

PROJETO DE GRADUAÇÃO

INFLUÊNCIA DA FASE ESPINÉLIO RICA EM MgO E Al_2O_3 NAS PROPRIEDADES ACÚSTICAS DE MONÓLITOS POROSOS PRODUZIDOS POR FREEZE CASTING

Por,

**Karoline Louize Macedo Granja
e Luciano Nakagomi Lebarbenchon**

Brasília, 16 de dezembro de 2020

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

**FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Faculdade de Tecnologia
Departamento de Engenharia Mecânica

PROJETO DE GRADUAÇÃO

INFLUÊNCIA DA FASE ESPINÉLIO RICA EM MgO E Al_2O_3 NAS PROPRIEDADES ACÚSTICAS DE MONÓLITOS POROSOS PRODUZIDOS POR FREEZE CASTING

Por,

**Karoline Louize Macedo Granja
e Luciano Nakagomi Lebarbenchon**

Projeto submetido como requisito parcial para obtenção
do grau de Engenheiro Mecânico

Banca Examinadora

Prof. Alysson Martins Almeida Silva, UnB/ENM (Orientador) _____

Prof. Daniel Monteiro Rosa, UnB/ENM _____

Prof. Edson Paulo da Silva, UnB/ENM _____

Brasília 16 de dezembro de 2020

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo produzir suportes cerâmicos com estrutura de poros ordenada, caracterizando suas propriedades vibracionais e de porosidade. Os suportes serão produzidos por uma técnica de resfriamento criogênico denominada *Freeze Casting*. O processo tem se mostrado bastante útil na produção de suportes com estruturas de poros unidirecionais. Tal estrutura será estudada e caracterizada por técnicas diversas, podendo citar: Difração de Raios-X, análise vibracionais e princípio de Arquimedes. Será avaliada a influência da variação das temperaturas de sinterização em corpos com concentrações fixas de Al_2O_3 e MgO sobre a estrutura de poros e propriedades mecânicas. O solvente Canfeno será utilizado para preparação da suspensão de Al_2O_3 dopada com MgO , como soluto, para se obter porosidades variadas, com enfoque na correlação da porosidade com as propriedades acústicas.

Palavras-chaves: *Freeze Casting*, Suporte Cerâmico, Poros Unidirecionais, Análise Vibracional.

Abstract

The present work goal is to porous ceramic structures with ordenated pores and measure their acoustic, vibrational and porous qualities. The cryogenic freezing technique, known as Freeze Casting, will be used as the main technique. The structure is going to be studied and characterized by many ways such as X-Ray Diffraction, vibrational analysis and Archimedes principle. The influence caused by different sintering temperatures with fixed concentrations of Al_2O_3 and MgO will be evaluated. The solvent Canphene will be used in order to prepare the suspension of the Al_2O_3 doped with MgO , as a solute, correlating different porosities with acoustic properties.

Key-words: Freeze Casting, Ceramic Support, One-way Pores, Acoustic Analysis.

Lista de Figuras

Figura 1 – Passo a passo da metodologia de <i>freeze casting</i> que será seguida no Projeto de Graduação 2.	3
Figura 2 – Esquema da solidificação unidirecional da suspensão com o uso do nitrogênio líquido (ALMANSA, 2019).	4
Figura 3 – Exemplo de materiais cerâmicos categorizados. Adaptado de Callister (2009).	5
Figura 4 – Comparação entre os diferentes aspectos dos cerâmicos tradicionais e avançados. Adaptado de Carter, Norton et al. (2007).	6
Figura 5 – Estrutura dos átomos de um material cerâmico.	7
Figura 6 – Estrutura estável dos átomos de um material cerâmico (CALLISTER, 2009).	8
Figura 7 – Demonstração de tração e compressão longitudinal em corpo (CALLISTER, 2009).	8
Figura 8 – Relação da porosidade com o módulo de elasticidade da alumina (CALLISTER, 2009).	9
Figura 9 – Formas de membranas (BURGGRAAF; COT, 1996).	11
Figura 10 – Esquema do conjunto membrana-suporte: 1) Suporte poroso; 2) Camada intermediária; 3) Camada de separação; 4) Camada de microporos (BURGGRAAF; COT, 1996).	12
Figura 11 – Esquema da ligação iônica entre Alumínio e Oxigênio.	13
Figura 12 – Ilustração do processo <i>Bayer</i> . Adaptado de WAO (2019).	14
Figura 13 – Representação da estrutura da alumina- α . Os íons de oxigênio formam uma estrutura hexagonal com o cátion alumínio ocupando 2/3 dos interstícios octaédricos (SHACKELFORD; DOREMUS, 2008).	15
Figura 14 – Exemplo de um forno de calcinação de pedra calcária. A quantidade de combustível queimado altera as propriedades reativas do produto final.	16
Figura 15 – Estrutura cristalina do sal-gema ou NaCl. Para cada íon Mg^{2+} existem seis átomos de Oxigênio vizinhos, ou seja, o número de coordenação equivale a seis. Adaptado de (CALLISTER, 2009).	17

Figura 16 – Imagens mostrando a morfologia das estruturas dendríticas (MOON et al., 2015).	18
Figura 17 – Representação esquemática das quatro etapas do processo de <i>freeze casting</i> : preparação da suspensão, solidificação, sublimação e sinterização (DEVILLE, 2008).	19
Figura 18 – Explicação resumida do processo de <i>freeze casting</i> mostrando suas sub etapas. Adaptado de Deville (2010).	20
Figura 19 – Diferença da solidificação multidirecional (a) e direcional (b) (TANG et al., 2014).	22
Figura 20 – Redistribuição de partículas durante a solidificação. Partículas estão concentradas entre os dendritos solidificados (a-b) até a pressão capilar superar a pressão osmótica (c), até o ponto que a interface sólido-líquido se move no espaço entre partículas (d) (DEVILLE, 2008).	24
Figura 21 – Influência do tamanho das partículas na morfologia dos poros. Os detalhes do cristal são melhor replicados no caso de partículas pequenas (a), e perde sua qualidade em caso de partículas maiores (b). Adaptado de Deville (2008).	25
Figura 22 – Zonas de estabilidade e instabilidade para diferentes tamanhos de partícula e velocidades do frente de solidificação. Adaptada de Deville (2010).	26
Figura 23 – Efeito da condutividade térmica das partículas na interface sólido-líquido (SILVA, 2015)	27
Figura 24 – Imagens obtidas por MEV de materiais (suspensão de alumina em água) submetidos a resfriamento (a) homogêneo e (b) unidirecional (DEVILLE, 2008).	27
Figura 25 – Micrografias obtidas por MEV de materiais a base de alumina fabricados a partir de suspensões com diferentes solventes. Em (a) água, (b) canfeno, (c) canfora-naftaleno (mistura hipoeutética) e (d) terc-butanol (SILVA, 2015).	28
Figura 26 – Esquema de redução de energia superficial das partículas. Em (a) densificação e (b) " <i>coarsening</i> ". Adaptado de Barsoum (2003).	29
Figura 27 – Tipos de sinterização. Em (a) sinterização com fase líquida e em (b) sinterização em estado sólido (BARSOUM, 2003).	29
Figura 28 – Etapas da sinterização. Em (a) começo da primeira etapa, (b) etapa intermediária e (c) etapa final (GSMP, 2019).	30
Figura 29 – Ilustração da difração de raios X por planos de átomos (CALLISTER, 2009).	33
Figura 30 – Montagem dos sensores e aparelhos para realizar a análise vibracional. (Fonte: Slide Aula 7 - Vibração Experimental GDL Adpatado.)	35
Figura 31 – Diagrama de Fases Al_2O_3 e MgO com indicação dos três grupos de monólitos a fabricar.	37
Figura 32 – Grupo de monólitos sinterizados	39

Figura 33 – Gráfico comparativo de amplitude em função da frequência de excitação, para os Grupos B e C.	41
Figura 34 – Comparação do gráfico de fase e amplitude em função da frequência de excitação para o monólito do Grupo B.	42
Figura 35 – Comparação do gráfico de fase e amplitude em função da frequência de excitação para o monólito do Grupo C.	43
Figura 36 – Gráfico de coerência do monólito do Grupo B e C.	44
Figura 37 – Gráfico de coerência do monólito do Grupo B e C. Adaptado de (DU et al., 2020)	46

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Peso calculado e real dos materiais para as amostras 1 e 2 - Grupo A .	37
Tabela 2 – Peso calculado e real dos materiais para amostras 3 e 4 - Grupo B . .	38
Tabela 3 – Peso calculado e real dos materiais para as amostras 5 e 6 - Grupo C .	38
Tabela 4 – Parâmetros de <i>Freeze Casting</i> das amostras 1 a 6	38
Tabela 5 – Parâmetros de sinterização das amostras 1 a 6	39
Tabela 6 – Resultado da Caracterização por Arquimedes	40
Tabela 7 – Tabela resumo com as informações da análise vibracional dos monólitos do Grupo B e C	45

Lista de abreviaturas e siglas

ABNT	<i>Associação Brasileira de Normas Técnicas</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
NBR	<i>Norma Técnica criada pela ABNT</i>
GVT	<i>Ground Vibration Test</i>

Lista de símbolos

σ_{sp}	Energia livre interfacial entre partículas
σ_{sl}	Energia livre interfacial entre sólido-líquido
σ_{pl}	Energia livre interfacial entre partícula-líquido
F_{σ}	Força repulsiva
F_{η}	Força de arraste
R	Raio da partícula
a_0	Distância intermolecular média
d_0	Distância entre a partícula e a frente de solidificação
n	Constante que varia de 1 a 4
v	Velocidade da frente de solidificação
η	Viscosidade
v_c	Velocidade crítica
D	Diâmetro da partícula
A_h	Constante de Hamaker
ρ	Densidade da partícula
ρ_l	Densidade do líquido
ρ_s	Densidade do sólido
g	Constante gravitacional
κ	Difusividade térmica
ΔS	Entropia molar de fusão
ΔH	Entalpia molar de fusão

Ω	Volume molar
γ	Energia interfacial sólido-sólido
C_p	Capacidade térmica molar do líquido
$\Delta\theta$	Subresfriamento adimensional
$V_{aparente}$	Volume aparente
m_u	Peso da amostra úmida
m_i	Peso da amostra imersa
m_s	Peso da amostra seca
ρ_{H_2O}	Densidade da água
V_{aberto}	Volume dos poros abertos
$V_{sólido}$	Volume de sólido livre de poros
$\rho_{Al_2O_3}$	Densidade da alumina
V_{total}	Volume total
$V_{fechado}$	Volume de poros fechados
λ	Comprimento de onda
θ	Ângulo de incidência
σ_c	Tensão de resistência à compressão
P	Carga aplicada
A	Área da seção transversal

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Contexto e Motivação	1
1.2	Objetivos Específicos do Trabalho	2
1.3	Metodologia	2
1.3.1	<i>Freeze Casting</i>	2
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1	Materiais Cerâmicos	5
2.1.1	Estrutura	6
2.1.1.1	Ligações iônicas	7
2.1.2	Características Mecânicas	8
2.1.3	Cerâmicos Porosos	9
2.1.4	Membranas	10
2.1.5	Suportes Cerâmicos	11
2.2	Materiais Utilizados	12
2.2.1	Alumina α ($Al_2O_3-\alpha$)	12
2.2.1.1	Tipos de Alumina	14
2.2.2	Óxido de Magnésio (MgO)	15
2.2.3	Canfeno ($C_{10}H_{16}$)	18
2.2.4	Texaphor	18
2.3	<i>Freeze Casting</i>	18
2.3.1	Preparação da Suspensão	21
2.3.2	Controle da Solidificação da Suspensão	21
2.3.3	Sublimação do Solvente	27
2.3.4	Sinterização do Corpo Verde	28
2.3.5	Princípio de Arquimedes	31
2.3.6	Difração de Raio-X (DRX)	32
2.3.7	Caracterização Vibracional	33
3	PARÂMETROS, RESULTADOS E DISCUSSÕES	36

3.1	Parâmetros	36
3.1.1	Composição e Sinterização dos Monólitos	36
3.1.2	Parâmetros para composição da Suspensão Cerâmica	37
3.1.3	Parâmetros para o preparo da Suspensão Cerâmica e <i>Freeze Casting</i>	38
3.1.4	Parâmetros de sinterização	38
3.2	Caracterizações e Resultados	39
3.2.1	Princípio de Arquimedes	39
3.2.2	Análise Vibracional	40
3.2.2.1	Discussões - Análise Vibracional	44
	4 CONCLUSÃO	47
4.1	Trabalhos Futuros	47
	REFERÊNCIAS	49

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contexto e Motivação

Materiais cerâmicos porosos possuem vasta abrangência de aplicações para o mundo moderno. Recentemente, a demanda por esses materiais cresceu, visto que o desenvolvimento tecnológico em diversas áreas foi expressivo. Dentre elas, destacam-se áreas da engenharia (máquinas térmicas, filtros de gases e ramo aeroespacial), biologia (catalisadores e membranas de separação) e medicina (próteses), por exemplo (DENRY; HOLLOWAY, 2010), (KOKUBO, 2008), (CARTER; NORTON, 2007) e (BENGISU, 2013). É importante ressaltar que o desempenho final do material cerâmico produzido depende das características dos materiais iniciais de sua composição, tipo de microestrutura gerada e grau de porosidade (YOSHIMURA et al., 2005).

Entretanto, atingir propriedades mecânicas adequadas para materiais cerâmicos porosos exige uma escolha assertiva dentre os diversos métodos já existentes para a produção destes materiais. Isto se deve à necessidade de um controle maior sobre o tamanho dos poros e morfologia do material. Visto que os métodos convencionais (queima de partículas orgânicas, réplica e *gel casting* de espumas cerâmicas) não fornecem a administração adequada, a busca de novas técnicas para a produção destes cerâmicos priorizando controle das propriedades mecânicas e da porosidade dos materiais fez surgir o método de *freeze casting*. Este método tem se mostrado favorável por apresentar processos amigáveis ao meio ambiente, baixo custo, controle do processo e por ser um procedimento que não apresenta limitações no seguimento dos materiais cerâmicos (COLOMBO, 2005) e (ROMANO; PANDOLFELLI, 2006). Além de ser uma técnica altamente simples e flexível, com grande potencial para o uso em materiais porosos variados. O controle dos parâmetros do processo, que envolvem temperaturas e direções de resfriamento alteram as propriedades mecânicas do material final (COLOMBO; DEGISCHER, 2010) (OHJI; FUKUSHIMA, 2012).

A técnica de *freeze casting* consiste em preparar uma suspensão cerâmico-metálica dispersa em meio solvente orgânico ou aquoso. Após isso, o solvente solidifica-se e é sublimado. Por fim, a sinterização promove a consolidação das propriedades mecânicas finais do corpo.

Apesar dos seus pontos positivos, o *freeze casting* é um método que ainda necessita de desenvolvimento e pesquisa para a melhor compreensão de suas variáveis e sua influência no resultado final.

Este trabalho, portanto, tem como proposta a produção de cerâmicos porosos compostos por alumina Al_2O_3 dopados com óxido de magnésio MgO pela técnica de *freeze casting* e o uso do solvente canfeno, a fim de analisar a influência das fases espinélio ricas em MgO e Al_2O_3 nas propriedades acústicas e mecânicas do material final.

Finalmente, para medir a qualidade das propriedades dos suportes fabricados, foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), ensaios de compressão, Princípio de Arquimedes e testes acústicos.

1.2 Objetivos Específicos do Trabalho

O objetivo do presente trabalho é produzir suportes cerâmicos de alumina (Al_2O_3) e óxido de magnésio (MgO) pelo processo de *freeze casting*.

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Avaliar a influência da fase espinélio rica em alumina (Al_2O_3) nas propriedades acústicas e mecânicas do monólito poroso.
- Avaliar a influência das diferentes temperaturas de sinterização com concentrações fixas de sólido na mistura na porosidade, propriedades acústicas e mecânicas do monólito poroso.
- Analisar se a microestrutura final obtida é compatível com a prevista pelo diagrama de fases, após definidos os parâmetros de sinterização do corpo verde.
- Analisar se existe coerência entre as propriedades vibracionais e mecânicas medidas do material produzido.

1.3 Metodologia

1.3.1 *Freeze Casting*

Para a produção de suportes cerâmicos de Al_2O_3/MgO utilizando os passos ilustrados pela figura 1.

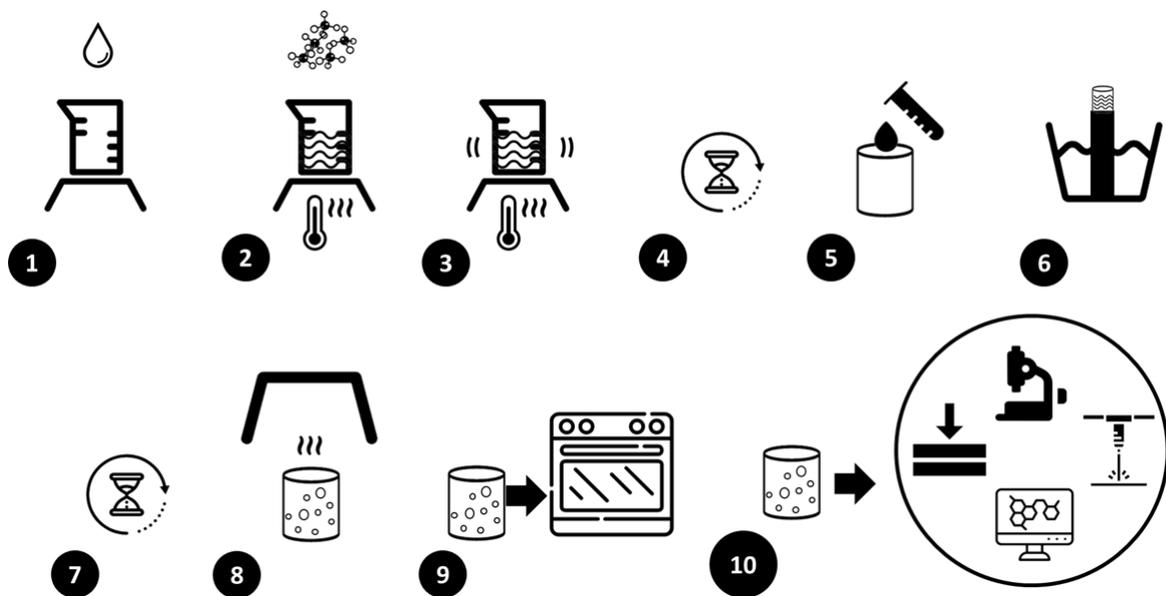


Figura 1: Passo a passo da metodologia de *freeze casting* que será seguida no Projeto de Graduação 2.

Passo 1: O primeiro passo consiste em produzir uma solução com dispersante (Texaphor 963) e canfeno (Sigma-Aldrich $\geq 96\%$). A solução será colocada em um béquer no agitador a uma temperatura suficiente para que ocorra a total liquefação do canfeno.

