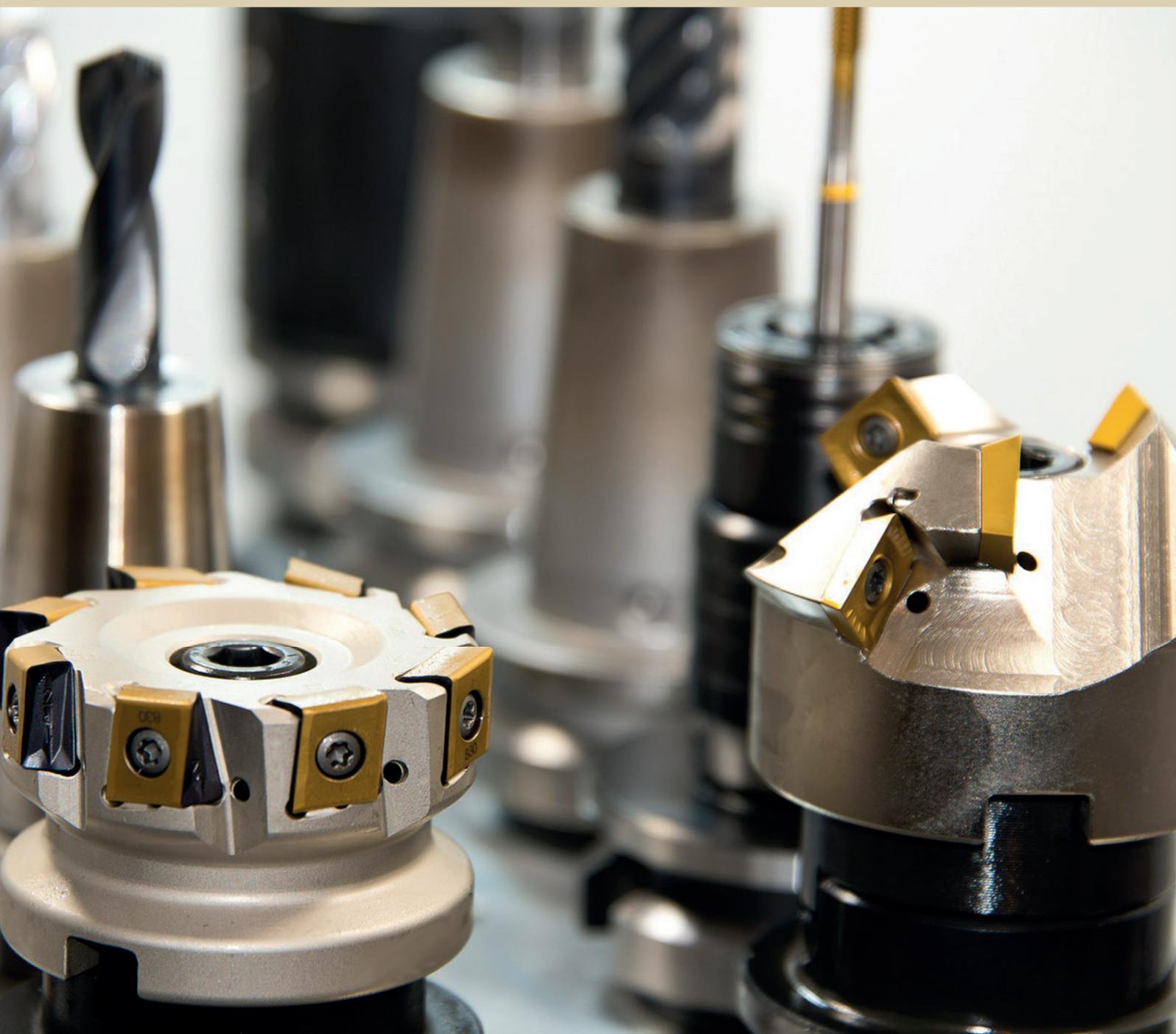


Ciência e Engenharia de Materiais

Marcia Regina Werner Schneider Abdala
(Organizadora)



 **Atena**
Editora

Ano 2018

MARCIA REGINA WERNER SCHNEIDER ABDALA

(Organizadora)

Ciência e Engenharia de Materiais

Atena Editora

2018

2018 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação e Edição de Arte: Geraldo Alves e Natália Sandrini

Revisão: Os autores

Conselho Editorial

- Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista
Profª Drª Deusilene Souza Vieira Dall’Acqua – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Profª Drª Juliane Sant’Ana Bento – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)

C569 Ciência e engenharia de materiais [recurso eletrônico] / Marcia Regina Werner Schneider Abdala. – Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2018. – (Ciência e Engenharia de Materiais; v. 1)

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-85-85107-62-8

DOI 10.22533/at.ed.628183010

1. Engenharia. 2. Materiais I. Abdala, Marcia Regina Werner Schneider. II. Série.

CDD 620.11

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores.

2018

Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

www.atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

Você já percebeu a importância dos materiais na sua vida diária? Os materiais estão provavelmente mais imersos na nossa cultura do que a maioria de nós imagina. Diferentes segmentos como habitação, saúde, transportes, segurança, informação/comunicação, vestuário, entre outros, são influenciados em maior ou menor grau pelos materiais.

De fato a utilização dos materiais sempre foi tão importante que os períodos antigos eram denominados de acordo com os materiais utilizados pela sociedade primitiva, como a Idade da Pedra, Idade do Bronze, Idade do Ferro, etc.

A humanidade está em constante evolução, e os materiais não são exceções. Com o avanço da ciência e da tecnologia a cada dia surgem novos materiais com características específicas que permitem aplicações pormenorizadas e inovação nas mais diferentes áreas.

Todos os dias centenas de pesquisadores estão atentos ao desenvolvimento de novos materiais e ao aprimoramento dos existentes de forma a integrá-los em tecnologias de manufatura economicamente eficientes e ecologicamente seguras.

Estamos entrando em uma nova era caracterizada por novos materiais que podem tornar o futuro mais fácil, seguro e sustentável. O campo da Ciência e Engenharia de Materiais aplicada está seguindo por novos caminhos. A iminente escassez de recursos está exigindo inovações e ideias criativas.

Nesse sentido, este livro evidencia a importância da Ciência e Engenharia de Materiais, apresentando uma coletânea de trabalhos, composta por quatro volumes, que permitem conhecer mais profundamente os diferentes materiais, mediante um exame das relações entre a sua estrutura, as suas propriedades e o seu processamento.

Considerando que a utilização de materiais e os projetos de engenharia mudam continuamente e que o ritmo desta mudança se acelera, não há como prever os avanços de longo prazo nesta área. A busca por novos materiais prossegue continuamente...

Boa leitura!

Marcia Regina Werner Schneider Abdala

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| CAPÍTULO 1 | 1 |
| COMPÓSITOS AL ₂ O ₃ -ZRO ₂ : PROCESSAMENTO E PROPRIEDADES MECÂNICAS | |
| <i>João Domingos Covello Carregosa</i> | |
| <i>Luiz Fernando Grespan Setz</i> | |
| <i>Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira</i> | |
| CAPÍTULO 2 | 16 |
| PROPRIEDADES DE ÓXIDO DE CÉRIO OBTIDO VIA SÍNTESE HIDROTERMAL ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS | |
| <i>João Domingos Covello Carregosa</i> | |
| <i>Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira</i> | |
| CAPÍTULO 3 | 25 |
| AL ₂ O ₃ REFORÇADO COM NANOPARTÍCULAS DE ZRO ₂ (3%MOL Y ₂ O ₃) | |
| <i>Caio Marcello Felbinger Azevedo Cossú</i> | |
| <i>Claudinei dos Santos</i> | |
| <i>Manuel Fellipe Rodrigues Paes Alves</i> | |
| <i>Leonardo Queiroz Bueno Campos</i> | |
| <i>Bruno Galvão Simba</i> | |
| <i>Roberto de Oliveira Magnago</i> | |
| CAPÍTULO 4 | 42 |
| EFEITO DA ADIÇÃO DO RESÍDUO DE POLIMENTO DE PORCELANATO NAS PROPRIEDADES DE BLOCOS CERÂMICOS | |
| <i>Geovana Lira Santana</i> | |
| <i>Manoel da Cruz Barbosa Neto</i> | |
| <i>Ricardo Peixoto Suassuna Dutra</i> | |
| <i>Daniel Araújo de Macedo</i> | |
| <i>Lizandra Fernanda Araújo Campos</i> | |
| CAPÍTULO 5 | 51 |
| ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA PROPORÇÃO DO SUBSTITUINTE CÁLCIO NA ATIVIDADE CATALÍTICA NA REDE DA PEROVSKITA LA _(1-x) CA _(x) MNO ₃ (X=0,2 E 0,4) | |
| <i>Anderson Costa Marques</i> | |
| <i>Mariza de Carvalho Montenegro Fernandes</i> | |
| <i>Cássia Carla de Carvalho</i> | |
| <i>Ana Karenina de Oliveira Paiva</i> | |
| <i>Filipe Martel de Magalhães Borges</i> | |
| <i>Felipe Olobardi Freire</i> | |
| <i>Alexandre de Sousa Campos</i> | |
| <i>Juan Alberto Chaves Ruiz</i> | |
| CAPÍTULO 6 | 61 |
| INCORPORAÇÃO DO ÓXIDO DE MAGNÉSIO NA ZEÓLITA MCM-22 UTILIZANDO A TÉCNICA DE IMPREGNAÇÃO POR COMPLEXAÇÃO | |
| <i>André Miranda da Silva</i> | |
| <i>Vitória de Andrade Freire</i> | |
| <i>Caroline Vasconcelos Fernandes</i> | |
| <i>Franciele Oliveira Costa</i> | |
| <i>Bianca Viana de Sousa</i> | |

CAPÍTULO 7 69

AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DO PÓ DE RESÍDUO DE MANGANÊS EM MATRIZ CERÂMICA PARA REVESTIMENTO

Ana Claudia Rangel da Conceição
Eval Oliveira Miranda Junior
Helen Fernandes de Sousa
Olímpio Baldoino da Costa Vargens Neto
Victor Antunes Silva Barbosa
Oswaldo Cruz Santos
Mirtânia Antunes Leão

CAPÍTULO 8 81

ANÁLISE DO CUSTO DE FABRICAÇÃO BASEADO NA GEOMETRIA DE PEÇAS CERÂMICAS USANDO ERP - ESTUDO DE CASO EM MPE

Suellen de Mendonça Terroso Ferreira Jacoboski
Marcia Silva de Araujo
José Alberto Cerrí

CAPÍTULO 9 93

SÍNTESE TERMAL DE PENEIRA MOLECULAR DE ÓXIDO DE MN K-OMS-2 A PARTIR DE K-BIRNESSITA OBTIDA PELO MÉTODO SOL-GEL

Bruno Apolo Miranda Figueira
Dayane dos Santos Rezende
Kássia Lene Lima Marinho
Milena Carvalho de Moraes
Gilvan Pereira de Figueiredo
José Manuel Rivas Mercury

CAPÍTULO 10 99

COMPARAÇÃO DE DIFERENTES TÉCNICAS DE INCORPORAÇÃO DO ÓXIDO DE COBALTO NA PENEIRA MOLECULAR SBA-15

Franciele Oliveira Costa
Jonas Santana Albuquerque
Bianca Viana de Sousa

CAPÍTULO 11 109

ATIVAÇÃO POR CALCINAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIA UTILIZANDO DIFERENTES TEMPERATURAS INCORPORADO NA PENEIRA MOLECULAR MCM-41

Maria Rosiane de Almeida Andrade
Carlos Eduardo Pereira
José Jaílson Nicácio Alves
Bianca Viana de Sousa Barbosa

CAPÍTULO 12 119

PROCEDIMENTOS NA SIMULAÇÃO MATEMÁTICA PARA DETERMINAÇÃO DE VALORES E MAXIMIZAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DE NOVOS MATERIAIS CERÂMICOS

José Vidal Nardi
Aline Souza Lopes Ventura Nardi

CAPÍTULO 13 136

PRODUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO A PARTIR DE RESÍDUO DA PEDRA CARIRI VISANDO SUA APLICAÇÃO EM BIOMATERIAIS

Tiago Maia Esmeraldo Alves
Ana Cândida de Almeida Prado

CAPÍTULO 14..... 148

SÍNTESE DE NANOCATALISADORES CERÂMICOS DE COMPOSIÇÃO $ZR_{1-x}CE_xO_2$ PARA PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEL GASOSO ECOLOGICAMENTE CORRETO

Pedro Henrique Pinheiro Lima
Gislayne Rayane Alves da Silva
Francisco Natanael Félix Barbosa
Maria Isabel Brasileiro
Laédna Souto Neiva

SOBRE A ORGANIZADORA 159

CAPÍTULO 1

COMPÓSITOS $Al_2O_3-ZrO_2$: PROCESSAMENTO E PROPRIEDADES MECÂNICAS

João Domingos Covello Carregosa

Universidade Federal de Sergipe - Departamento
de Ciência e Engenharia de Materiais
São Cristóvão – SE

Luiz Fernando Grespan Setz

Universidade Federal do ABC - Centro de
Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais
Aplicadas
Santo André - SP

Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira

Universidade Federal de Sergipe - Departamento
de Ciência e Engenharia de Materiais
São Cristóvão – SE

RESUMO: As cerâmicas à base de alumina e de zircônia, sinterizadas com parâmetros adequados de processo, apresentam densidades altas e microestruturas controladas, tornando-as qualificadas para garantir um alto desempenho mecânico e promover redução de custo importante nos processos onde são utilizadas. No presente trabalho foram elaborados quatro diferentes formulações de compósitos a base de alumina, zircônia parcialmente estabilizada e zircônia estabilizada com céria. Em uma primeira etapa foi realizada a caracterização das matérias-primas através das técnicas de difração de luz laser e difração de raios X. Em seguida os corpos de prova foram sinterizados em atmosfera estagnada à 1550°C. As formulações propostas foram

avaliadas mecanicamente através de ensaios de dureza Vickers e resistência à compressão. Também foram realizados ensaios de absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente do corpo sinterizado pelo método de Arquimedes. Os compósitos sinterizados foram caracterizados por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados indicaram que a adição de zircônia na alumina aumenta consideravelmente as propriedades mecânicas do compósito.

PALAVRAS-CHAVE: Alumina, Zircônia, Sinterização, Caracterização, Propriedades Mecânicas

ABSTRACT: Ceramics based on alumina and zirconia, sintered with appropriate process parameters, present high densities and controlled microstructures, making them qualified to ensure high mechanical performance and promote significant cost reduction in the processes where they are used. In this work were developed four different formulations of composites based on alumina, partially stabilized zirconia and ceria stabilized zirconia. In a first stage the characterization of raw materials through Laser Diffraction and X-Ray Diffraction Techniques was performed. Then the specimens were sintered in stagnant 1550°C atmosphere. The proposed formulations were evaluated mechanically by testing Vickers Hardness and

Compressive Strength. Testing the water absorption and apparent porosity of the sintered body density by the Archimedes method were also realized. The sintered composites were characterized by X-ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy techniques. The results indicate that the addition of zirconia in alumina significantly enhances the mechanical properties of the composite.

KEYWORDS: Alumina, Zirconia, Sintering, Characterization, Mechanical Properties

1 | INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos possuem interesse técnico e comercial devido ao seu desempenho químico, mecânico e térmico, cumprindo diversos requisitos de engenharia. O óxido de alumínio (alumina) é um dos principais representantes desta classe de materiais devido, por exemplo, a sua elevada tenacidade, dureza e densidade, podendo ser aplicado na produção de peças de alta tecnologia (Milak, Minatto et al. 2015).

Dentre os materiais cerâmicos avançados, as cerâmicas estruturais, como alumina e zircônia apresentam altas densidades e quando controladas as microestruturas, durante o processamento, garantem um alto desempenho mecânico (Ashby, Shercliff et al. 2013) A fase alfa alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), a mais estável da alumina, com caráter da ligação predominantemente iônica, tem uma variedade muito grande de aplicações, destaca-se por uma estrutura cristalina com poucos planos de escorregamento, tendo como características intrínsecas, dureza e módulo elástico elevados (Lee and Rainforth 1994). Devido a esta combinação de propriedades, este material é muito utilizado em estudos e aplicações de engenharia envolvendo resistências ao desgaste, à corrosão e mecânicas, enquanto a zircônia, adicionada de óxidos que possam formar solução sólida, como o CeO_2 e a Y_2O_3 , estabilizando a estrutura cristalina, contribui com resistência à corrosão, condutividade térmica baixa, altos valores de propriedades mecânicas (resistência à fratura, dureza, tenacidade à fratura, resistência ao choque térmico), índice de refração alto e condutividade iônica no estado sólido e em temperaturas altas (Gupta, Bechtold et al. 1977).

A adição de zircônia na alumina como aditivo de sinterização vem sendo estudada a longo tempo com objetivo de densificar as cerâmicas a base de alumina. Todavia, o conceito de tenacificação de cerâmicas de alumina por dispersão de partículas de zircônia em uma matriz somente foi reconhecida nos últimos 20 anos. A introdução de pequena quantidade de zircônia em alumina como aditivo de sinterização leva a formação de solução sólida a qual promove o processo de densificação pela introdução de defeitos (Wang and Stevens 1989).

Componentes fabricados com compósitos cerâmicos alumina – zircônia têm apresentado melhorias consideráveis nos valores de tensão de ruptura, de dureza e de tenacidade à fratura em relação às cerâmicas de alumina. Isto é atribuído ao mecanismo de tenacificação decorrente da transformação de fases cristalinas por

tensão externa aplicada. Com a propagação de trincas no corpo cerâmico, a estrutura cristalina das partículas de zircônia na região próxima da ponta de trinca transforma-se da fase tetragonal metaestável para fase monoclinica estável. Esta transformação aumenta o volume dos grãos de zircônia em aproximadamente 3 a 5 % resultando na ocorrência de tensões de compressão na matriz de alumina. Estas tensões atuam como barreiras energéticas que dificultam, ou mesmo impedem um posterior crescimento e propagação de trincas na matriz da cerâmica de alumina. Os compósitos cerâmicos de alumina – zircônia são mais caros do que as cerâmicas de alumina, porém a vida útil e desempenho mecânico dos componentes justificam este aumento de custo (De Aza, Chevalier et al. 2002).

O aumento da dureza e resistência mecânica nos compósitos cerâmicos de alumina-zircônia tem sido relatado como sendo proporcional à quantidade de ZrO_2 tetragonal (T) presente na cerâmica e a existência de uma relação direta entre a tenacidade à fratura e a tensão de ruptura e dureza superficial (Kelly and Denry 2008). Outro fator que influencia as propriedades mecânicas destes compósitos cerâmicos é o tamanho do grão de zircônia, que resulta na eficiência da transformação de fase e no desenvolvimento de microtrincas (Sasseron, Marchi et al. 2006). Desta forma, a produção de compósitos cerâmicos com matriz de alumina reforçada com zircônia, além de melhorar a sinterização e densificação, podem melhorar as propriedades estruturais do material, objetivando aplicações tribológicas.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

De modo a se comparar os efeitos da adição de zircônia na matriz de alumina, preparou-se quatro formulações, indicadas na Tabela 1. Os materiais de partida foram alfa alumina, zircônia monoclinica e zircônia estabilizada com céria, em forma de pó, fornecidos pela Cevipla Cerâmica & Equipamentos para Universidades Ltda. Inicialmente, foram realizadas medidas por difração à laser (Malvern, Mastersizer 2000) para análise de distribuição dos tamanhos de partícula dos pós. As formulações foram homogeneizadas em moinho planetário RETSCH modelo PM 100, utilizando copo de moagem de zircônia de 500 mL e 50 bolas (zircônia) de 10 mm de diâmetro, por 15 min à 300 rpm, massa fixa de 50 g para cada formulação.

| Formulações das Amostras | | | |
|--------------------------|-----------|---------|-----------------|
| Composição Química | Al_2O_3 | ZrO_2 | $ZrO_2 - CeO_2$ |
| Formulação A | 100% | - | - |
| Formulação AZ | 95% | 5% | - |
| Formulação AZCe | 95% | - | 5% |
| Formulação AZZCe | 90% | 5% | 5% |

Tabela 1 - Formulações e suas proporções de matéria-prima

Após a homogeneização, cinco corpos de prova com cerca de 21,5g, de cada formulação foram conformados por prensagem uniaxial em prensa hidráulica, com tensão de 100 MPa, utilizando-se um molde metálico quadrado de 25mm. As espessuras dos corpos de prova foram de $14,0 \pm 0,5$ mm.

