol Li)
S 0,00	0,00
S 0,05	0,05
S 0,10	0,10
S 0,50	0,50
S 1,00	1,00
S 1,50	1,50
S 2,00	2,00
S 2,50	2,50

A figura 11 exibe os resultados do difratograma de raios X obtidos para as amostras S 0,00 a S 2,50. A presença de picos definidos, apesar de relativamente largos, indica a cristalização ocorrida durante a calcinação dos precipitados a 800° C, formando o aluminato de magnésio, cujos picos foram identificados através de análises e observações feitas utilizando-se o software de análise cristalográfica X'Pert HighScore Plus, da PANalytical. Picos relativamente largos são característicos de materiais com cristalitos pequenos, em geral com dimensões menores do que 100 nm,[61] indicando que o material obtido pode ser nanométrico.

Figura 11 - Difratoograma de raios X obtido para as amostras calcinadas a 800° C

Fonte: próprio autor

A fim de se obter o tamanho médio das partículas e o parâmetro de rede das amostras, os difratogramas das amostras S 0,00 a S 2,50 foram analisados pelo método de refinamento de Rietveld utilizando-se o software *BIOVIA Materials Studio*. Os resultados estão resumidos na tabela 6 e o comportamento do tamanho de cristalito em função da concentração de lítio está exibido na figura 12. O gráfico da figura 12, bem como os demais gráficos apresentados neste trabalho utilizam a composição real de dopante medida nas amostras através de análises de composição química, como será discutido no item 5.1.2.

Tabela 6 – Tamanho médio de cristalito e parâmetro de rede das amostras calcinadas. (O parâmetro de rede teórico do aluminato de magnésio estequiométrico é de 8,089 Å).

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)	Parâmetro de rede (Å)
S 0,00	5,8 ± 0,4	8,076 ± 0,008
S 0,05	3,7 ± 0,2	8,098 ± 0,008
S 0,10	3,9 ± 0,2	8,038 ± 0,011
S 0,50	4,4 ± 0,3	8,040 ± 0,010
S 1,00	4,7 ± 0,3	8,040 ± 0,009
S 1,50	4,3 ± 0,3	8,039 ± 0,010
S 2,00	4,6 ± 0,3	8,041 ± 0,010
S 2,50	4,7 ± 0,3	8,041 ± 0,009

Figura 12 - Tamanho médio de cristalito das amostras calcinadas

Fonte: próprio autor

A amostra sem dopagem de lítio apresenta o maior tamanho de cristalito médio, de $5,8 \pm 0,4$ nm, enquanto as demais amostras, dopadas com lítio, mostram diminuição nas suas dimensões médias em relação à amostra sem dopagem. O menor valor é apresentado pela amostra S 0,05 sendo de $3,7 \pm 0,2$ nm, que aumenta com a dopagem de lítio, atingindo valores próximos a 4,5 nm a partir da amostra S 0,50, indicando que mesmo a concentrações baixas, o lítio influencia as dimensões das partículas do óxido formado durante a calcinação, provavelmente devido a ação do dopante como agente de sinterização.

As amostras S 0,00 e S 0,05 possuem parâmetro de rede próximo a $8,089 \text{ \AA}$, valor encontrado na literatura para o MgAl_2O_4 (arquivo ICDD #21-1152), com valor diminuindo para cerca de $8,040 \text{ \AA}$ nas demais amostras dopadas com lítio. A diminuição no parâmetro de rede pode indicar redistribuição de cátions na estrutura do MgAl_2O_4 . [71, 72] Apesar de uma redução modesta no parâmetro de rede ter sido mencionada na literatura, este fenômeno foi relacionado com o grau de desordem dos cátions na estrutura do espinélio. [72] Outros trabalhos mostraram que a redução no parâmetro de rede pode ser atribuída à estequiometria das amostras, com diminuição no parâmetro de rede conforme a concentração de Al^{3+} aumenta no sistema, [71] o que pode ser uma consequência da movimentação de alguns íons de alumínio para posições tetraédricas. No entanto, nenhum dos trabalhos mencionados anteriormente

estudaram a influência do tamanho de grão no parâmetro de rede, o que pode induzir algum grau de desordem na posição dos cátions presentes na estrutura do MgAl_2O_4 com cristalitos nanométricos.[73]

5.1.2 Composição química

Foi feita análise de FRX nos pós calcinados para identificar possíveis contaminações no material. Os resultados estão exibidos na tabela 7, juntamente com os teores de alumínio, magnésio e lítio dos pós calcinados, que foram determinados por espectrômetro de emissão óptica ICP OES. A identificação de uma quantidade bastante pequena de cloro mostra que durante a calcinação ocorre a evaporação da maior parte deste íon, que foi introduzido no sistema durante a dopagem na forma de LiCl . Este resultado sugere que os fenômenos de nanoestabilidade no aluminato de magnésio realmente possam ser atribuídos à segregação de lítio nas interfaces do material, na forma de Li_2O [13] e não à segregação de cloretos.

Tabela 7 - Composição química e concentração de lítio nos pós calcinados

Amostra	Concentração real de Li (% mols)	Relação molar Al/Mg	Concentração de Cl (% mol)
S 0,00	$0,00 \pm 0,00$	$2,22 \pm 0,02$	0,10
S 0,05	$0,05 \pm 0,01$	$2,15 \pm 0,01$	0,10
S 0,10	$0,04 \pm 0,01$	$2,21 \pm 0,02$	0,15
S 0,50	$0,73 \pm 0,01$	$2,25 \pm 0,03$	0,15
S 1,00	$1,43 \pm 0,01$	$2,24 \pm 0,01$	0,20
S 1,50	$1,80 \pm 0,01$	$2,23 \pm 0,02$	0,30
S 2,00	$2,26 \pm 0,02$	$2,19 \pm 0,03$	0,20
S 2,50	$2,86 \pm 0,01$	$2,24 \pm 0,01$	0,20

A evolução de lítio nas amostras apresenta regularidade quase linear quando comparada com a composição planejada. A relação ideal em mols de íons Al e Mg para o aluminato de magnésio é de 2:1, porém nota-se que todas as amostras apresentam excesso de alumínio, com relação molar Al/Mg superior a 2, variando entre 2,15 e 2,25. Essa flutuação próxima do valor ideal pode ser consequência das dificuldades em se manter a regularidade da síntese do aluminato de magnésio pelo

método da precipitação simultânea, uma vez que a cinética de precipitação de diferentes espécies em soluções e as características finais do produto são dependentes de diversos fatores, como temperatura do sistema, pH, grau de agitação do sistema e tempo de residência dos precipitados em solução.[18, 19] Portanto, é necessário cautela ao se interpretar os dados a seguir, pois este trabalho tem como premissa o fato de que a influência nos resultados obtidos é devido ao teor de lítio nas amostras e sua segregação nas interfaces, porém há outros fatores que devem ser considerados, como a variação na relação molar dos cátions Al^{3+} ou Mg^{2+} no sistema. Por esse motivo, as amostras que foram sinterizadas no decorrer deste trabalho foram escolhidas baseadas no teor de lítio e na mesma relação molar Al/Mg, eliminando a variável da estequiometria da interpretação dos resultados. No mais, é importante ressaltar que mesmo com a variação na relação molar Al/Mg, os difratogramas de raios X não acusaram nenhuma outra fase no material calcinado além do MgAl_2O_4 .

5.1.3 Análise das interfaces sólido-sólido e sólido-vapor

Os resultados de ASE determinados por adsorção de N_2 segundo o método BET e os valores calculados de AST e A_{CG} são mostrados na tabela 8. Pelos valores de densidade e tamanho de cristalito é possível estimar a AST, A_{CG} e avaliar as variações em A_{CG}/ASE , isto é, a variação na formação de diferentes tipos de interfaces alterando-se as propriedades do sistema pela segregação de aditivos.

Tabela 8 - Área de superfície específica e de contorno de grão

Amostra	Densidade (g/cm^3)	ASE (m^2/g)	AST (m^2/g)	A_{CG} (m^2/g)	A_{CG}/ASE
S 0,00	$3,207 \pm 0,001$	$96,8 \pm 0,1$	$378,6 \pm 28,1$	$140,9 \pm 10,5$	$1,5 \pm 0,1$
S 0,05	$3,086 \pm 0,001$	$92,6 \pm 0,1$	$625,1 \pm 34,2$	$266,2 \pm 14,5$	$2,9 \pm 0,2$
S 0,10	$3,073 \pm 0,002$	$92,3 \pm 0,1$	$594,6 \pm 35,4$	$251,2 \pm 15,0$	$2,7 \pm 0,2$
S 0,50	$3,114 \pm 0,001$	$90,9 \pm 0,1$	$520,8 \pm 31,4$	$214,9 \pm 13,0$	$2,4 \pm 0,1$
S 1,00	$3,047 \pm 0,001$	$87,8 \pm 0,1$	$499,2 \pm 31,5$	$205,7 \pm 13,0$	$2,3 \pm 0,1$
S 1,50	$3,120 \pm 0,001$	$90,7 \pm 0,1$	$526,7 \pm 31,3$	$218,0 \pm 13,0$	$2,4 \pm 0,1$
S 2,00	$3,187 \pm 0,001$	$84,7 \pm 0,1$	$481,0 \pm 31,2$	$198,2 \pm 12,8$	$2,3 \pm 0,2$
S 2,50	$3,211 \pm 0,001$	$90,7 \pm 0,1$	$468,3 \pm 29,3$	$188,8 \pm 11,8$	$2,1 \pm 0,1$

Conforme esperado para pós constituídos de cristalitos nanométricos, as amostras apresentam elevada ASE, com leve diminuição neste valor para as amostras

dopadas com lítio. Também se observa elevada área de contorno de grão, principalmente nas amostras dopadas com lítio, que têm aproximadamente o dobro de área de contorno de grão quando comparadas com a amostra isenta de dopagem de lítio. Estes resultados, quando vistos lado a lado, sugerem que a adição de lítio no aluminato de magnésio nanométrico faz com que haja a substituição de superfície por contorno de grão, resultando na diminuição da energia livre do sistema.