Passo 2, 3 e 4: Posteriormente, uma quantidade de Alumina e Óxido de Magnésio são adicionado à solução, nesta ordem, aumentando a agitação. A suspensão completa permanecerá em agitação por um tempo determinado, aumentando a temperatura caso necessário, até se obter uma solução homogênea. Nesta etapa, os suportes de tecnil devem ser colocados juntamente com o béquer no agitador para que eles atinjam a mesma temperatura que a solução. Isto é necessário para que a solidificação ocorra unidirecionalmente, não havendo gradiente de temperatura com o suporte.

Passo 5, 6 e 7: Em seguida, a suspensão será vertida no molde de tecnil sob placa de cobre resfriada em nitrogênio líquido, conforme a figura 2. Importante ressaltar que o molde deve ser lubrificado para evitar que a amostra grude nele ao solidificar. O topo do molde será mantido aberto em condições de temperatura e pressão ambientes. Deve-se aguardar até que ocorra a solidificação da suspensão.



Figura 2: Esquema da solidificação unidirecional da suspensão com o uso do nitrogênio líquido (ALMANSA, 2019).

Passo 8: A amostra deverá ser retirada do molde e colocada sob um refratário untado com Alumina- α para evitar que a amostra grude no mesmo. Então, o refratário será colocado na capela para total sublimação dos solventes por um tempo determinado e, conseqüentemente, a formação de poros.

Passo 9: Visando o aumento da resistência mecânica das amostras, elas serão submetidas ao tratamento térmico de sinterização. Para isso, elas devem ser inseridas em um forno tipo Mufla (Nabertherm/20-2000°C) e tratadas com uma isoterma definida após estudos, utilizando uma rampa de aquecimento que não colapse a amostra. O resfriamento deverá acontecer desligando o forno e aguardando para que a amostra retorne à temperatura ambiente de forma natural.

Passo 10: Finalmente, as amostras deverão ser submetidas às técnicas de caracterização para estudo e discussão de resultados. Será medida a porosidade com o Princípio de Arquimedes, realizada a análise da composição química do corpo com a Difração de Raios-X e adquiridas as propriedades acústicas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais Cerâmicos

Materiais cerâmicos são estruturas classificadas como inorgânicas e ametais (SUBEDI, 2013). Grande parte dos cerâmicos são compostos por pelo menos dois materiais, sendo um metal e um ametal, em que as suas ligações são iônicas. Na figura 3 é possível observar vários exemplos de materiais cerâmicos separados por suas categorias.

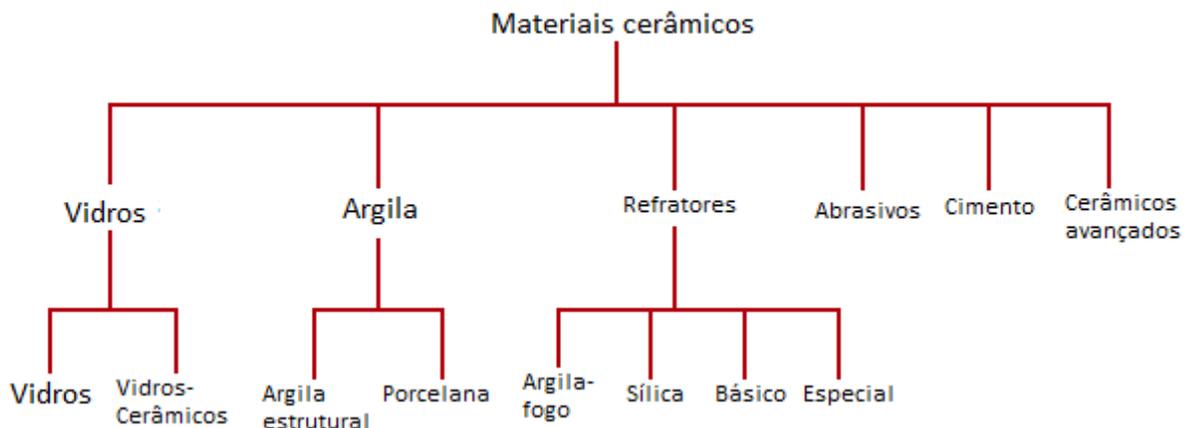


Figura 3: Exemplo de materiais cerâmicos categorizados. Adaptado de Callister (2009).

É comum, também, a divisão dos cerâmicos em tradicionais e avançados. Cerâmicos tradicionais são produzidos em maior volume e são, normalmente, compostos com argila e sílica em sua base. Já os cerâmicos avançados incluem os novos materiais como cerâmicas piezoelétricas, normalmente produzidos em menor volume. Possuem propriedades mecânicas superiores, como resistência à corrosão/oxidação e à eletricidade (CARTER; NORTON et al., 2007). A figura 4 mostra as características de alguns materiais cerâmicos tradicionais e avançados.

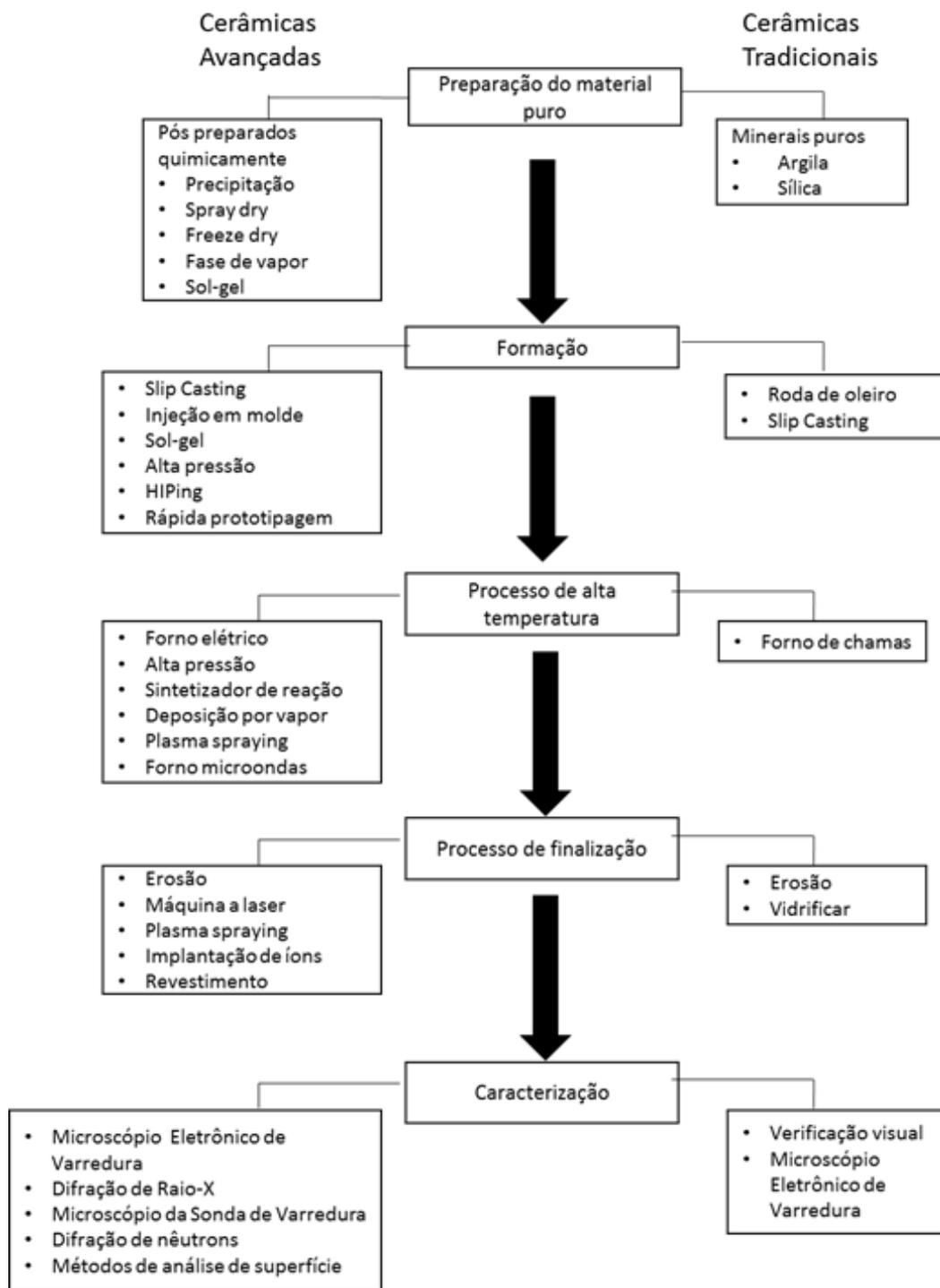


Figura 4: Comparação entre os diferentes aspectos dos cerâmicos tradicionais e avançados. Adaptado de Carter, Norton et al. (2007).

2.1.1 Estrutura

Na ciência dos materiais, há a divisão dos materiais em diferentes classes. A classe primária dos materiais sólidos são os cerâmicos, metais e os polímeros. Essa classificação é baseado nos tipos de átomos envolvidos e suas ligações (CARTER; NORTON et al., 2007).

Como cerâmicos são compostos por pelo menos dois materiais, um fator que influencia muito a estrutura deles são os tipos de ligações existentes. Materiais cerâmicos, por sua vez, possuem ligações iônicas e covalentes. Por este motivo, suas estruturas são mais complexas do que outros materiais da classe primária de sólidos (CALLISTER, 2009).

2.1.1.1 Ligações iônicas

Cerâmicos com predominância de ligações iônicas resultam em uma estrutura cristalina na qual existem elementos ionizados ao invés de átomos neutros. Os materiais metálicos fornecem seus elétrons presentes na última camada de valência. Com a carga positiva, estes se classificam como cátions. Os ametais recebem os elétrons, carregando-se negativamente, sendo classificados como ânions. Duas condições influenciam a estrutura cristalina do material cerâmico: a magnitude elétrica presente em cada componente iônico e o tamanho relativo dos cátions e ânions. Estruturas estáveis são aquelas em que todos os ânions ligados a um cátion estão em contato com o cátion, conforme a figura 5.

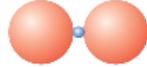
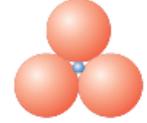
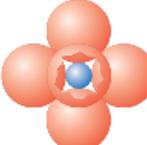
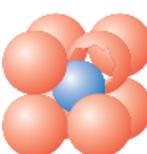
Número de Coordenação	Relação raio Cátion-Ânion	Geometria
2	<0.155	
3	0.155-0.225	
4	0.225-0.414	
6	0.414-0.732	
8	0.732-1.0	

Figura 5: Estrutura dos átomos de um material cerâmico.

Os cátions tendem a se conectar com o máximo de ânions possíveis. Para entender como isso ocorre, é calculada a razão entre o raio do cátion e do ânion. Dependendo do valor encontrado, sabe-se como os íons estão organizados entre si, podendo partir de uma estrutura linear à estruturas complexas estáveis, demonstradas na figura 6.

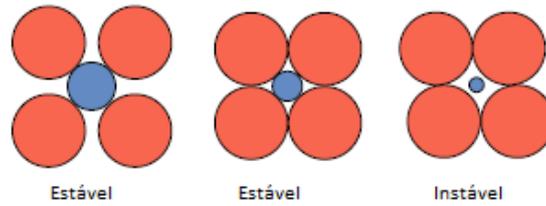


Figura 6: Estrutura estável dos átomos de um material cerâmico (CALLISTER, 2009).

2.1.2 Características Mecânicas

Normalmente, à temperatura ambiente, cerâmicos cristalinos e não cristalinos irão sofrer fraturas antes de atingirem deformações plásticas, devido a sua alta tensão. A tensão de fratura dos materiais cerâmicos são, em sua maioria, inferiores às tensões calculadas para as ligações interatômicas existentes neles. Isso ocorre devido a pequenas falhas presentes na estrutura do material funcionando como agravante de tensões. Com isso, quando uma tensão é aplicada no material, a deformação plástica não irá tornar mais devagar nem impedir a formação de fraturas no cerâmico. As fraturas no material irão se propagar resultando no rompimento do mesmo. Essas falhas podem vir de fatores externos, como contaminantes presentes na atmosfera, ou internas, como micro rachaduras. Por outro lado, as falhas amplificam tensões de compressão. Dessa forma, o material cerâmico é mais resistente à compressão do que tração no sentido longitudinal, como mostra a figura 7.

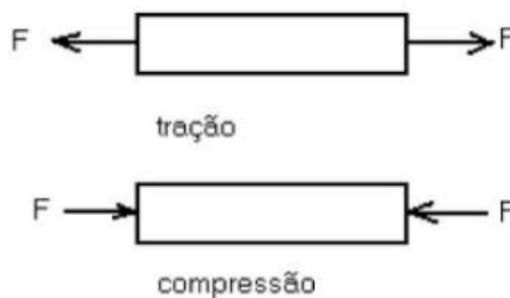


Figura 7: Demonstração de tração e compressão longitudinal em corpo (CALLISTER, 2009).

No âmbito termodinâmico, os materiais cerâmicos são ótimos isolantes por sua falta de elétrons livres.

Portanto, as principais características de um material cerâmico são alta dureza, resistência à corrosão e alto isolamento termoeletrico. Entretanto, tais materiais são frágeis, possuindo baixa tenacidade e baixa resistência à fratura (CALLISTER, 2009).

2.1.3 Cerâmicos Porosos

Cerâmicos porosos são, atualmente, usados em uma gama industrial, desde filtros, absorvedores, catalisadores e suportes catalisadores, possibilitando componentes estruturais leves. Nos últimos anos, houve muito esforço e dedicação em pesquisas e inovações tecnológicas no âmbito dos cerâmicos porosos, resultando em um melhor controle dos poros e microestruturas diversas (FUKASAWA et al., 2001). De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), materiais porosos são classificados em três categorias, dependendo do tamanho dos seus poros: macro-poros ($d > 50$ nm), meso-poros ($50 \text{ nm} > d > 2$ nm) e micro-poros ($d < 2$ nm).

A porosidade dos cerâmicos induz efeitos negativos nas propriedades mecânicas do material, afetando sua resistência à flexão. A presença de poros na estrutura do cerâmico resulta na redução da área da seção transversal do material. Isso faz com que a carga aplicada se limite a uma área menor. Os poros atuam como concentradores de tensão (JONES; HENCH, 2003) e (UCHIDA et al., 1984). A presença de porosidades nos materiais cerâmicos influencia dramaticamente sua condutividade térmica; o aumento do volume dos poros, na maioria das vezes, irá reduzir sua condutividade térmica. De fato, muitos cerâmicos utilizados para isolamento térmico são porosos (CALLISTER, 2009). Na figura 8 é possível visualizar a influência dos poros presentes na estrutura de um cerâmico composto por alumina em relação ao seu módulo de elasticidade.

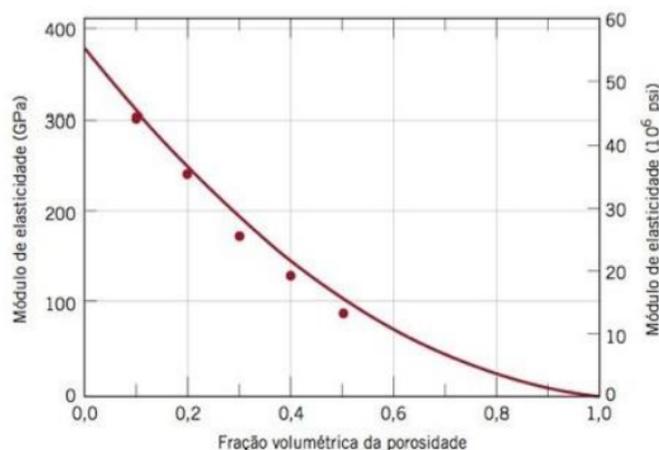


Figura 8: Relação da porosidade com o módulo de elasticidade da alumina (CALLISTER, 2009).

O tamanho e a regularidade dos poros é um fator crítico e delicado, dependendo, principalmente, da finalidade do material (QIN et al., 2015). Poros grandes garantem uma estrutura com mais fácil penetração de outras substâncias. Poros menores garantem que a resistência mecânica seja menos prejudicada.

Apesar dos efeitos negativos dos poros nas propriedades mecânicas do material cerâmico, estudos mostram que há a viabilidade de utilizar tais materiais com porosi-

dade controlada em situações como remoção de metais líquidos, catalisadores e suportes para catálise, matrizes para fabricação de compósitos, implantes ósseos, controle térmico de satélites, dentre outras. A crescente preocupação com a sustentabilidade, preservação, conservação e recuperação do meio ambiente e dos recursos naturais fez com que se desenvolvesse mais estudos e desenvolvimentos de tecnologias ambientalmente amigáveis. O número de aplicações dos cerâmicos porosos tem aumentado nos últimos anos graças à melhoria e ao desenvolvimento de processos de fabricação de cerâmicos com porosidade controlada (SILVA, 2015). As principais vantagens no uso de cerâmicos porosos estão na sua baixa massa específica, elevada temperatura de fusão, estabilidade dimensional e química e alta resistência ao desgaste.

2.1.4 Membranas

Membranas são sistemas compostos por componentes encaixados em módulos, cujo resultado forma um sistema completo e complexo. Seu desempenho é comparado pelo seu fluxo e seletividade proporcionados. Baixo gasto de energia, facilidade de expansão, capacidade de hibridizar com outros processos, operação contínua, alta intensidade e operação automática estão entre uma das vantagens do uso de membranas em processos (FARD et al., 2018).

A primeira camada, a mais interna, tem como funcionalidade fornecer suporte, e a última e mais externa, separar as fases da substância. A união das camadas da membrana geram um sistema hierárquico e composto por macro, meso e microporos, os quais podem ser controlados através de seus componentes e processo de fabricação e são facilmente identificados na estrutura por sua assimetria e anisotropia. A matriz e os materiais utilizados na fabricação da membrana são fatores vitais que controlam a performance na separação da mesma. A seleção dos materiais para a preparação de uma membrana não é feita aleatoriamente, é baseada em propriedades as quais irão originar suas características mecânicas na estrutura e sua natureza física. Os dados levados em conta para o material devem ser: (1) sua seletividade e permeabilidade, (2) sua resistência química, (3) sua robustez mecânica, (4) sua resistência térmica, e (5) sua viabilidade econômica e de fabricação (FARD et al., 2018) e (BHAVE, 2012).

Para se obter a alta permeabilidade, faz-se necessária a união de uma estrutura com macroporos juntamente com uma membrana composta por várias camadas finas. Membranas com poros iguais ou inferiores à 4 nm na camada mais externa são possíveis de se obter comercialmente. Essas membranas são termicamente e mecanicamente estáveis, quimicamente resistentes e altamente permeáveis (COLLINS; WAY, 1993).

Dependendo do objetivo e do uso da membrana, são necessárias diferentes estruturas, como mostra a figura 9.

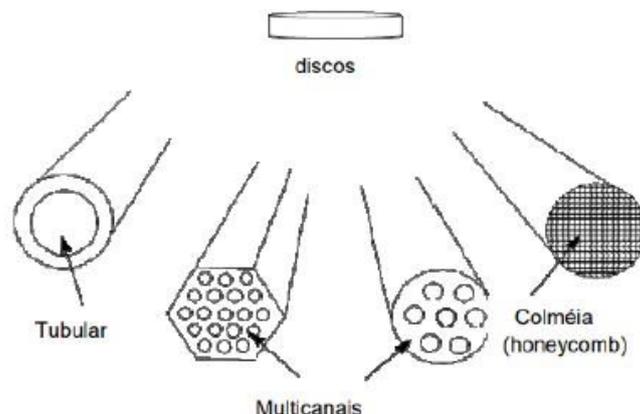


Figura 9: Formas de membranas (BURGGRAAF; COT, 1996).