De modo a proporcionar maior resistência mecânica aos corpos de prova verde, para que pudessem ser manuseados antes da sua sinterização, adicionou-se um sistema ligante contendo álcool polivinílico (PVA) e etilenoglicol (EG). Para a preparação do ligante adicionou-se 9 g de PVA (Neon comercial Ltda., Brasil) em 135 mL de água destilada à 70°C, sob agitação magnética constante até completa solubilização do PVA. Após resfriamento da solução, adicionou-se 5,4 mL de EG (PM 62,07, ECIBRA-CETUS). Para cada formulação foram adicionados 8% em massa do ligante.

As amostras foram sinterizadas à 1550 °C, por 240 min, em forno elétrico (EDG modelo F1700-I). A curva de programação do forno está apresentada na Figura 1 onde as rampas de aquecimento estão designadas como R1, R2, R3 sendo, R1 a etapa para eliminação do ligante, R2 a etapa de pré-sinterização e R3 a etapa de sinterização, respectivamente.

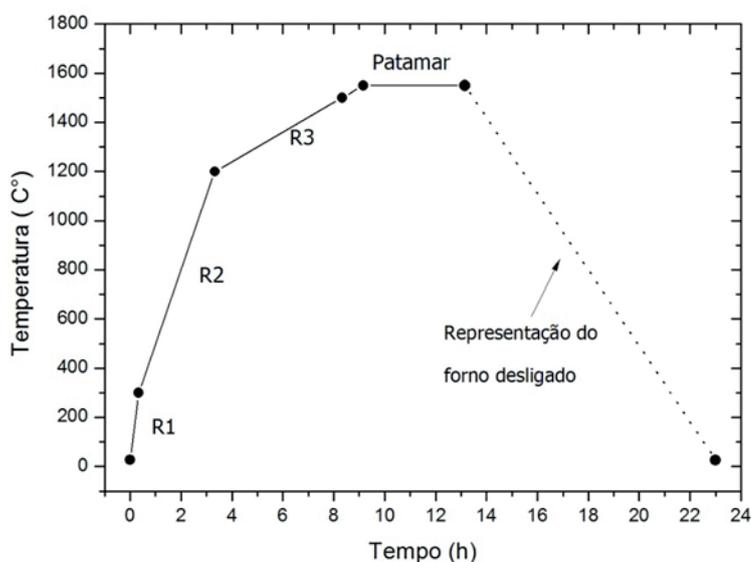


Figura 1 - Curva de programação do forno

As determinações da porosidade, absorção e densidade das amostras foram realizadas segundo o princípio de Arquimedes, pela norma ASTM C 373-88. Os valores da retração linear dos compósitos foram determinados por medidas efetuadas antes e após a sinterização com o auxílio de um paquímetro com resolução de 0,05 mm.

Os pós de partida e as amostras sinterizadas foram caracterizadas por difração de raios X (Shimadzu mod. LabX 6000) com fonte de radiação Cu-K α (1,54 Å), operando em 40 kV/ 30 mA, variando de 10° a 70°, modo de varredura contínua, passo de

1°min⁻¹. Os resultados foram interpretados através da comparação com difratogramas constantes do PDF2 – ICDD com auxílio do *Software X'Pert HighScore Plus* (Versão 2.0.1, Windows).

Medidas de dureza das amostras sinterizadas foram determinadas por meio de ensaio de dureza Vickers (Future-Tech modelo FV-700) de acordo com a norma ASTM C 1327-08. Por razões estatísticas, foram realizadas 20 impressões Vickers nas superfícies de cada uma das amostras. As propriedades mecânicas foram determinadas por meio de ensaio de resistência à compressão (Instron, modelo 3385H), utilizando-se velocidade de carregamento de 0,5 mm/min de acordo com a norma ASTM C133-2008. Foram ensaiados 5 corpos de prova de cada formulação.

As observações das morfologias dos pós de partida e das superfícies de fratura dos corpos de prova sinterizados foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (Jeol, modelo JCM-5700) com tensão de 15 kV, em modo de captura de elétrons secundários. Por serem isolantes, as amostras foram recobertas com ouro, depositado por metalização à plasma (Denton Vacuum, Desk V).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Distribuição de tamanhos de partícula

Observando-se os gráficos das Figuras 2, 3 e 4 e os valores médios de tamanho de partículas mostrados na Tabela 2, pode-se notar que os pós precursores apresentaram valores de diâmetros médios muito próximos.

Em relação ao tamanho de partícula inicial para o pó de alumina foi obtido para 50% do material um valor de 4,11 μm . Para o pó de zircônia monoclinica, um tamanho de partícula para 50% do material de 7,26 μm foi observado. A amostras que apresentou maior tamanho de partícula a 50% foi a zircônia céria.

Em relação a distribuição granulométrica, uma polidispersidade de tamanho de partícula é observada para zircônia monoclinica e para a zircônia céria, sendo que a zircônia monoclinica apresentou um tamanho de partícula a 90%, 2 vezes menor que a zircônia céria. Uma distribuição bimodal, pode ser observado no gráfico da Figura 4, referente ao pó de alumina.

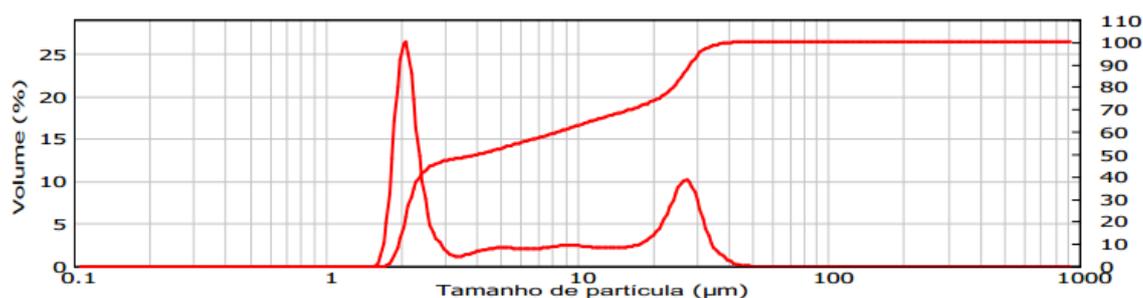


Figura 2 - Distribuição de tamanho de partícula zircônia céria

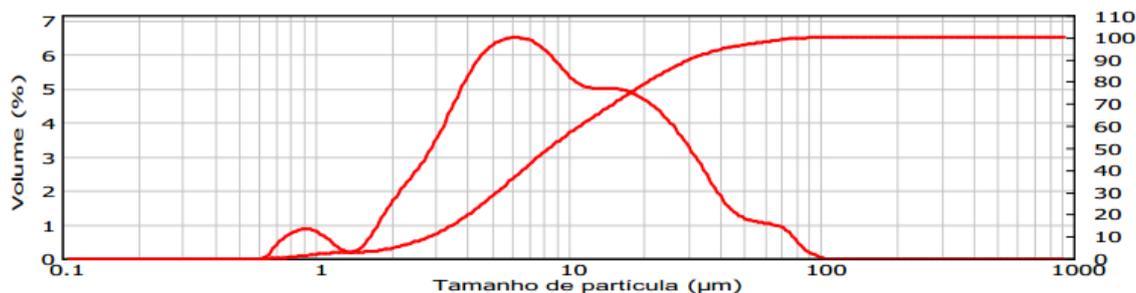


Figura 3 - Distribuição de tamanho de partícula da zircônia monoclinica

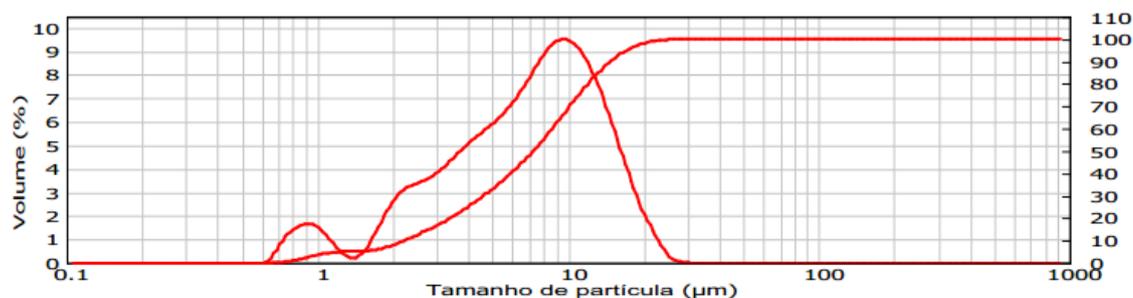


Figura 4 - Distribuição de tamanho de partícula alumina reativa

| Composição | Diâmetro em 10% (µm) | Diâmetro em 50% (µm) | Diâmetro em 90% (µm) | Diâmetro Médio |
|------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------|
| Al ₂ O ₃ | 1,96 | 4,11 | 28,32 | 11,46 |
| ZrO ₂ | 2,22 | 7,26 | 14,73 | 8,07 |
| ZrO ₂ -CeO ₂ | 2,84 | 8,47 | 30,38 | 13,90 |

Tabela 2 – Diâmetro de partícula médio dos pós utilizados neste trabalho

3.2 Caracterização Microestrutural das Amostras Sinterizadas

Analisando os difratogramas podemos perceber que para a formulação A os picos apresentados (Figura 5) correspondem ao PDF 71-1125 para Alumina – Romboédrico. A formulação AZ os picos apresentados (Figura 6) correspondem ao PDF 71-1125, PDF 83-0940, PDF 80-2156 respectivamente para Alumina – Romboédrico, Zircônia – Monoclínico, Zircônia – Tetragonal, evidenciando que a sinterização foi efetiva para a temperatura de 1550°C já que existe uma fração de zircônia tetragonal retida após a sinterização, a fase monoclínica ainda permanece presente, uma vez que na temperatura ambiente está é a estrutura mais estável, seria necessário adição de algum óxido estabilizante para tornar a fase tetragonal estável a temperatura ambiente, dessa forma o composto formado trata-se de uma alumina-zircônia parcialmente estabilizada

Para o difratograma de raios X da formulação AZCe (Figura 7), PDF 48-0366 e PDF 28-0271 respectivamente para Alumina – Romboédrico, e Zircônia Céria – Cúbico, podemos perceber que a zircônia estabilizada com céria não mudou de fase, o que já era esperado já que o óxido de cério é adicionado a zircônia com o intuito de aumentar a sua estabilidade, diminuindo assim a probabilidade de ocorrer alguma transição

de fase. Podemos perceber também que a intensidade dos picos no sistema Cúbico, que correspondem a ZrO_2-CeO_2 , é bem menor que os picos no sistema Romboédrico, isto ocorre porque em um difratograma de raios X a intensidade do pico é diretamente proporcional à concentração das espécies, e quantidade de massa de ZrO_2-CeO_2 contida nessa amostra é de apenas 5%.

Para a formulação AZZCe os picos apresentados (Figura 8) correspondem ao PDF 71-1127, PDF 80-2156 e PDF 38-1439 respectivamente para Alumina – Romboédrico, Zircônia – Tetragonal, e Zircônia Céria – Cúbico, o que pode evidenciar que óxido de cério presente na zircônia estabilizada pode ter influenciado também para a estabilização da fase tetragonal da zircônia a temperatura ambiente.

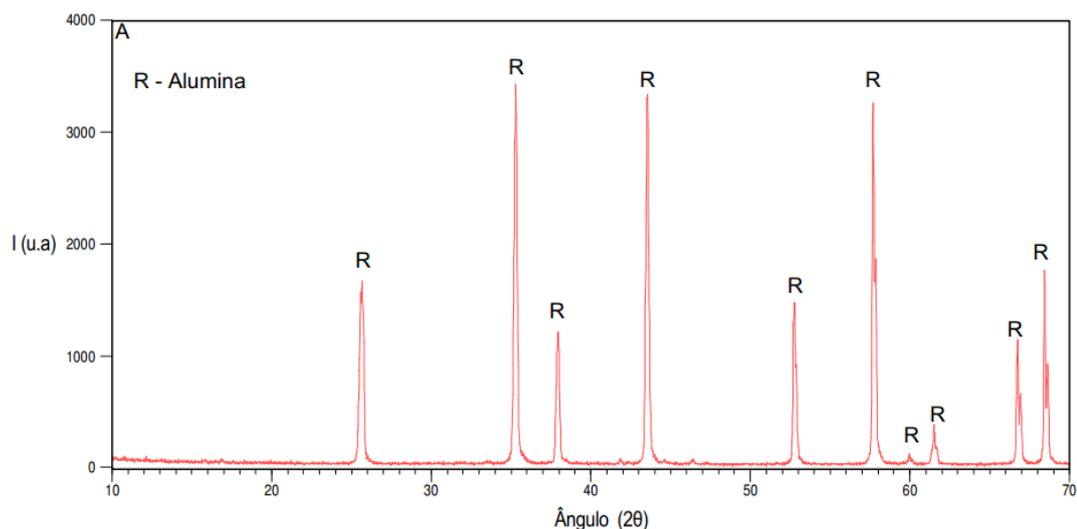


Figura 5 - Difratograma de raios X da formulação AZCe

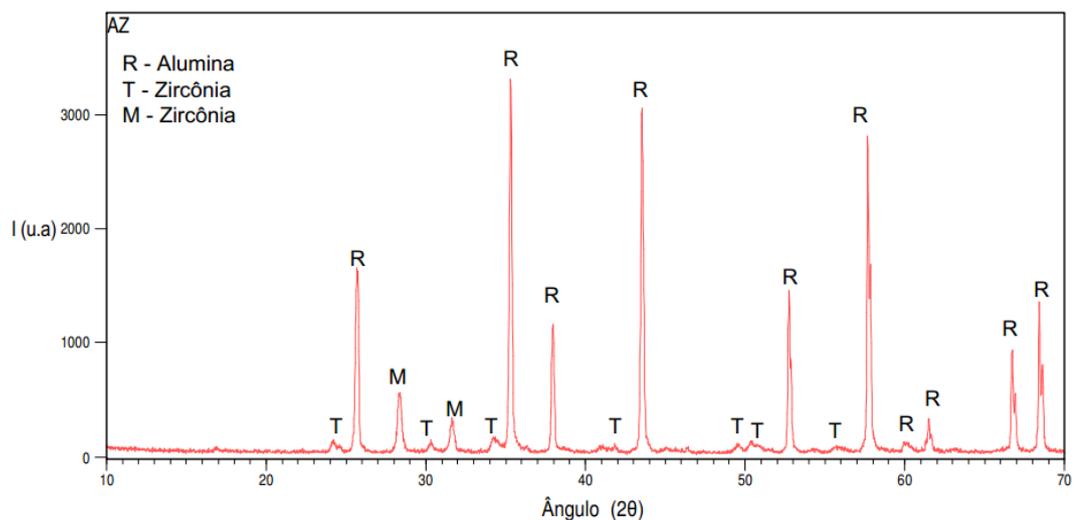


Figura 6 - Difratograma de raios X da formulação AZCe

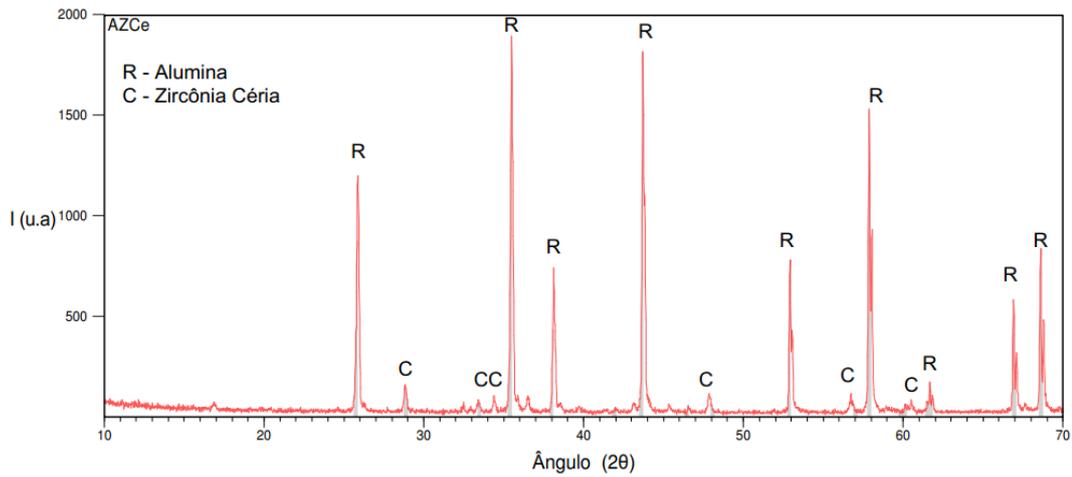


Figura 7 - Difratoograma de raios X da formulação AZCe

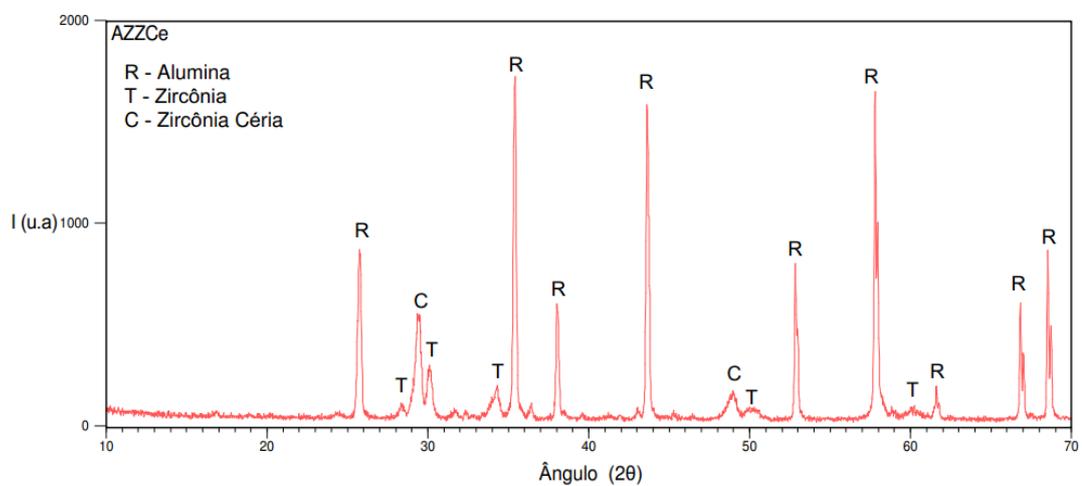


Figura 8 - Difratoograma de raios X da formulação AZCe

3.3 Porosidade Aparente, Absorção de Água e Densidade Aparente

Para observar algumas propriedades das cerâmicas como a porosidade aparente, densidade aparente e absorção de água utilizou-se o método de Arquimedes (imersão em água). Os resultados coletados nesta experiência estão representados na Tabela 3.

| Formulação | Método de Arquimedes | | | |
|--------------------|----------------------|------------|------------|------------|
| | A | AZ | AZZCe | AZCe |
| Massa Seca (D) | 20,24±0,04 | 21,41±0,05 | 21,30±0,08 | 21,33±0,08 |
| Massa Imersa (S) | 15,02±0,04 | 16,03±0,05 | 15,90±0,08 | 15,99±0,08 |
| Massa Saturada (M) | 20,26±0,04 | 21,45±0,05 | 21,41±0,08 | 21,55±0,08 |

Tabela 3 – Dados coletados segundo a Norma ASTM C C373–88

Com os dados obtidos da Tabela 3, foi possível obter os valores de porosidade aparente, densidade aparente e absorção de água que estão representados na tabela 5. Nos cálculos seguintes, supomos que 1 cm³ de água pesa 1 g.