Um mecanismo que pode atuar no sistema para minimizar sua energia total é a aglomeração de partículas do pó devido à alta energia de superfície do material, que contribui para a eliminação de superfície, como o que ocorre durante a sinterização, que tem como força motriz a eliminação de superfície, levando ao crescimento de grão. Pode-se realizar uma hipótese para explicar esta aglomeração baseada na presença de lítio no sistema, uma vez que apenas as amostras dopadas apresentaram este comportamento. Substâncias que possuem lítio na sua composição, como o LiF, são usualmente utilizados como aditivos de sinterização com a função de facilitar a densificação e alterar a temperatura de formação do espinélio,[74–76] portanto a adição de íons Li^+ no sistema, mesmo a baixas concentrações, pode estar de alguma forma ativando o início da sinterização deste material a 800°C , já durante a calcinação.

É importante notar que assim como houve aumento na A_{CG} das amostras dopadas com lítio, houve diminuição do tamanho de cristalito dos materiais dopados, em comparação com o aluminato sem dopagem, sugerindo que apesar de um mecanismo de eliminação de superfície estar ativo no material, diminuindo a energia livre do sistema, este mecanismo não resultou no crescimento de grãos, mas sim no aumento de área de contorno de grão, o que pode mostrar que a presença de lítio no sistema estabiliza as suas interfaces. Isso fica evidente verificando a razão A_{CG}/ASE que mostra que a presença de lítio iônico faz com que a razão dobre para praticamente todas as amostras, o que demonstra uma estabilização dos contornos de grãos com relação à superfície.

A elevada área de superfície específica dos pós nanométricos favorece a adsorção de espécies químicas em sua superfície. Neste sentido, a utilização de FTIR-DRIFT como ferramenta de estudo da superfície de nano óxidos fornece informações não apenas de grupos adsorvidos como também, de forma introdutória, das possíveis mudanças de coordenação dos cátions presentes na superfície do material através do estudo das suas ligações metal-oxigênio.

A tabela 9 exibe as bandas observadas na análise de FTIR-DRIFT e os grupos vibracionais correspondentes enquanto a figura 13 mostra os espectros de infravermelho obtidos.

Tabela 9 – Bandas observadas na análise FTIR-DRIFT dos pós calcinados

Bandas observadas (cm⁻¹)	Ligação química correspondentes
3700 – 3200	O-H
2987	C-H
2331	-COO ⁻
1639	O-H
1390 - 1515	CO ₃ ²⁻
1100 - 400	Metal -O

Figura 13 - Espectro de infravermelho obtido para as amostras calcinadas

Fonte: próprio autor

De acordo com estudos de espectros de infravermelho referentes ao MgAl_2O_4 encontrados na literatura, bandas presentes nos comprimentos de onda com valores de 1413 e 1535 cm^{-1} indicam formação de MgCO_3 em amostras expostas a ligantes orgânicos durante a síntese, enquanto na região do espectro entre 400 e 1100 cm^{-1} , na qual se encontram as ligações metal-oxigênio do espinélio, bandas em 540 e 700 cm^{-1} estão associadas a vibrações de íons metálicos em coordenação octaédrica e

tetraédrica, característicos do espinélio.[77] Já para amostras sintetizadas com diferentes frações molares $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, foi identificado que a presença de uma banda na posição 725 cm^{-1} está associada com vibração Mg-O em posição tetraédrica, enquanto banda presente na posição 585 cm^{-1} indica vibração da ligação Al-O em coordenação octaédrica.[78] Um outro estudo que realizou a calcinação do MgAl_2O_4 a duas temperaturas diferentes identificou que bandas na região do espectro entre 500 e 700 cm^{-1} indicam Al-O em posição octaédrica no espinélio normal, enquanto banda próxima a 800 cm^{-1} pode indicar Al-O em posição tetraédrica, sugerindo que variação na temperatura de calcinação pode levar a formação de estrutura desordenada do espinélio,[14] ou inversão do espinélio.

Nas amostras calcinadas foram encontradas bandas de vibração metal-oxigênio em 970 , 790 , 600 e 490 cm^{-1} (A banda em 490 cm^{-1} foi encontrada em todas as amostras com exceção da amostra S 0,00). Portanto, as bandas encontradas em 490 e 600 cm^{-1} podem estar associadas a vibrações de ligações Al-O e Mg-O em posições octaédricas e tetraédricas, respectivamente. A banda identificada em 790 cm^{-1} pode estar associada a vibração da ligação Al-O em posição tetraédrica, sugerindo algum grau de desordem na estrutura do espinélio. Essa possibilidade é reforçada pela variação no parâmetro de rede discutida na tabela 6, item 5.1.1.

Para estudo detalhado das posições ocupadas pelos cátions e das variações estruturais que podem ocorrer no MgAl_2O_4 , como a inversão do espinélio, é necessária a utilização da técnica de espectroscopia por ressonância magnética nuclear (NMR),[73, 80] que não foi abordada neste trabalho.

5.1.4 Cálculo de excesso de Li^+ nas interfaces e bulk

Na tabela 10 estão exibidos os valores de excesso de Li^+ nas interfaces do material (Γ , $\mu\text{mol/m}^2$) que foram calculados com base nos resultados de ICP das soluções de lixiviação e das áreas de superfície específica e de contorno de grão. Os valores de concentração de Mg^{2+} na superfície das partículas ($\mu\text{mol/m}^2$) foram calculados no intuito de se comparar as solubilidades das espécies. Não foi detectada dissolução de lítio durante a lixiviação das amostras S 0,00, S 0,05 e S 0,10, levando ao entendimento de que os íons Li^+ não estão segregados na superfície do material para estas concentrações, contrastando com os elevados valores de íons parcialmente solúveis Mg^{2+} verificados na análise. Neste caso existem três hipóteses

possíveis para explicar a ausência: lítio solúvel na rede, lítio segregado nos contornos de grão ou ambos. Com o aumento da dopagem, o Li^+ torna-se presente na superfície do material, sendo detectável após a lixiviação, com a sua concentração aumentando conforme sua dopagem. Ao mesmo tempo, o teor de Mg^{2+} na superfície do material mantém-se aproximadamente constante entre as primeiras seis amostras, diminuindo para as amostras S 2,00 e S 2,50.

Tabela 10 - Concentração de íons nas interfaces das amostras calcinadas

Amostra	Mg ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)_{Superfície}	Γ Li ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)_{Superfície}	Γ Li ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)_{CG}
S 0,00	0,250 $\pm$ 0,002	0,000	0,000
S 0,05	0,217 $\pm$ 0,004	0,000	0,010 $\pm$ 0,001
S 0,10	0,231 $\pm$ 0,002	0,000	0,009 $\pm$ 0,001
S 0,50	0,234 $\pm$ 0,002	0,027 $\pm$ 0,001	0,175 $\pm$ 0,011
S 1,00	0,232 $\pm$ 0,003	0,026 $\pm$ 0,002	0,376 $\pm$ 0,024
S 1,50	0,244 $\pm$ 0,002	0,088 $\pm$ 0,001	0,424 $\pm$ 0,025
S 2,00	0,154 $\pm$ 0,002	0,277 $\pm$ 0,010	0,513 $\pm$ 0,035
S 2,50	0,130 $\pm$ 0,002	0,309 $\pm$ 0,003	0,692 $\pm$ 0,043