Comparada com as membranas poliméricas, as membranas cerâmicas possuem várias vantagens, como sua estabilidade química e biológica, além de possuir maior resistência a altas temperaturas e pressões. Estas ocupam pouco espaço, apresentam fácil limpeza e possuem a vida útil longa. São utilizadas em conjunto com suportes cerâmicos para aumentar a resistência mecânica das membranas (BURGGRAAF; COT, 1996) e (FARD et al., 2018).

2.1.5 Suportes Cerâmicos

Suportes cerâmicos são estruturas cujo processo de fabricação envolve prensagem convencional uniaxial e isostática do pó ou técnicas como *freeze casting*, extrusão, *tape casting*, *slip casting*, dentre outras. Estes são disponíveis nas geometrias de tubos, tubos com multicanais ou discos. Assim como as membranas cerâmicas, os suportes cerâmicos apresentam camadas de diferentes tamanhos de poros e espessuras, sendo sua diminuição progressiva. Entretanto, seus poros devem possuir o diâmetro superior aos da membrana. As características relevantes para considerar um suporte eficiente são: (1) apresentar uma superfície lisa, constante e homogênea, (2) estabilidade química, (3) resistência mecânica, (4) alta permeabilidade e (5) alta porosidade que não interfira de modo negativo no fluxo do fluido. Entretanto, poros de diâmetro maior podem originar uma superfície rugosa, a qual não é positiva para a membrana (BIESHEUVEL; VERWEIJ, 1999) e (MULDER, 2012).

Com objetivo de proporcionar resistência mecânica para as membranas, a alumina é um dos materiais mais utilizados em suportes, pela sua estabilidade química e térmica. O conjunto suporte-membrana é posicionado conforme a ilustração da figura 10. Estabelecendo assim, a influência da escolha do suporte na capacidade da membrana de executar suas funções. Devido a isso, suportes com defeitos e imprecisões acarretam defeitos na membrana (BURGGRAAF; COT, 1996) e (CHEN et al., 2010).

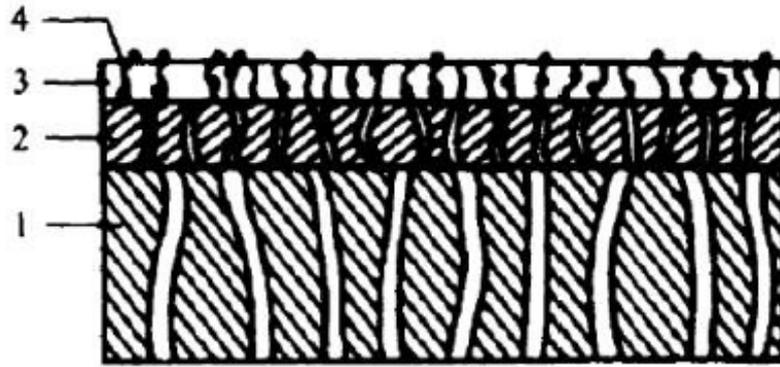


Figura 10: Esquema do conjunto membrana-suporte: 1) Suporte poroso; 2) Camada intermediária; 3) Camada de separação; 4) Camada de microporos (BURGGRAAF; COT, 1996).

A qualidade da membrana está diretamente relacionada a qualidade do suporte. Defeitos e irregularidades presentes no suporte normalmente reverberam para a membrana. Tais defeitos podem ser considerados significantes ou não, dependendo da funcionalidade da membrana. Na regra geral, os defeitos presentes em um suporte cerâmico que são do mesmo tamanho ou espessura da camada seguinte comprometem o desempenho da membrana. Porém, defeitos pequenos podem ser reparados ao aplicar outra camada de recobrimento (BURGGRAAF; COT, 1996) e (KOIKE et al., 2010).

2.2 Materiais Utilizados

2.2.1 Alumina α ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$)

A alumina é um óxido cerâmico composto pela combinação de alumínio e oxigênio. Este é um dos materiais mais duros e resistentes a corrosão disponíveis devido a forte ligação iônica Al-O, o que também justifica sua estabilidade química, mostrada na figura 11.

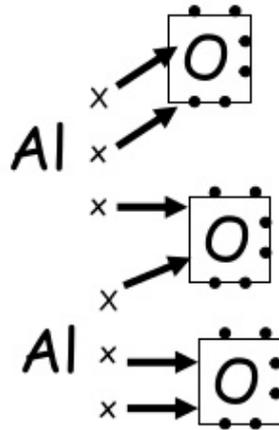


Figura 11: Esquema da ligação iônica entre Alumínio e Oxigênio.

Em contato com altas temperaturas, a resistência mecânica da alumina é pouco impactada. Além disso, ela apresenta um ótimo isolamento térmico e resistência a abrasão. Por este e outros motivos, alumina de alta pureza e com uma densidade elevada foi o primeiro material biocerâmico utilizado na medicina. Ela também encontrou sua funcionalidade servindo como material abrasivo, em aplicações espaciais e aeroespaciais, revestimento de fornos e componentes para implantes ortopédicos e odontológicos (FEIGHERY; IRVINE, 1999) e (DEMUTH; PAWLOSKI, 2018).

Há diversas formas de sinterização da alumina, variando a temperatura aplicada e suas fases estável e metaestável. Alguns anos atrás, a fabricação de alumina era feita através de um processo térmico em que a bauxita era convertida em óxido. Porém, após a invenção do processo de sol-gel, em que o sol da solução de boemita e hidróxido de alumínio γ é gelificado, seco e cozido para ser convertido para α , notou-se que quanto mais fino o tamanho do cristal no grãos abrasivos, melhor era sua performance abrasiva. Entretanto, processos sol-gel possuem a desvantagem da utilização de uma larga quantia de água, que deve ser aquecida, transportada e removida em algumas partes do processo (GARG; LILLEY, 1997).

Outra forma de sinterização da alumina é produzindo alumina calcinada pelo processo *Bayer*, ilustrado na figura 12. Inicialmente, a bauxita é moída e adicionada em uma solução de NaOH (Soda Caústica), resultando em um licor verde ($\text{NaAl}(\text{OH})_4$). No próximo passo do processo, ocorre a clarificação, separando os resíduos, seguido pela precipitação e separação do licor verde. Por fim, ocorre a calcinação, etapa em que a alumina é lavada, retirando seus resíduos e, finalmente, ela é desidratada resultando na alumina pura (HERBERT, 1990) e (MCCOLM; PHIL, 1983).

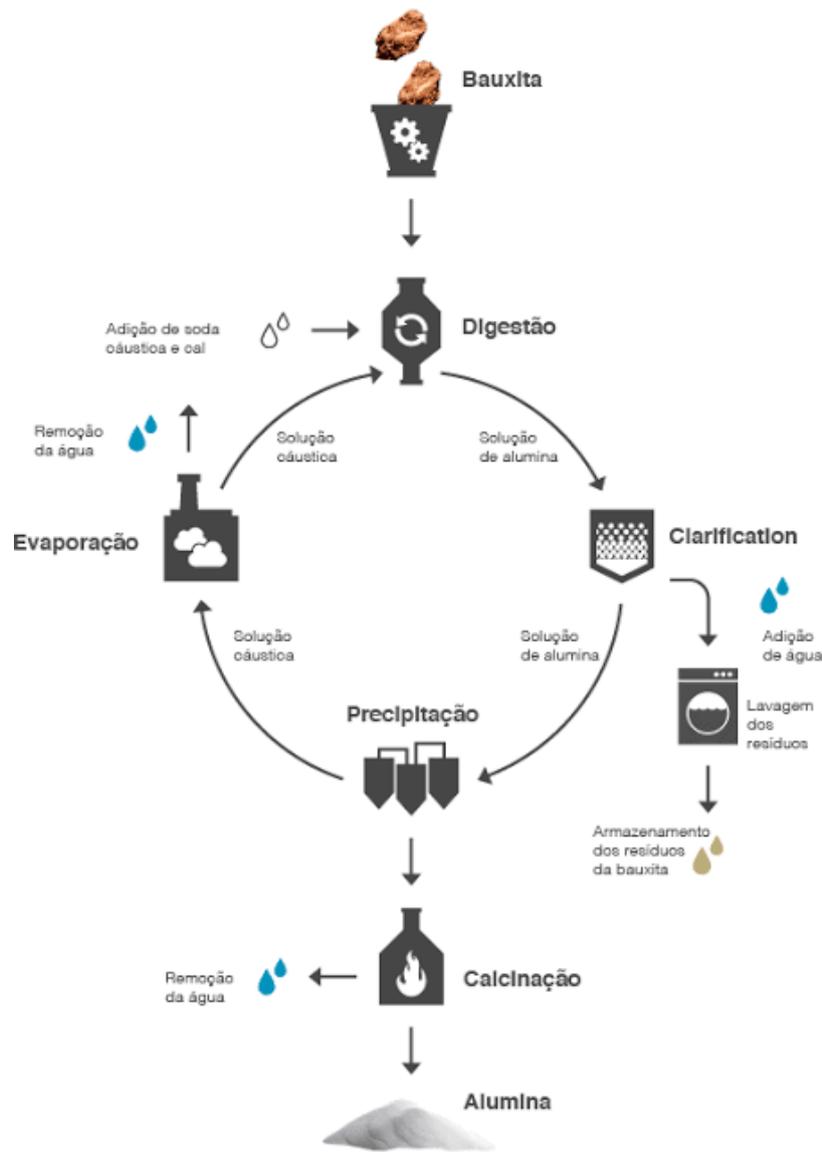


Figura 12: Ilustração do processo *Bayer*. Adaptado de WAO (2019).

2.2.1.1 Tipos de Alumina

A alumina possui vários polimorfos, sendo eles: Chi (χ) e Gama (γ) hexagonais, Delta (δ) e Rho (ρ) tetragonais e ortorrômnicas, Eta (η) cúbica, Kapa (κ) ortorrômnic, Teta (θ) monocilíndrica e a alfa (α) hexagonal.

Apenas uma delas é termodinamicamente estável, a alumina- α . Esta possui estrutura de empacotamento hexagonal, chamada também de fase *corundum*, causada pelos íons de oxigênio e com 2/3 dos interstícios octaédricos ocupados pelo cátion de alumínio, conforme a figura 13. Ela é obtida a partir do hidróxido de alumínio por meio de tratamento térmico com temperaturas superiores a 1000 °C e se destaca pela elevada resistência ao calor, menor suscetibilidade de desenvolver falhas durante tratamentos térmicos e boa resistência mecânica (FIGUEIREDO; JR; MOURE, 1997).

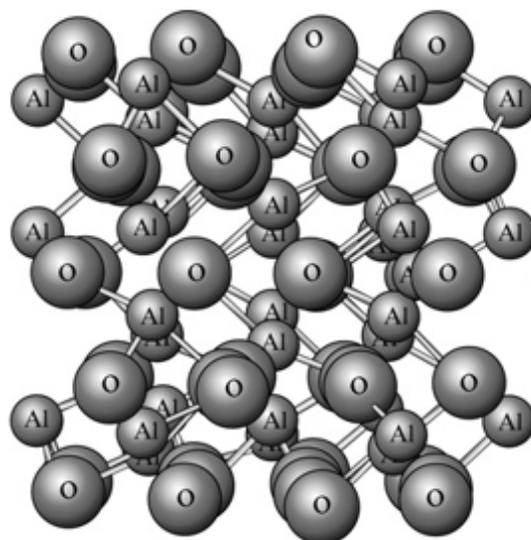


Figura 13: Representação da estrutura da alumina- α . Os íons de oxigênio formam uma estrutura hexagonal com o cátion alumínio ocupando 2/3 dos interstícios octaédricos (SHACKELFORD; DOREMUS, 2008).

Apesar da estabilidade da estrutura da alumina- α , outras fases metaestáveis podem ser obtidas à temperatura ambiente. Estas fases são chamadas de aluminas de transição e são estabilizadas pelas suas baixas energias de superfície. A transição da fase γ para fase α tem sido alvo de intensos estudos nos últimos anos, tanto na indústria de adsorventes como para catálises e recobrimentos. O interesse está principalmente relacionado ao controle da temperatura de transformação do Al_2O_3 fase γ para fase α (SILVA, 2015).

2.2.2 Óxido de Magnésio (MgO)

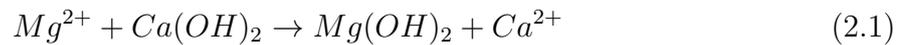
O MgO , ou magnésia, é um pó branco, sendo uma das substâncias mais abundantes no planeta, ocupando a sexta posição com 2,76%. Faz parte da família de óxidos de metais alcalinos terrosos, sendo estável quimicamente.

O MgO é altamente utilizado como material refratário, ou seja, um sólido estável fisicamente e quimicamente em altas temperaturas. A indústria refratária é o maior consumidor de magnésia, com aproximadamente 56% do consumo total nos Estados Unidos em 2004, sendo os 44% remanescentes utilizados nas indústrias agrícolas, químicas, de construção, ambientais, dentre outras (SHAND, 2006).

Possui aplicações em diversos nichos, como por exemplo no controle de acidez de solos na agricultura ou em desbalanceio com o ecossistema. No ramo médico, também proporciona equilíbrio com ambientes ácidos, solucionando situações de acidez estomacal ou agindo como laxante. Ainda existem diversas aplicações em outras áreas, destacando-se, no caso do enfoque deste trabalho, sua efetividade quanto agente dopante no crescimento

de grãos em materiais cerâmicos. Ao transformar o mecanismo de crescimento de falhas em nanoescala, melhora a resistência à fratura do material (TAN et al., 2013).

O óxido de magnésio é produzido pela calcinação do carbonato de magnésio ou do hidróxido de magnésio. O segundo é produzido por tratamento de soluções de cloreto de magnésio, tipicamente água do mar com cal (SEEGER et al., 2000), seguindo a equação 2.1



A calcinação a diferentes temperaturas produz óxidos com diferentes reatividades. Altas temperaturas (1500 - 2000 °C) diminuem a área de superfície disponível e produzem magnésia totalmente morta (*dead-burned*), uma forma não reativa utilizada como material refratário. A calcinação em temperaturas entre 1000 - 1500 °C produz magnésia parcialmente morta (*hard-burned*), com reatividade limitada. Por fim, temperaturas mais amenas (700 - 1000 °C) produzem magnésia levemente morta (*light-burned*), que é uma forma reativa, também conhecida como magnésia cáustica calcinada. A figura 14 demonstra o processo de forma simplificada.

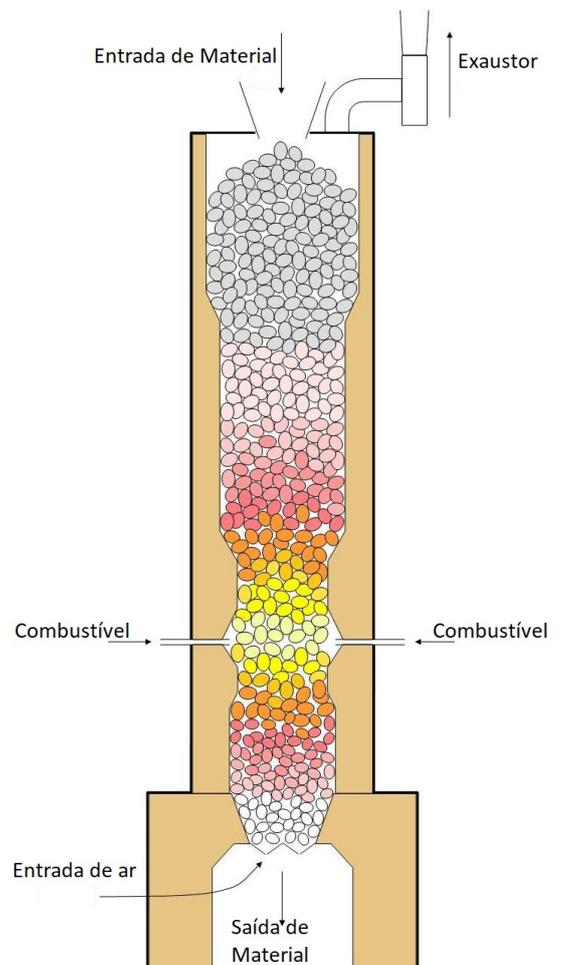


Figura 14: Exemplo de um forno de calcinação de pedra calcária. A quantidade de combustível queimado altera as propriedades reativas do produto final.

O MgO metálico é muito leve devido a sua baixa densidade de $1,74 \text{ g/cm}^3$. Essa propriedade, somada a sua estabilidade térmica justifica sua capacidade de emprego na fabricação de peças da indústria aeronáutica, na elaboração de ligas com alumínio, zinco e manganês. A existência de áreas específicas elevadas que somadas a presença de sítios em sua superfície, estabelecem os motivos para que esse óxido possa ser utilizado como catalisador, sendo responsável por elevar a velocidade de uma reação química (LEE, 1999) (MESHKANI; REZAEI, 2009).

Em termos de estrutura química, apresenta a denominada sal-gema ou estrutura NaCl, estrutura simples gerada por um arranjo Cúbico de Face Centrada (CFC) para os ânions, contendo um cátion localizado no centro do cubo e no centro de cada uma das arestas (ARAÚJO, 2011) (CALLISTER, 2009). Esta estrutura está presente em substâncias como o cloreto de sódio (NaCl) e óxido de ferro II (FeO). A figura 15 abaixo esquematiza a estrutura destas substâncias.

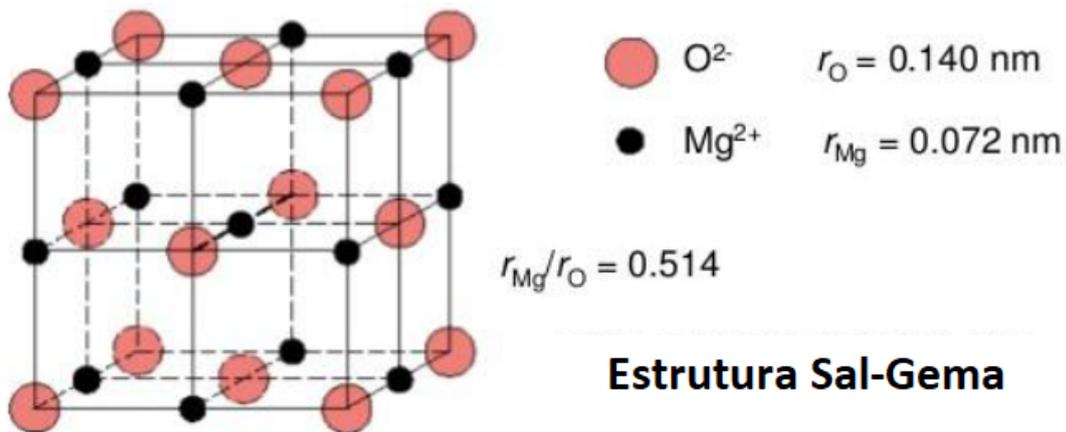


Figura 15: Estrutura cristalina do sal-gema ou NaCl. Para cada íon Mg^{2+} existem seis átomos de Oxigênio vizinhos, ou seja, o número de coordenação equivale a seis. Adaptado de (CALLISTER, 2009).