- Cálculo do volume externo, em cm³:

$$V = M - S$$

- Cálculo do volume de poros abertos, em cm³ :

$$V_{op} = M - D$$

- Cálculo da porosidade aparente, expresso em porcentagem:

$$Pa = \left[\frac{M - D}{V} \right] \times 100$$

- Cálculo da absorção de água, expresso em porcentagem:

$$Aa = \left[\frac{M - D}{D} \right] \times 100$$

- Cálculo da densidade aparente, g/cm³:

$$Da = \frac{D}{(M - S)} \cdot \rho L$$

Onde:

D = Massa seca

S = Massa imersa

M = Massa saturada

ρL = Densidade do Líquido (água) (g/cm³).

| Método de Arquimedes | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|
| Amostra | A | AZ | AZZCe | AZCe |
| Volume Externo (cm ³) | 5,242 | 5,416 | 5,513 | 5,553 |
| Volume de Poros Abertos (cm ³) | 0,022 | 0,035 | 0,105 | 0,213 |
| Porosidade Aparente (%) | 0,426 | 0,652 | 1,904 | 3,844 |
| Absorção de Água (%) | 0,110 | 0,165 | 0,492 | 1,000 |
| Densidade Aparente (g/cm ³) | 3,878 | 3,980 | 3,940 | 3,996 |

Tabela 4 – Resultados obtidos Tabela segundo a Norma ASTM C C373–88

Dessa forma, a amostra AZCe apresentou uma diferença considerável de porosidade aparente e absorção de água em relação as outras amostras, apresentando um valor 9 vezes maior que a amostra A. Esse fato pode prejudicar consideravelmente

a resistência mecânica deste composto. Esta amostra obteve uma maior densidade aparente, o que já era esperado já que pela análise granulométrica a zircônia céria apresenta uma maior dispersão de tamanho de partícula, variando uniformemente de 1 a $100\mu\text{m}$.

A amostra que obteve melhores resultados com relação a porosidade aparente e absorção de água neste teste foi a A, onde estes foram menores que os obtidos para as outras amostras, mas apesar disso sua densidade aparente foi a menor de todas esse fato pode estar associado a um mal empacotamento das partículas, já que pela análise granulométrica obtivemos uma curva bimodal de tamanhos de partícula.

3.4 Retração Linear

Os valores da retração linear das cerâmicas foram obtidos utilizando medições do comprimento das amostras. Estas medidas foram efetuadas antes e após a sinterização utilizando – se um paquímetro com resolução de 0,05 mm. Levando em conta que antes da sinterização todas as amostras apresentam as mesmas dimensões longitudinais (25 mm), o valor percentual de retração pode ser observado na Tabela 5.

| Amostra/Corpo de Prova | Retração Linear | | | |
|------------------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|
| | A (mm) | AZ (mm) | AZCe (mm) | AZZCe (mm) |
| a | 21,40 | 21,40 | 21,35 | 21,70 |
| b | 21,40 | 21,45 | 21,50 | 21,65 |
| c | 21,20 | 21,50 | 21,45 | 21,70 |
| d | 21,35 | 21,45 | 21,45 | 21,65 |
| e | 21,35 | 21,45 | 21,50 | 21,70 |
| Média | 21,34 | 21,45 | 21,45 | 21,68 |
| Desv. Pad | 0,07 | 0,03 | 0,05 | 0,02 |
| Retração (mm) | $3,66\pm 0,07$ | $3,55\pm 0,03$ | $3,55\pm 0,05$ | $3,32\pm 0,02$ |
| Retração (%) | 14,64 | 14,20 | 14,20 | 13,28 |

Tabela 5 – Retração linear das amostras após sinterização

A formulação AZZCe que possui uma maior quantidade de ZrO_2 (10%) foi a que apresentou menor retração linear. Como existe uma maior dispersão de partículas nessa formulação, este resultado está coerente com o esperado.

3.5 Ensaio de Dureza

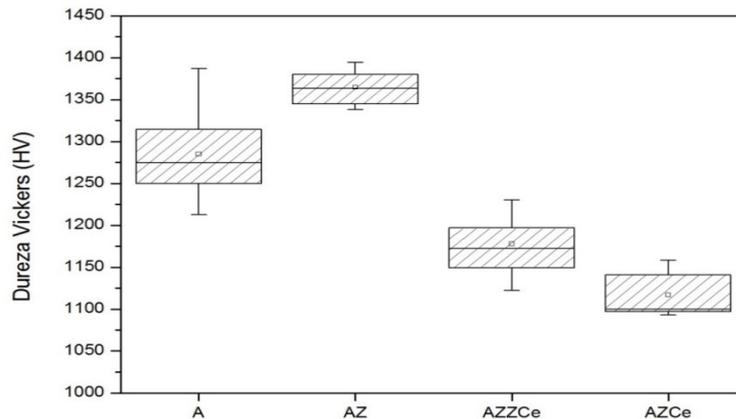


Figura 9 - Distribuição de valores de dureza Vickers (HV_{30}) dos compostos Al_2O_3 (100%) (A), Al_2O_3 (95%) + ZrO_2M (5%) (AZ), Al_2O_3 (90%) + ZrO_2M (5%) + ZrO_2-CeO_2 5% (AZCe), Al_2O_3 (95%) + ZrO_2-CeO_2 (5%) (AZCe). As extremidades de cada *box-plot* correspondem ao primeiro e terceiro quartis e a linha dentro do box representa a mediana.

Com a finalidade de observar a dispersão de valores de dureza Vickers (HV_{30}) e compará-la entre as 4 formulações, foi construído um gráfico tipo box-plot (Figura 9) onde podemos analisar estatisticamente os resultados obtidos.

A dureza mede a resistência à penetração de um material duro em relação a outro. Um material com uma dureza maior é um material mais resistente ao desgaste, revelando que este material provavelmente apresenta valores melhores em relação à resistência a deformação, a densificação e fratura do material. Analisando box plot podemos perceber que a amostra AZ se destacou apresentando uma menor variabilidade de resultados além de uma dureza Vickers maior que as demais, isso comprova o fato que é observado na literatura, quando a zircônia tetragonal é solicitada mecanicamente ela muda de fase o que ocasiona uma expansão volumétrica que provoca uma deformação compressiva na matriz da cerâmica retardando a propagação da trinca.

| Ensaio de Dureza Vickers | | | | |
|--------------------------|-------|--------------|-------------------------|------------------|
| Amostras | Média | Desv. Padrão | Resultado (HV_{30}) | Resultado (Gpa) |
| A | 1285 | 49 | 1285 ± 49 | $13,11 \pm 0,49$ |
| AZ | 1365 | 20 | 1365 ± 20 | $13,92 \pm 0,20$ |
| AZCe | 1178 | 33 | 1178 ± 33 | $12,02 \pm 0,33$ |
| AZZCe | 1117 | 23 | 1117 ± 23 | $11,39 \pm 0,23$ |

Tabela 6 - Média e Desvio Padrão do ensaio de dureza Vickers

As imagens da Figura 10 representam indentações deixadas na superfície dos corpos de prova de A, AZ, AZCe e AZCe respectivamente, quando aplicada uma carga de 30Kgf, com um aumento de X200, no Microscópio Óptico.

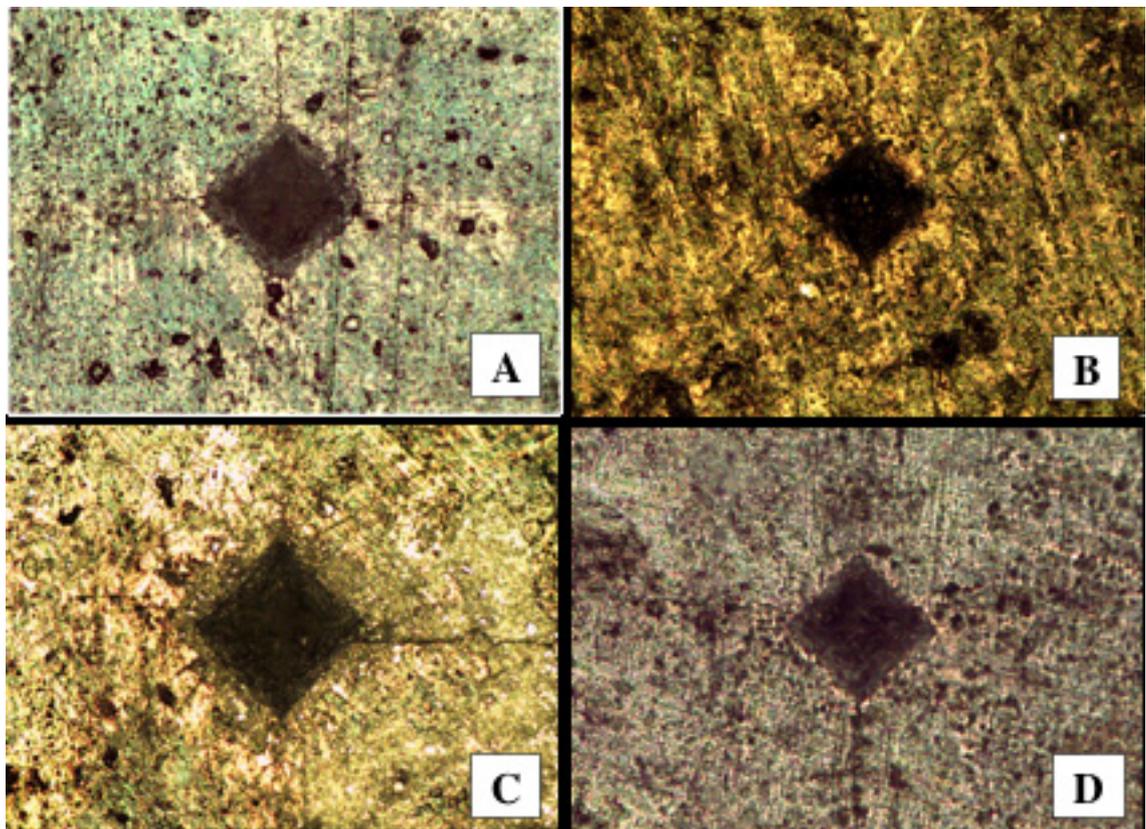


Figura 10 - Indentação observada no MO após ensaio de dureza Vickers para formulação A (A), formulação AZ (B), formulação AZCe (C), formulação AZZCe (D).

3.6 Ensaio de Resistência a Compressão

Foram realizados ensaios de compressão em 20 corpos de prova, 5 de cada composição, os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 11, onde podemos observar o limite de resistência a compressão das amostras.

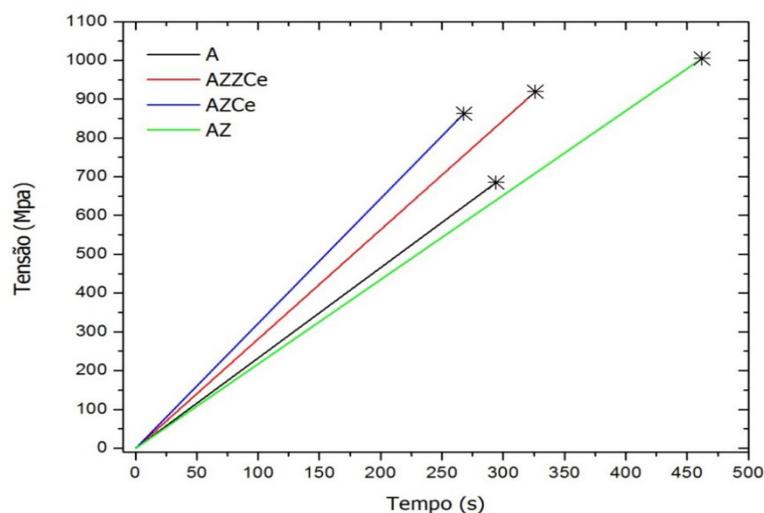


Figura 11 - Média dos dados obtidos no ensaio de compressão das amostras

Percebe-se que o compósito AZ apresentou o maior limite de resistência a compressão dentre as amostras, a partir da Tabela 4, podemos comparar a intensidade

média da carga aplicada em cada amostra.

A amostra AZ foi a mais eficaz neste ensaio, o que corrobora com os resultados de dureza obtidos, devido ao mecanismo de tenacificação da zircônia por transformação de fase.

Estes valores também corroboram com os resultados obtidos pelo método de Arquimedes, pois sabemos que a resistência mecânica é fortemente influenciada pela presença de defeitos (poros) na microestrutura, os poros são prejudiciais para a resistência dos materiais cerâmicos porque reduzem a área da seção transversal, através da qual é aplicada a carga e, conseqüentemente, fazem com que haja redução da tensão máxima que o material pode suportar.

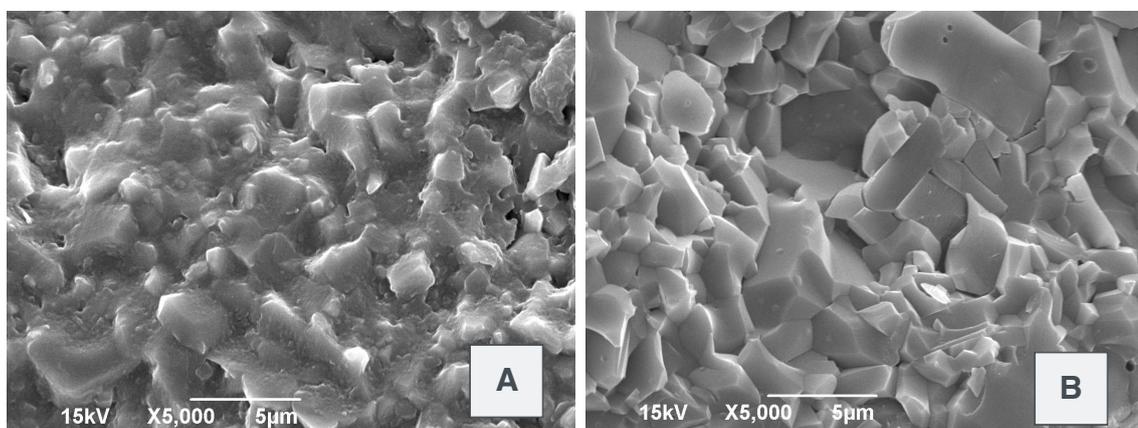
| Ensaio de Compressão | | |
|----------------------|--------------------|------------|
| Amostra | σ máx (MPa) | Carga (KN) |
| A | 685 | 176,3 |
| AZ | 1005 | 262,5 |
| AZCe | 862 | 220,2 |
| AZZCe | 920 | 242,5 |

Tabela 7 – Resultados obtidos no ensaio de compressão

3.7 Análise Morfológica

As amostras fraturadas foram submetidas a microscopia eletrônica de varredura e as imagens obtidas estão ilustradas abaixo (Figura 12). A análise morfológica da área de fratura, utilizando MEV, sugere uma relação entre as imagens e os resultados estatísticos dos ensaios de resistência à compressão e dureza dos compósitos analisados. As micrograficas mostraram que a amostra AZ apresentou menor porosidade e distribuição mais homogênea em relação às outras amostras.

As imagens corroboram com os resultados obtidos pelo método de Arquimedes, onde obtivemos valores de porosidade aparente de 0,426% para A, 0,652% para AZ, 1,904 para AZCe e 3,844 para AZZCe



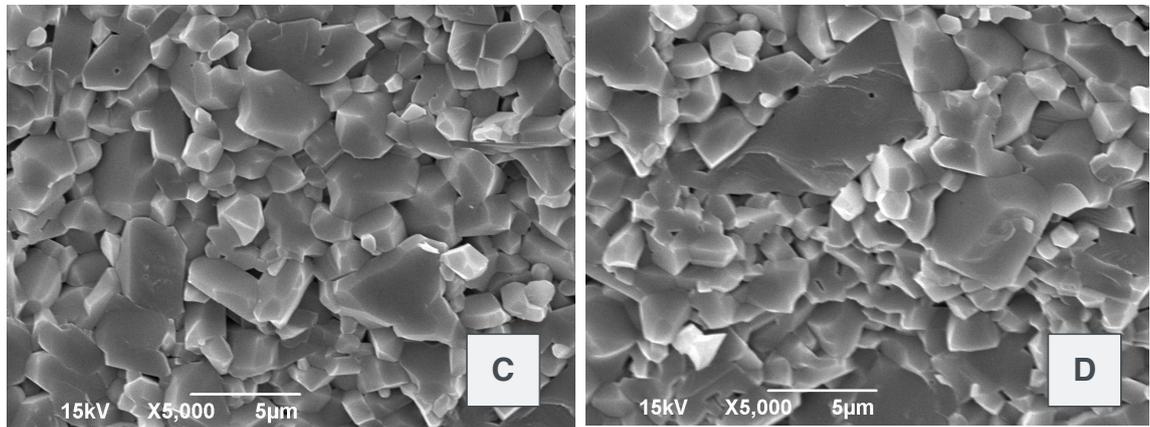


Figura 12 – Superfície de fratura das amostras: formulação A (A), formulação AZ (B), formulação AZCe (C), formulação AZZCe (D).

4 | CONCLUSÕES

As análises de difração de luz laser revelaram uma notável distribuição granulométrica para as zircônias e uma distribuição bimodal para alumina, o que conferiu melhores resultados de densificação para os compósitos alumina-zircônia em comparação a alumina pura. O difratograma da formulação AZ indicou a presença de uma fração de zircônia tetragonal retida após a sinterização. O difratograma da formulação AZCe indicou que não ocorreu transição de fase na zircônia cúbica. O difratograma da formulação AZZCe indicou a presença de zircônia cúbica e transição de toda fase de zircônia tetragonal para monoclinica.

O método de Arquimedes foi eficiente e de extrema importância para compreensão dos resultados obtidos nos ensaios mecânicos. A formulação AZZCe que possui uma maior quantidade de zircônia (10%) foi a que apresentou menor retração linear. No ensaio de dureza, a formulação AZCe apresentou um valor de 13,9 GPa, um aumento de aproximadamente 6% em relação à alumina pura. Quando a zircônia tetragonal é solicitada mecanicamente ocorre uma transição de fase que resulta em uma expansão volumétrica e provoca uma deformação compressiva na matriz do compósito retardando a propagação da trinca.

A formulação AZ obteve o maior limite de resistência à compressão dentre as amostras, um aumento de aproximadamente 32% em relação a alumina pura. As análises morfológicas corroboraram com os resultados obtidos neste trabalho.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e a FAPITEC/SE pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

Ashby, M. F., et al. (2013). **Materials: engineering, science, processing and design**, Butterworth-Heinemann.

De Aza, A., et al. (2002). **“Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses.”** *Biomaterials* **23**(3): 937-945.

Gupta, T., et al. (1977). **“Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia.”** *Journal of Materials Science* **12**(12): 2421-2426.

Kelly, J. R. and I. Denry (2008). **“Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview.”** *Dental materials* **24**(3): 289-298.

Lee, W. E. and M. Rainforth (1994). **Ceramic microstructures: property control by processing**, Springer Science & Business Media.

Milak, P., et al. (2015). **“Wear performance of alumina-based ceramics-a review of the influence of microstructure on erosive wear.”** *Cerâmica* **61**(357): 88-103.

Sasseron, C., et al. (2006). **Sinterização de cerâmicas à base de alumina, zircônia e titânia.** Anais do 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau.

Wang, J. and R. Stevens (1989). **“Zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics.”** *Journal of Materials Science* **24**(10): 3421-3440.

PROPRIEDADES DE ÓXIDO DE CÉRIO OBTIDO VIA SÍNTESE HIDROTHERMAL ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

João Domingos Covello Carregosa

Universidade Federal de Sergipe - Departamento
de Ciência e Engenharia de Materiais
São Cristóvão – SE

Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira

Universidade Federal de Sergipe - Departamento
de Ciência e Engenharia de Materiais
São Cristóvão – SE

RESUMO: Neste trabalho, pós de óxido de cério (CeO_2) foram obtidos via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas em tempos de síntese extremamente rápidos. A morfologia dos pós foi observada por MEV. Além disso, foram realizadas análises de dilatométrica, TG-DTA e DRX. Os resultados apontaram picos característicos da estrutura cúbica tipo fluorita, referente ao óxido de cério, sem presença de picos secundários. Observou-se também que as amostras processadas em patamares de 10 e 20 minutos apresentaram comportamentos distintos quanto às propriedades térmicas e cristalinidade.

PALAVRAS-CHAVE: óxido de cério, síntese, micro-ondas.

ABSTRACT: In this work, cerium oxide powders (CeO_2) were obtained via microwave-assisted hydrothermal synthesis in extremely fast synthesis times. The morphology of the post

was observed by MEV. In addition, dilatometric analyses, TG-DTA and DRX were carried out. The results pointed to characteristic peaks of the fluorite type cubic structure, pertaining to cerium oxide, without the presence of secondary peaks. It was also observed that samples processed at 10 and 20 minute levels showed distinct behaviors regarding thermal and crystallinity properties.

KEYWORDS: cerium oxide, synthesis, microwave.