O comportamento dos teores de Mg^{2+} e Li^+ na superfície do aluminato de magnésio calcinado está exibido na figura 14 e sugere que possa ocorrer substituição do Mg^{2+} pelo Li^+ na superfície do material para dopagens maiores do que 2,00 % em mol, reforçando a ideia de que ocorre segregação na interface sólido-vapor do aluminato de magnésio. Porém, a substituição do magnésio parece não acontecer para as primeiras concentrações de dopagem, uma vez que sua concentração fica constante na superfície enquanto a concentração de lítio aumenta. As posições catiônicas restantes que podem ser ocupadas pelo lítio são, possivelmente, as posições do alumínio, levantando a hipótese de que em baixas concentrações o lítio tende a substituir o alumínio na superfície e ocupar suas posições. A substituição de Al^{3+} pelo Li^+ pode ser compensada pela formação de vacâncias de oxigênio (carga 2+), porém ensaios mais precisos em relação a este mecanismo devem ser feitos em um trabalho futuro para se confirmar a hipótese. É importante lembrar que os cátions alumínio e magnésio de fato fazem parte da estrutura do MgAl_2O_4 , enquanto o lítio pode ainda estar ocupando alguma fração das posições substitucionais ou intersticiais vazias na rede do aluminato, não sendo possível dizer com exatidão como esta

substituição ocorre. Além disso, estes cátions possuem valências diferentes, o que também poderia alterar a coordenação de íons na superfície do material. Caso ocorra substituição do alumínio e magnésio por lítio também no *bulk* do material, a variação no parâmetro de rede observada anteriormente pode ser considerada um indicativo deste comportamento, uma vez que existem diferenças entre os valores dos raios iônicos do lítio, do magnésio e do alumínio. Pode-se levantar ainda a hipótese de ocorrer a inversão do espinélio, o que seria indicado caso houvesse deslocamento das bandas correspondentes às ligações metal-oxigênio nos espectros de infravermelho. Os valores de excesso de lítio na superfície do material são comparáveis aos valores encontrados por outro estudo realizado neste tema, no qual o aluminato de magnésio foi sintetizado pelo método Pechini.[81]

Figura 14 - Concentração de Mg^{2+} e Li^+ na superfície dos pós calcinados

Fonte: próprio autor

Neste ponto, é importante explicar a hipótese de solubilidade utilizada na determinação do limite de solubilidade do Li^+ na rede do material. Uma vez que os resultados de ICP da água de lixiviação da amostra S 0,10 não acusaram a presença de lítio na superfície do material e os resultados da amostra S 0,50 acusaram 0,18 mg/L, foi considerado que 0,10% em mol de Li é a composição de dopagem a partir da qual o Li^+ inicia a segregação na superfície. Porém, pelos resultados de estabilidade relativa das interfaces (A_{CG}/ASE - tabela 8) nota-se que uma pequena quantidade de Li^+ adicionada na síntese do material altera severamente a estabilidade

do contorno de grão, sugerindo que a solubilidade no *bulk* é algumas vezes menor do que 0,05 % mol e a maior parte do Li⁺ adicionado segrega no contorno de grão. A solubilidade de ZnO como dopante no SnO₂ foi estimada em 0,02 % mol[46] e uma estimativa tão baixa quanto 10 ppm foi feita para o BaO no TiO₂[82] Supôs-se, então, que a solubilidade de Li₂O no *bulk* é de 0,005 % mol (0,300 μmol/g) para a realização dos cálculos.

O número de mols por grama presente no contorno de grão, n_{CG}^{Li} , foi estimado pela equação 20:

$$n_{CG}^{Li} = n_{Total}^{Li} - n_{superfície}^{Li} - n_{bulk}^{Li} \quad (20)$$

Levando em conta os resultados de ICP da água de lixiviação e a hipótese de solubilidade de Li⁺ no *bulk* do material, assim como foi feito para a superfície dos pós calcinados, foi calculado o excesso de lítio nos contornos de grão. Os resultados estão resumidos na tabela 11, indicando que ocorre a segregação de lítio na superfície do material bem como nos contornos de grão. Estima-se que inicialmente o lítio ocupe espaços na rede do aluminato, evoluindo para uma segregação nos contornos de grão conforme sua concentração na rede do material aumenta, até que, ao atingir um limite de solubilidade no *bulk*, passa a segregar também na superfície do material. Estes resultados estão em μmol/g para que seja possível comparar os valores de lítio distribuídos nas interfaces com a quantidade presente no *bulk*, calculada pela hipótese de solubilidade.

Tabela 11 - Distribuição de Li⁺ nas interfaces e *bulk* do MgAl₂O₄

Amostra	Li _{superfície} (μmol/g)	Li _{CG} (μmol/g)	Li _{bulk} (μmol/g)
S 0,00	0,000	0,000	0,000
S 0,05	0,000	2,725 ± 0,187	0,300
S 0,10	0,000	2,149 ± 0,058	0,300
S 0,50	2,431 ± 0,018	37,608 ± 0,436	0,300
S 1,00	2,256 ± 0,134	77,401 ± 0,768	0,300
S 1,50	8,005 ± 0,060	92,398 ± 0,708	0,300
S 2,00	23,430 ± 0,827	101,608 ± 2,181	0,300
S 2,50	28,051 ± 0,242	130,556 ± 0,458	0,300

A figura 15 ilustra a evolução da distribuição de lítio nas interfaces sólido-sólido, sólido-vapor e *bulk* do MgAl_2O_4 . Nota-se que o lítio segrega preferencialmente nos contornos de grão, o que pode ser interpretado como uma tendência do dopante em estabilizar esta interface.

Figura 15 - Distribuição de Li^+ nas interfaces e bulk do aluminato de magnésio

Fonte: próprio autor

A figura 16 mostra a segregação de lítio nos contornos de grãos e na superfície dos pós calcinados, reforçando a tendência de o dopante estabilizar a interface sólido-sólido. Este resultado está expresso na unidade $\mu\text{mol/m}^2$, permitindo a comparação da segregação em diferentes interfaces.

Figura 16 – Segregação de Li^+ nas interfaces das amostras calcinadas

Fonte: próprio autor

A ocupação da superfície pelos íons Li e Mg foi calculada considerando-se o raio iônico ($r_{\text{Li}^+} = 76 \text{ pm}$ e $r_{\text{Mg}^{2+}} = 72 \text{ pm}$) e a concentração na superfície. Os resultados mostram que a ocupação é pequena (tabela 12), indicando que os planos atômicos da superfície estão dominados pelo óxido de alumínio.

Tabela 12 - Ocupação de Mg^{2+} e Li^+ na superfície calculada para os pós de aluminato de magnésio ($r_{\text{Li}^+} = 76 \text{ pm}$ e $r_{\text{Mg}^{2+}} = 72 \text{ pm}$ [83]).

Amostras	Ocupação de Mg %	Ocupação de Li %	Ocupação de Mg + Li %
S 0,00	0,25	0,00	0,25
S 0,05	0,21	0,00	0,21
S 0,10	0,23	0,00	0,23
S 0,50	0,23	0,03	0,26
S 1,00	0,23	0,03	0,26
S 1,50	0,24	0,10	0,34
S 2,00	0,15	0,30	0,45
S 2,50	0,13	0,34	0,47

A estabilidade da superfície do aluminato de magnésio foi estudada por Cai et al. através de cálculos de DFT (do inglês Density Functional Theory) e análises

termodinâmicas.[84] Para potenciais químicos elevados de Al a 0,21 atm de pressão de oxigênio, a face (111) mostrou-se dominante nas partículas de aluminato de magnésio, com um plano atômico composto apenas por óxido de alumínio, que apresentou energia superficial de $1,01 \text{ J.m}^{-2}$. Mordekovitz e Hayun mediram a energia de superfície de pós de aluminato de magnésio com duas estequiometrias diferentes, uma próxima da ideal ($\text{MgO} \cdot 1.06\text{Al}_2\text{O}_3$) e outra com alumínio em excesso ($\text{MgO} \cdot 1.21\text{Al}_2\text{O}_3$).[85] Utilizando-se técnicas de DSC em atmosfera de argônio a $1350 \text{ }^\circ\text{C}$, foram obtidos valores para a energia de superfície de $1,51$ e $1,17 \text{ J.m}^{-2}$ para o aluminato estequiométrico e para o aluminato com alumínio em excesso, respectivamente. Conforme calculado por Cai[84], a presença de MgO no plano superficial aumenta significativamente a energia superficial, o que pode explicar a elevada energia superficial observada por Mordekovitz and Hayun.[85] Os dois resultados concordam com outros estudos a respeito da energia superficial e lixiviação da superfície.[32] Contudo, é interessante notar que o excesso de alumínio reduz a energia superficial do aluminato de magnésio[85] e pode ser associado à formação preferencial de planos atômicos superficiais dominados por óxido de alumínio ou segregação de íons alumínio.

5.1.5 Termodinâmica de segregação do Li^+

Para se realizar o cálculo da energia de interface do aluminato de magnésio dopado é necessário determinar a fração molar na superfície através da medida de excesso de superfície obtido pelo método da lixiviação seletiva. Estimando a solubilidade no bulk, calcula-se a fração molar no contorno de grão em diferentes concentrações de dopante e, integrando o calor de segregação das duas interfaces obtido pela equação de Langmuir-Mclean para cada concentração de dopagem, encontra-se o calor de segregação integrado. O calor de segregação integrado é multiplicado pelo excesso na interface para se calcular a variação da energia de interface utilizando-se a equação 8.

As equações 13, 9 e 8 foram utilizadas nos cálculos das frações molares de dopante nas interfaces, calor de segregação nas interfaces e energias de superfície e de contorno de grão, respectivamente. Os resultados estão exibidos na tabela 13.

Tabela 13 – Frações molares nas interfaces, calor de segregação nas interfaces e energia de contorno de grão e superfície calculadas para os pós calcinados de aluminato de magnésio dopados com Li⁺. Valores $\gamma_0^{CG} = 0,32 \text{ J.m}^{-2}$ e $\gamma_0^S = 1,17 \text{ J.m}^{-2}$ obtidos de [85].