Como dopante, o óxido de magnésio é adicionado com o objetivo de reduzir seu ponto de fusão, permitindo que o material seja derretido em fornos elétricos e vertido em moldes para aplicações refratárias (SHACKELFORD; DOREMUS, 2008).

Na sinterização da alumina, o óxido de magnésio possui como característica a supressão do crescimento exagerado dos grãos, com o efeito do crescimento do grão e densificação do corpo verde acontecendo simultaneamente, com poros permanecendo nas fronteiras dos grãos até sua eliminação. No caso de (HEUER, 1979), o autor sugere que o MgO aumenta a mobilidade da difusão de superfície do óxido de alumina, aumentando a mobilidade dos poros durante a migração de grãos até o momento em que há encolhimento e desaparecimento dos poros nas etapas finais de sinterização, permitindo que o grão cresça, mas não de forma exagerada. Já no caso de (BAE; BAIK, 1994), os autores avaliaram as quantidades críticas de MgO para que o efeito do crescimento de grãos seja

suprimido, avaliando que a dopagem com óxido de magnésio é efetiva devido a presença de impurezas.

2.2.3 Canfeno ($C_{10}H_{16}$)

Canfeno é uma substância utilizada no método de *freeze casting*, explicado futuramente, cuja função é servir como solvente e, quando solidificado, formar cristais dendríticos tridimensionais, conforme a figura 16. Quando este fenômeno ocorre, partículas cerâmicas são concentradas em torno da estrutura dendrítica, resultando em um suporte único com cerâmica concentrada nas paredes. Após a sublimação do canfeno, sua estrutura de cristais tornam-se poros (DU et al., 2013) e (YOOK; KIM; KOH, 2009).

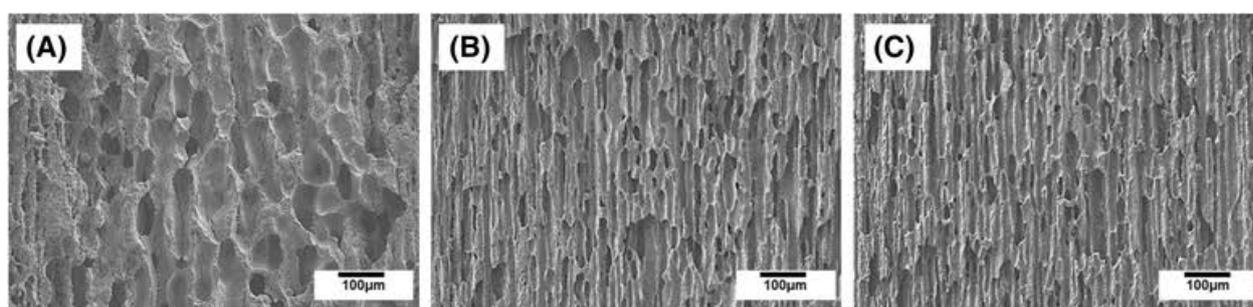


Figura 16: Imagens mostrando a morfologia das estruturas dendríticas (MOON et al., 2015).

2.2.4 Texaphor

Texaphor é uma solução composta de 50% de um sal eletroneutro e um ácido policarboxílico. Sua função de agente dispersante, anti-flutuante e agente anti-sedimentação torna a solução mais homogênea, garantindo uma melhor solubilização dos elementos e propriedades mecânicas uniformes na amostra final (BASF, 2019). Sua aplicação é quase universal e ele tem tido sua relevância nos estudos envolvendo o método de *freeze casting*.

2.3 Freeze Casting

O processo de *Freeze Casting* é uma técnica de conformação a úmido que permite a fabricação de estruturas cerâmicas porosas de grande complexidade (SILVA, 2015). Tal técnica ganhou atenção nos últimos anos por tratar-se de um processo versátil, utilizado tanto na fabricação de cerâmicos, quanto de metais e polímeros. Seu primeiro registro ocorreu em 1954 e foi voltado para a conformação de materiais refratários.

Antes, entendia-se que qualquer cristal de gelo que é convertido em poros gera, em consequência, defeitos e imperfeições indesejáveis para os cerâmicos e suas aplicações.

Por este motivo, colocou-se muito esforço em controlar e evitar a formação destes cristais. Porém, nos últimos anos, percebeu-se que, quando propriamente controlado, o crescimento de cristais poderia ser um benefício para os cerâmicos porosos (DEVILLE, 2008).

Frente a outros processos considerados tradicionais como: sinterização parcial, réplica, *direct foaming* (espumação) e material de sacrifício, o processo de *freeze casting* apresenta uma série de vantagens, dentre elas, a fabricação de materiais com porosidade e morfologia controladas e bem definidas (SILVA, 2015). A possibilidade de conectar e controlar os poros gera propriedades anisotrópicas para a amostra.

A técnica inicia-se na preparação de suspensão líquida contendo partículas cerâmicas/metálicas dispersas em meio aquoso ou orgânico (solvente), podendo ser água, canfeno, naftaleno-canfora, butanol terciário, dentre outros. Então, o processo segue para a solidificação do solvente e subsequente sublimação. A última etapa, chamada sinterização tem como objetivo promover a consolidação do corpo verde, conservando a estrutura porosa, densificando as paredes cerâmicas residuais e preservando a disposição congelada pelo solvente. A figura 17 ilustra as quatro etapas básicas do *freeze casting* (DEVILLE, 2008).

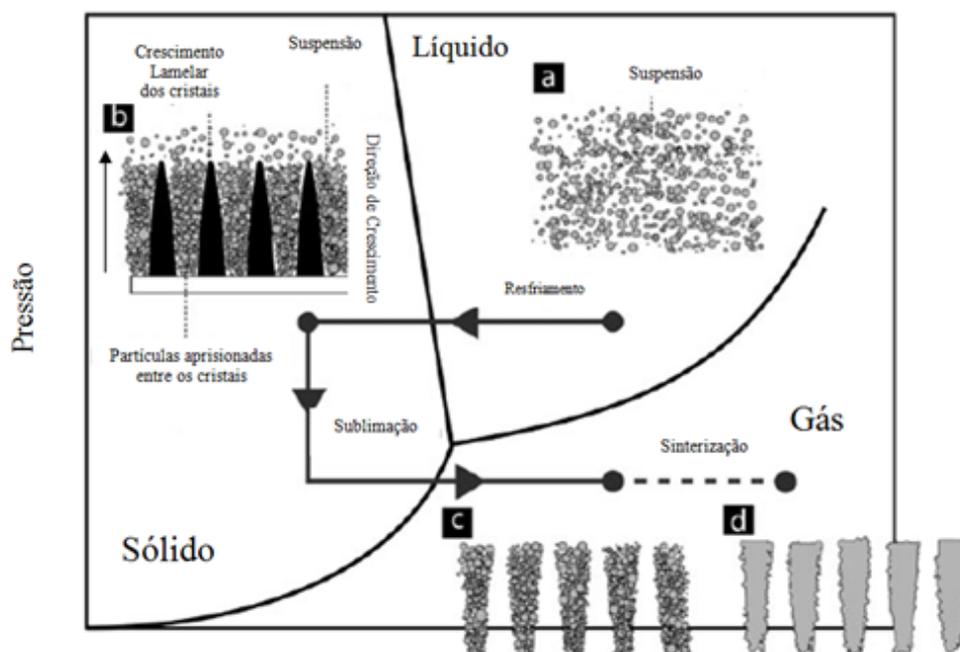


Figura 17: Representação esquemática das quatro etapas do processo de *freeze casting*: preparação da suspensão, solidificação, sublimação e sinterização (DEVILLE, 2008).

Este método possui ampla aplicabilidade em diversas áreas. Isso se dá pelo fato da técnica não ser limitada a um tipo específico de material, muito menos a um tipo específico de solvente. Por ser versátil, o *freeze casting* tem sido aplicado a uma vasta gama de materiais, desde polímeros a cerâmicos e metais. O principal mecanismo de formação da estrutura porosa, a rejeição de partículas cristalinas provenientes do solvente,

é principalmente baseado em interações físicas e, portanto, amplamente independente da natureza do material que é usado (DEVILLE, 2010).

A variedade de materiais utilizados em processos de *freeze casting* sugere que os princípios subjacentes da técnica não estão apenas ligados aos materiais, e que, talvez, eles dependam mais das interações físicas do que químicas. Este fenômeno é muito similar à solidificação unidirecional de materiais fundidos e ligas binárias, em especial quando pós com partículas pequenas (submicrônicas) são utilizados (DEVILLE, 2008). A figura 18 resume o processo de *freeze casting* explicitando os sub processos, separando-os por obrigatórios e opcionais.

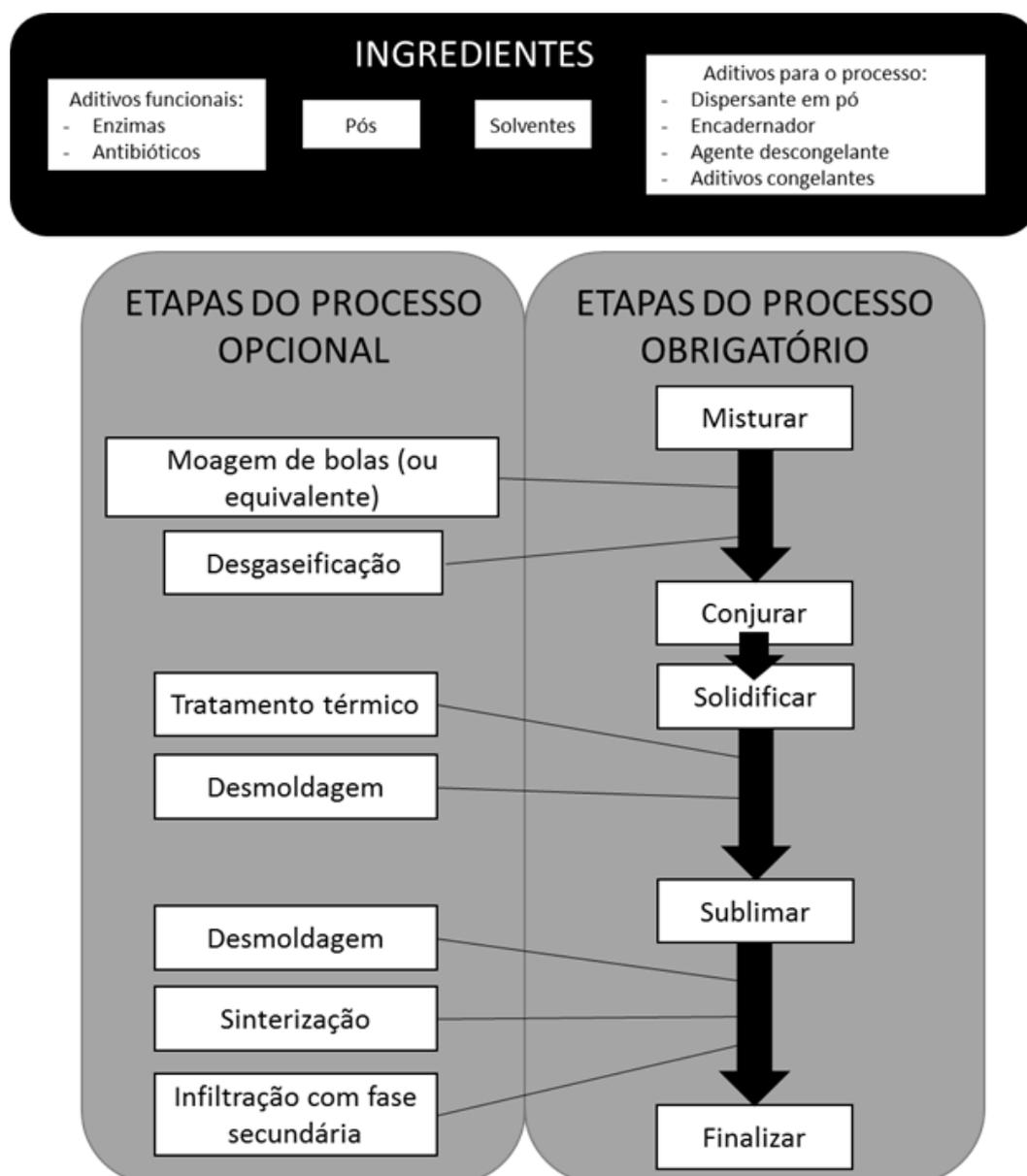


Figura 18: Explicação resumida do processo de *freeze casting* mostrando suas sub etapas. Adaptado de Deville (2010).

2.3.1 Preparação da Suspensão

A primeira etapa, onde ocorre o preparo da suspensão, é uma etapa em comum aos processos mais convencionais de preparação de cerâmicos por via úmida ou onde se utiliza partículas dispersas em uma mistura com solvente.

Nesta etapa, busca-se facilitar a dispersão das partículas para que não haja defeitos de microestrutura no material e garantir que a suspensão seja homogênea, a fim de eliminar, ou pelo menos reduzir, gradientes de concentração na suspensão a ser solidificada (SILVA, 2015). Como a homogeneidade da solução interfere diretamente na homogeneidade e quantidade de defeitos do corpo cerâmico, o pó cerâmico deve ser corretamente disperso no solvente. Para atingir este patamar, dispersantes e plastificantes são geralmente utilizados. Durante a preparação da suspensão, outras substâncias podem ser adicionadas com o objetivo de alterar a microestrutura dos corpos cerâmicos.

O pó cerâmico deve estar disperso no solvente, sendo este em forma líquida. A temperatura da mistura deve ser aquela que garanta esta condição. A quantidade de volume de sólido pode variar de 10% a 40%, dependendo da porosidade desejada, das propriedades de solubilização dos sólidos e do solvente utilizado. A quantidade de sólido adicionada é inversamente proporcional à porosidade do material final. A estabilidade e homogeneidade da solução devem ser cuidadosamente controladas, de modo a evitar qualquer fenômeno de segregação que possa ocorrer em segundo estágio. O solvente terá como função ser o suporte estrutural para o corpo cerâmico, entretanto, deve-se adicionar ligantes para garantir que a estrutura não colapse ao ocorrer a sublimação do solvente.

Aspectos relativos às propriedades físico-químicas do solvente (viscosidade, constante dielétrica, etc.), da partícula (densidade, área superficial específica, etc.) e do dispersante (polaridade, peso molecular, etc.) devem ser considerados quando se deseja obter suspensões adequadas ao processo de *freeze casting* (SILVA, 2015).

2.3.2 Controle da Solidificação da Suspensão

A etapa de solidificação divide o processo de *freeze casting* em duas vertentes: multidirecional ou unidirecional. Essa separação é proveniente da forma como o congelamento é feito, se o gradiente de temperatura é unidirecional ou aplicado em todas as direções (multidirecional). A figura 19 mostra a diferença no crescimento do cristal, dependendo do tipo de congelamento.

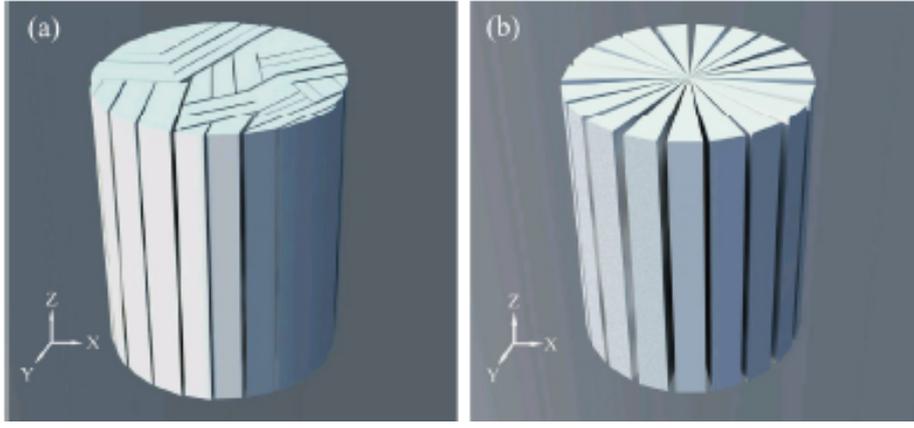


Figura 19: Diferença da solidificação multidirecional (a) e direcional (b) (TANG et al., 2014).

Neste estágio, os cristais do solvente são formados e as partículas sólidas se acumulam nos vãos entre os cristais, determinando a porosidade da amostra final. Por este motivo, a solidificação é a fase mais delicada do processo de *freeze casting*.

Para que isto ocorra, a solução é vertida em um molde, sofrendo um resfriamento isotrópico (solidificação multidirecional) ou anisotrópico (solidificação unidirecional). A temperatura de solidificação é determinada pelo solvente.

Termodinamicamente, a energia livre interfacial entre as partículas e a frente de solidificação σ_{sp} deve ser maior que a soma da energia livre interfacial do sólido-líquido σ_{sl} e da energia livre interfacial partícula-líquido σ_{pl} para que as partículas sofram uma rejeição eficaz e a estrutura passe a apresentar poros (SILVA, 2015). A equação 2.2 mostra que, para ocorrer rejeição das partículas pela frente de solidificação e, conseqüentemente, o aprisionamento das partículas sólidas entre os vãos dos cristais, a energia da interface entre elas deve ser superior à soma das energias entre sólido-líquido e partícula-líquido.

$$\Delta\sigma_0 = \sigma_{sp} - (\sigma_{sl} + \sigma_{pl}) > 0 \quad (2.2)$$

Durante o avanço da frente de solidificação, existem critérios termodinâmicos para os quais o comportamento da rejeição destas partículas depende das forças que elas experimentam. Dentre estas forças, as mais importantes são forças repulsivas (F_σ) e forças de arraste atrativa (F_η) que podem ser expressas conforma as equações 2.3 e 2.4:

$$F_\sigma = 2\pi R\Delta\sigma_0\left(\frac{a_0}{d}\right)^n \quad (2.3)$$

$$F_\eta = \frac{6\pi\eta v R^2}{d} \quad (2.4)$$

em que R é o raio da partícula, a_0 é a distância intermolecular média, d é a distância entre a partícula e a frente de solidificação, n é uma constante que varia de 1 a 4, v é a

velocidade da frente de solidificação e η é a viscosidade da suspensão. Portanto, através das equações 2.2 a 2.4 é possível prever o aprisionamento ou a repulsão das partículas sólidas durante o processo de solidificação.

Além do critério termodinâmico, a redistribuição das partículas sólidas depende da transferência de moléculas do solvente líquido para os cristais em crescimento. Para que isso aconteça, uma fina camada líquida deve existir entre a frente de solidificação e as partículas à sua frente. A medida que a velocidade da frente de solidificação aumenta, a espessura deste filme diminui. Tal filme é responsável por alimentar o cristal e seu crescimento. Ao atingir velocidades acima da velocidade crítica (v_c) ele deixa de existir, resultando no aprisionamento das partículas pela fase sólida. A equação da velocidade crítica, representada pela equação 2.5, considera a gravidade, arrasto viscoso, forças de empuxo e forças moleculares de van der Waals.

$$v_c = \frac{\rho_l}{9\eta\rho_s} \left[-\frac{A_h}{2\pi Dd_0} - gDd_0(\rho_p - \rho_l) \right] \quad (2.5)$$

onde D é o diâmetro da partícula, A_h é a constante de Hamaker do sistema aquoso, η a viscosidade da fase líquida, d_0 a distância mínima entre as partículas e a frente de solidificação, ρ_p é a densidade da partícula, ρ_s e ρ_l são as densidades na fase sólida e líquida, respectivamente, e g a constante gravitacional. A constante de Hamaker apresenta a relação entre as distâncias das partículas e as forças de van der Waals presentes no sistema.