1 | INTRODUÇÃO

Dentre vários óxidos de terras raras o óxido de cério (CeO_2) é o óxido mais importante devido a sua extraordinária estabilidade química e térmica. Óxido de cério tem múltiplas aplicações, tais como, eletrólito sólido para células a combustível de óxido sólido, bloqueador de radiação ultravioleta, catalisador, materiais luminescentes, polimento químico e mecânico, e sensor de gás oxigênio (Trovarelli 1996, Steele and Heinzl 2001, Xijuan, Pingbo et al. 2001). Apresenta-se em uma estrutura cúbica tipo fluorita em que cada átomo de cério é cercado por oito átomos de oxigênio em um arranjo cúbico de faces centradas.

Nos últimos anos, a irradiação de micro-

ondas tem sido explorada como uma nova fonte de aquecimento para a síntese de nanopartículas (Wang and Nann 2009). Ao contrário do tradicional aquecimento convectivo que gera calor através de correntes convectivas e condutividade térmica, irradiação de micro-ondas transfere diretamente a energia ao solvente, precursor ou estabilizador do sistema de síntese. A principal vantagem desta forma de aquecimento é que a mistura de reação pode ser rapidamente e uniformemente aquecida a uma temperatura determinada, levando a um maior rendimento da síntese, menor tempo de reação, menor temperatura de reação, menor quantidade de subprodutos e melhor distribuição de tamanho de partícula (Baghbanzadeh, Carbone et al. 2011, Muthuswamy, Iskandar et al. 2012, Liang, Zhang et al. 2016, Singireddy, Pedireddi et al. 2016).

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Pós de CeO_2 foram obtidos conforme adaptação de metodologia descrita por Gonjal *et al.* (Prado-Gonjal, Schmidt et al. 2012). Nitrato de cério (III) hexahidratado $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99,9% (Sigma-Aldrich), e hidróxido de sódio NaOH , 97% (Sigma-Aldrich) foram utilizados como precursores de partida.

Para a síntese do CeO_2 , inicialmente, foi utilizado como reagente o nitrato de cério diluído em água destilada, em uma concentração de 5% em massa (0,2302mol/L). A solução contida em um becker de 150 mL foi submetida à agitação magnética durante 10 minutos. Em seguida, foi adicionado 50 mL de hidróxido de sódio [NaOH (5mol/L)] à solução, de modo que o pH da mesma atingisse o valor básico de 14. Após a basificação da solução, a mesma foi transferida para um recipiente de teflon autoclavado e, então, inserida em um equipamento hidrotermal de micro-ondas, reator MARS 6 – CEM, operando a 2,2 GHz, potência máxima de 800 Watts, sobre uma taxa de aquecimento de 25°C/min até 120°C e patamares de 10 e 20 min.

Ao final do processamento via micro-ondas, o produto obtido foi resfriado de forma espontânea, gradativamente, até atingir a temperatura ambiente. O precipitado formado foi filtrado e lavado com água destilada várias vezes com o objetivo de se reduzir a condição básica desse produto e remoção completa dos íons Na^+ e NO_3^- até pH próximo de 7,0. O produto final foi submetido a um processo de secagem em estufa a 120°C por 24 horas, apresentando-se na forma de um pó de coloração amarelada, característica do hidróxido de cério. Posteriormente os pós foram macerados em almofariz de ágata e peneirados (325 mesh). Dois tempos de síntese foram estudados neste trabalho (10 e 20 min).

A análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA) foram feitas simultaneamente (NETZSCH STA 449 F1 Jupiter) utilizando a alumina como material de referência. As condições experimentais utilizadas foram: atmosfera de N_2 , razão de aquecimento igual a 10 °C/min, temperatura máxima de 1000 °C e massa fixa de

35,5mg de amostra. Os resultados obtidos foram fundamentais para determinação da temperatura de calcinação dos pós, que foi de 700 °C. Após a calcinação, as amostras foram compactadas por prensagem uniaxial em um molde metálico Ø 6 mm com o auxílio de uma prensa hidráulica aplicando-se 100 MPa de tensão por aproximadamente 60 segundos. Os compactados apresentaram densidade a verde de aproximadamente 53% da densidade teórica da céria pura (7,22 g/cm³)

Foram realizados ensaios dilatométricos para orientar a curva de sinterização, os ensaios foram realizados utilizando amostras no formato de pastilhas em dilatômetro, modelo Netzsch DIL 402PC, sob fluxo de 130 mL/min de ar sintético, sob uma taxa de aquecimento e resfriamento constante de 5 °C/min. Após avaliação da curva de retração as amostras CeO₂ foram sinterizadas à 1200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, forno EDG modelo F1700-I, e patamar de 4h para ambas amostras.

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) pelo método do pó, em equipamento LabX 6000 da Shimadzu com fonte de radiação Cu- α (1,54 Å), operando em 40 kV/ 30 mA, com 2 θ variando de 20° a 85°, em modo de varredura contínua com o passo de 1° min⁻¹. Os difratogramas foram tratados com o auxílio do software *X'Pert HighScorePlus*, a identificação das fases presentes foi feita através da observação dos planos cristalinos característicos das amostras através da comparação com difratogramas constantes do PDF2 – ICDD. Com os dados obtidos foi estimado o valor do tamanho de cristalito das amostras, utilizando-se como referência seu respectivo pico de difração mais intenso, pela equação de Scheerrer.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente a difratometria de raios X foi utilizada para investigar as características e a pureza dos pós precursores obtidos pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HMO). Os picos de difração apresentados na Figura 1 foram indexados com base nas cartas JPCDS 34.0394, grupo espacial Fm3m, sistema cristalino cúbico (fluorita). A ausência de fases secundárias atesta a pureza dos pós sintetizados via HMO.

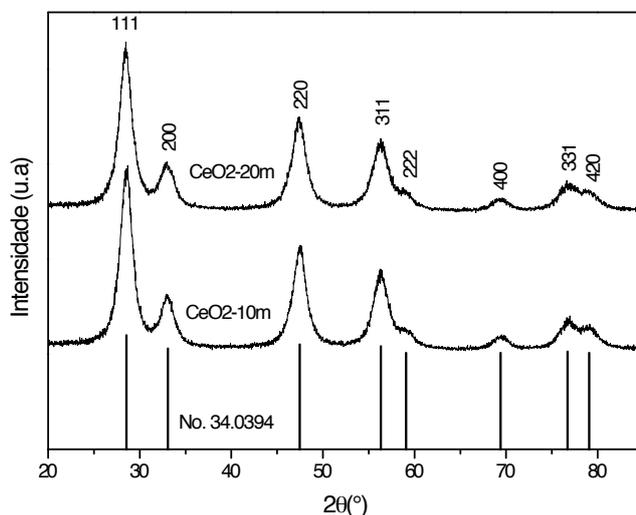


Figura 1 - Difratomogramas de raios X dos pós obtidos via HMO

Os valores estimados para o tamanho de cristalito foram de 34,7nm para a céria sintetizada a 10 min (CeO₂-10m), e 8,7nm para a sintetizada a 20 min (CeO₂-20m). Em um ambiente de hidrotermalização sob pressão e temperatura, as partículas de céria são formadas pelo processo de nucleação e crescimento dos cristais, e com o passar do tempo crescem até tal ponto chamado de tamanho crítico, partículas com alta energia e alta área superficial, e então se redissolvem na solução alcalina até recrystalizarem, não havendo um comportamento linear no que diz respeito à redução do tamanho de cristalito e a redução do parâmetro tempo de síntese [17].

As Figuras 2 a) e b), mostram a morfologia analisada por microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos via síntese HMO. Analisando as micrografias, observa-se que as partículas são relativamente pequenas, esse pequeno tamanho de partícula gera uma força motriz para aglomeração das mesmas, isto corroborou para que apresentassem uma forte tendência a um estado de aglomeração entre si, formando uma estrutura perceptivelmente porosa. Também foi possível observar a formação de aglomerados de partículas relativamente grandes, constituídos por pequenas partículas fracamente ligadas por forças de Van de Waals, ou seja, agregados de partículas de fácil desaglomeração.

Os aglomerados apresentaram morfologia e tamanho uniformes, para ambas as composições. A importância da análise da morfologia dos pós deve-se a influência que a forma e o tamanho dos aglomerados exercem na densificação dos corpos de prova sinterizados. Sabe-se, por exemplo, que pós constituídos de cristalitos nanométricos e com baixo nível de aglomeração, favorecem a densificação dos sinterizados (Prasad, Son et al. 2010).

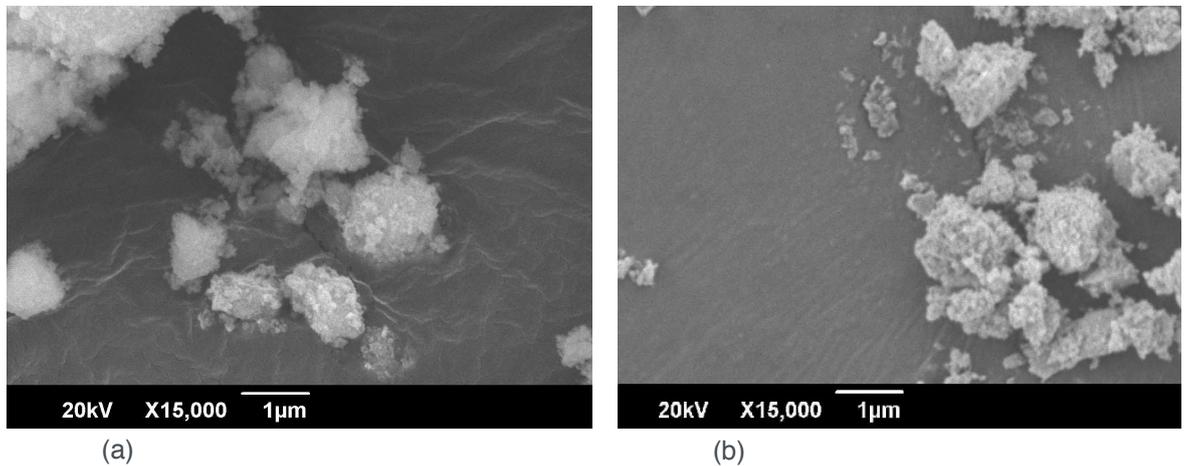


Figura 2 - Micrografias MEV dos pós sintetizados de (a) CeO₂ - 10m e (b) CeO₂ - 20m

A Figura 3 apresenta o resultado da termogravimetria dos pós precursores da céria sintetizados à 10 e 20 min. De acordo com esses resultados, as maiores perdas de massa ocorrem abaixo de 600 °C, resultado da decomposição térmica. No intervalo de temperatura entre 30 e 130 °C é observada uma pequena perda de massa (< 3%) associada com a desidratação dos pós. A maior perda de massa ocorre entre 30 e 230 °C para as duas amostras, resultado da eliminação de água adsorvida e correspondeu a uma perda de massa de ~4%. De 250 a 450 °C a perda de massa é referente à decomposição de nitratos que não foram totalmente eliminados na lavagem. Observa-se também que as perdas de massa estabilizam a aproximadamente 700 °C, os pós precursores foram então calcinados à esta temperatura, com 1h de patamar, a fim de cristalizar a fase CeO₂ na forma de partículas com alta reatividade (área superficial) e sinterabilidade. Com base nestes resultados de termogravimetria, essa temperatura de calcinação pode ser entendida como um limite máximo, uma vez que pós mais finos e reativos são susceptíveis de serem obtidos a temperaturas de calcinação mais baixas.

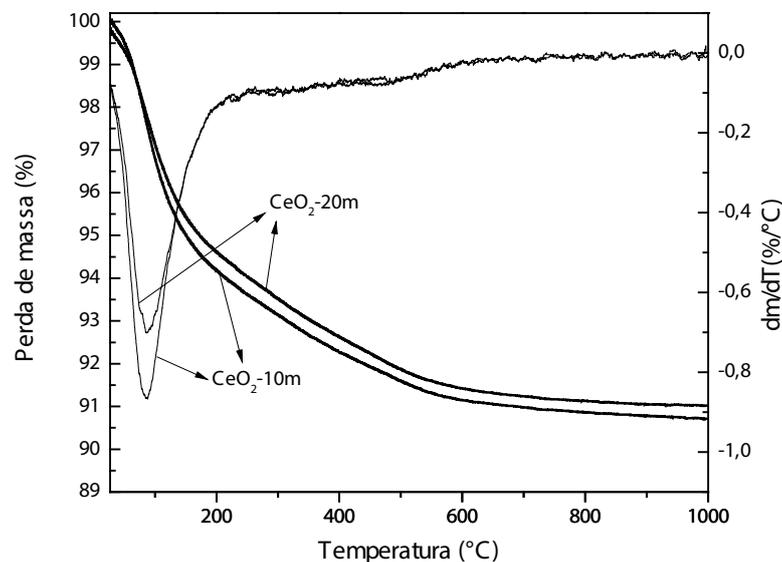


Figura 3 - Curva TG e DTG para pós de céria sintetizados via HMO

A análise térmica diferencial (DTA) dos pós precursores é apresentada na Figura 4. Uma banda endotérmica é observada com máximo em cerca de 100 °C em ambas as amostras, e corresponde à eliminação da água superficial. A banda endotérmica por volta de 230 °C representa a decomposição de nitratos (residual). Observa-se também uma banda exotérmica com máximo entre 312 e 340 °C que é seguido por um evento endotérmico entre 690 e 715 °C, provavelmente associado com a desidratação do hidróxido de cério para o óxido de cério.

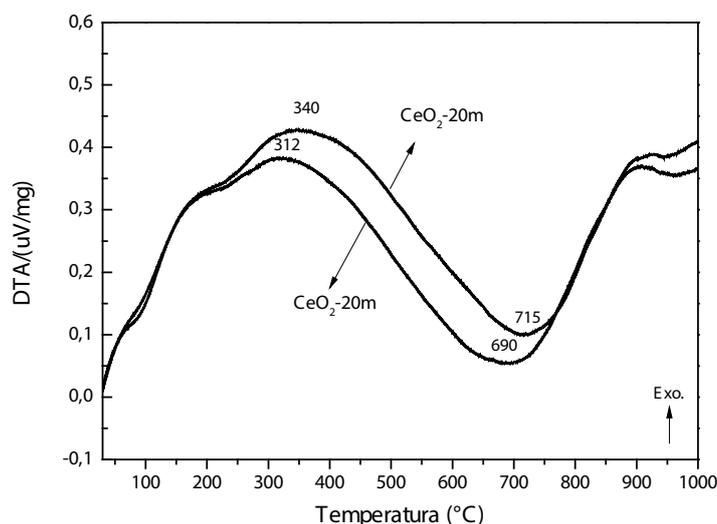


Figura 4 - Curvas de DTA para pós de céria sintetizados via HMO

As curvas de retração linear obtidas através de dilatometria são mostradas na Figura 5. Para CeO_2 -10m e CeO_2 -20m observa-se uma curva típica de retração linear onde a fase inicial do processo de sinterização ocorre em aproximadamente 900 °C. O estágio intermediário de sinterização, onde a retração do compacto é mais acentuada está entre 950 e 1150 °C. A retração cessa à aproximadamente 1200 °C, indicando o estágio final de sinterização, onde há predominância do crescimento de grãos. Observa-se claramente a dependência do tempo síntese na retração linear dos corpos de prova, de maneira que todas as amostras sintetizadas à 20 min apresentaram maior retração e conseqüentemente, como ilustrado na Figura, apresentaram densidades relativas superiores às amostras sintetizadas à 10min.

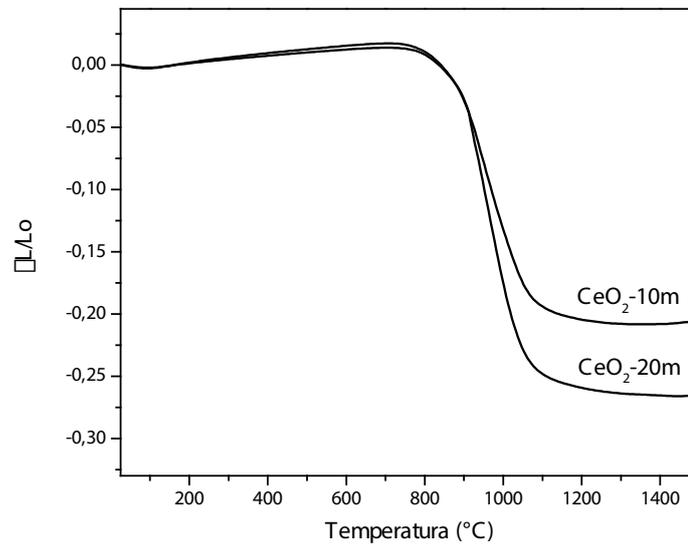


Figura 5 - Retração linear dos corpos de prova compactados

A Figura 6 mostra morfologia das amostras (a) CeO_2 -10m e (b) CeO_2 -20m respectivamente, sinterizadas à 1200 °C por 4h, a integração dos grãos pode ser verificada por estas imagens, sem presença de poros aparentes, além disso, é possível observar que, aparentemente, não existe uma relação direta entre o tempo de síntese dos pós (10 e 20 min) no tamanho médio dos grãos. Estas amostras são bastantes densas, e corroboram com os valores obtidos pelo método de Arquimedes, onde foi obtida uma densidade relativa de 96 e 97 % respectivamente.

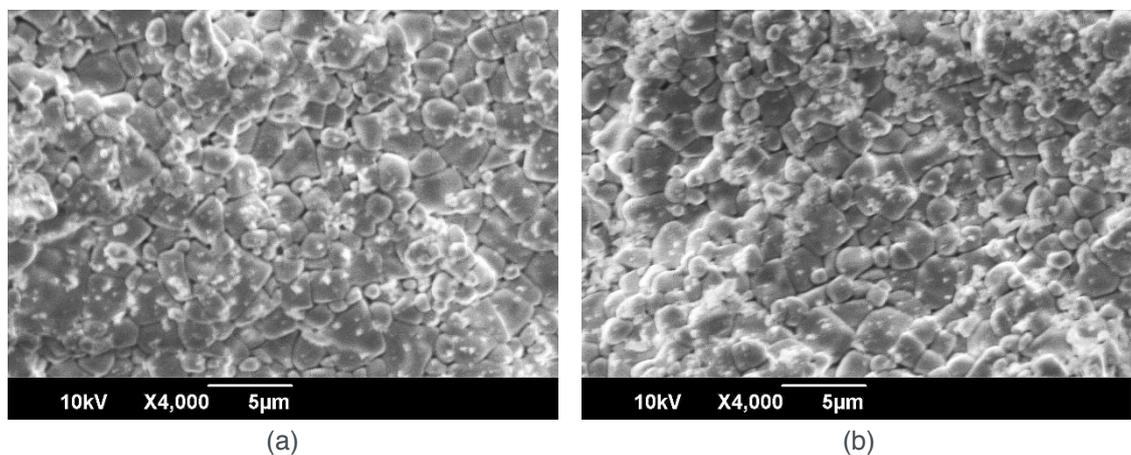


Figura 6 - Micrografias obtidas por MEV das amostras sinterizadas a 1200 °C por 4h, (a) CeO_2 - 10m e (b) CeO_2 - 20m

Na Figura 7 pode-se observar os difratogramas das amostras sinterizadas, com as respectivas cartas-padrão indexadas. A formação da fase fluorita é confirmada em todos os casos. Os picos estão em conformidade com o óxido de cério. Todos os picos podem ser atribuídos aos planos cristalinos (111) (200) (220) (311) (222) (400) (331) e (420).

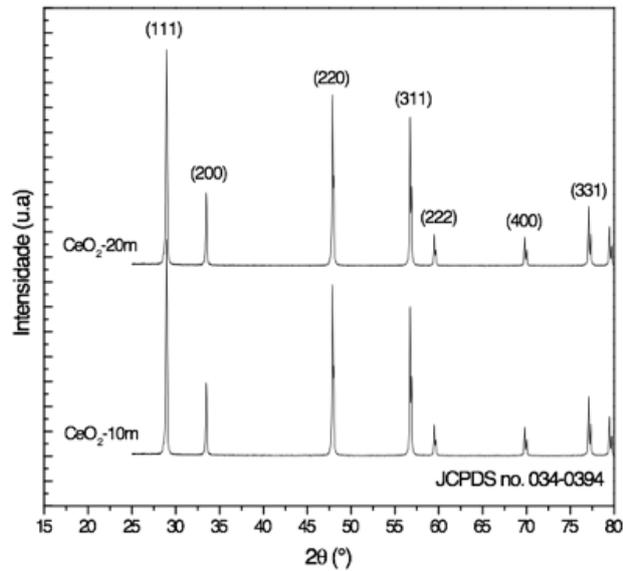


Figura 7 - Difratogramas de raios X das amostras sinterizadas à 1200 °C por 4h

CONCLUSÃO

Pós com composições de CeO_2 foram obtidos via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas em temperatura e tempos e temperaturas de síntese baixos. Para ambas as formulações, os difratogramas dos pós precursores apresentam picos característicos da estrutura cúbica tipo fluorita, referente ao óxido de cério (CeO_2), sem presença de picos secundários. A amostra sintetizada em patamar de 20 minutos apresentou tamanho de cristalito inferior a sintetizada em patamar de 10 minutos.