X_{LiO} mol %	x_s	$d\Delta H_s^{seg} \text{ KJ.mol}^{-1}$	γ_s J.m^{-2}	x_{cg}	$d\Delta H_{cg}^{seg} \text{ KJ.mol}^{-1}$	γ_{cg} J.m^{-2}
0,00	0,000	0,0	$1,170 \pm 0,007$	0,000	0,0	$0,320 \pm 0,010$
0,05	0,000	0,0	$1,170 \pm 0,007$	0,001	$-0,94 \pm 0,02$	$0,319 \pm 0,012$
0,04	0,000	0,0	$1,170 \pm 0,007$	0,001	$-0,52 \pm 0,01$	$0,320 \pm 0,012$
0,73	0,001	$-3,33 \pm 0,01$	$1,169 \pm 0,007$	0,010	$-8,04 \pm 0,23$	$0,311 \pm 0,012$
1,43	0,001	$-3,29 \pm 0,04$	$1,169 \pm 0,007$	0,022	$-10,03 \pm 0,37$	$0,300 \pm 0,011$
1,80	0,005	$-6,31 \pm 0,01$	$1,167 \pm 0,007$	0,024	$-10,28 \pm 0,36$	$0,298 \pm 0,011$
2,26	0,015	$-9,14 \pm 0,11$	$1,161 \pm 0,007$	0,028	$-10,71 \pm 0,45$	$0,293 \pm 0,011$
2,86	0,017	$-9,40 \pm 0,03$	$1,160 \pm 0,007$	0,038	$-11,46 \pm 0,51$	$0,284 \pm 0,011$
$\Delta H_s^{seg} = -31,47 \pm 0,20$			$\Delta H_{cg}^{seg} = -51,98 \pm 1,95$			

O elevado calor de segregação do contorno de grão explica por que o aditivo tende a segregar preferencialmente na interface sólido-sólido e altera drasticamente a estabilidade desta interface comparada com a superfície, mesmo com a adição de quantidades pequenas de Li⁺.

A energia de superfície e de contorno de grão do pó sem dopagem e com excesso de alumínio ($\text{MgO} \cdot 1,21\text{Al}_2\text{O}_3$) [85] foi utilizada como referência para o cálculo da diminuição da energia de superfície e contorno de grão do pó dopado. Estes resultados estão exibidos na figura 17.

Figura 17 - Energia de contorno de grão e de superfície calculada pela equação de Langmuir-Mclean utilizando-se o calor de segregação (tabela 13) e o excesso na interface (tabela 10) (Valores $\gamma_0^{CG} = 0,32 \text{ J.m}^{-2}$ e $\gamma_0^S = 1,17 \text{ J.m}^{-2}$, representados por ☆ e Δ, respectivamente, obtidos de [85]).

Fonte: próprio autor

Para a amostra S 2,50, a redução da energia de superfície é de apenas 0,9 %, enquanto a diminuição na energia de contorno de grão é de cerca de 11,3 %. A preferência do Li^+ em segregar no contorno de grão pode estar relacionada com a estrutura de defeitos na interface sólido-sólido do aluminato de magnésio. Um estudo da estequiometria do contorno de grão realizado por STEM equipado com um detector de raios X por energia dispersiva (EDS) mostrou que as relações iônicas Al/Mg e O/2Mg aumentaram de forma expressiva em comparação com as relações iônicas no *bulk*, mas a relação O/Al manteve-se aproximadamente constante. [86] Este resultado indica uma deficiência de Mg no contorno de grão, com excesso de vacâncias de Mg^{2+} e, conseqüentemente, um potencial de cargas negativo que pode ser responsável pela atração de Li^+ .

5.2 Amostras sinterizadas

5.2.1 Sinterização em forno tubular

Foram escolhidas as amostras com teor de lítio de 1,00 % e 2,50 % em mol para a sinterização pois estas apresentaram a mesma razão estequiométrica de Al/Mg. A densidade geométrica das pastilhas prensadas, medida antes e depois da sinterização, estão apresentadas na figura 18, mostrando a evolução da densificação até a amostra S 1,00 60 e S 2,50 60. Os valores de densidade se estabilizaram para os tempos de 120 e 240 minutos, indicando não haver mais força motriz para a densificação neste estágio de sinterização.[55] A diferença na densidade geométrica entre as pastilhas dopadas com 1,00% de lítio e 2,50% de lítio se manteve igual desde a primeira amostra, possivelmente pelas características iniciais do material particulado que foi prensado, como distribuição de tamanho de partículas.

Figura 18 - Densidade geométrica das pastilhas prensadas antes e depois da sinterização

Fonte: próprio autor

A figura 19 mostra o difratograma de raios X das amostras sinterizadas em forno tubular. Todas as amostras apresentaram os picos do aluminato de magnésio, que estão identificados com um asterisco. O pico mostrado em 43,4° na figura 19 (b) é referente à uma pequena quantidade de alumina (arquivo ICDD # 71-1683) formada durante a sinterização nas amostras 2,50% 15 a 2,50% 240. Este pico de alumina não foi detectado nas amostras 1,00% 15 a 1,00% 240, possivelmente pela menor quantidade de lítio nas interfaces do material, permitindo que o excesso de alumínio segregue nas interfaces e não alcance uma concentração suficiente na rede do material para formar uma segunda fase. Os pequenos picos encontrados em 33,4°, 40,6°, 53,3° e 58,5° são referentes à radiação k-beta, detectada devido às altas intensidades dos picos de radiação k-alfa.

Figura 19 - Difratoograma de raios x das amostras 1,00% Li (a) e 2,50% Li (b) sinterizadas a 1200° C

Fonte: próprio autor

As figuras 20 a 29 foram obtidas por MEV e utilizadas na medida de tamanho de grão das amostras sinterizadas. É possível observar a evolução da microestrutura quanto ao crescimento de grãos, principalmente nas amostras com dopagem de 2,50% de lítio.

Figura 20 - Amostra S 1,00.15

Fonte: próprio autor

Figura 21 - Amostra S 1,00.30

Fonte: próprio autor

Figura 22 - Amostra S 1,00.60

Fonte: próprio autor

Figura 23 - Amostra S 1,00.120

Fonte: próprio autor

Figura 24 - Amostra S 1,00.240

Fonte: próprio autor

Figura 25 - Amostra S 2,50.15

Fonte: próprio autor

Figura 26 - Amostra S 2,50.30

Fonte: próprio autor

Figura 27 - Amostra S 2,50.60

Fonte: próprio autor

Figura 28 - Amostra S 2,50.120

Fonte: próprio autor

Figura 29 - Amostra S 2,50.240

Fonte: próprio autor

A tabela 14 resume os resultados de tamanho de grão, parâmetro de rede, densidade real, densidade geométrica, área de superfície específica, área de contorno de grão calculada e a relação de área de contorno de grão por área de superfície específica. Observa-se que com 15 minutos de sinterização a 1200 °C ocorre crescimento de grão, iniciando em 4,7 nm e chegando a 70,4 nm e 81,6 nm para as amostras S 1,00 e S 2,50, respectivamente. O crescimento de grão é acompanhado pela densificação e diminuição das áreas superficial e de contorno de grão.

A densidade real de algumas amostras alcançou valores acima da densidade teórica do aluminato de magnésio (3,58 g/cm³), possivelmente pela sinterização ter sido interrompida com o rápido resfriamento das amostras, em uma condição de maior solubilidade do dopante na rede do material, formando uma estrutura compacta instável. Essa discussão também pode ser feita ao se observar os resultados obtidos por Rietveld, que mostram que o parâmetro de rede aumenta com o tempo de sinterização. Possivelmente, ocorre a entrada de lítio intersticial na rede do aluminato durante a sinterização devido à temperatura do processo, o que causa distorção na rede do material ao mesmo tempo em que ocorre a formação de uma estrutura compacta, aumentando a densidade real do material. Porém, é importante notar que a composição de lítio no material varia ao longo da sinterização, bem como o tamanho de grão das amostras, o que pode influenciar o parâmetro de rede. Portanto, um estudo específico a respeito da influência do tamanho de grão[73], da estequiometria do aluminato de magnésio[71] e do grau de desordem de cátions[72] sobre o

parâmetro de rede deve ser conduzido futuramente para gerar um melhor entendimento sobre este fenômeno.