A nucleação e o crescimento dos cristais de solvente são afetados principalmente pela concentração de sólidos na suspensão, tamanho das partículas e taxa de resfriamento. O aumento da concentração de sólidos implica na redução de solvente disponível e, portanto a formação dos cristais fica limitada (SILVA, 2015).

As equações apresentadas baseiam-se em sistemas aquosos, onde a água é o solvente, devido o maior conhecimento das características da água em relação a outros solventes. A equação 2.6, presente em Li, Lu e Walz (2012), apresenta uma opção para soluções que fazem o uso de canfeno como soluto:

$$v = 0,018 \frac{\kappa \Delta S \Delta H}{\Omega \gamma C_p} \Delta\theta^{2,5} \quad (2.6)$$

em que κ é a difusividade térmica, ΔS é a entropia molar de fusão, ΔH a entalpia molar da fusão, Ω é o volume molar, γ a energia interfacial sólido-líquido, C_p a capacidade térmica molar do líquido e $\Delta\theta$ o subresfriamento adimensional descrito na equação 2.7.

$$[\Delta\theta = \Delta T / (\Delta H / C_p)] \quad (2.7)$$

Para que todo este processo ocorra conforme o esperado, gerando cristais e repelindo as partículas sólidas para as regiões a sua volta, um parâmetro importante deve ser

levado em consideração: a morfologia dos cristais deve ser não-planar (DEVILLE, 2008). Caso seja planar, o momento de segregação das partículas resultará em uma estrutura onde as partículas estarão aglomeradas apenas em um lado, após a solidificação. Deste modo, a morfologia da estrutura final será alterada.

Ao garantir as condições de crescimento dos cristais, deve-se avaliar a concentração e o tamanho das partículas presentes na solução, tendo em vista que elas influenciam a morfologia final dos poros e a microestrutura do corpo cerâmico. Além disso, a alta concentração de partículas interfere diretamente na concentração de solvente da solução e na capacidade de crescimento dos cristais, tendo em vista a menor quantidade de líquido disponível.

Apesar do controle da concentração de sólidos ocorrer na etapa de preparação da solução, os princípios que irão determinar as quantidades vêm desta etapa de solidificação. Quando a frente de solidificação avança, rejeitando as partículas sólidas, a concentração delas nas regiões líquidas aumenta. Ao continuar crescendo, a frente de solidificação empurra as partículas sólidas presentes nos espaços formados, iniciando, então, o processo de redistribuição das partículas. Com o tempo, a redistribuição irá cessar resultando na concentração homogênea de partículas nos espaços. Neste fenômeno chamado de *break-through*, quando a redistribuição é finalizada, a superfície sólido-líquido se move nos espaços entre as partículas sólidas, fazendo com que elas entrem em suspensão (DEVILLE, 2008), como mostra a figura 20.

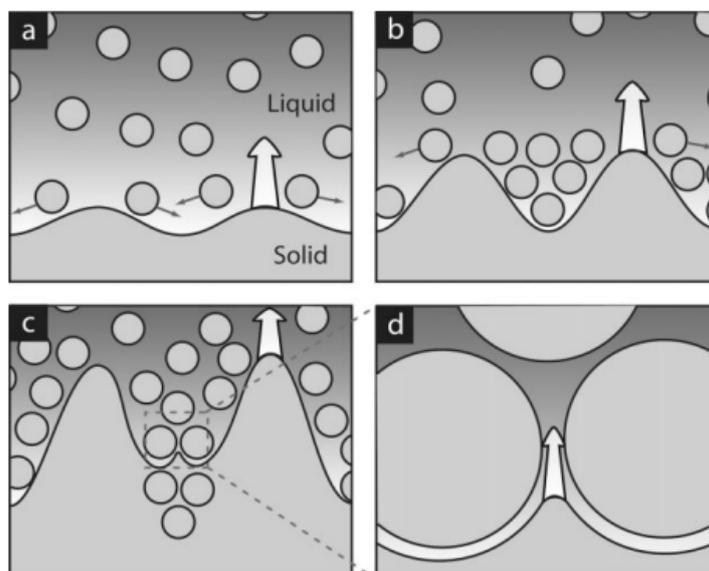


Figura 20: Redistribuição de partículas durante a solidificação. Partículas estão concentradas entre os dendritos solidificados (a-b) até a pressão capilar superar a pressão osmótica (c), até o ponto que a interface sólido-líquido se move no espaço entre partículas (d) (DEVILLE, 2008).

Como a concentração das partículas nos espaços é homogênea, o corpo verde possuirá densidade constante após a sublimação do solvente, desde que o fenômeno de

break-through ocorra conforme o esperado. Caso seja adicionado sólidos demais à mistura, fazendo com que a concentração seja muito superior, o mecanismo de *break-through* irá redistribuir as partículas gerando um corpo verde homogêneo e sem porosidades após a sublimação.

A superfície das partículas atua como sítios de nucleação, logo, quanto menor o tamanho das partículas, maior será o número de sítios e a área disponível para nucleação (DEVILLE, 2008). Partículas pequenas também influenciam na homogeneidade da solução e da microestrutura dos poros. Quando as partículas utilizadas possuem tamanho equivalente ou superior ao tamanho do solvente, a velocidade crítica diminui, fazendo-se necessária a utilização de baixas taxas de resfriamento. Além do mais, as características morfológicas do cristal não podem ser replicadas caso o tamanho das partículas sólidas seja de tamanho da ordem ou superior aos espaços entre os cristais. A figura 21 mostra a influência do tamanho das partículas sobre a morfologia dos poros.

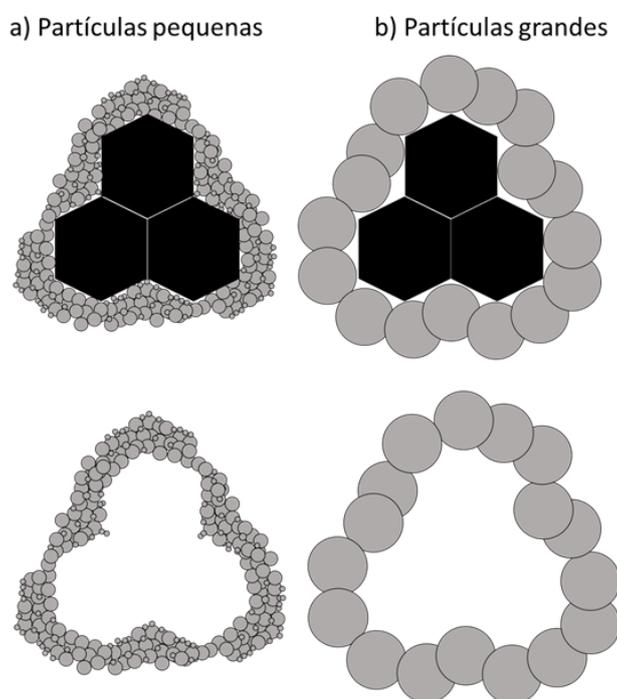


Figura 21: Influência do tamanho das partículas na morfologia dos poros. Os detalhes do cristal são melhor replicados no caso de partículas pequenas (a), e perde sua qualidade em caso de partículas maiores (b). Adaptado de Deville (2008).

A taxa de resfriamento influencia o tamanho dos cristais. Quando a taxa de resfriamento é alta, a nucleação é cineticamente mais favorável que o crescimento do cristal, portanto, será obtido uma estrutura com muitos poros de diâmetro menor. Ao reduzir a taxa de resfriamento, o rearranjo e o empacotamento das partículas ocorre de modo mais eficiente. Na figura 22, Deville (2010), utilizou a tomografia de raios X de alta resolução a fim de compreender o processo de solidificação de partículas com diferentes tamanhos e taxas de resfriamento distintas. Dependendo do tamanho da partícula, há uma taxa

de resfriamento para se obter as diferentes estruturas desejadas. Algumas regiões mostram onde o crescimento do cristal é estável, resultando em uma amostra homogênea e, também, onde a instabilidade interfere no crescimento dos cristais para uma estrutura homogênea.

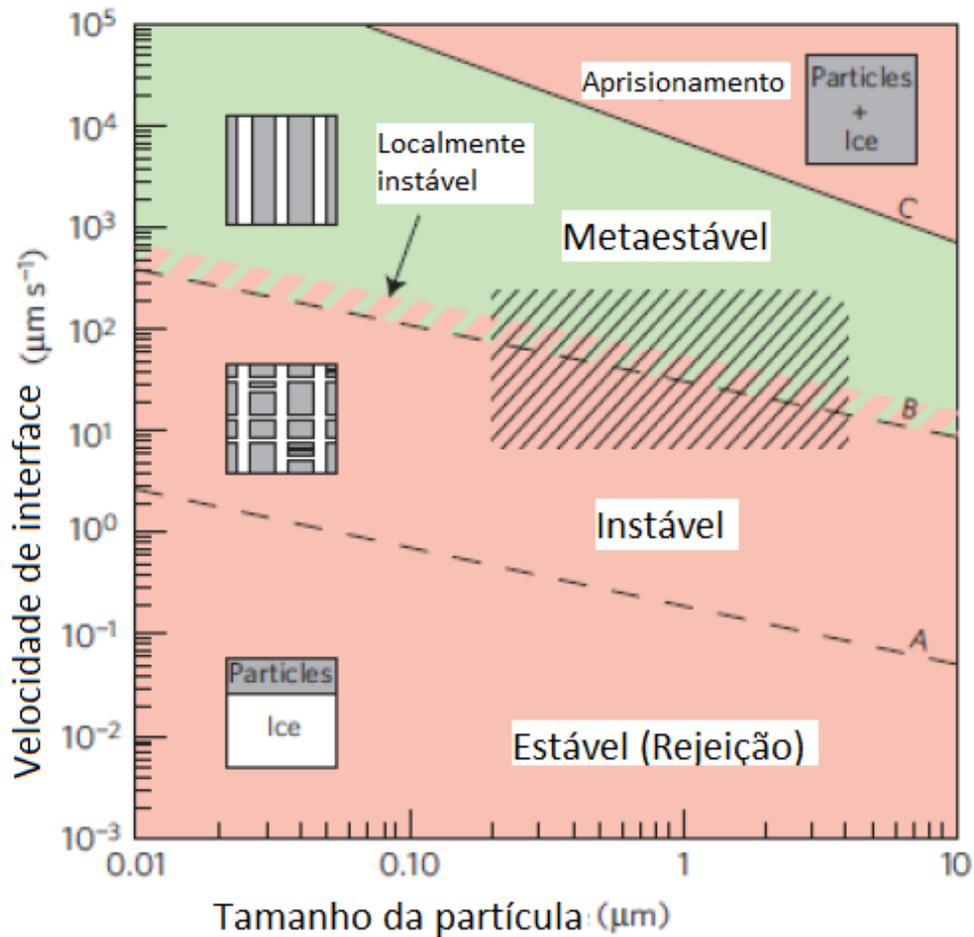


Figura 22: Zonas de estabilidade e instabilidade para diferentes tamanhos de partícula e velocidades do frente de solidificação. Adaptada de [Deville \(2010\)](#).

[Hadi \(2004\)](#) traz em seu trabalho o conceito de reversão térmica. As partículas existentes próximas à interface sólido-líquido alteram o gradiente térmico da frente de solidificação, deformando levemente o perfil desta interface. Caso a condutividade térmica da partícula seja maior do que a da fase líquida presente entre a partícula e a frente de solidificação, o fluxo de calor ocorre majoritariamente pela partícula, desestabilizando localmente a interface sólido-líquido e formando uma perturbação côncava ($\lambda_p > \lambda_l$). No caso contrário, a partícula isola termicamente a frente de solidificação, favorecendo o processo e criando uma perturbação convexa ($\lambda_p < \lambda_l$). A figura 23 esquematiza este mecanismo de reversão térmica.

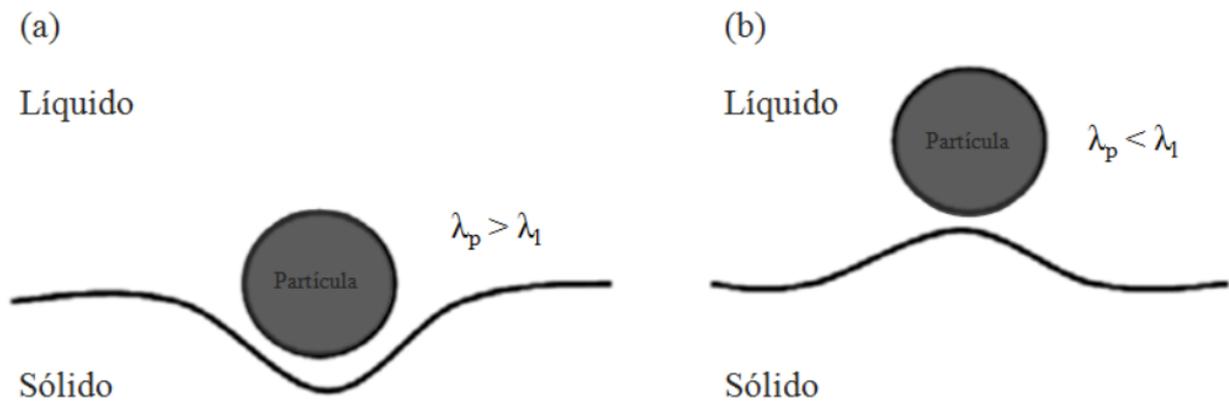


Figura 23: Efeito da condutividade térmica das partículas na interface sólido-líquido (SILVA, 2015)

Quando o gradiente térmico da suspensão é minimizado, as temperaturas externas possuem grande influência na solução, o que resulta no crescimento dos cristais de modo aleatório, visto que os mesmos crescem em direção ao gradiente de temperatura. Porém, quando o gradiente de temperatura é grande o suficiente, a formação dos cristais apresenta uma direção preferencial, a do gradiente. A figura 24 apresenta microestruturas obtidas de uma solidificação homogênea ou unidirecional.

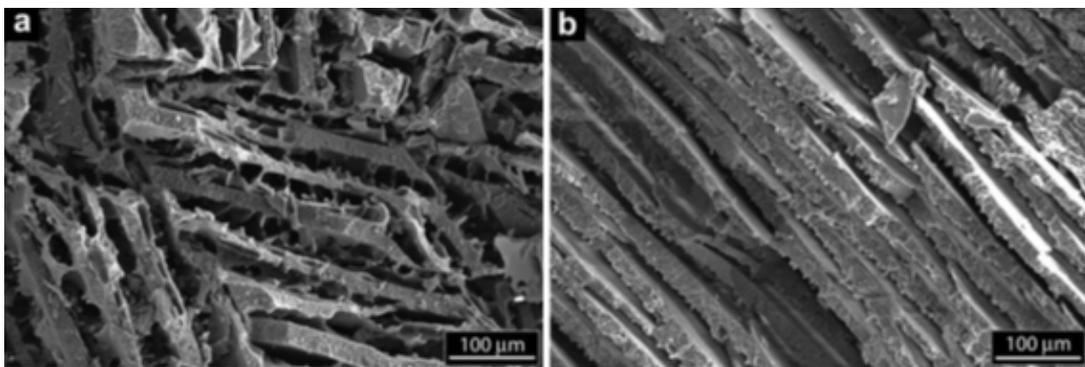


Figura 24: Imagens obtidas por MEV de materiais (suspensão de alumina em água) submetidos a resfriamento (a) homogêneo e (b) unidirecional (DEVILLE, 2008).

2.3.3 Sublimação do Solvente

Nesta etapa, o solvente irá sublimar, passando do estado sólido para gasoso, fazendo com que, no lugar dos seus cristais, fiquem poros com as estruturas semelhantes ao encontrado anteriormente. A presença do ligante se faz de extrema importância, pois, será ele o elemento estrutural responsável por manter o formato do corpo cerâmico após a sublimação. O tempo de sublimação está ligado ao solvente utilizado e ao tamanho da

amostra produzida. É importante que este processo seja controlado e cuidado para evitar a formação de defeitos durante a sublimação (DEVILLE, 2008).

Os diferentes solventes geram estruturas distintas. A figura 25 mostra alguns exemplos encontrados na literatura.

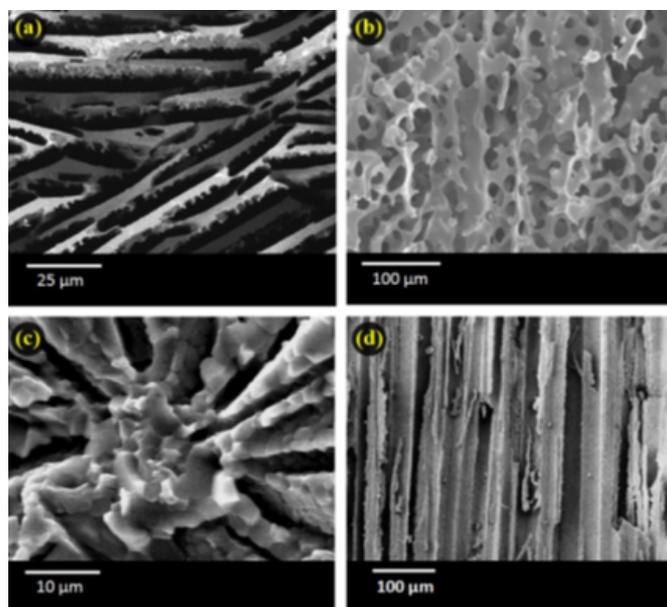


Figura 25: Micrografias obtidas por MEV de materiais a base de alumina fabricados a partir de suspensões com diferentes solventes. Em (a) água, (b) canfeno, (c) canfora-naftaleno (mistura hipoeutética) e (d) terc-butanol (SILVA, 2015).

2.3.4 Sinterização do Corpo Verde

A partir da total sublimação do solvente, o corpo verde pode ser sinterizado a fim de promover o aumento da resistência mecânica através de tratamentos térmicos. Esta fase pode ser dividida em três etapas: pré-sinterização, sinterização e resfriamento.

A pré-sinterização é a etapa responsável pelo aquecimento do material até a temperatura de sinterização. Ao longo deste processo, ocorrem algumas transformações no material, como sua secagem, decomposição, evaporação da água quimicamente combinada da superfície das partículas, evaporação da água de cristalização, mudanças de fase, reações de estado sólido, dentre outras. Para que efeitos deletérios, como trincas e deformações, sejam evitados, a fase de pré-sinterização deve ser rigorosamente controlada e estudada.