De acordo com as análises termogravimétricas as maiores perdas de massa ocorrem abaixo de 600 °C, referentes à eliminação de água adsorvida e decomposição de nitratos residuais, e se estabiliza em torno 700 °C.

As curvas de retração linear mostraram que a retração cessa à aproximadamente 1200 °C para as amostras de CeO_2 , além disso a amostra CeO_2 -20m apresentou uma maior retração corroborando com os dados obtido pelo método de Arquimedes para densidade relativa.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e a CAPES pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

Baghbanzadeh, M., et al. (2011). “**Microwave-assisted synthesis of colloidal inorganic nanocrystals.**” *Angewandte Chemie International Edition* **50**(48): 11312-11359.

Liang, Y. J., et al. (2016). “**Ultrafast Preparation of Monodisperse Fe_3O_4 Nanoparticles by Microwave-Assisted Thermal Decomposition.**” *Chemistry-A European Journal* **22**(33): 11807-11815.

Muthuswamy, E., et al. (2012). **“Facile synthesis of germanium nanoparticles with size control: microwave versus conventional heating.”** Chemistry of Materials **25**(8): 1416-1422.

Prado-Gonjal, J., et al. (2012). **“Increased ionic conductivity in microwave hydrothermally synthesized rare-earth doped ceria $Ce_{1-x}RE_xO_{2-(x/2)}$.”** Journal of Power Sources **209**: 163-171.

Prasad, D. H., et al. (2010). **“A significant enhancement in sintering activity of nanocrystalline $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ powder synthesized by a glycine-nitrate-process.”** Journal of Ceramic Processing Research **11**(2): 176-183.

Singireddy, A., et al. (2016). **“Beneficial effects of microwave assisted heating versus conventional heating in synthesis of cyclodextrin based nanosponges.”** Materials Today: Proceedings **3**(10): 3951-3959.

Steele, B. C. and A. Heinzl (2001). **“Materials for fuel-cell technologies.”** Nature **414**(6861): 345-352.

Trovarelli, A. (1996). **“Catalytic properties of ceria and CeO_2 -containing materials.”** Catalysis Reviews **38**(4): 439-520.

Wang, H.-Q. and T. Nann (2009). **“Monodisperse upconverting nanocrystals by microwave-assisted synthesis.”** Acs Nano **3**(11): 3804-3808.

Xijuan, Y., et al. (2001). **“Size-dependent optical properties of nanocrystalline $CeO_2:Er$ obtained by combustion synthesis.”** Physical Chemistry Chemical Physics **3**(23): 5266-5269.

AL₂O₃ REFORÇADO COM NANOPARTÍCULAS DE ZrO₂(3%MOL Y₂O₃)

Caio Marcello Felbinger Azevedo Cossú

UERJ – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Tecnologia de Resende, Resende – Rio de Janeiro.

Claudinei dos Santos

UERJ – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Tecnologia de Resende, Resende – Rio de Janeiro

Manuel Fellipe Rodrigues Paes Alves

UERJ – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Tecnologia de Resende, Resende – Rio de Janeiro.

Leonardo Queiroz Bueno Campos

UERJ – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Tecnologia de Resende, Resende – Rio de Janeiro.

Bruno Galvão Simba

UNESP – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá – São Paulo.

Roberto de Oliveira Magnago

UERJ – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Tecnologia de Resende, Resende – Rio de Janeiro.

RESUMO: Neste trabalho foi desenvolvido um compósito à base de Al₂O₃ reforçado com nanopartículas de ZrO₂(Y₂O₃), objetivando avaliar o efeito do teor de nanopartículas de ZrO₂(Y₂O₃) nas propriedades mecânicas. Pós de partida de Al₂O₃ foram reforçados com frações,

em peso, de 3%, 5%, 10% e 15%, de ZrO₂(Y₂O₃) e misturadas em moinho almofariz. Todas as misturas receberam 5%, em peso, de ligante polimérico (PVA); e após a adição do ligante, o material foi compactado uniaxialmente a 50MPa, em seguida, sinterizados à temperatura de 1600°C por 2h. Os produtos sinterizados foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), densidade relativa, dureza Vickers, tenacidade à fratura e resistência a flexão. Os resultados de difração de raios X indicaram as fases de Al₂O₃ e ZrO₂ tetragonal após a sinterização. Além disso, a densidade a verde de 55% foi predominante nos compactos; e após sinterização, variou em função do teor de ZrO₂, alcançando 97% em composições sinterizadas com 3%p de nanopartículas de ZrO₂(Y₂O₃). A dureza das amostras apresentou valores médios de dureza 1670HV, tenacidade à fratura máxima de 3,2 MPa.m^{1/2}, módulo de Weibull variando entre 4,75 a 12,83 e resistência a flexão atingindo o maior valor de 634MPa na composição com 5%p de ZrO₂, influenciada diretamente pela presença de nanopartículas de ZrO₂ dispersas uniformemente na matriz de Al₂O₃, que acarreta em, ao menos, dois mecanismos tenacificantes principais: transformação de fase tetragonal-monoclínica da zircônia, e tensão residual compressiva entre as duas fases presentes, Al₂O₃ e ZrO₂ tetragonal.

PALAVRAS-CHAVE: Composto cerâmico, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ e propriedades mecânicas.

ABSTRACT: In this work, $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ nanoparticle reinforced Al_2O_3 composite was developed to evaluate the effect of the nanoparticle content of $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ on the mechanical properties. The mixtures contain an Al_2O_3 matrix with 3%wt., 5%wt., 10%wt. and 15%wt. $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ were mixed in a mortar mill. All blends received 5%wt. polymeric binder (PVA), and after addition of the binder, the material was compacted uniaxially at 50MPa, then sintered at 1600 ° C for 2h. The sintered products were characterized by X-Ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), relative density, hardness Vickers, fracture toughness and flexural strength. The results of X-ray diffraction indicated the phases of Al_2O_3 and tetragonal ZrO_2 were found after sintering. In addition, the relative density of green of 55% was predominant in the compacts, and after sintering, varied as a function of the ZrO_2 content, reaching 97% in compositions sintered with 3%wt. of $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ nanoparticles. The hardness of the samples presented average values of 1670HV, and maximum tenacity of 3.2 MPa. $\text{m}^{1/2}$, Weibull modulus ranging from 4.75 to 12.83 and flexural strength reaching the highest value of 634MPa in the composition with 5%wt. ZrO_2 , directly influenced by the presence of ZrO_2 nanoparticles dispersed uniformly in the Al_2O_3 matrix, which leads to at least two main tenacifying mechanisms: tetragonal-monoclinic phase transformation of the zirconia, and compressive residual tension between the two phases present, Al_2O_3 and tetragonal ZrO_2 .

KEYWORDS: Ceramic compound, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ and mechanical properties.

1 | INTRODUÇÃO

Cerâmicas à base de Al_2O_3 são utilizadas como biomateriais para a fabricação de próteses dentárias e ortopédicas, devido, às suas características funcionais e estruturais, dando garantia duradoura ao paciente⁽¹⁾.

A zircônia tetragonal estabilizada com ítria (3Y-TZP) apresenta uma excepcional tenacidade a fratura, justificada pelo mecanismo de transformação de fase tetragonal-monoclinica, que induz uma expansão volumétrica dos grãos na ordem de 4,5-5%, responsável por reter a expansão das trincas. Por essa razão é comum o uso da 3Y-TZP como reforço em compósitos cerâmicos, em especial em matrizes de alta dureza e baixa tenacidade a fratura, tais como na fabricação do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ ⁽²⁾. Os avanços de pós nanoparticulados de ZrO_2 possibilitaram a intensificação das propriedades mecânicas de compósitos fabricados utilizando ZrO_2 como agente tenacificador⁽²⁻³⁾. Neste trabalho foi desenvolvido compósitos adicionando nanopartículas de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ em matriz de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, gerando o compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ cujas as principais propriedades mecânicas são: baixo coeficiente de atrito, diminuição da dureza, e conseqüentemente, aumento da tenacidade dos compósitos e compatibilidade biológica.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizados pós de alumina (Al_2O_3), como matriz do compósito, e diferentes proporções de zircônia estabilizada com ítria $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$. A Tabela 1 mostra as principais características das matérias primas utilizadas para confecção dos compósitos caracterizados e discutidos, posteriormente.

| Características | Al_2O_3 | $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ |
|----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| Fabricante | ALMATIS® CT 3000 SG | TOSOH® ZPex |
| Tamanho médio das partículas | 300 nm | 40 nm |
| Massa específica | 3,98 g/cm ³ | 6,05 g/cm ³ |
| Coefficiente de expansão térmica | $8,5 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ | $10,5 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ |

Tabela 1 – Especificação técnica dos materiais utilizados para a produção dos compósitos.

2.2 Metodologia

A Figura 1 apresenta o fluxograma das atividades experimentais.

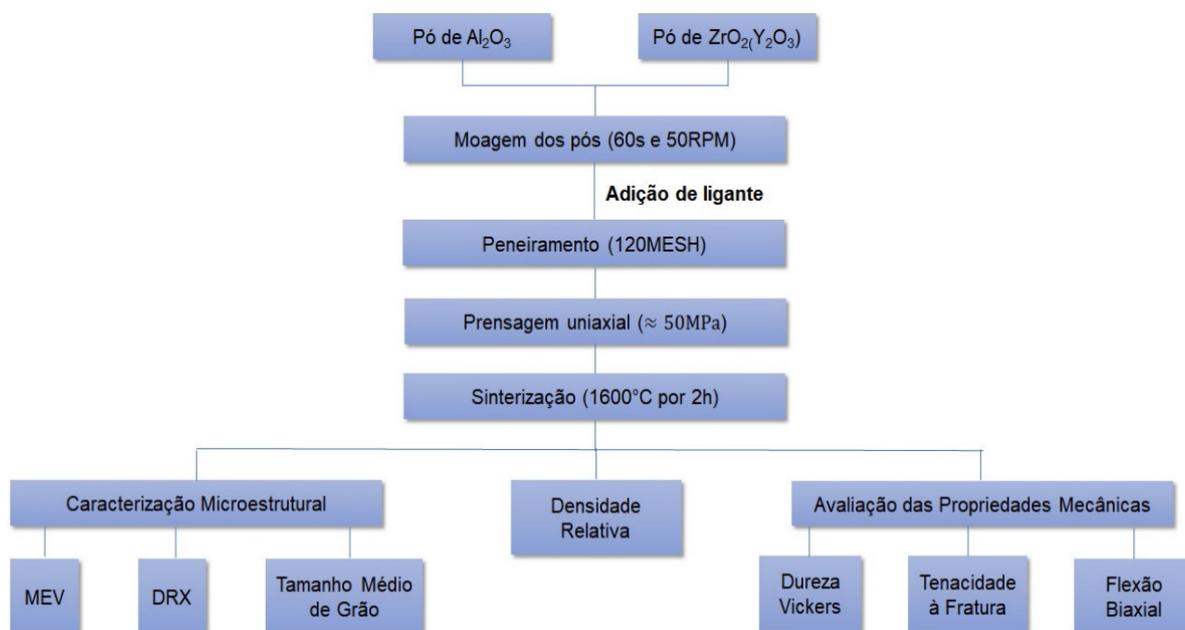


Figura 1 – Fluxograma das atividades experimentais

2.2.1 Processamento das misturas

A primeira etapa constituiu na calcinação dos pós de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ à 900°C por 1h, com taxas de aquecimento e resfriamento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, garantindo a remoção de partículas voláteis e ligantes.

Na segunda etapa, os pós de Al_2O_3 foram misturados em diferentes proporções, em peso, de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$. As misturas continham concentrações iguais a 3%p, 5%p,

10%p e 15%p de $ZrO_2(Y_2O_3)$ e foram misturadas a seco utilizando um moinho almofariz MARCONI MA-500 com pistilo motorizado de alumina em dois turnos com tempo de moagem de 60s e intervalos de 60s entre cada turno e velocidade de 50 RPM. Após a moagem, foi adicionado à mistura 5%p de ligante polimérico (o PVA – álcool polivinílico), e, em seguida, as misturas foram peneiradas em peneiras de 120 mesh, atingindo granulação inferior a 125 μ m.

Na última etapa, os pós foram compactados uniaxialmente a uma pressão de \approx 50MPa durante 60s, obtendo corpos de prova com dimensão iguais a 15 mm de diâmetro e 2mm de espessura. Em seguida, as amostras foram sinterizadas no forno MAITEC F1650, com rampas de aquecimento: 900°C por 2h, com taxa de aquecimento de 1°C/min, para eliminação do ligante polimérico, e, em seguida, 1600°C por 2h, com taxa de aquecimento de 5°C/min, para a sinterização das amostras, e por fim, resfriamento à temperatura ambiente (\approx 25°C), com taxa de resfriamento de 10°C/min.

As amostras sinterizadas tiveram suas massas específicas medidas por dois métodos distintos: método geométrico, utilizando um paquímetro, com precisão de 0,01mm, e pelo método de Arquimedes, utilizando uma balança de precisão OHAUS DISCOVERY. Os valores obtidos foram comparados, com relação a massa específica teórica ($\rho_{TEÓRICO}$), através da equação 1.

$$\rho_{TEÓRICO} = \frac{(P_{Al_2O_3} \times \rho_{Al_2O_3}) + (P_{ZrO_2} \times \rho_{ZrO_2})}{100} = \frac{(P_{Al_2O_3} \times 8,98) + (P_{ZrO_2} \times 6,05)}{100} \quad (1)$$

Onde:

$\rho_{TEÓRICO}$: massa específica teórica [g/cm³].

$P_{Al_2O_3}$: concentração, em peso, de Al_2O_3 .

P_{ZrO_2} : concentração, em peso, de ZrO_2 .

$\rho_{Al_2O_3}$: massa específica da Al_2O_3 ($\rho_{Al_2O_3} = 8,98$ g/cm³)

ρ_{ZrO_2} : massa específica da ZrO_2 ($\rho_{ZrO_2} = 6,05$ g/cm³).

2.2.2 Caracterização das amostras sinterizadas

As matérias primas, os compactos a verde e os compósitos sinterizados foram caracterizadas por difração de raios X para identificação das fases cristalinas utilizando um difratômetro PANALYTICAL EMPYREAN, utilizando a radiação Cu-K α , com varredura entre 20° à 80°, com passo angular de 0,02° e 80s por ponto de contagem.

Os picos cristalinos detectados nos difratogramas foram identificados utilizando o software HIGHSCORE PLUS 3.0 através da base de dados PDF-4-ICDD ⁽⁴⁾, baseado nas microfichas JCPDS. A morfologia das partículas das matérias primas foi observada usando um microscópio eletrônico HITACHI TM3000, através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A visualização da morfologia dos grãos da matéria prima, dos compactos a verde e dos compósitos sinterizados foi realizada utilizando técnicas de microscopia

eletrônica de varredura (MEV).

O tamanho médio de grão foi feito utilizando o software IMAGE J, com base no diâmetro de Ferret dos compósitos sinterizados.

Todos os resultados foram correlacionados com o aumento da densificação do compósito após a sinterização, o gradiente de concentração de $ZrO_2(Y_2O_3)$ com estrutura cristalina tetragonal e a presença da matriz de $\alpha-Al_2O_3$ na microestrutura dos compósitos sinterizados.

2.2.3 Avaliação das propriedades mecânicas

Os resultados de microdureza e tenacidade a fratura foram aferidos utilizando o método de indentação de Vickers, com carga de indentação de 1000gf (9,81N) durante 30s, baseando-se nas normas ASTM-C-1327-99⁽⁵⁾ e ASTM-C-1421-99⁽⁶⁾, com a utilização das equações 2 – 3 para o cálculo da dureza e tenacidade a fratura das amostras sinterizadas, respectivamente.

$$H = 1,854 \times \frac{F}{D^2} \quad (2)$$

Onde:

H: dureza Vickers do compósito [GPa].

F: carga de indentação [N].

D: média das diagonais de indentação [m].

$$K_{1C} = 0,019 \times H_A \times \left(\frac{E}{H}\right)^{\frac{2}{5}} \times L^{\frac{-1}{2}} \quad (3)$$

Onde:

K_{1C} : tenacidade a fratura do compósito [$MPa \times m^{1/2}$].

E: módulo de elasticidade do compósito [GPa].

H_A : dureza teórica do compósito [GPa].

L: maior comprimento da trinca radial [m].

A resistência a flexão foi aferida através do ensaio de flexão biaxial, utilizando um aparato composto por um pistão e uma base com três esferas de aço temperado posicionadas em três pontos equidistantes formando um arco de 120°. Os corpos de prova com o formato cilíndrico possuíam dimensões iguais a: 12 mm de diâmetro com 1,4 mm de espessura. Todos os ensaios foram realizados numa máquina universal EMIC DL 10000 seguindo a norma ISO 6872⁽⁷⁾, seguindo as equações 4 – 6, usadas para definir o módulo de ruptura dos compósitos.

$$\sigma_F = \frac{0,2387P(X - Y)}{b^2} \quad (4)$$

$$X = (1 + \nu)\ln\left(\frac{r_2}{r_3}\right)^2 + \left[\frac{1 - \nu}{2}\right] \left[\frac{r_2}{r_3}\right]^2 \quad (5)$$

$$Y = (1 + \nu)\left[1 + \ln\left(\frac{r_1}{r_3}\right)\right]^2 + [1 - \nu] \left[\frac{r_1}{r_3}\right]^2 \quad (6)$$

Onde:

σ_F : módulo de ruptura [Mpa].

P: força máxima suportada pelo espécime [N].

ν : coeficiente de Poisson.

r_1 : raio do círculo composto pelas esferas do suporte [mm].

r_2 : raio do área carregada [mm].

r_3 : raio da amostra [mm].

b: espessura da amostra na região de origem da fratura [mm].

Os resultados obtidos no ensaio de flexão biaxial apresentaram uma distribuição assimétrica, característica de materiais cerâmicos. Portanto, os resultados foram analisados estatisticamente, utilizando a estatística de Weibull. As equações 7 - 8 definem os modelos matemáticos de Weibull.

$$P_F = \frac{i - 0,50}{N} \quad (7)$$

Onde:

P_F : probabilidade de falha acumulada.

i: posição do espécime, em relação à ordenação decrescente dos resultados.

N: número de espécimes analisados.

$$P_F = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right] \quad (8)$$

Onde:

P_F : probabilidade de falha acumulada.

σ : resistência a flexão [MPa].

σ_0 : força de Weibull característica [MPa].

m: módulo de Weibull.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização das matérias primas

A Figura 2 apresenta as análises em difração de raios X das matérias primas utilizadas para a sinterização dos compostos.

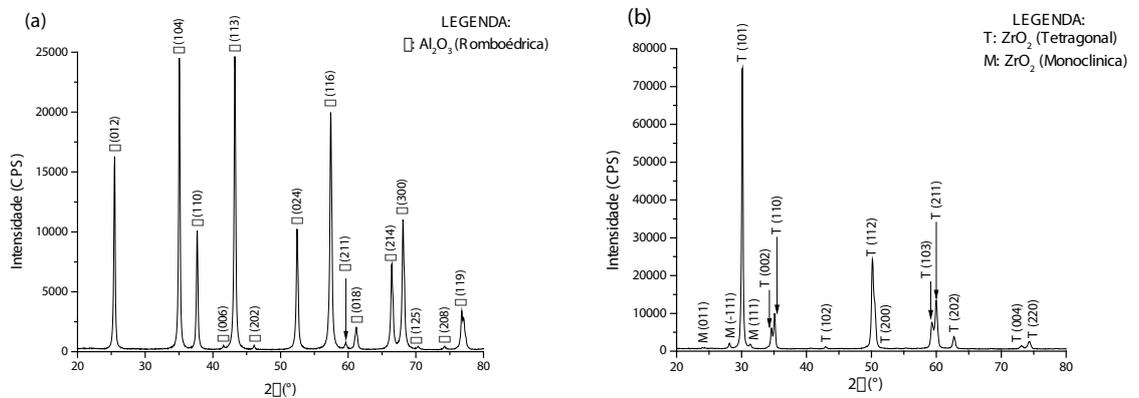


Figura 2 – Difratomogramas das matérias primas utilizadas: a) Al_2O_3 e b) $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ nanoparticulada

Observa-se na Figura 1 - (a) a presença da fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizada como matriz para o compósito. Na Figura 1 - (b), as fases cristalinas de ZrO_2 tetragonal (fase metaestável) e ZrO_2 monoclinica (fase estável) podem ser observadas no difratograma. É possível notar que o grau de impurezas das matérias primas é desprezível dentro da faixa de análise.