Tabela 14 - Resultados de tamanho de grão, parâmetro de rede, densidade real, densidade geométrica, área de superfície específica, área de contorno de grão calculada e a relação de área de contorno de grão por área de superfície específica nas amostras a verde e sinterizadas

Amostra	Tamanho de grão (nm)	Parâmetro de rede (Å)	Densidade real (g/cm ³)	Densidade geométrica (g/cm ³)	ASE (m ² /g)	A _{CG} (m ² /g)	Relação A _{CG} /ASE
S 1,00	4,7 ± 0,3	8,040 ± 0,009	3,047 ± 0,001	1,57 ± 0,01	87,8 ± 0,1	205,7 ± 13,0	2,3 ± 0,1
S 1,00.15	70,4 ± 2,3	8,070 ± 0,002	3,976 ± 0,002	2,02 ± 0,02	6,0 ± 0,1	9,7 ± 0,4	1,6 ± 0,1
S 1,00.30	67,8 ± 1,0	8,080 ± 0,002	3,517 ± 0,002	2,07 ± 0,02	5,7 ± 0,1	12,0 ± 0,2	2,1 ± 0,1
S 1,00.60	80,1 ± 1,9	8,082 ± 0,002	4,013 ± 0,004	2,08 ± 0,01	5,4 ± 0,1	8,4 ± 0,3	1,6 ± 0,1
S 1,00.120	74,6 ± 1,0	8,090 ± 0,002	4,208 ± 0,001	2,08 ± 0,01	4,4 ± 0,1	9,1 ± 0,2	2,1 ± 0,1
S 1,00.240	82,2 ± 3,0	8,090 ± 0,002	4,173 ± 0,003	2,08 ± 0,01	4,3 ± 0,1	8,2 ± 0,4	1,9 ± 0,1
S 2,50	4,7 ± 0,3	8,041 ± 0,009	3,211 ± 0,001	1,73 ± 0,01	90,7 ± 0,1	188,8 ± 11,8	2,1 ± 0,1
S 2,50.15	81,6 ± 3,1	8,095 ± 0,002	3,483 ± 0,002	2,21 ± 0,02	2,7 ± 0,1	11,1 ± 0,5	4,1 ± 0,2
S 2,50.30	83,6 ± 1,1	8,112 ± 0,002	3,497 ± 0,001	2,21 ± 0,01	2,4 ± 0,1	10,9 ± 0,2	4,5 ± 0,2
S 2,50.60	104,7 ± 3,5	8,101 ± 0,002	4,146 ± 0,001	2,23 ± 0,01	1,9 ± 0,1	7,2 ± 0,3	3,8 ± 0,2
S 2,50.120	125,7 ± 1,5	8,108 ± 0,002	4,152 ± 0,001	2,25 ± 0,01	1,7 ± 0,1	6,0 ± 0,1	3,6 ± 0,2
S 2,50.240	153,3 ± 4,9	8,114 ± 0,002	4,182 ± 0,003	2,23 ± 0,04	1,5 ± 0,1	4,8 ± 0,2	3,2 ± 0,2

Pode-se verificar que a relação A_{CG}/ASE é bastante maior para as amostras S 2,50, o que demonstra que a formação de contornos de grãos é muito mais significativa apesar da densidade real não seguir a mesma tendência. Possivelmente esse comportamento está relacionado à grande quantidade de poros inter-aglomerados formados durante a sinterização.

A relação A_{CG}/ASE durante a sinterização é exibida pela figura 30, e mostra diminuição mais lenta da A_{CG} em relação à ASE na amostra 2,50 % Li até os 30 minutos de sinterização. A partir dos 30 minutos, ocorre a eliminação mais rápida do CG quando comparada com a eliminação da superfície. Esse comportamento pode ser comparado com o comportamento do volume de poros exibido na figura 31. Observa-se que nos primeiros 30 minutos de sinterização ocorre diminuição no volume de poros para as duas amostras (1,00 % Li e 2,50 % Li), devido à eliminação de superfície e densificação do material. A partir dos 60 minutos de sinterização este comportamento se inverte, com aumento no volume de poros. Essa tendência sugere que interfaces diferentes possam ser estabilizadas ao longo da sinterização, o que faz

com que, em momentos diferentes do processo, a superfície ou o CG tenham maior tendência em serem eliminados para diminuir a energia livre do sistema. Analisando os dados do ponto de vista da estabilidade das interfaces, nos primeiros 30 minutos quando ocorre eliminação de porosidade e aumento na relação A_{CG}/ASE , o contorno de grão está mais estável do que a superfície. Quando o comportamento se inverte, com A_{CG}/ASE diminuindo e volume de poros aumentando, o CG está menos estável do que a superfície. Esse processo se caracteriza por uma desinterização, provavelmente ligada à evaporação do óxido de lítio e mudança da energia das interfaces para tempos longos de sinterização, que após 120 min de sinterização, se estabilizam devido à interrupção da evaporação fazendo com que o volume de poros se mantenha constante mesmo com crescimento de grãos.

Figura 30 - Relação da área de contorno de grão pela área de superfície específica durante a sinterização das amostras 1,00 % Li e 2,50 % Li

Fonte: próprio autor

Figura 31 - Volume de poros ao longo da sinterização das amostras 1,00 % Li e 2,50 % Li

Fonte: próprio autor

A tabela 15 resume os resultados de concentração de Li no pó, teor de Mg^{2+} presente na superfície, segregação de Li^+ na superfície e no contorno de grão das amostras a verde (S 1,00 e S 2,50) e sinterizadas. Os fenômenos relacionados à segregação de dopantes serão discutidos nas figuras a seguir.

Tabela 15 - Resultados de concentração de Li no pó, teor de Mg^{2+} na superfície, segregação de Li^+ na superfície e no contorno de grão das amostras a verde e sinterizadas

Amostra	Concentração de Li no pó ($\mu\text{mol/g}$)	Mg^{2+} ($\mu\text{mol/m}^2$) _{Superfície}	ΓLi^+ ($\mu\text{mol/m}^2$) _{Superfície}	ΓLi^+ ($\mu\text{mol/m}^2$) _{CG}
S 1,00	$79,957 \pm 0,63$	$0,232 \pm 0,003$	$0,026 \pm 0,002$	$0,379 \pm 0,030$
S 1,00.15	$75,491 \pm 0,33$	$0,060 \pm 0,002$	$0,925 \pm 0,035$	$7,195 \pm 0,323$
S 1,00.30	$71,457 \pm 0,14$	$0,171 \pm 0,004$	$0,778 \pm 0,034$	$5,548 \pm 0,115$
S 1,00.60	$67,712 \pm 0,65$	$0,159 \pm 0,009$	$0,491 \pm 0,034$	$7,753 \pm 0,279$
S 1,00.120	$67,712 \pm 1,03$	$0,221 \pm 0,006$	$0,348 \pm 0,009$	$7,230 \pm 0,187$
S 1,00.240	$63,822 \pm 1,64$	$0,600 \pm 0,015$	0,000	$7,762 \pm 0,421$
S 2,50	$158,906 \pm 0,22$	$0,130 \pm 0,002$	$0,309 \pm 0,003$	$0,688 \pm 0,054$
S 2,50.15	$148,822 \pm 0,84$	0,000	$5,750 \pm 0,221$	$11,937 \pm 0,541$
S 2,50.30	$144,644 \pm 0,25$	0,000	$5,275 \pm 0,225$	$12,034 \pm 0,227$
S 2,50.60	$122,745 \pm 1,04$	0,000	$5,020 \pm 0,266$	$15,628 \pm 0,676$
S 2,50.120	$95,949 \pm 0,32$	$1,023 \pm 0,066$	$2,423 \pm 0,181$	$15,353 \pm 0,352$
S 2,50.240	$71,025 \pm 2,25$	$1,128 \pm 0,084$	$1,045 \pm 0,071$	$14,443 \pm 0,792$

Observa-se na figura 32 que as amostras de composição 2,50% Li tiveram queda de 87,9 $\mu\text{mol/g}$ no teor de lítio do pó entre as amostras S 2,50 e S 2,50.240, enquanto as amostras de 1,00% Li tiveram queda de 16,1 $\mu\text{mol/g}$ entre as amostras S 1,00 e S 1,00.240, mostrando que para ambas ocorre perda de óxido de lítio com o avanço da sinterização, porém em maior quantidade para as amostras de composição 2,50 % Li. Devido à alta pressão de vapor do lítio,[87, 88] esta perda a 1200 °C provavelmente se dá por evaporação, o que justifica a importância de entender como o dopante se distribui no material em diferentes momentos do seu processamento, levando em conta a composição das suas interfaces e *bulk*.

Figura 32 - Teor de lítio no pó com o avanço da sinterização

Fonte: próprio autor

A evaporação de Li₂O durante a sinterização também afeta a composição da superfície das amostras. As figuras 33 e 34 exibem o comportamento da segregação de Li⁺ e concentração de Mg²⁺ na superfície do aluminato de magnésio, obtidas pela análise de ICP do sobrenadante da lixiviação ao longo da sinterização para as amostras com 1,00% Li e 2,50% Li, respectivamente. Observa-se que nos primeiros minutos de sinterização a concentração de lítio na superfície de ambas as amostras aumenta devido principalmente ao crescimento dos grãos e diminuição da área superficial do material, enquanto o teor de magnésio diminui. Com o avanço da sinterização, o teor de lítio na superfície diminui, chegando a 0,00 % Li após 240 minutos de sinterização na amostra 1,00 % Li, uma consequência da sua evaporação,

enquanto o teor de magnésio aumenta. Este comportamento é inverso ao mostrado na figura 14 dos pós calcinados, sugerindo que a substituição de magnésio por lítio durante a segregação é um processo reversível e que os íons magnésio voltam a ocupar as posições catiônicas deixadas pela evaporação do lítio na superfície do aluminato.