A força motriz do processo de sinterização é a redução de energia livre superficial do conjunto de partículas. Essa redução pode acontecer por meio da diminuição da área superficial total devido ao aumento do tamanho dos grãos ("*coarsening*"), ou também pela substituição das interfaces sólido-vapor por interfaces sólido-sólido, formando contorno de grãos (densificação) (SILVA, 2015). Normalmente, os mecanismos de densificação e "*coarsening*" estão em competição entre si. Caso os mecanismos que promovem a densificação

forem dominantes, os poros ficarão menores, podendo até desaparecer. Entretanto, caso o "coarsening" predomine, os poros e as partículas irão aumentar em função do tempo. A figura 26 demonstra a diferença da densificação e do "coarsening".

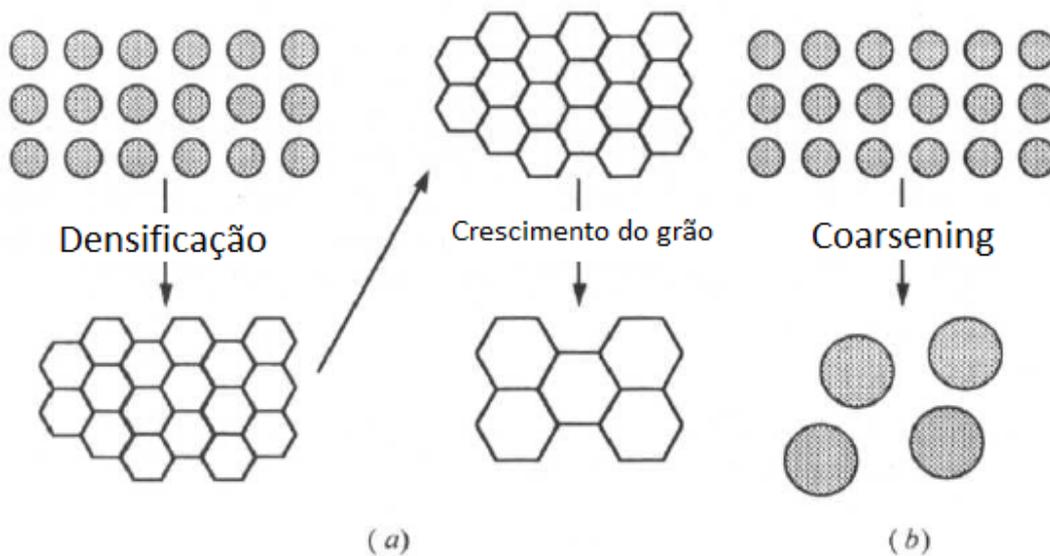


Figura 26: Esquema de redução de energia superficial das partículas. Em (a) densificação e (b) "coarsening". Adaptado de Barsoum (2003).

A sinterização pode ocorrer com a presença ou ausência de fase líquida. Caso ocorra com fase líquida presente, as composições e temperaturas devem ser escolhidas de modo que haja a formação de algum líquido durante o processo, sendo classificado como *liquid-phase sintering*. Na ausência de fase líquida, o processo chama-se *solid-state sintering*. A figura 27 demonstra a diferença entre os processos com a presença e ausência de líquido.

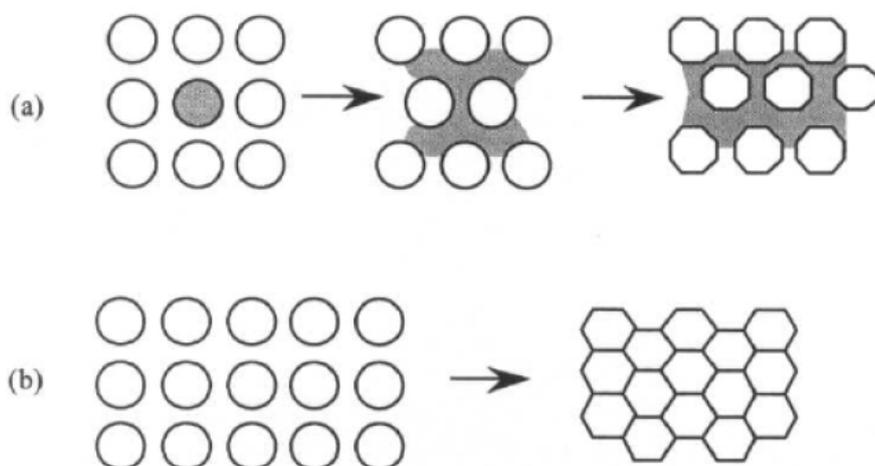


Figura 27: Tipos de sinterização. Em (a) sinterização com fase líquida e em (b) sinterização em estado sólido (BARSOU, 2003).

A etapa de sinterização pode ser subdividida em três estágios: inicial, intermediário e final. As ligações primárias entre as partículas que estão em contato e a formação

de "pescoços" ocorre no estágio inicial. A variação volumétrica ainda é pouco significativa comparada aos próximos estágios e a densidade relativa aumenta cerca de 5% (BARSOU, 2003).

O estágio intermediário é marcado pelo crescimento dos "pescoços", fazendo com que a porosidade e a distância entre os centros das partículas diminuam. É neste estágio que ocorre a maior parte da retração do corpo verde. A densidade relativa cresce cerca de 25% pela difusão do material.

Por fim, no estágio final, há a remoção dos poros fechados via difusão por lacunas ao longo do contorno do grão. O crescimento do grão facilita a remoção dos poros fechados e a difusão por lacunas. Entretanto, caso o crescimento dos grãos aconteça de forma rápida, há chances que eles englobem os poros fechados existentes, resultando no seu isolamento dentro dos grãos. Com seu crescimento rápido, os poros ficam cada vez mais longe dos contornos de grãos, fazendo com que sua eliminação seja dificultada. Por este motivo, no estágio final, o crescimento dos grãos deve ocorrer de forma controlada, para que a maioria dos poros fechados sejam eliminados (BARSOU, 2003). Normalmente, a sinterização se inicia quando a temperatura do material excede dois terços da temperatura absoluta de fusão, aproximadamente. Neste estágio, os poros são redondos, caso residam em um grão, ou lenticulares, caso se localizem no contorno do grão. A figura 28 mostra o processo de sinterização separado por seus estágios.

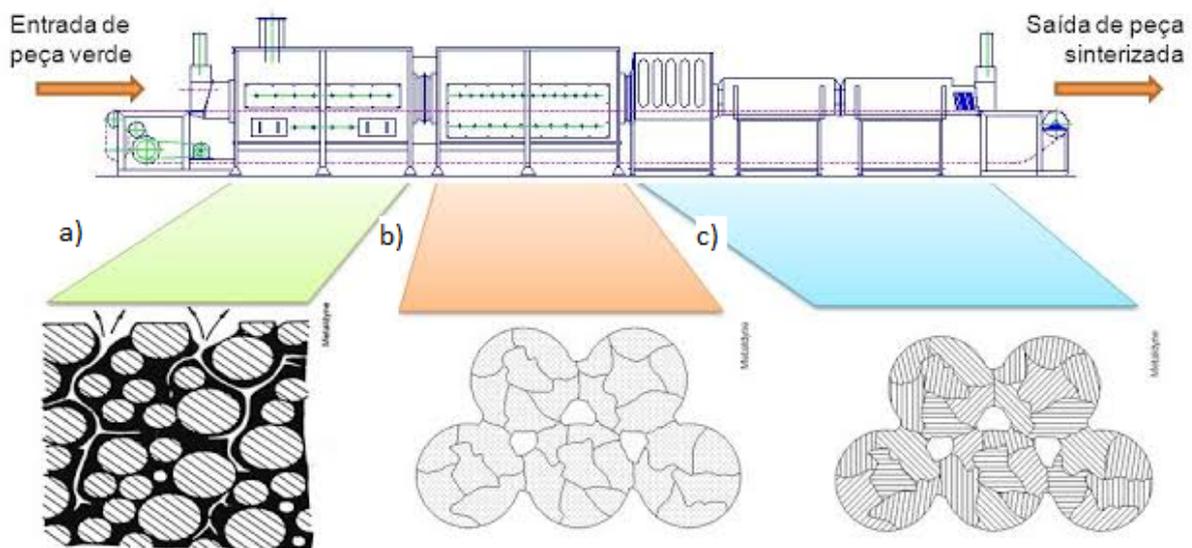


Figura 28: Etapas da sinterização. Em (a) começo da primeira etapa, (b) etapa intermediária e (c) etapa final (GSMP, 2019).

Ao finalizar as etapas de pré-sinterização e sinterização, o material deve ser resfriado de modo controlado, pois grandes gradientes térmicos gerem tensões internas resultando em trincas e deformações. Na etapa de sinterização, as ligações secundárias são

substituídas por primárias, sendo esta a formação da microestrutura ideal às aplicações desejadas.

Importante ressaltar que quanto maior a temperatura de sinterização, menor será o diâmetro dos poros, e maiores as propriedades mecânicas.

Técnicas de Caracterização Utilizam-se técnicas de caracterização de material cuja fundamentação química e física fornece base para estudar e caracterizar as propriedades e características dos materiais. Através de análises dos elementos da amostra como composição, estrutura, propriedades mecânicas, óptica, catalítica, é possível obter informações necessárias para definir a aplicação do material estudado (ZARBIN, 2007).

2.3.5 Princípio de Arquimedes

O princípio de Arquimedes é uma técnica que torna possível caracterizar a estrutura interna do material sem precisar destruí-lo ou danificá-lo. Para isso, deve-se submergir o corpo sólido totalmente ou parcialmente em um fluido. Assim, o fluido irá aplicar uma força de empuxo, na direção vertical, no sentido de baixo para cima, aplicada no centro de gravidade do corpo. A densidade é a grandeza que relaciona a massa do sólido com o volume ocupado por este sólido. Portanto, ao submergir, o volume de água que será deslocado corresponde ao próprio volume do sólido (SILVA, 2015).

Ao calcular a densidade real pelo método de Arquimedes e a teórica pela literatura, seguindo a norma ASTM-B962.15 (2015), a diferença entre as duas densidades calculadas corresponde ao grau de porosidade do material. Para tornar isto possível, deve-se obter as massas da amostra saturada, imersa e seca.

Inicialmente, pesa-se a amostra seca e em seguida, insere-se a amostra na água deionizada e realiza-se uma segunda pesagem. Por fim, a amostra é removida, retira-se o excesso de água da mesma e faz-se a medida com a amostra saturada. Os valores obtidos são substituídos nas equações 2.8 a 2.13 para adquirir os resultados da amostra.

Para cálculo do volume aparente, que inclui o volume de sólidos de poros abertos e de poros fechados, utiliza-se:

$$V_{aparente} = \frac{m_u - m_i}{\rho_{H_2O}} \quad (2.8)$$

onde $V_{aparente}$ é o volume aparente, m_u é a massa da amostra saturada ou úmida, m_i é a massa da amostra imersa e ρ_{H_2O} é a densidade da água destilada.

Para obter o volume de poros abertos (V_{aberto} , tem-se:

$$V_{aberto} = \frac{m_u - m_s}{\rho_{H_2O}} \quad (2.9)$$

em que m_s é a massa da amostra seca.

Para conseguir calcular a fração de sólidos livre de poros (V_{solido}), tem-se:

$$V_{solido} = \frac{m_s}{\rho_{Al_2O_3}} \quad (2.10)$$

onde $\rho_{Al_2O_3}$ é a densidade da alumina.

Finalmente, após se obter os volumes de sólidos, de poros abertos e o volume aparente, é possível calcular o volume total de poros da amostra (V_{total}), que engloba tanto os poros fechados quanto os abertos. Seu cálculo é feito da seguinte forma:

$$V_{total} = V_{aparente} - V_{solido} \quad (2.11)$$

Por fim, o volume de poros fechados ($V_{fechados}$) é obtido pela equação 2.12.

$$V_{fechado} = V_{total} - V_{aberto} \quad (2.12)$$

Para facilitar o estudo, calcula-se a porcentagem de cada etapa dividindo os valores obtidos pelo volume aparente, conforme a equação 2.13 mostra.

$$\%V_x = \frac{V_x}{V_{aparente}} \quad (2.13)$$

2.3.6 Difração de Raio-X (DRX)

O DRX, por meio de um feixe de raios-X, atinge o arranjo de átomos, denominado de estrutura cristalina, acontecendo uma interação do raio com os átomos, resultando na difração dos raios-X, como mostra a figura 29. Para que isto seja possível, é necessário que os átomos estejam ordenados e que os planos cristalinos estejam separados a uma distância da mesma ordem dos comprimento de onda (λ) estabelecidos pelo raio-X. A visualização da composição, sendo ela grãos, trincas, vazios, etc, ocorre pela análise estrutural e microestrutural da rede cristalina ou da periodicidade do arranjo atômico (CALLISTER, 2009).

que o *shaker* "persiste" na excitação por um determinado período de tempo. Outra vantagem da excitação por meio do *shaker* para essa estrutura consiste no fato de que pode-se fazer uma média com várias medições, reduzindo, portanto, o ruído da medição (GASPARETTO; MACHADO; CARNEIRO, 2019). Tendo conhecimento dos tipos de sinais de excitação fornecidos pelo *shaker*, o seno varrido (chirp) em escala logarítmica é uma opção interessante por ser um sinal contínuo que pode excitar tanto as baixas frequências da estrutura quanto as mais altas (AVITABILE, 2017). Dessa forma, a referida forma de excitação foi escolhida.

O experimento engloba uma faixa de frequências de 0Hz a 2000 Hz. O *shaker* é conectado à estrutura do monólito por meio de um *stinger* e de uma célula de carga. Inicialmente, a célula de carga modelo ICPB®288D01 SN 4192 e é colada ao local de excitação utilizando-se cera.

A seguir, o *stinger* é posicionado entre o *shaker* e a célula de carga. Sua função é transmitir somente carregamentos axiais à estrutura, reduzindo a possibilidade de inserir forças transversais. Esse é um detalhe importante para a correta excitação da estrutura, pois isso pode interferir com a excitação de modos de interesse, como os do flexão e torção.

Utiliza-se dois dos quatro canais do *hardware* de aquisição de dados, como apresenta a figura 30. O canal 1 é utilizado para a entrada de dados da célula de carga (fio azul). O segundo canal é destinado para a entrada de dados do acelerômetro (fio verde).

Como procedimento adotado, antes do início de cada coleta de dados do GVT (*Ground Vibration Test*), o monólito era submetido à vibração de entrada por um período de 10 segundos. Isso garante que efeitos transientes de vibrações sejam superados pelo regime permanente de operação.

Os experimentos iniciais realizados introduziram um sinal de varredura linear de seno, abrangendo um espectro de frequências de 0 Hz a 2000 Hz, com duração de 1 segundo. Entretanto, com o refino do experimento, observou-se a necessidade de aumentar o tempo de duração do sinal para 1,8 segundos no grupo B e 2 segundos para grupo C com o objetivo de aprimorar a qualidade dos dados.

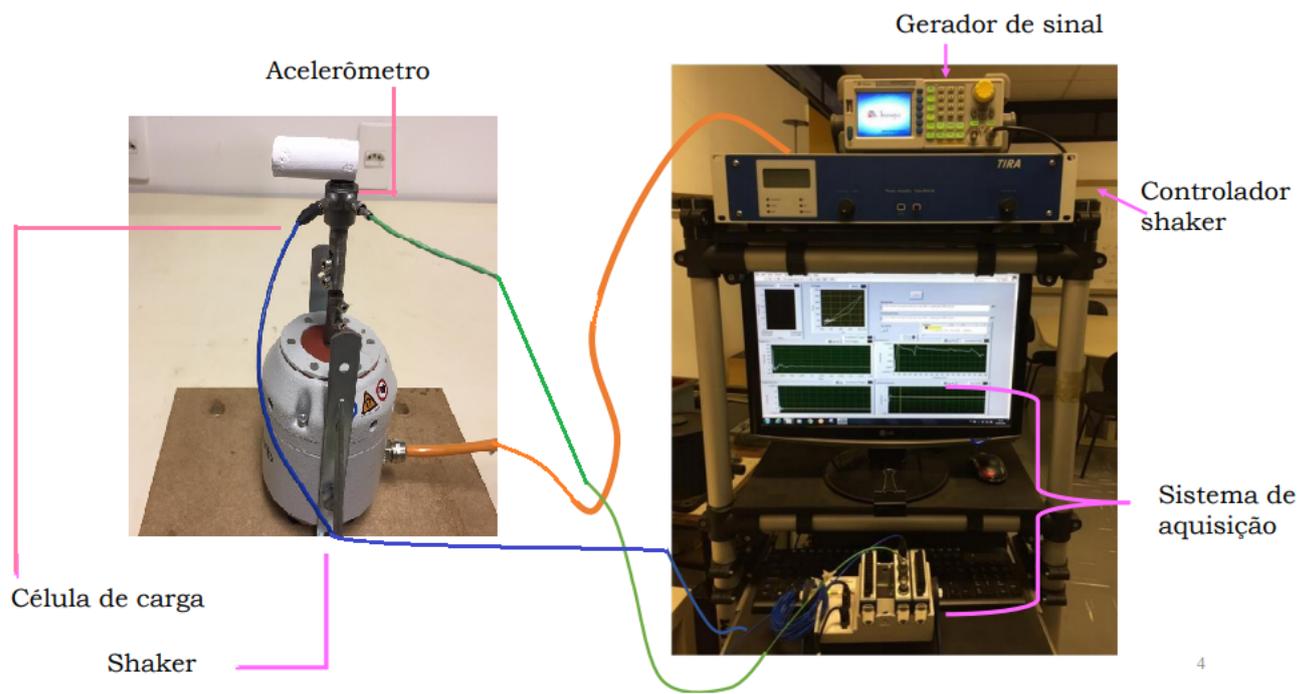


Figura 30: Montagem dos sensores e aparelhos para realizar a análise vibracional. (Fonte: Slide Aula 7 - Vibração Experimental GDL Adpatado.)

3 PARÂMETROS, RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Parâmetros

3.1.1 Composição e Sinterização dos Monólitos

Para realizar-se a análise vibracional dos monólitos cerâmicos, é necessário primeiramente definir, a partir do diagrama de fases do Al_2O_3 e MgO , as proporções mássicas de cada um dos cerâmicos e as temperaturas de sinterização referentes a cada grupo de amostras.