3.2 Caracterização microestrutural dos compósitos compactados

No difratograma mostrado na Figura 3 é apresentado as fases cristalinas antes do processo de sinterização, prensados uniaxialmente a 50 MPa. Nota-se que as amostras estão homogêneas, devido, a presença das fases cristalinas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 tetragonal e ZrO_2 monoclinica.

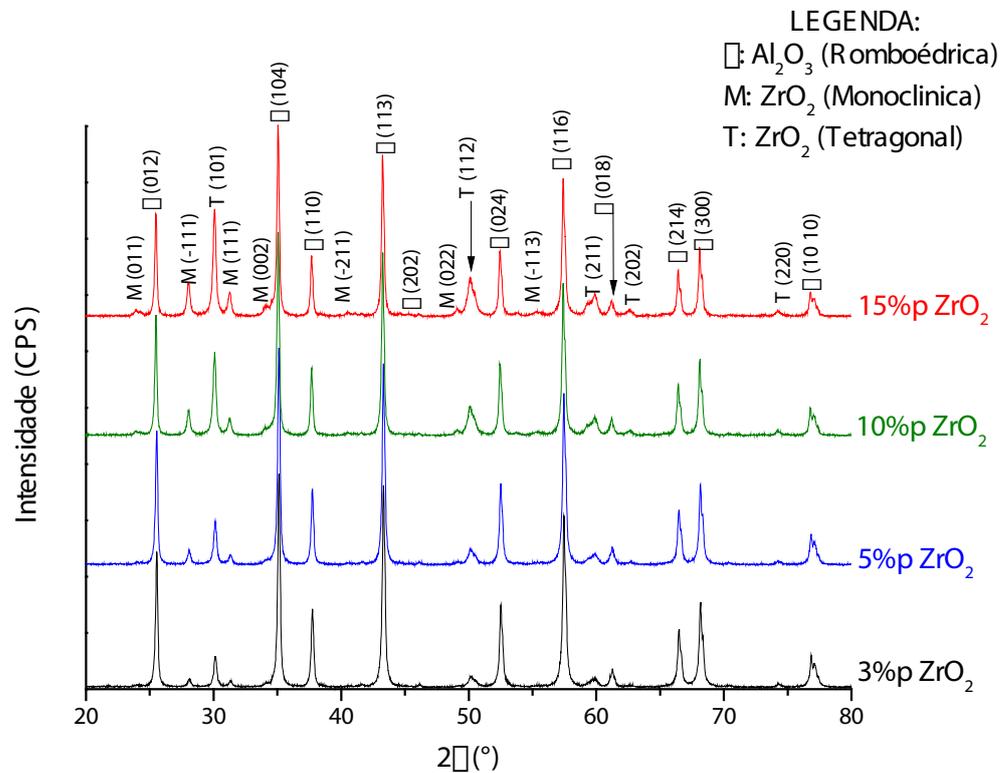


Figura 3 – Difratoograma em Raios X das amostras compactadas em diferentes composições de ZrO₂(Y₂O₃)

A Figura 4 apresenta os resultados da densidade relativa dos compactos a verde e dos compostos sinterizados a 1600°C durante 2h.

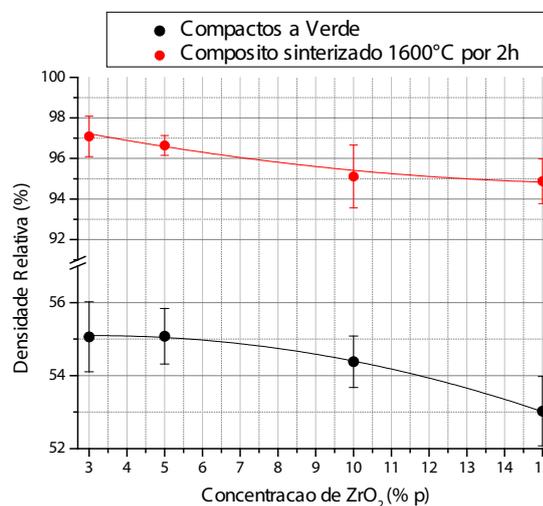


Figura 4 – Densidade relativa dos compactos a verde (linha preta) e compostos sinterizados (linha vermelha)

Observa-se na Figura 4 as amostras compactadas apresentaram densidade a verde na ordem de 55%. A aplicação de 5% de ligante, em peso, permitiu a homogeneidade do compósito, fazendo com que as partículas de ZrO₂ se acomodem na matriz de Al₂O₃, causando o alto grau de densidade a verde nas amostras. Após o processo de sinterização, o compósito apresentou densidade relativa superior a 95%,

consequentemente, pode-se afirmar que os ciclos de sinterização dos compósitos foram eficazes, permitindo a eliminação contínua do ligante utilizado no processo de prensagem, crescimento dos grãos, que por sua vez, causará a eliminação de poros nas amostras sinterizadas.

A Figura 5 mostra a retração volumétrica após o processo de sinterização à 1600°C por 2h.

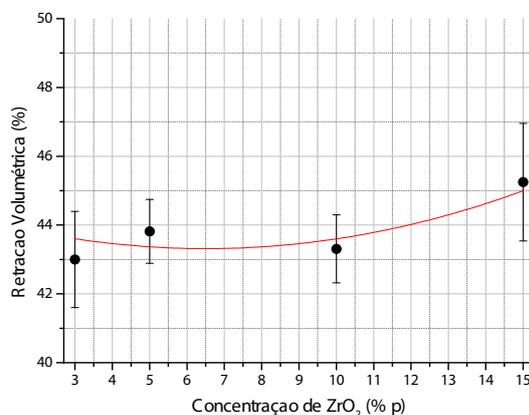


Figura 5 – Retração volumétrica em função da concentração de ZrO₂(Y₂O₃) nanoparticulada

A retração volumétrica do material após o processo de sinterização a 1600°C por 2h, atingiu o valor máximo de 55%, indicando que quanto maior a porcentagem, em peso, de ZrO₂ no composto, menor será a retração volumétrica do material, devido ao coeficiente de expansão térmica do ZrO₂ ($=1,30 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) ser maior do que o do Al₂O₃ ($= 8,0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)⁽⁸⁻⁹⁾.

Na Figura 6, os compostos sinterizados com diferentes proporções em massa de ZrO₂(Y₂O₃) nanoparticulada foram analisadas por difração de raios X (DRX).

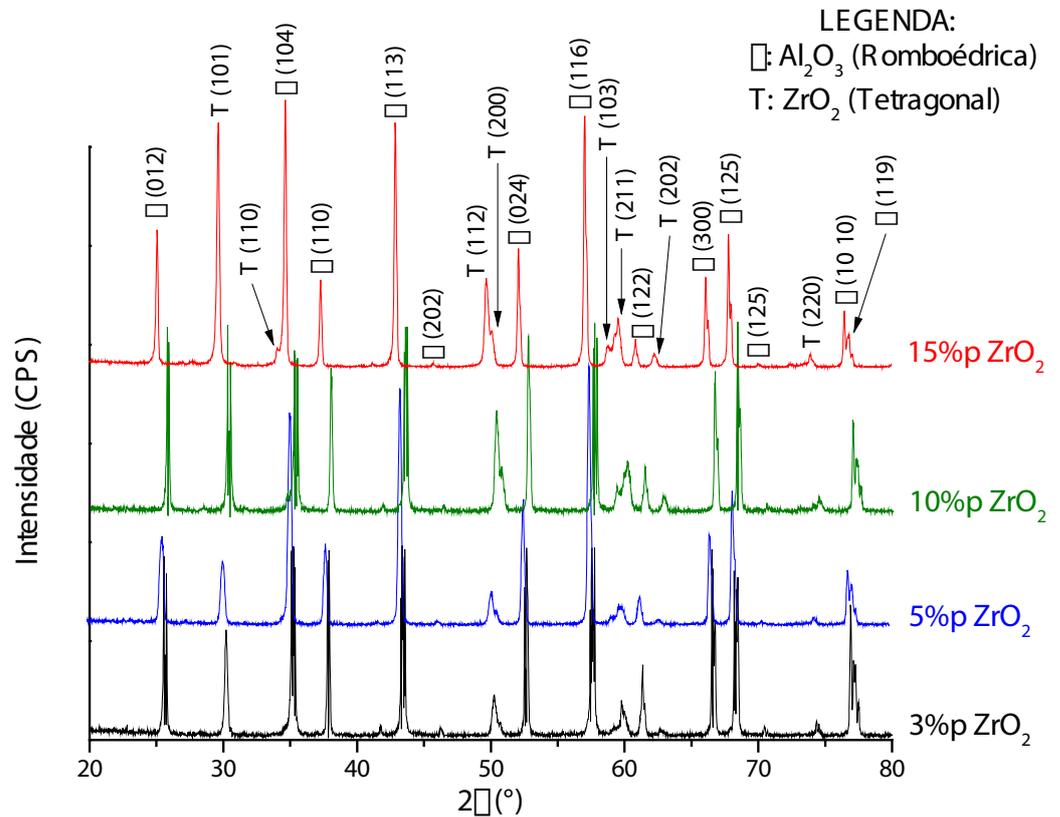


Figura 6 – Difratoograma dos compostos sinterizados a 1600°C por 2h com diferentes concentrações de ZrO₂(Y₂O₃) nanoparticulada

Observa-se que os picos cristalinos de ZrO₂ tetragonal (fase metaestável) aumentam de acordo com os teores ZrO₂(Y₂O₃) nanoparticulada adicionado na matriz de α-Al₂O₃. Observa-se que a fase de ZrO₂ monoclinica foi transformada em ZrO₂ tetragonal após a sinterização a 1600°C por 2h, independentemente dos compostos cerâmicos analisados. Em comparação com o difratograma das amostras compactadas, observa-se o aumento da fase tetragonal após o processo de sinterização, levando ao aumento da resistência mecânica do composto.

A Figura 7 mostra os resultados em microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras sinterizadas, lixadas até a granulação P1200 e polidas com pasta de diamante até 1µm. As amostras lixadas e polidas foram atacadas termicamente a 1450°C por 20 min, e posteriormente, foram metalizadas via sputtering, cobrindo a superfície com uma fina camada de ouro, melhorando a visualização dos contornos de grão e a posição dos grãos de t-ZrO₂ na matriz de α-Al₂O₃.

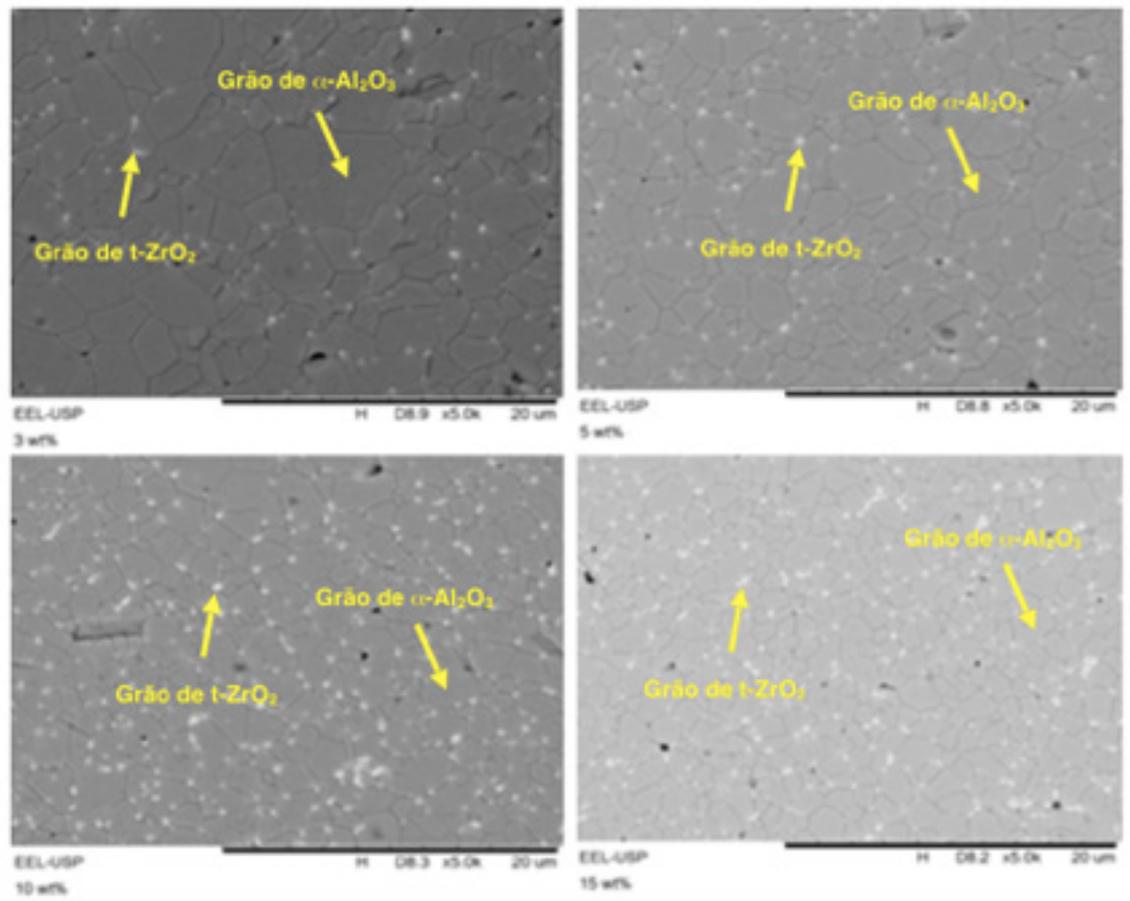


Figura 7 – Micrografias do compósito Al_2O_3 com diferentes concentrações de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$: 3%p de ZrO_2 ; 5%p de ZrO_2 ; 10%p de ZrO_2 ; 15%p de ZrO_2

Nas micrografias dos compósitos sinterizados mostrados na Figura 7, observa-se que as partículas de $t\text{-ZrO}_2$ (região clara) estão posicionadas em torno dos contornos de grão da matriz de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (região escura), e aumentando a fração, em massa, de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, aumenta-se a quantidade de aglomerados de grãos de ZrO_2 em torno dos contornos de grão, fazendo com que haja o aumento da tenacidade do composto por transformação de fase tetragonal monoclínica.

A Figura 8 micrografias de fratura dos compósitos em diferentes proporções de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, observando a distribuição de grãos de ZrO_2 no interior dos compostos sinterizados e fraturados, aplicando uma tensão cisalhante.

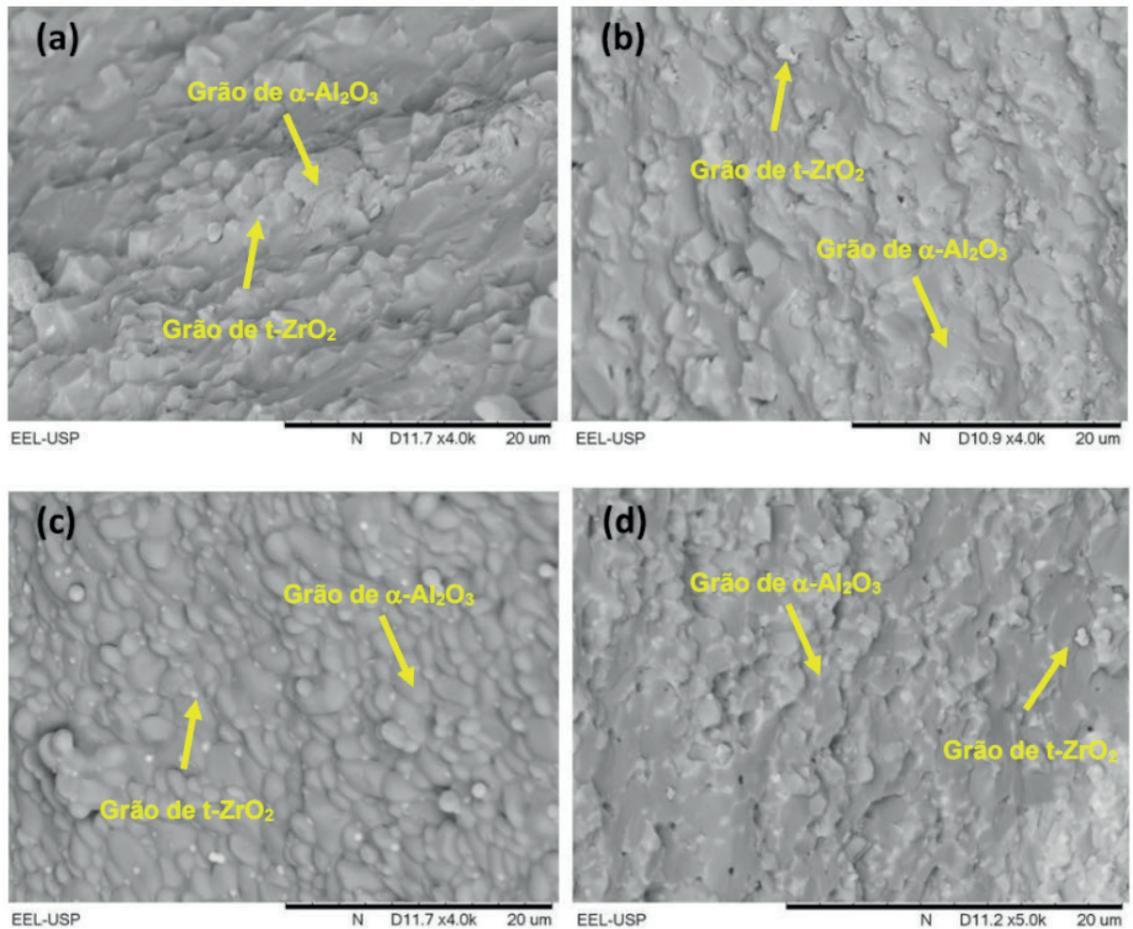


Figura 8 – Micrografias de fratura dos compostos com diferentes concentrações de $ZrO_2(Y_2O_3)$: (a) 3%p de ZrO_2 ; (b) 5%p de ZrO_2 ; (c) 10%p de ZrO_2 ; (d) 15%p de ZrO_2

A micrografia apresentada na Figura 8 mostra uma fratura do tipo frágil nos contornos de grão da matriz de $\alpha-Al_2O_3$ (fratura frágil intergranular). Observou-se que os grãos de ZrO_2 estão posicionados no interior dos compostos fraturados na matriz de $\alpha-Al_2O_3$.

3.3 Avaliação das propriedades mecânicas

A Figura 9 mostra os resultados do ensaio de microdureza Vickers dos compostos com diferentes concentrações de $ZrO_2(Y_2O_3)$ nanoparticulada.

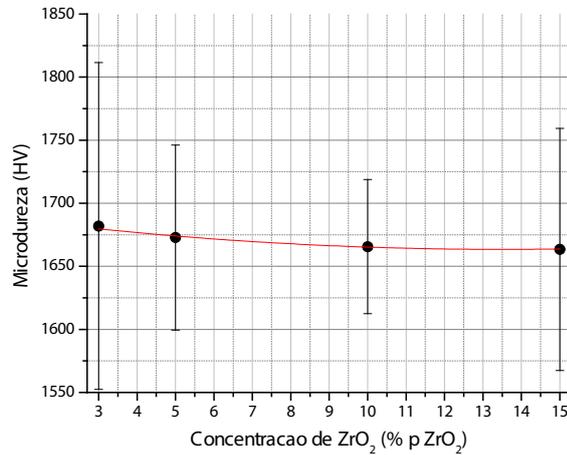


Figura 9 – Resultados de microdureza Vickers dos compostos sinterizados com diferentes concentrações de ZrO₂(Y₂O₃)

Observa-se que o aumento da fração mássica de ZrO₂(Y₂O₃) nanoparticulada na matriz de Al₂O₃, promoveu um aumento da densificação dos compósitos, porém levou a diminuição da dureza do material.