Figura 33- Teores de lítio e magnésio na superfície das amostras com 1,00% Li

Fonte: próprio autor

Figura 34 - Teores de lítio e magnésio na superfície das amostras com 2,50% Li

Fonte: próprio autor

A figura 35 exhibe o comportamento da segregação de lítio nos contornos de grão das amostras sinterizadas. No início da sinterização ocorre eliminação de contorno de grão devido ao crescimento de grão, fazendo com que a concentração de lítio aumente nesta interface. Porém para tempos maiores do que 60 minutos, o teor de lítio nos contornos parece estabilizar. Esse comportamento, junto com a diminuição na concentração de lítio na superfície e no teor total de dopante do pó, indica que a evaporação do lítio durante a sinterização altera o equilíbrio químico do sistema, permitindo que haja redistribuição de lítio nas interfaces a 1200 °C. O entendimento de como o lítio se redistribui durante a sinterização também é embasado pela variação no volume de poros e na relação A_{CG}/ASE . Quando o lítio começa a evaporar da superfície, esta interface se torna menos estável e passa a ser eliminada mais rapidamente do que o CG (aumento na razão A_{CG}/ASE). Isso altera o equilíbrio químico nas interfaces, fazendo com que, para tempos maiores do que 60 minutos de sinterização, o teor de Li^+ no CG se torne constante, enquanto a concentração de Li^+ na superfície continua diminuindo. O fato de que, mesmo com a concentração de Li^+ constante no CG, a A_{CG} passe a ser eliminada mais rapidamente do que a ASE (diminuição na razão A_{CG}/ASE), demonstra que o CG realmente está menos estável do que a superfície e possui alta energia superficial.

Figura 35 - Segregação de lítio no contorno de grão

Fonte: próprio autor

A figura 36 mostra que, até os 30 minutos de sinterização para a amostra 1,00 % Li e até os 120 minutos de sinterização para a amostra 2,50 % Li, a perda de lítio do material por evaporação é linear com o tempo, porém ocorre em maior quantidade na amostra 2,50 % Li (inclinação da reta de -0,5263 contra -0,2769 na amostra 1,00 % Li). A evaporação mais acentuada na amostra 2,50 % Li pode ser explicada uma vez que a superfície desta amostra está saturada com o dopante, de forma que uma quantidade maior de Li^+ está disponível para absorver o calor durante a sinterização. Por outro lado, a superfície da amostra 1,00 % Li ainda não está saturada, fazendo com que haja uma evaporação menor nesta amostra. Mesmo assim, por ter uma concentração menor de dopante na sua composição, a amostra 1,00 % Li elimina todo o lítio da sua superfície em um tempo menor do que a amostra 2,50 % Li.

Figura 36 - Ajuste da região linear da curva de concentração de lítio no pó, mostrando a evaporação de lítio nas amostras sinterizadas

Fonte: próprio autor

A amostra 1,00 % Li tem uma região linear menor da curva de evaporação de dopante (figura 36) pois atinge uma condição de equilíbrio químico mais rapidamente. A concentração de lítio na superfície em função da concentração de lítio no pó é exibida na figura 37 e mostra a tendência que as amostras possuem de atingir esse equilíbrio. O comportamento das curvas é linear e o intercepto no eixo das abscissas, ou seja, o teor de lítio no *bulk* + CG, converge para valores muito próximos quando a segregação na superfície se iguala a 0,00, sendo de 63,46 $\mu\text{mol/g}$ para a amostra 1,00 % Li e de 66,61 $\mu\text{mol/g}$ para a amostra 2,50 % Li. Esse fenômeno sugere que nessa

concentração de dopante o sistema atinge o equilíbrio termodinâmico, havendo um limite de solubilidade de dopante no CG e *bulk*, que depende das energias de interface e suas composições a 1200 °C para ser atingido.

Figura 37 - Concentração de Li na superfície do aluminato de magnésio em função da concentração de lítio total no pó

Fonte: próprio autor

Analisando-se as medidas feitas na amostra 1,00 % Li, observa-se que a partir dos 60 minutos de sinterização a densidade geométrica está constante, o tamanho de grão apresenta pouco crescimento, as ASE e A_{CG} têm pouca variação, o volume de poros é constante, a concentração de Li^+ no pó tende a ficar constante e a segregação no CG sofre pouca variação, apesar da segregação na superfície ainda estar diminuindo. Estes resultados juntos formam um cenário de equilíbrio entre as interfaces para o aluminato de magnésio a 1200 °C.

Uma vez que aos 15 minutos de sinterização uma elevada densidade foi alcançada e um baixo volume de poros foi observado, espera-se que esse seja um tempo adequado para a sinterização do aluminato de magnésio denso. Além disso, se ocorre evaporação na superfície, é de se esperar que o vapor de lítio estabilize os poros, não permitindo que o material densifique por completo devido à pressão interna do poro ser suficiente para não permitir que o poro seja eliminado. Neste caso, uma estratégia de sinterização para sistemas deste tipo seria a aplicação de pressão

externa durante a sinterização para eliminação da porosidade. Para evitar que haja crescimento de grão indesejado, o SPS é uma excelente técnica que combina aplicação de pressão com elevada taxa de aquecimento e baixa duração de sinterização.[60]

5.2.2 Sinterização por spark plasma

A figura 38 exibe o difratograma de raios X da amostra S 2,50 sinterizada por SPS. Os picos de aluminato de magnésio foram identificados utilizando-se a ficha cristalográfica ICDD #21-1152. Foi identificado um pico referente a uma pequena quantidade de alumina alfa em 43,4° (arquivo ICDD # 71-1683), acompanhando a tendência observada nas amostras S 2,50 sinterizadas em forno tubular.

Figura 38 - Difratograma de raios X da amostra S 2,50 sinterizada por SPS. Os picos referente ao aluminato de magnésio estão identificados com um asterisco.

Fonte: próprio autor

A figura 39 exibe a imagem da microestrutura da amostra S 2,50 obtida por microscopia eletrônica de transmissão por varredura em campo claro. Esta imagem, juntamente com outras imagens não exibidas neste trabalho, foi utilizada no cálculo da distribuição de tamanho de grãos e tamanho de grão médio. A amostra está policristalina e com grãos de tamanho médio de 46 ± 1 nm, confirmando que a

sinterização por SPS de pós dopados com lítio permite que o aluminato de magnésio mantenha seus grãos nanométricos. Esse fenômeno pode ser atribuído à pressão envolvida no processo e provavelmente a menor força motriz para o crescimento de grãos devido à segregação de dopantes nos contornos de grãos, que leva a estabilização destas interfaces mesmo a temperatura de 1100 °C. A distribuição de tamanho de grãos segue uma função log-normal e está exibida na figura 40.

Figura 39 - Micrografia eletrônica de transmissão por varredura em campo claro exibindo os grãos nanométricos medidos no cálculo de distribuição de tamanho de grãos

Fonte: próprio autor

Figura 40 - Distribuição de tamanho de grãos da amostra S 2,50 sinterizada por SPS, seguindo uma distribuição log-normal

Fonte: próprio autor

A figura 41 exibe a imagem da microestrutura da amostra S 2,50 obtida por microscopia eletrônica de transmissão com varredura por campo escuro anular em alto ângulo. Nesta imagem é possível observar porosidade residual na amostra nos contornos de grãos triplos, com tamanho médio de poro de 3 ± 1 nm e fração volumétrica de poros de 0,104 %.

Figura 41 - Micrografia eletrônica de transmissão com varredura por campo escuro anular em alto ângulo mostrando a porosidade residual após a sinterização

Fonte: próprio autor

A figura 42 exibe o espectro de transmissão óptica da amostra S 2,50, que atinge um máximo de 57,6 % de transmitância no comprimento de onda de 1000 nm. O valor de transmitância obtido é menor do que o encontrado na literatura[12, 89], que chega próximo dos 80 %. Este resultado pode ser explicado pela alta densidade de contornos de grãos, que podem interferir na propagação da luz pelo material uma vez que a amostra possui grãos nanométricos, presença de porosidade residual que não foi eliminada durante a sinterização ou presença de lítio na amostra alterando o índice de refração local. Apesar da porosidade ser visível na figura 41, ela parece ter pouca interferência na transmitância de radiação da região do espectro UV - Vis devido às dimensões dos poros serem muito menores do que o comprimento de onda incidido, havendo, portanto, pouca interação entre os dois. A pastilha possui espessura de 0,741 mm, medida com auxílio de um micrômetro digital.

Figura 42 - Espectro de transmissão óptica da amostra S 2,50. No detalhe é exibida a pastilha sinterizada por SPS

Fonte: próprio autor

A amostra apresentou dureza Vickers de $21,01 \pm 1,10$ GPa. A dureza elevada pode ser atribuída ao tamanho de grão nanométrico e elevada densidade de contornos de grãos, que como sugerido na literatura,[14, 73] pode aumentar a resistência mecânica do material.

Com o avanço dos estudos de dopagem do aluminato de magnésio e de como este dopante se distribui nas interfaces do material, foi possível produzir uma amostra

densa, transparente e com grãos nanométricos através de um processo de sinterização por Spark Plasma. A aplicação de pressão neste sistema é fundamental pois, uma vez que foi observado que o lítio evapora a partir da superfície dos pós durante a sinterização, esse vapor tende a estabilizar os poros, aumentando sua pressão interna, sendo um fator impeditivo na produção do aluminato de magnésio transparente. A pressão no processo DP-SPS pode fazer com que ocorra a quebra de aglomerados e deslizamento dos grãos uns sobre os outros devido à deformação dos pistões de carbeto de tungstênio, permitindo a saída do vapor de lítio dos poros. Uma vez que o lítio tende a segregar nos contornos de grãos e estabilizar estas interfaces, a rápida taxa de aquecimento imposta durante a sinterização por SPS e o tempo de residência na temperatura máxima de sinterização relativamente curto (5 minutos) não parecem ser suficientes para evaporar todo o lítio do material e expulsar o dopante dos contornos de grãos estabilizados, o que os mantém no domínio nanométrico.