Optou-se por fixar a concentração mássica dos cerâmicos a fim de se obter monólitos com características homogêneas entre si. A propriedade que foi variada é a temperatura de sinterização de cada grupo de monólitos. Desta forma, definiu-se 3 grupos de monólitos a serem produzidos:

- Grupo A: Monólitos com 15% MgO e 85% Al_2O_3 , Sinterização a 1300°C
- Grupo B: Monólitos com 15% MgO e 85% Al_2O_3 , Sinterização a 1400°C
- Grupo C: Monólitos com 15% MgO e 85% Al_2O_3 , Sinterização a 1500°C

A figura 31 mostra os pontos definidos no diagrama de fases para os grupos de monólitos a serem produzidos

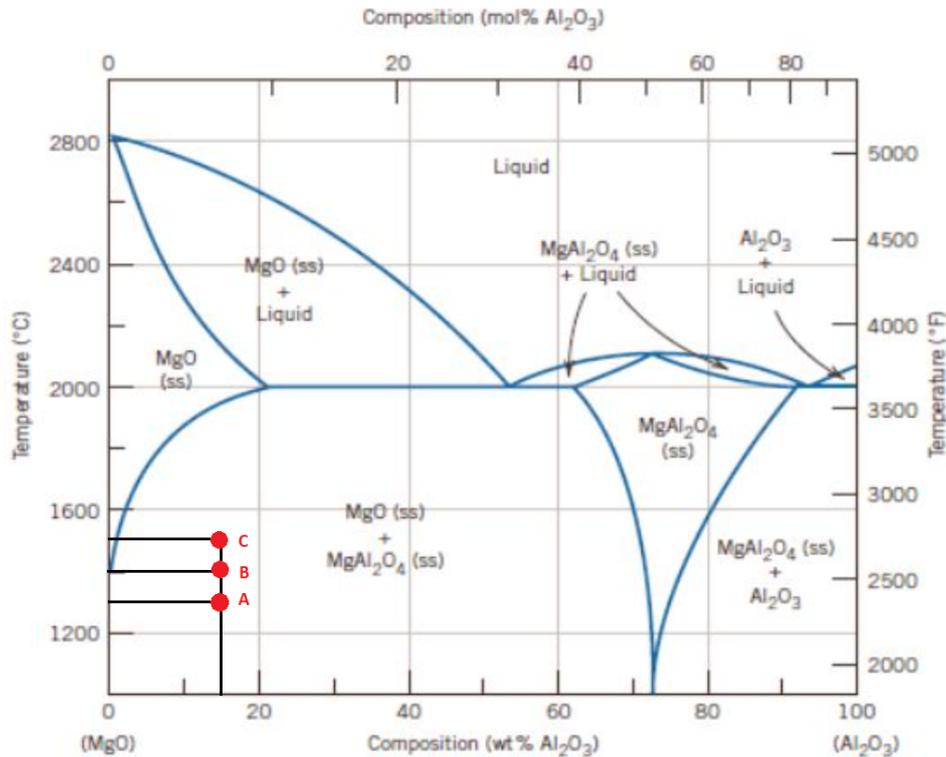


Figura 31: Diagrama de Fases Al₂O₃ e MgO com indicação dos três grupos de monólitos a fabricar.

3.1.2 Parâmetros para composição da Suspensão Cerâmica

A partir dos parâmetros definidos no diagrama de fases, buscou-se obter monólitos de 5cm a 8cm de comprimento e diâmetro de 1,7cm. Tais medidas são necessárias para a correta aquisição de dados experimentais vibracionais.

Considerando os volumes necessários, fixou-se, ainda, uma proporção entre volume total sólido (15%) e líquido (85%). O volume sólido é composto pelos cerâmicos Al₂O₃ e MgO e o volume líquido composto por Canfeno + Texaphor.

Finalmente, as tabelas 1 a 3 relacionam os parâmetros finais para composição das suspensões cerâmicas dos grupos A, B e C. Para cada grupo foram produzidos dois monólitos cerâmicos.

Tabela 1: Peso calculado e real dos materiais para as amostras 1 e 2 - Grupo A

Material	Peso Calculado	Peso Real
Al ₂ O ₃	14,3835 g	14,386 g
MgO	2,5383 g	2,546 g
Texaphor	0,2877 g	0,293 g
Canfeno	24,7905 g	24,882 g

Tabela 2: Peso calculado e real dos materiais para amostras 3 e 4 - Grupo B

Material	Peso Calculado	Peso Real
Al ₂ O ₃	16,0958 g	16,168 g
MgO	2,8404 g	2,864 g
Texaphor	0,3219 g	0,361 g
Canfeno	27,7418 g	27,921 g

Tabela 3: Peso calculado e real dos materiais para as amostras 5 e 6 - Grupo C

Material	Peso Calculado	Peso Real
Al ₂ O ₃	15,0685 g	16,168 g
MgO	2,6591 g	2,666 g
Texaphor	0,3014 g	0,320 g
Canfeno	25,9710 g	26,420 g

3.1.3 Parâmetros para o preparo da Suspensão Cerâmica e *Freeze Casting*

Após a definição dos parâmetros de composição da Suspensão, foram definidos os parâmetros de agitação, realizada em um agitador com barra magnética. Após completar o processo de agitação, a fim de homogeneizar a fase da mistura, deve-se levar em conta os parâmetros para *Freeze Casting*.

A tabela 4 compila os parâmetros definidos para estas etapas do preparo dos monólitos e o resultado de seus respectivos comprimentos após *freeze casting*.

Tabela 4: Parâmetros de *Freeze Casting* das amostras 1 a 6

Amostra	Grupo A		Grupo B		Grupo C	
	1	2	3	4	5	6
Temperatura de agitação	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C
Tempo de agitação	10'	45'	13'30"	36'20"	11'	35'30"
Tempo de freeze casting	20'	15'	19'20"	20'20"	19'50"	21'20"
Comprimento	5 cm	5 cm	6,8 cm	7,2 cm	6,6 cm	6,1 cm

3.1.4 Parâmetros de sinterização

Por fim, as amostras passam pelo processo de sinterização. A fim de obter resultados diferentes para as mesmas composições, a temperatura de sinterização variou conforme o informado na tabela 5. Vale ressaltar que os demais parâmetros de sinterização foram fixados.

Tabela 5: Parâmetros de sinterização das amostras 1 a 6

	Grupo A	Grupo B	Grupo C
Rampa de aquecimento	5°C/min	5°C/min	5°C/min
Temperatura máxima	1300°C	1400°C	1500°C
Tempo de sinterização	2h	2h	2h
Rampa de resfriamento	10°C/min	10°C/min	10°C/min

Na figura 32 podemos observar um grupo de monólitos sinterizados.



Figura 32: Grupo de monólitos sinterizados

3.2 Caracterizações e Resultados

3.2.1 Princípio de Arquimedes

Como já explicitado, o Princípio de Arquimedes pode ser utilizado para medição de porosidade dos monólitos em diversos aspectos. É um processo de fácil execução, podendo ser feito com o uso de suportes simples, uma balança de precisão e água deionizada.

A partir dos experimentos com o Princípio de Arquimedes e cálculos com a aplicação das massas medidas, foi possível compilar os resultados de porosidade para cada grupo de monólitos produzidos.

A tabela 6 resume os resultados obtidos.

Tabela 6: Resultado da Caracterização por Arquimedes

Amostras	Grupo A: 1 e 2	Grupo B: 3 e 4	Grupo C: 5 e 6
Peso amostra seca	7,077 g	8,859 g	7,876 g
Peso amostra imersa	4,127 g	5,165 g	4,898 g
Peso amostra úmida	16,493 g	18,782 g	15,509 g
Porosidade total	86%	84%	81%
Porosidade fechada	9%	11%	9%
Porosidade aberta	76%	73%	72%
Volume aparente	12,366 g/cm ³	13,617 g/cm ³	10,611 g/cm ³
Volume poros abertos	9,416 g/cm ³	9,923 g/cm ³	7,633 g/cm ³
Volume poros fechados	1,170 g/cm ³	1,466 g/cm ³	1,000 g/cm ³
Volume sólido	1,780 g/cm ³	2,228 g/cm ³	1,981 g/cm ³
Volume total	10,586 g/cm ³	11,389 g/cm ³	8,630 g/cm ³

3.2.2 Análise Vibracional

Para a análise vibracional, foram utilizados corpos de prova dos grupos B e C. Essa decisão embasou-se no fato de que as amostras do grupo A possuem aproximadamente 2 centímetros de comprimento a menos do que as amostras dos grupos B e C. Essa diferença de comprimento poderia afetar a aquisição e comparação de dados vibracionais.

A figura 33 traz um comparativo entre os gráficos de amplitude em função da frequência de excitação, para os monólitos dos Grupos B e C.

Para a faixa de frequência observada, de 0Hz a 2000Hz, foi possível identificar cinco modos de vibração e cinco frequências naturais, numeradas e identificadas.

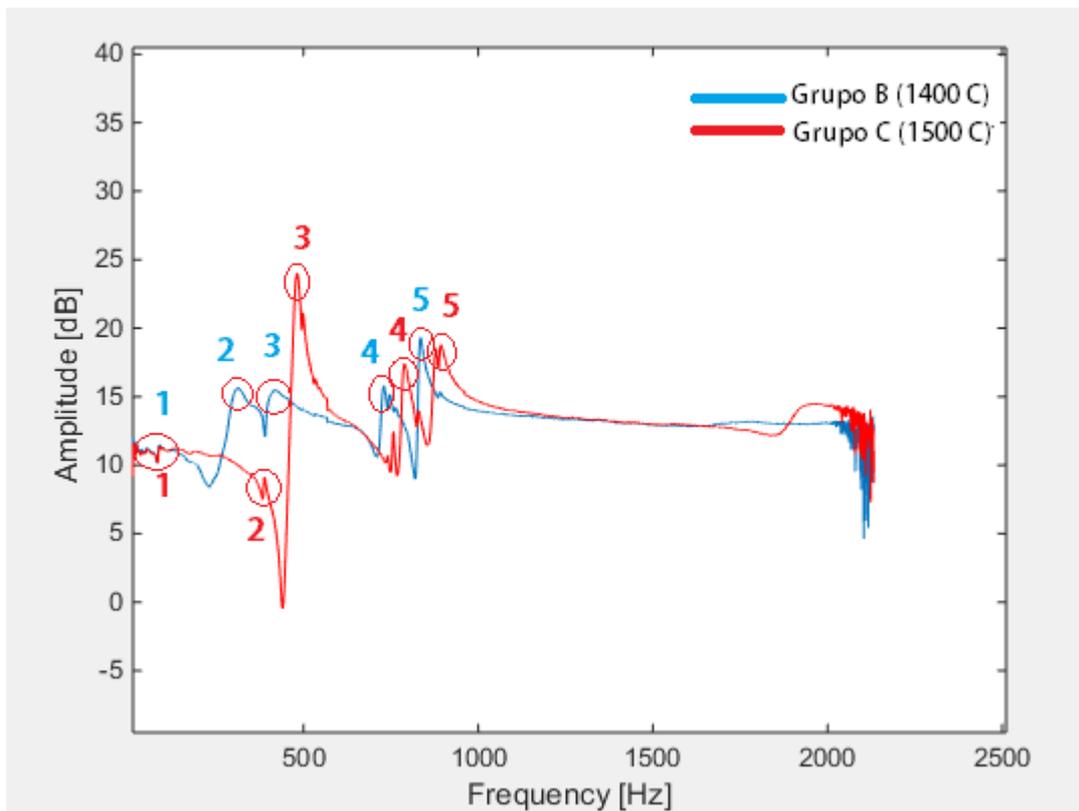


Figura 33: Gráfico comparativo de amplitude em função da frequência de excitação, para os Grupos B e C.

É importante observar que para frequências de excitação a partir de 1000Hz, existe um grande grau de amortecimento que inibe as respostas de amplitude, impossibilitando a identificação dos modos de vibração e frequências naturais após dado valor.

Para a correta interpretação e checagem dos modos identificados, foi realizada a medição da fase em função da frequência de excitação. A partir deste gráfico, foi possível comparar as defasagens com os picos de amplitude para cada grupo de monólitos observados e verificar a coincidência esperada em valores de frequência de excitação. Este é um dos pontos fundamentais que aumentam a probabilidade de que houve um experimento bem sucedido.

As comparações entre os picos de amplitude e fase encontram-se nas figuras 34, com os dados obtidos para o Grupo B de suportes cerâmicos, e 35, com os dados obtidos para o Grupo C de suportes cerâmicos.

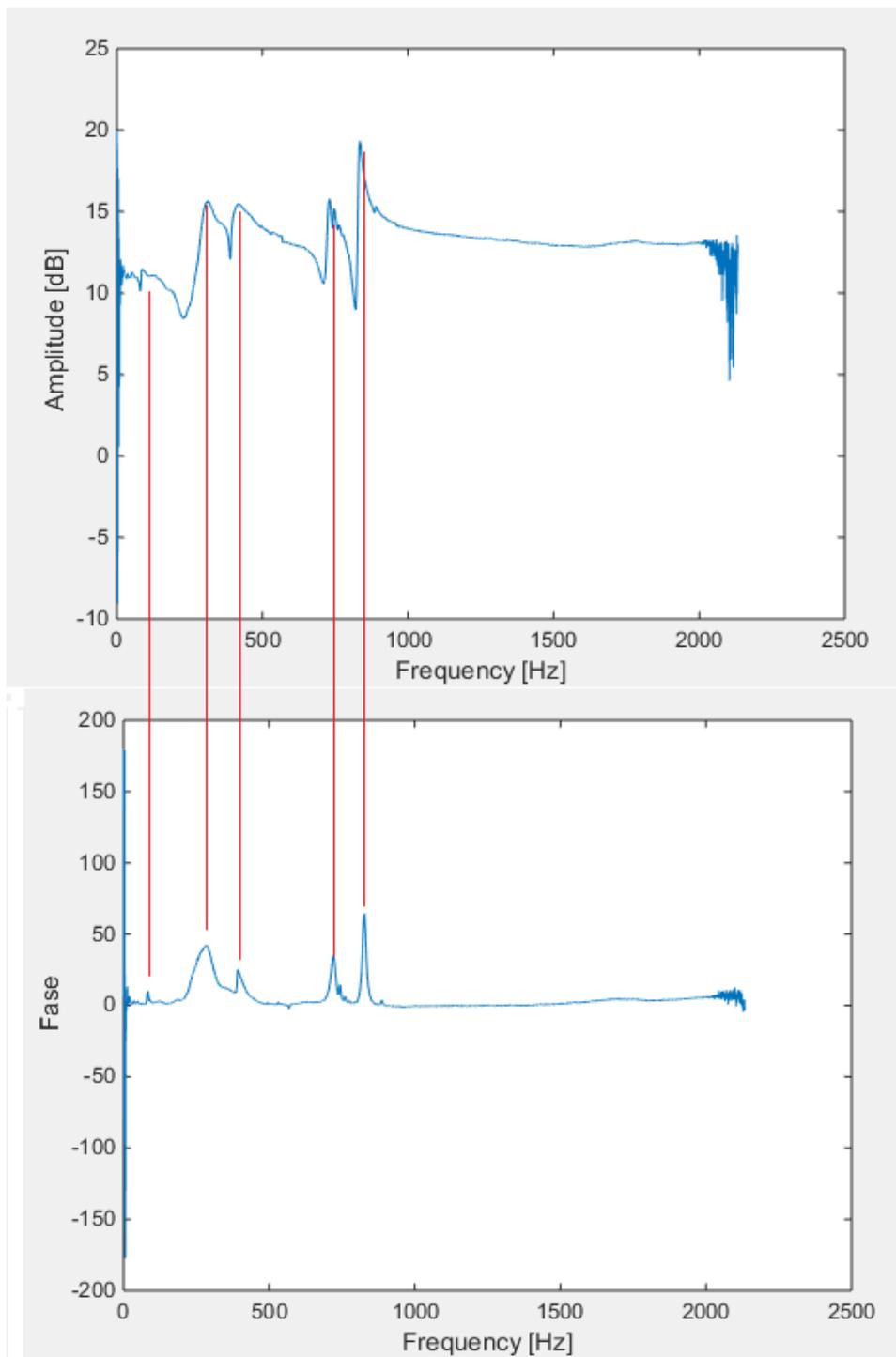


Figura 34: Comparação do gráfico de fase e amplitude em função da frequência de excitação para o monólito do Grupo B.

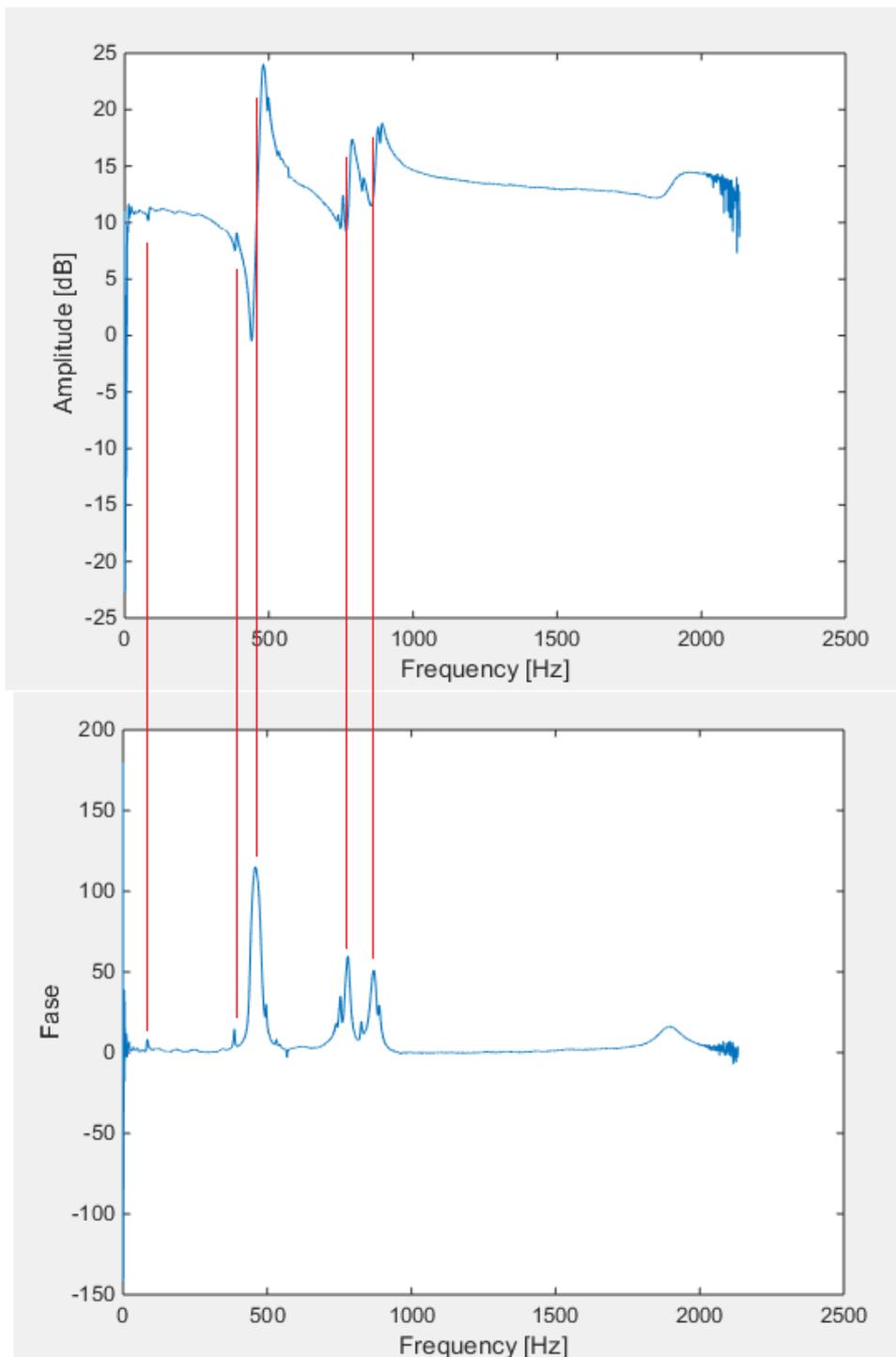


Figura 35: Comparação do gráfico de fase e amplitude em função da frequência de excitação para o monólito do Grupo C.

Por fim, fez se necessária a medição do grau de coerência em função da frequência de excitação. O grau é expresso em uma faixa de 0 a 1 e denota a coerência percentual em termos dos dados obtidos de amplitude e fase.