A Figura 10 mostra os resultados de tenacidade a fratura através do método de propagação de trincas dos compostos com diferentes concentrações de ZrO₂(Y₂O₃) nanoparticulada.

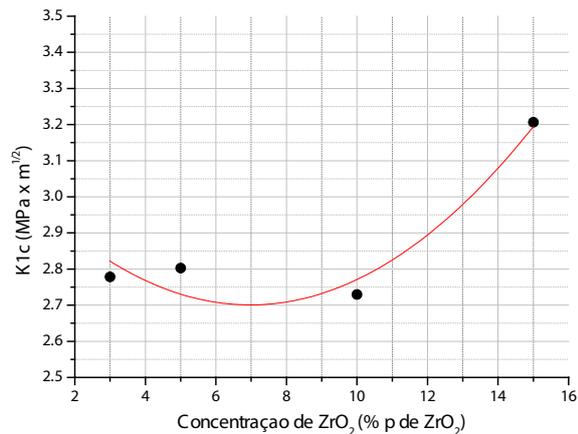


Figura 10 – Resultados de tenacidade à fratura dos compostos sinterizados à 1600°C por 2h com diferentes concentrações de ZrO₂(Y₂O₃)

Outro fator observado, é o aumento da tenacidade a fratura do material, justificada pela ativação do mecanismo de tenacificação por transformação de fases do reforço de zircônia. Este fenômeno é ativado pelas tensões residuais promovidas pela propagação de trincas na matriz de Al₂O₃ ao se propagar pode encontrar grãos de ZrO₂ causando a transformação de fase do grão de ZrO₂ em uma fase mais estável causando o aumento da tenacidade a fratura do material.

A Figura 11 mostra os resultados do tamanho médio de grão (TMG) de Al₂O₃ em relação a concentração de ZrO₂(Y₂O₃) com o auxílio do software IMAGE J, determinou-se o diâmetro de Ferret das partículas dos compostos com diferentes proporções de

ZrO₂(Y₂O₃) nanoparticulada.

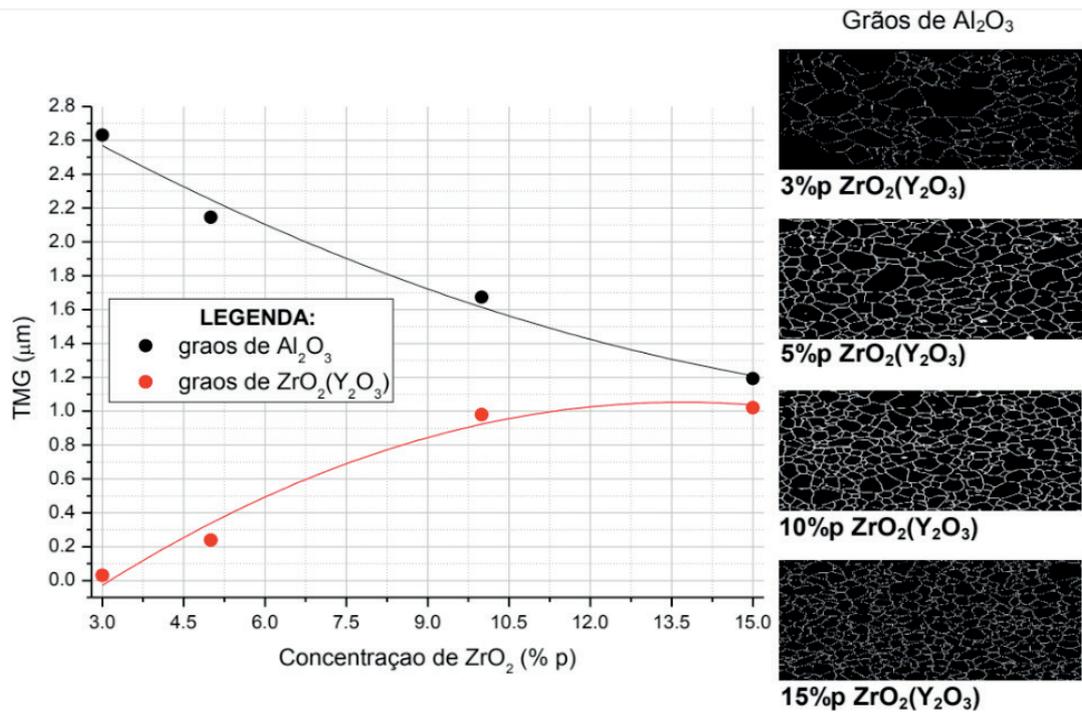


Figura 11 – Tamanho médio dos grãos de Al₂O₃ em relação a concentração de ZrO₂(Y₂O₃) dos compostos

Os resultados das análises quantitativa do tamanho médio de grão, mostrado na Figura 11, mostrou uma redução que o tamanho médio da matriz de Al₂O₃ reduziu de 2,6 mm para 2,2 mm a 1,7 mm e a 1,2 mm, quando é adicionado 3%p, 5%p, 10%p e 15%p de ZrO₂, respectivamente. Isso mostra que a adição e a dispersão de ZrO₂ inibiu o crescimento dos grãos de Al₂O₃, confirmando os efeitos de crescimento de grãos em sistemas binários de cerâmicas⁽⁹⁾.

A análise estatística de Weibull dos compósitos sinterizados com diferentes concentrações de ZrO₂(Y₂O₃) à 1600°C por 2h é apresentada na Figura 12.

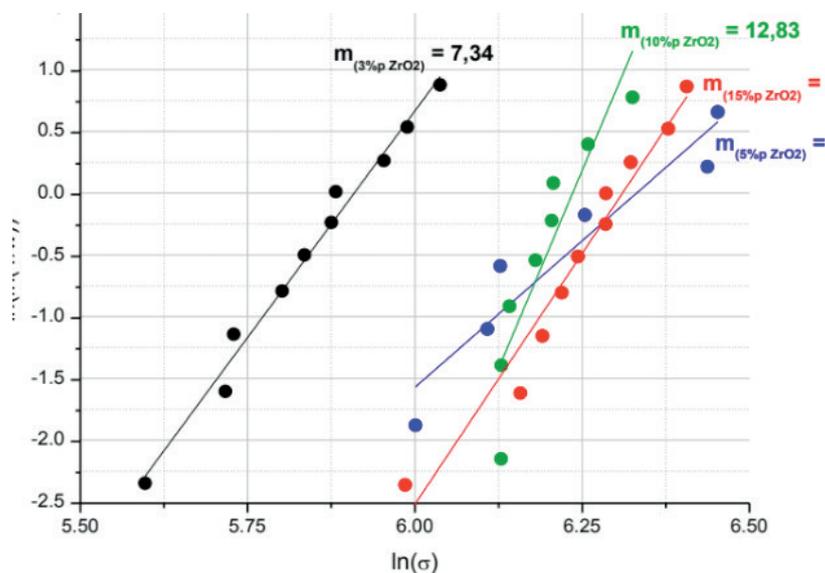


Figura 12 – Curva e módulo de Weibull dos compósitos sinterizados com diferentes concentrações de ZrO₂(Y₂O₃) à 1600°C por 2h

O módulo de Weibull variou de acordo com a concentração de ZrO_2 de 7,34 para 4,75 a 12,83 a 8,12 nos compósitos contendo 3%p, 5%p, 10%p e 15%p, respectivamente, de $ZrO_2(Y_2O_3)$. O módulo de Weibull encontrado nos compósitos contendo 10%p de ZrO_2 foi maior, e portanto, para essa composição a resistência aos esforços de flexão será maior, contribuindo para a maior confiabilidade desse grupo de amostras frente as outras composições estudadas⁽¹⁰⁻¹³⁾.

A Figura 13 mostra a probabilidade de falha dos compostos submetidos a tensões de compressão.

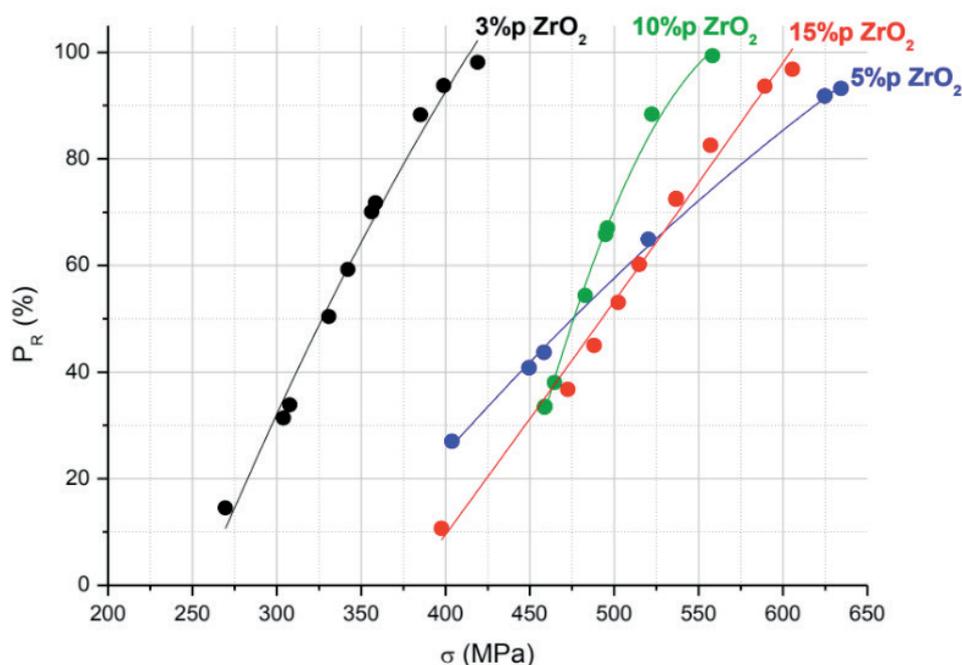


Figura 13 – Probabilidade de ruptura dos compostos submetidos a tensões de compressão após o ensaio de flexão biaxial

A Figura 13 mostrou que o composto contendo 5%p $ZrO_2(Y_2O_3)$ apresentou maior resistência a flexão, alcançando o valor máximo de 635MPa. Porém, o resultado do compósito com 10%p $ZrO_2(Y_2O_3)$ apresentou o maior módulo de Weibull, portanto, maior confiabilidade, com valor médio aferido significativamente menor, cerca de 490MPa. Este fenômeno pode ser justificado, devido, a uma maior dispersão de grãos de ZrO_2 no interior da matriz de Al_2O_3 nos compósitos contendo 10%p ZrO_2 , garantindo maior homogeneidade nos resultados.

Observou-se que a resistência a flexão em todas as composições aumentou, indicando que o mecanismo de tenacificação por transformação martensítica t- ZrO_2 (metaestável) m- ZrO_2 (estável) foi eficaz.

4 | CONCLUSÕES

Nos compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ utilizando $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ nanoparticulada, variando as composições, em peso, de zircônia de 3% a 15%, sinterizados a 1600°C por 2h, teve como resultado a presença das fases cristalinas de Al_2O_3 romboédrica ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) e ZrO_2 tetragonal ($t\text{-ZrO}_2$), atingindo densidade relativa em torno de 95%, dureza atingindo o valor mínimo de 1670 HV e tenacidade a fratura atingindo o valor máximo de $3,2\text{MPa}\times\text{m}^{1/2}$ no compósito de maior porcentagem em massa de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$. O módulo de Weibull variou de 4,75 a 12,83, apresentando maior resistência a flexão no compósito contendo 5%p ZrO_2 , com 635Mpa e módulo de 4,75. O principal mecanismo responsável pelo aumento da resistência mecânica com o aumento da dispersão de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ na matriz de Al_2O_3 tem sido o processo de endurecimento da transformação de fase induzida pelo estresse baseado a transformação martensítica $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$, enquanto, outros mecanismos, como o tamanho decrescente de grãos da matriz de Al_2O_3 e estresses gerados pelo a incompatibilidade térmica entre Al_2O_3 e ZrO_2 são menos importante. Este estudo pode servir como um guia para desenvolvimentos de produtos levando em consideração construções com geométricas, combinando as variações composicionais e parâmetros de processamento, tais como matérias-primas, parâmetros de sinterização do sistema de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPERJ e ao CNPq pelo apoio financeiro dado ao autor Claudinei dos Santos.

REFERÊNCIAS

ANUSAVICE, K. J. & PHILLIPS. **Materiais dentários**, 2005, 11^a Ed., Elsevier LTDA.

MORAES, M.C. **Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos alumina-zircônia para próteses dentárias**, 2004, 256 pp. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, IME/ RJ, Rio de Janeiro.

PALMEIRA, A. A. **Estudo comparativo da sinterização de pós nanoestruturados e microestruturados de ZrO_2 tetragonal estabilizado com Y_2O_3** , 2012, 165 pp. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, USP/ SP, São Paulo.

JCPDS - **Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Inorganic Materials**, International Centre for Diffraction Data Swarthmore, Pensilvania, 2004.

ASTM: C-1327-99, **Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics**, 1999, pp. 1-8.

ASTM: C-1421-99, **Standard Test for Method Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Temperature**, 1999, pp. 1-32.

ISO 6872, **Flexure Fixture for Dental Ceramic, 2008, Dentistry – Ceramic Materials**, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 2008.

TUAN, W.H., CHEN, R.Z., WANG, T.C., CHANG, C.H., KUO, P.S. **Mechanical Properties of Al₂O₃/ZrO₂ Composites**. Journal of the Europe Ceramic Society, 22, (2002).

CHAIM, R. **Activation energy and grain growth in nanocrystalline Y-TZP ceramics**. Materials Science and Engineering A, 486, (2008), 439-446.

Amoros, J.L.; Sanchez, E.; Cantavella, V.; Monzó, M.; Timellini, G.; Brindley, C. – **Propiedades mecánicas de los soportes cerámicos crudos – QUALICER'2000**.

Zanotto, E.D.; Migliore, A. R – **Propriedades Mecânicas de Materiais Cerâmicos: Uma Introdução – Cerâmica**, Volume 37, No 247, p. 7-16, Janeiro/Fevereiro, 1991.

I Denry, J.R. Kelly. **State of the art of zirconia for dental applications**. Dent Mater 2008;24: pp.299–307.

EFEITO DA ADIÇÃO DO RESÍDUO DE POLIMENTO DE PORCELANATO NAS PROPRIEDADES DE BLOCOS CERÂMICOS

Geovana Lira Santana

Universidade Federal da Paraíba – Departamento de Engenharia de Materiais
João Pessoa – Paraíba

Manoel da Cruz Barbosa Neto

Universidade Federal da Paraíba – Departamento de Engenharia de Materiais
João Pessoa – Paraíba

Ricardo Peixoto Suassuna Dutra

Universidade Federal da Paraíba – Departamento de Engenharia de Materiais Professor Doutor -
João Pessoa – Paraíba

Daniel Araújo de Macedo

Universidade Federal da Paraíba – Departamento de Engenharia de Materiais Professor Doutor -
João Pessoa – Paraíba

Lizandra Fernanda Araújo Campos

Universidade Federal da Paraíba – Departamento de Engenharia de Materiais Professor (a) Doutor
(a) - João Pessoa – Paraíba

RESUMO: Este trabalho apresenta como objetivo o estudo das propriedades tecnológicas de blocos cerâmicos com adição de resíduo do polimento de porcelanato. Os corpos de provas são produzidos com base argilosa, onde o resíduo é introduzido em concentrações de 10% e 20% em massa, para avaliar a sua influência nas propriedades do bloco cerâmico. Todos estes materiais foram caracterizados através da determinação de sua composição química

(FRX) e por difração de raio X. A sinterização foi realizada em temperaturas de 850°C, 950°C e 1100°C, com taxa de aquecimento de 2°C/min e patamar de 60min. Após isto, obtiveram-se as propriedades tecnológicas das amostras, tais como: Perda ao fogo, retração linear à queima, absorção de água, porosidade e densidade aparente, como também, propriedades de resistência mecânica através do ensaio de resistência à flexão. Os resultados mostram que a adição dos resíduos influenciou tanto nas propriedades tecnológicas, quanto nas propriedades mecânicas avaliadas neste estudo.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduo de porcelanato; Temperatura de sinterização; Propriedades tecnológicas.

ABSTRACT: This work presents as objective the study of the technological properties of ceramic blocks with addition of residue of porcelain polish. The test bodies are produced with a clay base, where the residue is introduced in concentrations of 10% and 20% by mass, to evaluate their influence on the properties of the ceramic block. The sintering was performed at temperatures of 850 ° C, 950 ° C and 1100 ° C, with a heating rate of 2 ° C / min and 60min landing. After that, the technological properties of the samples were obtained, such as: Loss to fire, linear retraction to the burning, water

absorption, porosity and apparent density, as well as mechanical resistance properties through the flexural strength test. The results show that the addition of residues influenced both the technological properties and the mechanical properties evaluated in this study.

KEYWORDS: Porcelain residue; Sintering temperature; Technological properties.

1 | INTRODUÇÃO

Para abastecer as necessidades produtivas do mundo moderno, foi necessário um aumento da produção industrial que, conseqüentemente favorece o aumento de resíduos fabricados, causando danos ao meio ambiente e a saúde humana, caso não seja descartado de maneira correta. Como é pouco provável a interrupção da produção, a solução consiste em reaproveitar os resíduos gerados nos diversos processos produtivos (MOREIRA et. al. 2005). Estes subprodutos gerados podem ser reutilizados diretamente ou podem ser aproveitados como aditivos em outros processos industriais (ISO 14040). Esta busca por métodos de reciclagem dos resíduos industriais tem estimulado o desenvolvimento de pesquisas que tratam estes poluentes como matérias-primas importantes com maior valor de aplicação inserido, transformando o resíduo em bens úteis para sociedade. Esta iniciativa é necessária e possibilita a descoberta de novos produtos (CASAGRANDE, 2008). A viabilização da utilização de resíduos pelas indústrias cerâmicas dá-se pela possibilidade da substituição de uma ou mais matérias-primas da composição original pelo resíduo, mantendo-se o processo de produção igual ao convencionalmente utilizado. Além da exigência da melhoria da qualidade e eficiência produtiva dos produtos fabricados (KUMMER, 2007).

A indústria de produção de porcelanatos e grês polidos vem crescendo nos últimos anos. O porcelanato polido é o mais produzido comercialmente, por possuir importantes características estéticas. Este produto requer uma etapa final de polimento, a fim de retirar defeitos e dar brilho à superfície do material, porém este processo gera uma grande quantidade de resíduo. Este resíduo é constituído pela mistura do material cerâmico oriundo do polimento em junção com o material abrasivo, geralmente composto por partículas de silício aglomeradas por cimentos à base de cloretos magnesianos, desprendido durante o processo, evidenciando seu potencial como matéria-prima cerâmica alternativa (OLIVEIRA, 1998; MARQUES et. Al. 2007).

Tendo em vista que este resíduo é comumente depositado em aterros, como é feito a maioria dos resíduos gerados pela indústria cerâmica no Brasil (BERNARDIN, 2006). Este trabalho tem por objetivo utilizar o resíduo do polimento de porcelanato na fabricação de tijolos cerâmicos como aditivo a matéria-prima original, visando à diminuição do uso da mesma, como a melhoria nas propriedades mecânicas do produto final em comparação com o produto convencional.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

O resíduo de polimento de porcelanato foi obtido de uma indústria de fabricação de porcelanato localizada na região metropolitana de João Pessoa. Os corpos de provas foram fabricados com uma base de cerâmica vermelha formada pela mistura de dois tipos de argilas (plástica e não-plástica) em proporções iguais, onde o resíduo foi adicionado em dois diferentes teores. Os resíduos foram caracterizados através da determinação da sua composição por meio da difração de raio X (DRX) e fluorescência de raio X (FRX) realizados no Laboratório de Solidificação Rápida, LSR na Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Para os ensaios de caracterização as matérias primas foram secas, desaglomeradas em almofariz com o auxílio do pistilo e peneiradas através de peneira ABNT N° 200, com exceção das formulações preparadas para prensagem que foi peneirada em peneira ABNT N°40.

Foram utilizadas noventa amostras divididas em três grupos, de acordo com sua temperatura de sinterização. Cada grupo, por sua vez, possui dez amostras de cada formulação identificadas por ordem alfanumérica. As amostras de argila pura são denominadas por A, onde se classificam na escala de A1 a A10 para o grupo sinterizado à 850°C, A11 a A20, sinterizados à 950°C e A21 a A30, sinterizados à 1100°C. As amostras com adição do resíduo são identificadas de maneira similar, alterando apenas a letra antecessora, tal que para as formulações com 10% e 20% de resíduo de polimento de porcelanato sejam B e C respectivamente, e para o resíduo de lingotamento do aço sejam D e E respectivamente.