6 CONCLUSÕES

- Devido às características da síntese por precipitação simultânea houve variação na estequiometria do aluminato de magnésio e nas relações Al/Mg/Li, porém as análises químicas mostraram que este método é válido para a fabricação de partículas com cristalitos de escala nanométrica. O tamanho de cristalito dos pós calcinados pôde ser controlado pela modificação química nas interfaces através da segregação de Li^+ , que também influenciou a formação de contornos de grão, aglomerando os pós calcinados ou já iniciando a sinterização do material a 800°C . A solubilidade de Li^+ na rede do aluminato mostrou-se pequena, de forma que uma quantidade mínima de íons lítio saturou o *bulk* e segregou no contorno de grão, estabilizando esta interface.
- A segregação de Li^+ na superfície dos pós calcinados iniciou-se com a substituição do Al^{3+} , sendo que nos pós com 1,8 % mol de Li ou mais, ocorreu preferencialmente a substituição de Mg^{2+} .
- Análises de lixiviação seletiva e medidas de excesso na superfície confirmaram que a segregação de aditivos no contorno de grão foi maior do que na superfície.
- Os cálculos de energia de interface confirmaram que a segregação no contorno de grão foi maior do que na superfície devido ao elevado valor de calor de segregação no contorno de grão ($\Delta H_{cg}^{seg} = -55,6 \text{ kJ/mol}$) comparado com a superfície ($\Delta H_s^{seg} = -31,4 \text{ kJ/mol}$).
- O cálculo da entalpia de segregação, combinada com as medidas dos valores de excesso nas interfaces, permitiu que a diminuição da energia de interface fosse estimada, sendo de 0,9 % na superfície e 11,3 % no contorno de grão.
- As medidas de lixiviação seletiva e os resultados de segregação nas interfaces durante a sinterização mostraram que a composição química da superfície e do contorno de grão variou durante o processamento do aluminato de magnésio, influenciando a densificação do material e a estabilidade das interfaces em função da sua energia e composição. Durante a sinterização a 1200°C , o aluminato de magnésio aproximou-se de um equilíbrio químico em relação à composição das suas interfaces, que no contorno de grão + *bulk* foi de $63,46 \mu\text{mol/g}$ para a amostra 1,00 % Li e de $66,61 \mu\text{mol/g}$ para a amostra 2,50 % Li, enquanto na superfície foi de $0,00 \mu\text{mol/g}$ nas duas amostras (valor extrapolado para a amostra 2,50 % Li).

- Em condições de estabilidade de contorno de grão, o aluminato de magnésio pôde ser sinterizado denso, transparente e nanoestruturado pela técnica DP-SPS sob pressão e temperatura relativamente baixas. Uma vez que parte do Li_2O evaporou durante a sinterização, provavelmente esta técnica também pôde influenciar a eliminação da porosidade fechada através da aplicação de pressão contrária à pressão interna dos poros.

7 REFERÊNCIAS

1. HEILIGTAG, F. J.; NIEDERBERGER, M. The fascinating world of nanoparticle research. **Materials Today**, v. 16, n. 7–8, p. 262–271, 2013.
2. IRAVANI, S. Green synthesis of metal nanoparticles using plants. **Green Chemistry**, v. 13, n. 10, p. 2638–2650, 2011.
3. PATZKE, G. R. et al. Oxide nanomaterials: Synthetic developments, mechanistic studies, and technological innovations. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, n. 4, p. 826–859, 2011.
4. DWIBEDI, D. From cation flexibility to multifaceted industrial adoptability: a voyage to the resourceful spinel. **Advances in Applied Ceramics**, v. 117, n. 2, p. 1–15, 2017.
5. 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, 2013.
6. MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, 2011.
7. 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.
8. SHARAFAT, S.; GHONIEM, N. M.; COOKE, P. I. H. Material selection for the TITAN reversed-field pinch reactor. **Fusion Engineering and Design**, v. 8, p. 305–310, 1989.
9. GAJDOWSKI, C. et al. Influence of post-HIP temperature on microstructural and optical properties of pure MgAl_2O_4 spinel: From opaque to transparent ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 16, p. 5347–5351, 2017.
10. KONG, L. B. et al. **Transparent Ceramics**. 1. ed. [s.l.] Springer International Publishing, 2015.
11. RAMISETTY, M. et al. Transparent polycrystalline cubic spinels protect and defend. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 92, n. 2, p. 20–25, 2013.
12. MUCHE, D. N. F. et al. Colossal grain boundary strengthening in ultrafine nanocrystalline oxides. **Materials Letters**, v. 186, n. 6, p. 298–300, 2017.
13. CALIMAN, L. B. et al. Effect of segregation on particle size stability and SPS sintering of Li_2O -Doped magnesium aluminate spinel. **Journal of the European Ceramic Society**, n. April, p. 1–8, 2019.
14. SOKOL, M. et al. An inverse Hall-Petch relation in nanocrystalline MgAl_2O_4 spinel consolidated by high pressure spark plasma sintering (HPSPS). **Scripta Materialia**, v. 139, p. 159–161, 2017.
15. HAHN, H.; PADMANABHAN, K. A. A model for the deformation of nanocrystalline materials. **Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter; Statistical Mechanics, Electronic, Optical and Magnetic Properties**, v. 76, n. 4, p. 559–571, 1997.

16. CHAN, H. M.; LAWN, B. R. Indentation Deformation and Fracture of Sapphire. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 71, n. 1, p. 29–35, 1988.
17. TALLADAY, T. G.; TEMPLETON, D. W. Glass Armor - An Overview. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 5, n. 4, p. 331–333, 2014.
18. CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 9, p. 3893–3946, 2004.
19. BROWN, L. S.; HOLME, T. A. **Chemistry for Engineering Students**. 3^a ed. [s.l.] Cengage Learning, 2014.
20. THANH, N. T. K.; MACLEAN, N.; MAHIDDINE, S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 15, p. 7610–7630, 2014.
21. CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. 8th. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2010.
22. NAM, S. et al. Morphology controlled Co-precipitation method for nano structured transparent MgAl₂O₄. **Ceramics International**, v. 43, n. 17, p. 15352–15359, 2017.
23. NIELSEN, A. E. The Kinetics of Electrolyte Precipitation. **Journal of Colloid Science**, v. 10, n. 6, p. 576–586, 1955.
24. TROMP, R. M.; HANNON, J. B. Thermodynamics of Nucleation and Growth. **Surface Review and Letters**, v. 09, n. 03–04, p. 1565–1593, 2002.
25. CASTRO, R. H. R.; WANG, B. The hidden effect of interface energies in the polymorphic stability of nanocrystalline titanium dioxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 3, p. 918–924, 2011.
26. DA SILVA, A. L.; HOTZA, D.; CASTRO, R. H. R. Surface energy effects on the stability of anatase and rutile nanocrystals: A predictive diagram for Nb₂O₅-doped-TiO₂. **Applied Surface Science**, v. 393, p. 103–109, 2017.
27. HALLSTEDT, B. Thermodynamic Assessment of the System MgO-Al₂O₃. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 6, p. 1497–1507, 1992.
28. AMES, M. et al. Unraveling the nature of room temperature grain growth in nanocrystalline materials. **Acta Materialia**, v. 56, n. 16, p. 4255–4266, 2008.
29. WEISSMÜLLER, J. Alloy effects in nanostructures. **Nanostructured Materials**, v. 3, n. 1–6, p. 261–272, 1993.
30. CASTRO, R. H. R. On the thermodynamic stability of nanocrystalline ceramics. **Materials Letters**, v. 96, p. 45–56, 2013.
31. 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.
32. PEREIRA, G. J. et al. Direct measurement of interface energies of magnesium aluminate spinel and a brief sintering analysis. **Journal of the European Ceramic Society**,

v. 37, n. 13, p. 4051–4058, 2017.

33. QUACH, D. V.; CASTRO, R. H. R. Direct measurement of grain boundary enthalpy of cubic yttria-stabilized zirconia by differential scanning calorimetry. **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 8, 2012.

34. CASTRO, R. H. R. et al. Interface energy measurement of MgO and ZnO: Understanding the thermodynamic stability of nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 8, p. 2502–2509, 2010.

35. GOUVÊA, D. et al. Quantification of MgO surface excess on the SnO₂ nanoparticles and relationship with nanostability and growth. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 9, p. 4219–4226, 2011.

36. WU, L. et al. Surface segregation on manganese doped ceria nanoparticles and relationship with nanostability. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 51, p. 30187–30196, 2014.

37. LI, H.; SOUZA, F. L.; CASTRO, R. H. R. Kinetic and thermodynamic effects of manganese as a densification aid in yttria-stabilized zirconia. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 4, p. 1750–1759, 2018.