Para o caso presente, os valores de coerência aferidos para a faixa observada, de 0Hz a 2000Hz são de 1, com variações infinitesimais. Isso denota grande precisão em termos de execução experimental e parâmetros de aferição.

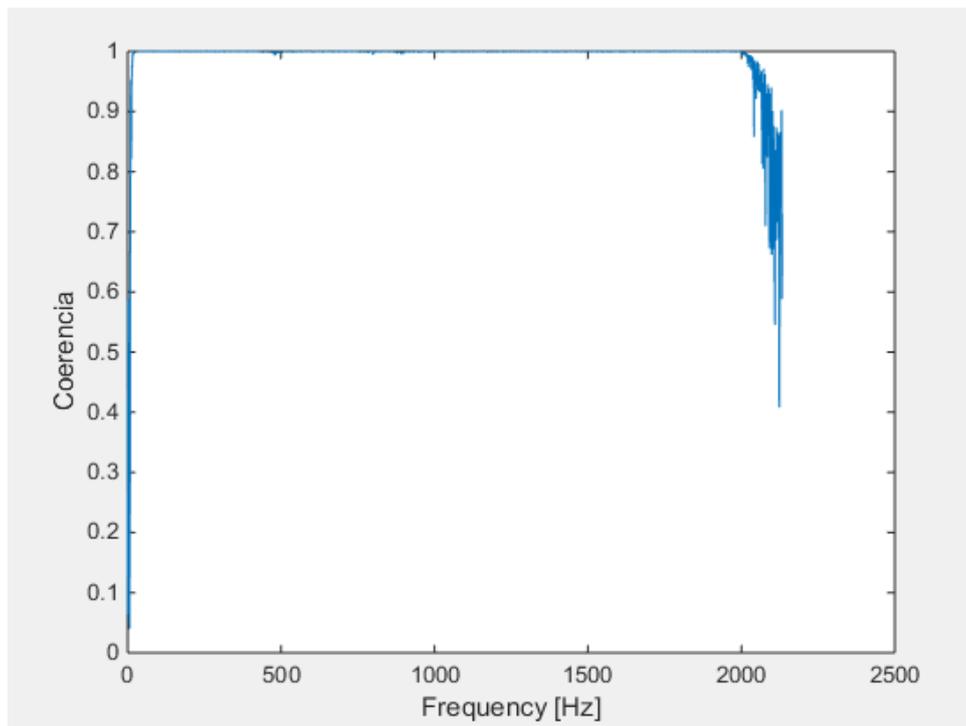


Figura 36: Gráfico de coerência do monólito do Grupo B e C.

3.2.2.1 Discussões - Análise Vibracional

A partir da observação dos resultados obtidos graficamente, podemos realizar algumas análises.

Em relação aos modos de vibração do material cerâmico produzido, foram identificados cinco modos de vibração e cinco frequências naturais, para todos os grupos de monólitos analisados, dentro de uma faixa de 0Hz a 2000Hz. A confiança no resultado obtido se dá por dois motivos específicos. O primeiro deles é o fato de que os picos de fase obtidos nos gráficos de fase ocorrem nas mesmas frequências de cada modo de vibração e frequência natural. Outro dado que reforça a precisão dos resultados obtidos é o grau de coerência medido. Para a faixa de frequência observada, a coerência medida atinge e mantém grau 1, o que denota aproximadamente 100% de confiança nas medidas de fase e amplitude obtidas.

É interessante também a correlação que existe entre o deslocamento dos pontos de pico de amplitude quando se comparam os resultados de dois grupos de monólitos de mesma dimensão, para os quais se variou apenas a temperatura de sinterização. Sabe-se que a redução no módulo de elasticidade e rigidez do corpo desloca os pontos de pico para a esquerda no eixo de frequência. De acordo com a figura 8, o módulo de elasticidade decai com a porosidade do monólito. Além disso, temperaturas mais altas de sinterização densificam o corpo de prova, reduzindo sua porosidade e, conseqüentemente, aumentando seu módulo de elasticidade.

Isso fica claro quando se observa que os picos de frequência do monólito do grupo B

(sinterizado à 1400°C) estão subitamente à esquerda dos picos de frequência do monólito C (sinterizado à 1500°C).

A tabela 7 consolida os dados de frequências naturais e modos de vibração observados, a temperatura de sinterização, a porosidade do corpo e o módulo de elasticidade para cada grupo de suportes cerâmicos analisado.

Tabela 7: Tabela resumo com as informações da análise vibracional dos monólitos do Grupo B e C

	Grupo B	Grupo C
Temperatura de Sinterização	1400°C	1500°C
Frequência 1	80 Hz	100 Hz
Frequência 2	306 Hz	373 Hz
Frequência 3	411 Hz	477 Hz
Frequência 4	730 Hz	776 Hz
Frequência 5	817 Hz	886 Hz
Porosidade	84%	81%
Módulo de Elasticidade Estimado	15 GPa	25 GPa

O módulo de elasticidade foi estimado a partir do gráfico da figura 8.

A análise final consiste em interpretar o grande amortecimento de amplitude observado em frequências de excitação a partir de 1000Hz. Tal amortecimento foi de tamanha ordem que impediu a identificação de modos de vibração e frequências naturais com o equipamento utilizado. Uma das causas prováveis para este fenômeno é o fato de que cerâmicos porosos com alto grau de porosidade apresentam altíssima absorção acústica para frequências de 1000Hz a 8000Hz.

O trabalho de (DU et al., 2020) mostra que materiais cerâmicos de alta porosidade apresentam grande coeficiente de absorção sonora para frequências a partir de 1000Hz.

A figura 37 traz os dados de Coeficiente de Absorção Sonora (α) em função da frequência de excitação sonora, separando os resultados por percentual de porosidade de cada monólito.

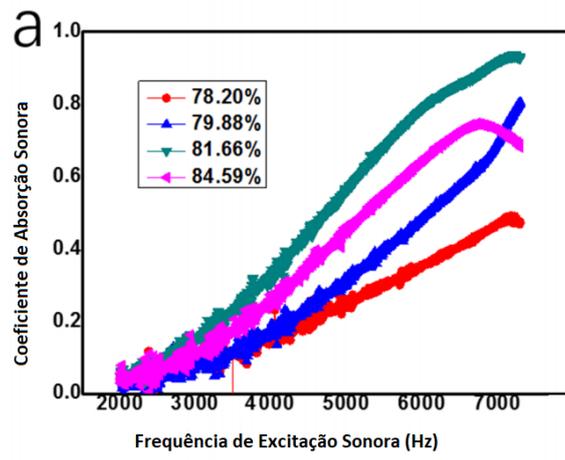


Figura 37: Gráfico de coerência do monólito do Grupo B e C. Adaptado de (DU et al., 2020)

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram produzidos suportes cerâmicos de Al_2O_3 dopados com MgO pelo método de *freeze casting*. A partir do aprofundamento na literatura e experimental durante a produção deste trabalho, percebe-se que esta técnica se mostrou uma alternativa eficaz, inovadora e flexível na produção de suportes e amostras cerâmicas porosas a fim de se obter materiais com porosidade controlada, dentro de um espectro de propriedades de porosidade e vibração mensuráveis.

Com a produção de suspensões cerâmicas de composição e parâmetros de *freeze casting* estritamente semelhantes, variando-se somente um parâmetro da etapa de sinterização, a temperatura, foi possível perceber a influência desta etapa nas propriedades de porosidade. Percebeu-se uma relação direta entre a diminuição da porosidade com o aumento da temperatura de sinterização utilizada. O princípio de Arquimedes foi empregado para esta análise de porosidade e os resultados obtidos foram coerentes com a literatura.

As análises vibracionais permitiram caracterizar os modos de vibração e as frequências naturais dos monólitos cerâmicos. Mais ainda, foram suficientes e precisos a ponto de se conseguir correlacionar com sucesso os resultados obtidos com as demais propriedades mecânicas e estruturais dos suportes, como módulo de elasticidade e porosidade.

Por ser um tipo de análise ainda pouco aprofundada na literatura e no meio, as análises acústicas e vibracionais se mostram um método promissor de caracterização de materiais cerâmicos porosos, merecendo atenção em futuros trabalhos, principalmente por apresentarem grande capacidade de absorção acústica para frequências a partir de 1000Hz.

4.1 Trabalhos Futuros

Ainda existe uma gama de possibilidades de fabricação de cerâmicos porosos via *freeze casting* e caracterização de suas propriedades mecânicas. Seguindo a linha de pesquisa definida no presente trabalho, seguem algumas sugestões de variações em parâmetros de fabricação e caracterização a fim de expandir a base da literatura, acerca de um assunto novo e pouco estudado.

- Confeccionar monólitos cerâmicos variando sua porcentagem de volume de sólido

em relação ao total da mistura para 20%, 25% e 30%;

- Variar as porcentagens de MgO e Al₂O₃ para se obter fases diversas;
- Variar os solventes para obter diferentes microestruturas de poros e analisar sua influência nas propriedades mecânicas do material;
- Caracterizar as propriedades de resistência mecânica utilizando ensaios de compressão;
- Caracterizar a microestrutura do material utilizando MEV;
- Realizar análises acústicas pelo método de onda sonora e fundo rígido nos monólitos a fim de calcular seu índice de amortecimento.

Referências

- ALMANSA, L. dos S. Avaliação da influência de mgo em suportes cerâmicos de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \gamma$ produzidos pelo processo de freeze casting. [sn], 2019.
- ARAÚJO, D. R. Síntese e caracterização de óxido de magnésio obtido por diferentes técnicas e sua aplicação na produção de biodiesel. 2011.
- ASTM-B962.15. *ASTM B962 - 15*. 2015. Disponível em: <<https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/B962-15.htm>>.
- AVITABILE, P. *Modal testing: a practitioner's guide*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2017.
- BAE, S. I.; BAIK, S. Critical concentration of mgo for the prevention of abnormal grain growth in alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 77, n. 10, p. 2499–2504, 1994.
- BARSOUM, M. Mechanical properties: fast fracture. *Fundamentals of ceramics*, New York: Taylor & Francis Group, 2003.
- BASF. *Formulation Additives*. 2019. Disponível em: <https://www.dispersions-pigments.basf.com/portal/basf/formen/dt.jsp?setCursor=1_785305>.
- BENGISU, M. *Engineering ceramics*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013.
- BHAVE, R. *Inorganic Membranes Synthesis, Characteristics and Applications: Synthesis, characteristics, and applications*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012.
- BIESHEUVEL, P. M.; VERWEIJ, H. Design of ceramic membrane supports: permeability, tensile strength and stress. *Journal of membrane science*, Elsevier, v. 156, n. 1, p. 141–152, 1999.
- BURGGRAAF, A. J.; COT, L. *Fundamentals of inorganic membrane science and technology*. [S.l.]: Elsevier, 1996. v. 4.
- CALLISTER, W. *Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. [S.l.]: Grupo Gen-LTC, 2009.
- CARTER, C. B.; NORTON, M. G. Ceramics in biology and medicine. *Ceramic Materials: Science and Engineering*, Springer, p. 635–651, 2007.
- CARTER, C. B.; NORTON, M. G. et al. *Ceramic materials: science and engineering*. [S.l.]: Springer, 2007. v. 716.
- CHEN, W. et al. On the assembling of pd/ceramic composite membranes for hydrogen separation. *Separation and Purification Technology*, Elsevier, v. 72, n. 1, p. 92–97, 2010.

- COLLINS, J. P.; WAY, J. D. Preparation and characterization of a composite palladium-ceramic membrane. *Industrial & engineering chemistry research*, ACS Publications, v. 32, n. 12, p. 3006–3013, 1993.
- COLOMBO, P. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, The Royal Society London, v. 364, n. 1838, p. 109–124, 2005.
- COLOMBO, P.; DEGISCHER, H. Highly porous metals and ceramics. *Materials Science and Technology*, Taylor & Francis, v. 26, n. 10, p. 1145–1158, 2010.
- DEMUTH, B. A.; PAWLOSKI, A. R. *Ceramic support structure*. [S.l.]: Google Patents, 2018. US Patent 10,022,889.
- DENRY, I.; HOLLOWAY, J. A. Ceramics for dental applications: a review. *Materials*, Molecular Diversity Preservation International, v. 3, n. 1, p. 351–368, 2010.
- DEVILLE, S. Freeze-casting of porous ceramics: a review of current achievements and issues. *Advanced Engineering Materials*, Wiley Online Library, v. 10, n. 3, p. 155–169, 2008.
- DEVILLE, S. Freeze-casting of porous biomaterials: structure, properties and opportunities. *Materials*, Molecular Diversity Preservation International, v. 3, n. 3, p. 1913–1927, 2010.
- DU, J. et al. Microstructure and mechanical properties of zrb₂-sic porous ceramic by camphene-based freeze casting. *Ceramics International*, Elsevier, v. 39, n. 2, p. 953–957, 2013.
- DU, Z. et al. The sound absorption performance of the highly porous silica ceramics prepared using freeze casting method. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 103, n. 10, p. 5990–5998, 2020.
- FARD, A. K. et al. Inorganic membranes: preparation and application for water treatment and desalination. *Materials*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 11, n. 1, p. 74, 2018.
- FEIGHERY, A.; IRVINE, J. Effect of alumina additions upon electrical properties of 8 mol.% yttria-stabilised zirconia. *Solid State Ionics*, Elsevier, v. 121, n. 1-4, p. 209–216, 1999.
- FIGUEIREDO, C.; JR, E. M.; MOURE, G. T. Aluminas cataliticamente ativas e suportes de catalisadores: dez anos de pesquisa. *Boletim técnico da Petrobras*, Centro de Pesquisas e Desenvolvimento, v. 40, n. 2-4, p. 67–78, 1997.
- FUKASAWA, T. et al. Synthesis of porous ceramics with complex pore structure by freeze-dry processing. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 84, n. 1, p. 230–232, 2001.
- GARG, A. K.; LILLEY, E. *Production of alpha alumina*. [S.l.]: Google Patents, 1997. US Patent 5,641,469.
- GASPARETTO, V.; MACHADO, M. R.; CARNEIRO, S. H. d. S. Análise dinâmica estrutural de asa de aeronave protótipo para competição sae brasil aerodesign. *Trabalho de Conclusão de Curso (graduação)—Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica*, 2019., Universidade de Brasília, v. 103, n. 10, p. 117, 2019.

- GSMP. *Grupo Setorial de Metalurgia do Pó - Etapas de Sinterização*. 2019. Disponível em: <<http://www.metarlugiadopo.com.br>>.
- HADJI, L. Morphological instability induced by the interaction of a particle with a solid-liquid interface. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, Springer, v. 37, n. 1, p. 85–89, 2004.
- HERBERT, J. *Electroceramics: materials, properties, and applications*. Chapman and Hall, London, 2003) p, v. 82, 1990.
- HEUER, A. The role of mgo in the sintering of alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 62, n. 5-6, p. 317–318, 1979.
- JONES, J. R.; HENCH, L. L. Regeneration of trabecular bone using porous ceramics. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Elsevier, v. 7, n. 4-5, p. 301–307, 2003.
- KOIKE, K. et al. *Ceramic support capable of supporting a catalyst, a catalyst-ceramic body and processes for producing same*. [S.l.]: Google Patents, 2010. US Patent 7,723,263.
- KOKUBO, T. *Bioceramics and their clinical applications*. [S.l.]: Elsevier, 2008.
- LEE, J. D. *Química inorgânica não tão concisa*. [S.l.]: Editora Blucher, 1999.
- LI, W.; LU, K.; WALZ, J. Freeze casting of porous materials: review of critical factors in microstructure evolution. *International materials reviews*, Taylor & Francis, v. 57, n. 1, p. 37–60, 2012.
- MCCOLM, I. J.; PHIL, D. *Ceramic science for materials technologists*. [S.l.]: Hill New York, 1983.
- MESHKANI, F.; REZAEI, M. Facile synthesis of nanocrystalline magnesium oxide with high surface area. *Powder Technology*, Elsevier, v. 196, n. 1, p. 85–88, 2009.
- MOON, Y.-W. et al. Porous alumina ceramic scaffolds with biomimetic macro/microporous structure using three-dimensional (3-d) ceramic/camphene-based extrusion. *Ceramics International*, Elsevier, v. 41, n. 9, p. 12371–12377, 2015.
- MULDER, J. *Basic principles of membrane technology*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012.
- OHJI, T.; FUKUSHIMA, M. Macro-porous ceramics: processing and properties. *International Materials Reviews*, Taylor & Francis, v. 57, n. 2, p. 115–131, 2012.
- OLIVEIRA, L. C. de; RODRIGUES, J. A. J. Síntese e caracterização de aluminas e aluminas modificadas para uso como suporte de catalisadores na propulsão de satélites e no controle ambiental. *Relatório final de iniciação científica*, 2012.
- QIN, W. et al. Corrosion resistance of ultra-high purity porous alumina ceramic support. *Materials Letters*, Elsevier, v. 144, p. 74, 2015.
- ROMANO, R.; PANDOLFELLI, V. Obtenção e propriedades de cerâmicas porosas pela técnica de incorporação de espuma. *Cerâmica*, v. 52, p. 213, 2006.
- SEEGER, M. et al. Magnesium compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley Online Library, 2000.

- SHACKELFORD, J. F.; DOREMUS, R. H. Ceramic and glass materials. UnB, 2008.
- SHAND, M. A. *The chemistry and technology of magnesia*. [S.l.]: Wiley Online Library, 2006. v. 210.
- SILVA, A. M. A. Otimização da densificação de suportes de alumina porosas fabricadas pelo processo de freeze casting. Elsevier, p. 111, 2015.
- SMART, L. E.; MOORE, E. A. *Solid state chemistry: an introduction*. [S.l.]: CRC press, 2016.
- SUBEDI, M. M. Ceramics and its importance. *Himalayan Physics*, v. 4, p. 80–82, 2013.
- TAN, C. et al. Sintering and mechanical properties of mgo-doped nanocrystalline hydroxyapatite. *Ceramics International*, Elsevier, v. 39, n. 8, p. 8979–8983, 2013.
- TANG, Y. et al. Novel freeze-casting fabrication of aligned lamellar porous alumina with a centrosymmetric structure. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 34, n. 15, p. 4077–4082, 2014.
- UCHIDA, A. et al. The use of ceramics for bone replacement. a comparative study of three different porous ceramics. *The Journal of bone and joint surgery. British volume*, The British Editorial Society of Bone and Joint Surgery, v. 66, n. 2, p. 269–275, 1984.
- WAO. *World Aluminium Organization*. 2019. Disponível em: <<http://www.world-aluminium.org>>.
- YOOK, S.-W.; KIM, H.-E.; KOH, Y.-H. Fabrication of porous titanium scaffolds with high compressive strength using camphene-based freeze casting. *Materials Letters*, Elsevier, v. 63, n. 17, p. 1502–1504, 2009.
- YOSHIMURA, H. N. et al. Effect of porosity on mechanical properties of a high purity alumina. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 51, n. 319, p. 239–251, 2005.
- ZARBIN, A. J. Química de (nano) materiais. *Química Nova*, POLIMERO ISOLUVEL, v. 30, n. 6, p. 1469, 2007.