38. HASAN, M. M. et al. Improving the Thermodynamic Stability of Aluminate Spinel Nanoparticles with Rare Earths. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 14, p. 5163–5171, 2016.

39. NAFSIN, N. et al. Thermodynamics versus kinetics of grain growth control in nanocrystalline zirconia. **Acta Materialia**, v. 136, p. 224–234, 2017.

40. HASAN, M. M. et al. Reduced grain boundary energies in rare-earth doped MgAl₂O₄ spinel and consequent grain growth inhibition. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 13, p. 4043–4050, 2017.

41. LI, H.; DEY, S.; CASTRO, R. H. R. Kinetics and thermodynamics of densification and grain growth: Insights from lanthanum doped zirconia. **Acta Materialia**, v. 150, p. 394–402, 2018.

42. GANDELMAN, H. et al. Surface and grain boundary excess of ZnO-doped TiO₂ anatase nanopowders. **Ceramics International**, v. 44, n. 10, p. 11390–11396, 2018.

43. LIU, F.; KIRCHHEIM, R. Nano-scale grain growth inhibited by reducing grain boundary energy through solute segregation. **Journal of Crystal Growth**, v. 264, n. 1–3, p. 385–391, 2004.

44. KIRCHHEIM, R. Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation. I. Theoretical background. **Acta Materialia**, v. 55, n. 15, p. 5129–5138, 2007.

45. KIRCHHEIM, R. Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation. II. Experimental evidence and consequences. **Acta Materialia**, v. 55, n. 15, p. 5139–5148, 2007.

46. GOUVÊA, D.; DO ROSÁRIO, D. C. C.; CALIMAN, L. B. Surface and grain-boundary excess of ZnO-doped SnO₂ nanopowders by the selective lixiviation method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n. 9, p. 4331–4340, 2017.
47. CHANG, C. H. et al. Thermodynamic stability of SnO₂ nanoparticles: The role of interface energies and dopants. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 11, p. 6389–6397, 2015.
48. KINGERY, W. .; BOWEN, H. .; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2nd. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 1976.
49. ASORO, M. A. et al. Coalescence and sintering of Pt nanoparticles: in situ observation by aberration-corrected HAADF STEM. **Nanotechnology**, v. 21, n. 2, p. 1–6, 2010.
50. CHIANG, Y.-M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics - Principles for Ceramic Science and Engineering**. [s.l.] John Wiley & Sons, 1997.
51. GARCÍA, D. E.; KLEIN, A. N.; HOTZA, D. Advanced ceramics with dense and fine-grained microstructures through fast firing. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 30, n. 3, p. 273–281, 2012.
52. GARCÍA, D. E. et al. Fast firing of alumina. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 15, n. 10, p. 935–938, 1995.
53. GARCÍA, D. E.; HOTZA, D.; JANSSEN, R. Building a sintering front through fast firing. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 8, n. 6, p. 1486–1493, 2011.
54. ZHU, L. L. et al. Fabrication of transparent MgAl₂O₄ from commercial nanopowders by hot-pressing without sintering additive. **Materials Letters**, v. 219, p. 8–11, 2018.
55. HAN, D. et al. Densification and microstructure evolution of reactively sintered transparent spinel ceramics. **Ceramics International**, v. 44, n. 10, p. 11101–11108, 2018.
56. COHEN, S. et al. Polycrystalline transparent magnesium aluminate spinel processed by a combination of spark plasma sintering (SPS) and hot isostatic pressing (HIP). **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 15, p. 5153–5159, 2018.
57. MORDEKOVITZ, Y. et al. The effect of lithium doping on the sintering and grain growth of SPS-processed, non-stoichiometric magnesium aluminate spinel. **Materials**, v. 9, n. 6, p. 12, 2016.
58. SOKOL, M. et al. Nano-structured MgAl₂O₄ spinel consolidated by high pressure spark plasma sintering (HPSPS). **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 2, p. 755–762, 2017.
59. GUILLON, O. et al. Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: Mechanisms, materials, and technology developments. **Advanced Engineering Materials**, v. 16, n. 7, p. 830–849, 2014.
60. MUNIR, Z. A.; ANSELMI-TAMBURINI, U.; OHYANAGI, M. The effect of electric

field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 3, p. 763–777, 2006.

61. CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2nd. ed. Notre Dame: Addison-Wesley, 1977.

62. YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. [s.l.] Oxford University Press, 1995.

63. LOWELL, S. et al. **Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density**. [s.l.] SPRINGER SCIENCE / BUSINESS MEDIA, 2004. v. 16

64. BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

65. BERTIN, E. P. **Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis**. 1st. ed. New York: Springer US, 1975.

66. HOU, X.; JONES, B. T. **Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry** John Wiley & Sons, , 2000. (Nota técnica).

67. DERRICK, M. R.; STULIK, D.; LANDRY, J. M. **Infrared spectroscopy in Conservation Science**. 1st. ed. Los Angeles: Getty Conservation Institute, 1999. v. 1

68. CALIMAN, L. B. **SINTERIZAÇÃO FLASH DO CONDUTOR CATIÔNICO BETA-ALUMINA SINTETIZADA PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS**. [s.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2015.

69. GOLDSTEIN JOSEPH I. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. 3rd. ed. New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2003. v. 44

70. FULTZ, B.; HOWE, J. M. **Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of materials**. 3rd. ed. Berlin: Springer, 2007.

71. NAVROTSKY, A. et al. Thermochemistry of MgAl_2O_4 - Al_3O_4 Defect Spinel. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 69, n. 5, p. 418–422, 1986.

72. BALL, J. A. et al. Predicting lattice parameter as a function of cation disorder in MgAl_2O_4 spinel. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 17, n. 48, p. 7621–7631, 2005.

73. MUCHE, D. N. F. et al. Size-Induced Structural Disorder Enables Ultrahard Oxides. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 25, p. 8, 2017.

74. MÜLLER, M. M.; KLEEBE, H. J. Sintering mechanisms of LiF-doped Mg-Al-spinel. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 10, p. 3022–3024, 2012.

75. HUANG, J.-L.; SUN, S.-Y.; KO, Y.-C. Investigation of High-Alumina Spinel: Effect of LiF and CaCO_3 Addition. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, n. 12, p. 3237–3241, 1997.

76. HUANG, J. L.; SUN, S. Y.; CHEN, C. Y. Investigation of high alumina-spinel: Effects of LiF and CaCO_3 addition (Part 2). **Materials Science and Engineering A**, v. 259, n. 1, p. 1–7, 1999.

77. WALDNER, K. F. et al. Synthesis of a Double Alkoxide Precursor to Spinel

(MgAl₂O₄) Directly from Al(OH)₃, MgO, and Triethanolamine and Its Pyrolytic Transformation to Spinel. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 12, p. 2850–2857, 1996.

78. HINKLIN, T. R.; LAINE, R. M. Synthesis of Metastable Phases in the Magnesium Spinel–Alumina System. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 2, p. 553–558, 2008.

79. TRIPATHY, S.; BHATTACHARYA, D. Rapid synthesis and characterization of mesoporous nanocrystalline MgAl₂O₄ via flash pyrolysis route. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 1, n. 4, p. 328–332, 2013.

80. SREEJA, V. et al. Size Dependent Coordination Behavior and Cation Distribution in MgAl₂O₄ Nanoparticles from ²⁷Al Solid State NMR Studies. **J. Phys. Chem. C**, v. 112, n. 38, p. 14737–14744, 2008.

81. DREZZA, L. A. **Produção de nanopartículas de espinélio de magnésio para fabricação de cerâmicas transparentes**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2017.

82. DA SILVA, A. L. et al. TiO₂ Surface Engineering to Improve Nanostability: The Role of Interface Segregation. **The Journal of Physical Chemistry C**, 2019.

83. SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. **Acta Crystallogr.**, n. A32, p. 751, 1976.

84. CAI, Q. et al. First-Principles Thermodynamics Study of Spinel MgAl₂O₄ Surface Stability. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 34, p. 19087–19096, 2016.

85. MORDEKOVITZ, Y.; HAYUN, S. On the Effect of Lithium on the Energetics and Thermal Stability of Nano-Sized Nonstoichiometric Magnesium Aluminate Spinel. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 8, p. 2786–2794, 2016.

86. NUNS, N.; BÉCLIN, F.; CRAMPON, J. Grain-Boundary characterization in a nonstoichiometric fine-grained magnesium aluminate spinel: Effects of defect segregation at the space-charge layers. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 4, p. 870–875, 2009.

87. IIDA, Y. Evaporation of Lithium Oxide from Solid Solution of Lithium Oxide in Nickel Oxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 43, n. 3, p. 171–172, 1960.

88. KONAR, B.; VAN ENDE, M. A.; JUNG, I. H. Critical Evaluation and Thermodynamic Optimization of the Li₂O–Al₂O₃ and Li₂O–MgO–Al₂O₃ Systems. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 49, n. 5, p. 2917–2944, 2018.

89. WAETZIG, K.; HUTZLER, T. Highest UV–vis transparency of MgAl₂O₄ spinel ceramics prepared by hot pressing with LiF. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 5, p. 2259–2263, 2017.