3 | PREPARAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As argilas foram desaglomeradas mecanicamente em tamanhos de partículas menores, com o auxílio de pistilo e almofariz, facilitando o processo de moagem, ao qual foi submetida na sequência. Para a moagem da argila, utilizou-se o moinho de bolas do Laboratório de Solidificação Rápida, LSR, UFPB, onde a intenção desse processo é reduzir o tamanho das partículas da argila, para auxiliar na etapa de peneiramento. O resíduo de Porcelanato, por sua vez, passou, por um processo de secagem inicial ao ar livre, e em seguida foi colocado em estufa a 60°C, onde permaneceram por, no mínimo 24 horas, com o intuito de retirar a umidade remanescente do material. Após a secagem, o resíduo teve o tamanho de suas partículas reduzidas com o auxílio do almofariz e pistilo. Por fim, ambas as matérias-primas foram peneiradas em peneira de malha 40 ASTM, a fim de obter partículas de tamanho desejável para o processo de conformação.

4 | CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

a. Fluorescência de Raio X

A Fluorescência de Raios X é um método de análise química que permite determinar a composição química de um material, bem como conhecer a concentração de cada elemento na amostra. A análise por Fluorescência de Raios X foi realizada no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR), localizado na Universidade Federal da Paraíba, no equipamento XRF-1800 da Shimadzu. Para que as argilas e os resíduos tivessem condições de serem analisadas, foi necessário peneirar as amostras em peneira de malha 200 ASTM e, posteriormente, prensá-las na forma de pastilhas circulares e secá-las em estufa a 60°C para que pudessem ser analisadas.

b. Difração de Raio X

A difratometria de raios X é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural, a qual possibilita identificar um composto químico a partir da determinação de sua estrutura cristalina. Essa análise foi no Laboratório de Solidificação Rápida, LSR, UFPB. Para tal procedimento, também foi necessário peneirar as amostras de argilas e resíduos em peneira de malha 200 ASTM, de modo que reduzindo o tamanho do grão, possa ter uma maior área superficial e conseqüentemente uma maior interação do material com o feixe de raios X.

5 | PREPARAÇÃO DAS FORMULAÇÕES

As formulações foram preparadas adicionando-se, em diferentes concentrações, o resíduo de polimento de porcelanato em corpos de provas constituídos de uma base argilosa formada por dois tipos de argila distintos. Os percentuais adicionados foram de 10% e 20%. A homogeneização da massa ocorreu de forma manual, utilizando-se apenas de uma colher para ajudar na uniformização da mesma.

A Tabela I apresenta, detalhadamente, os diferentes percentuais entre a argila e os resíduos gerados sob as diferentes temperaturas de queima.

| NOMENCLATURA | ARGILA (%) | RESÍDUO (%) |
|--------------|------------|-------------|
| AR | 100 | 0 |
| AR+RSP10 | 90 | 10 |
| AR+RSP20 | 80 | 20 |

Tabela I - Formulações utilizando resíduo e argila.

Para facilitar o entendimento é necessário compreender as nomenclaturas utilizadas na Tabela I. A sigla AR identifica a presença de argila. Já as siglas RSP correspondem às amostras com presença de resíduo do porcelanato, onde a porcentagem em massa de resíduo adicionada à massa cerâmica depende da

numeração final de 10 e 20.

6 | PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova foram produzidos a partir do processo de prensagem uniaxial. Inicialmente, foi necessário colocar a formulação a ser prensada em estufa a 60°C, para a correção da umidade. Após 24 horas da secagem do material, foi necessário adicionar a cada formulação 8% de água em relação à massa total da formulação, na qual deveria ser bem misturada com o intuito de promover a homogeneização da mesma. Seguidas 24 horas após a homogeneização, as massas cerâmicas, que foram armazenadas em recipientes, com o intuito de protegê-las da umidade do ar, foram, então, direcionadas ao processo de conformação, utilizando-se de uma prensa hidráulica. Determinou-se para a realização dessa etapa do processamento a aplicação de carga de cinco toneladas, por um tempo aproximado de 5 segundos, aliviando a pressão ao atingir a metade da carga estipulada. A cada amostra fabricada, era necessário que a mesma fosse pesada e medida suas dimensões, com o auxílio de balança de precisão de 0,0001g e paquímetro eletrônico com precisão de 0,01 mm, respectivamente. Foram confeccionados 30 corpos de prova para cada formulação, apresentando-se esses na forma de placas.

7 | TRATAMENTO TÉRMICO

A etapa inicial do tratamento térmico dos corpos de provas foi a secagem. As amostras permaneceram em estufa a 110°C por 24 horas. Posteriormente, foi realizada a sinterização, nas temperaturas de 850°C, 950°C e 1100°C, ocorrendo a uma taxa de aquecimento de 2°C/min e permanecendo por 60 minutos na temperatura estabelecida. Ao final de cada etapa, os corpos de prova eram novamente pesados e medidos. Após o tratamento térmico os ensaios de porosidade e densidade aparente foram feitas pelo Método de Arquimedes. Os corpos de prova ficaram submersos em água por 24 horas à temperatura ambiente, em seguida, a água em excesso foi retirada, e ainda úmido, eles foram pesados em balança eletrônica de precisão para medir o peso da amostra úmida. Posteriormente, foi obtido o peso da amostra imersa, com o auxílio de um béquer.

8 | ENSAIO MECÂNICO

Por fim, os corpos de prova foram submetidos ao ensaio mecânico de flexão, ao qual foi utilizada uma velocidade de ensaio de 0,5mm/min. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB) em equipamento AG IS 10KN da Shimadzu.

9 | RESULTADOS E DISCURSÕES

A Tabela II mostra a composição química do resíduo do polimento de porcelanato, nela pode-se observar a presença de grandes quantidades de sílica, alumina e óxidos de magnésio, semelhante à composição química da base cerâmica utilizada, indicando compatibilidade do resíduo com a base cerâmica.

| | SiO_2 | Al_2O_3 | MgO | K_2O | CaO | Na_2O | Fe_2O_3 | TiO_2 | Outros |
|---------|---------|-----------|-------|--------|-------|---------|-----------|---------|--------|
| Resíduo | 67,00 | 16,72 | 8,61 | 2,60 | 1,51 | 1,31 | 0,72 | 0,27 | 1,76 |

Tabela II: Composição química (% em massa) do resíduo de polimento de porcelanato.

| | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | K_2O | CaO | MgO | TiO_2 | Na_2O | Outros |
|--------|---------|-----------|-----------|--------|-------|-------|---------|---------|--------|
| Argila | 62,50 | 20,70 | 7,30 | 2,72 | 1,94 | 1,82 | 1,42 | 0,99 | 0,72 |

Tabela III: Composição química (% em massa) das argilas utilizadas como base cerâmica.

Observa-se que o padrão de difração de raio X do resíduo de polimento de porcelanato está de acordo com os dados de composição química. O quartzo classifica-se como uma das três formas cristalinas polimórficas principais da sílica, formado pelos átomos de silício de oxigênio arranjados de forma tetraédrica. Pode-se concluir que o quartzo presente no gráfico é originado da sílica e alumina presente no porcelanato, enquanto que o óxido de magnésio está associado ao cimento presente no abrasivo (SANTOS et. al. 2006).

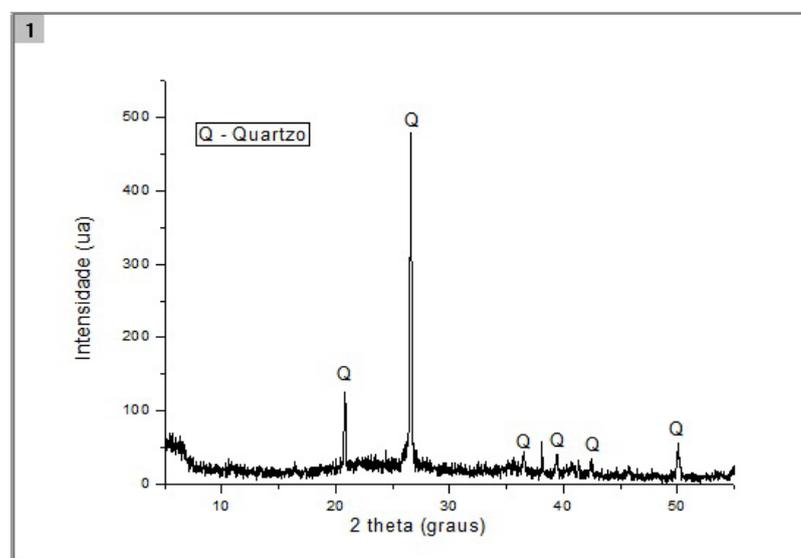


Figura 01- Difratograma do Resíduo de Polimento de Porcelanato.

A queima do resíduo de porcelanato libera gases, que estão relacionados com a queima do carvão de silício e a formação de sílica e CO_2 . Estes gases são liberados e são responsáveis pela formação de poros abertos. Este fenômeno explica o aumento da absorção de água e da porosidade aparente diretamente proporcional ao aumento do teor de resíduo utilizado em todas as temperaturas estudadas (Figura 2,3,4). Para

a composição de 10% na temperatura de queima de 1100°C (Figura 5), a densidade aparente apresentou um pequeno aumento, devido a presença de fase vítrea e fundentes no resíduo, que ocupam os poros fechados, tornando-a mais densa.

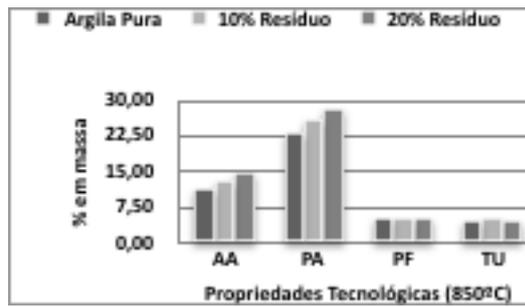


Figura 02 - Gráfico das propriedades tecnológicas à 850°C (absorção de água, porosidade aparente, perda ao fogo e teor de umidade) em função a porcentagem em massa.



Figura 03 - Gráfico das propriedades tecnológicas à 950°C (absorção de água, porosidade aparente, perda ao fogo e teor de umidade) em função a porcentagem em massa.

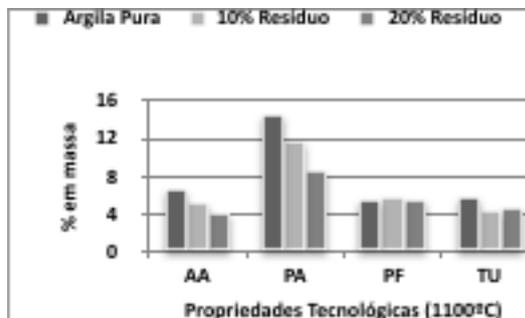


Figura 04 - Gráfico das propriedades tecnológicas à 1100°C (absorção de água, porosidade aparente, perda ao fogo e teor de umidade) em função a porcentagem em massa.

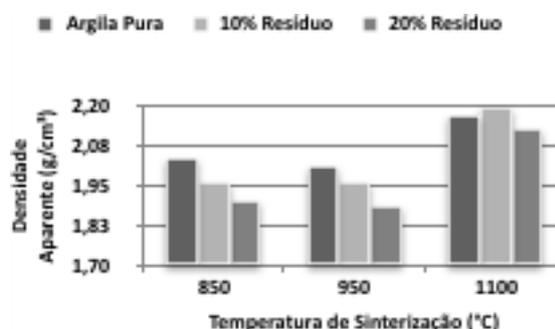


Figura 05 - Gráfico da densidade aparente em função das temperaturas estudadas.

Na temperatura de sinterização de 1100°C, houve um aumento significativo da resistência à flexão para as composições de 10% e 20% em relação aos tijolos

de argila pura. Nesta temperatura os materiais fundentes formam fase líquida e começa a preencher os poros. Os poros comportam-se como concentradores de tensão, propagando trincas. A redução da porosidade devido a presença de fase amorfa, melhora a resistência mecânica e a porosidade aparente. Além de ocorrer o aparecimento de novas fases cristalinas tais como mulita primária, explicando este aumento no valor do módulo da tensão de ruptura a flexão (Figura 8).

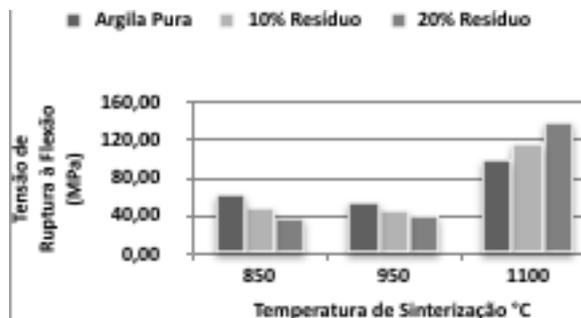


Figura 06 - Gráfico da tensão de ruptura à flexão em função da temperatura de sinterização, para cada formulação em estudo.

10 | CONCLUSÕES

Com base no estudo realizado e resultados obtidos, o resíduo produzido pelo processo de polimento do porcelanato possui propriedades químicas capazes de possibilitar a sua incorporação na fabricação da cerâmica vermelha. Observou-se o alto potencial de reciclagem através do ensaio de fluorescência de Raios X, devido à compatibilidade química identificada pelos compostos presentes tanto no resíduo quanto na massa cerâmica. O difratograma, por sua vez, apresentou os picos característicos do quartzo, material composto em sua maior parte por silicatos e alumina, e significativamente presente no polimento de porcelanato. A absorção da água e a porosidade aparente apresentaram um pequeno aumento, com o crescimento dos teores de resíduo, nas temperaturas em estudo. Porém, a perda ao fogo e o teor de umidade mantiveram-se constantes mesmo com a inserção do resíduo, o que indica a ausência de matéria orgânica no resíduo utilizado. Dentre as composições em estudo, destaca-se a composição de 20% na temperatura de queima de 1100°C, devido a sua redução da porosidade aparente, associado ao aumento da resistência mecânica à flexão.

REFERÊNCIA

BERNARDIN, Adriano Michael et al. **Reaproveitamento de Resíduos de Polimento e de Esmaltação para Obtenção de Cerâmica Celular**. Cerâmica Industrial, Criciúma, v. 11, p.31-34, dez. 2006.

CASAGRANDE, Marcos Cardoso et al. **Reaproveitamento de Resíduos Sólidos Industriais: Processamento e Aplicações no Setor Cerâmico**. Cerâmica Industrial, Florianópolis, v. 13, p.34-42,

abr. 2008.

KUMMER, Larissa et al. **Reutilização dos Resíduos de Polimento de Porcelanato e Feldspato na Fabricação de Novo Produto Cerâmico**. Cerâmica Industrial, Paraná, v. 3, n. 12, p.34-38, jun. 2007.

MARQUES, L. N. et al. **Re-aproveitamento do resíduo do polimento de porcelanato para utilização em massa cerâmica**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, Campina Grande, v. 2, p.34-42, 2007.

MOREIRA, J. M. S.; MANHÃES, J. P. V. T.; HOLANDA, J. N. F.. **Reaproveitamento de resíduo de rocha ornamental proveniente do Noroeste Fluminense em cerâmica vermelha**. Cerâmica, Campos dos Goytacazes, v. 51, p.180-186, 2005.

SANTOS, H. S. et al. **Estudo por microscopia eletrônica das transformações durante a queima de argilas altamente aluminosas brasileiras**. Cerâmica, São Paulo, v. 1, n. 52, p.125-137, 2006.

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA PROPORÇÃO DO SUBSTITUINTE CÁLCIO NA ATIVIDADE CATALÍTICA NA REDE DA PEROVSKITA



Anderson Costa Marques

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Escola de Ciências e Tecnologia, Natal-RN

Mariza de Carvalho Montenegro Fernandes

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Departamento de Engenharia de Materiais, Natal-
RN

Cássia Carla de Carvalho

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Escola de Ciências e Tecnologia, Natal-RN

Ana Karenina de Oliveira Paiva

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Departamento de Engenharia de Materiais, Natal-
RN

Filipe Martel de Magalhães Borges

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Escola de Ciências e Tecnologia, Natal-RN

Felipe Olobardi Freire

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Escola de Ciências e Tecnologia, Natal-RN

Alexandre de Sousa Campos

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Escola de Ciências e Tecnologia, Natal-RN

Juan Alberto Chaves Ruiz

Centro de Tecnologias do Gás e Energias
Renováveis, Natal-RN
andersoncosta.m@hotmail.com

RESUMO: O estudo de materiais com estrutura perovskita vem crescendo devido ao interesse na produção de catalisadores automotivos com

esse material. Esses catalisadores têm como objetivo converter gases de escape nocivos em outros menos prejudiciais ao meio ambiente. Estudos mostram que a substituição parcial do átomo de lantânio, por um átomo de cálcio, melhora a atividade catalítica do material. Neste trabalho foram comparadas duas proporções de substituição parcial: 20 e 40 mol%. O objetivo foi avaliar o comportamento da atividade catalítica em reações de combustão de metano. A síntese foi realizada pelo método dos precursores poliméricos segundo Pechini. O material foi calcinado a 700 e a 900 °C por 4h e caracterizado pelas análises termogravimétrica (ATG/DTG), difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram submetidas a um teste catalítico em reações de combustão de metano. A composição de 20 mol% apresentou maior atividade catalítica.

PALAVRAS-CHAVE: Perovskita, Substituinte, Pechini, Caracterização, Catálise Automotiva.

ABSTRACT: The study of perovskite structured materials has grown due to the interest in producing automotive catalysts with this material. These catalysts aim to convert pollutant gases in gases less harmful the environment. Studies show that the partial substitution of lanthanum atom by a calcium atom improves the material's catalytic activity. In this work two proportions of partial substitution, 20 and 40

mol% were compared. The objective was evaluate the behavior of catalytic activity in methane combustion reactions. The synthesis were made by polymeric precursors method according to Pechini. The material was calcined at 700 and 900 °C for 4h and characterized by Thermogravimetric analysis (ATG/DTG), X-ray diffraction and Scanning electron microscopy. The samples were submitted to Catalytic test in methane combustion reactions. The composition with 20 mol% presented a greater catalytic activity.

KEYWORDS: Perovskite, substituent, Pechini, Characterization, Automotive Catalysis.

1 | INTRODUÇÃO

Pesquisas com catalisadores automotivos tem ganhado destaque na área de engenharia de materiais, devido à capacidade desses dispositivos, de converter gases tóxicos em gases menos nocivos ao meio ambiente (CHENG, 2018, p.554). No Brasil, esses dispositivos são obrigatórios nos escapes dos carros, segundo a resolução 315 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Os materiais mais comumente utilizados para este tipo de aplicação são constituídos de paládio e platina, metais nobres. Porém pesquisadores como Voorhoeve et al (1976, p.300), pioneiro no desenvolvimento de materiais catalíticos conversores de gases tóxicos, estudou a obtenção de perovskitas catalíticas com terras raras em sua composição, mostrando que estes materiais podem ser tão eficientes quanto os catalisadores normalmente utilizados no mercado.

Vários métodos têm sido propostos para a obtenção da perovskita do tipo ABO_3 , sendo um deles o método de precursores poliméricos, utilizado neste trabalho. A partir dessa estrutura, temos A, sendo geralmente um lantanídeo e B um metal de transição. Permitindo assim, a formação do composto, manganato de lantânio ($LaMnO_3$). Segundo Ribeiro et al (2011, p. 348), no sítio A, localiza-se um cátion, possuindo um raio maior e sendo mais iônico, comparado com os outros, tendo número de coordenação 12 com oxigênios. Em relação ao sítio B, temos número de coordenação 6 com os oxigênios, apresentando uma estrutura geométrica octaédrica, sendo o cátion mais covalente e de raio atômico menor. Assim, temos como formador de rede, o manganês e, como modificador de rede, o lantânio, substituído parcialmente por cálcio. De acordo com Paiva et al (2014, p.147) e Merino et al (2005, p.243) mostram que a substituição parcial do átomo de lantânio por um átomo de cálcio (metal alcalino terroso), melhora a atividade catalítica do material, devido à diferença entre as valências destes átomos, gerando uma carga excedente que melhora a mobilidade de oxigênio do material, favorecendo assim as reações de oxi-redução.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese das perovskitas $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ (A20) e $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ (A40) foi realizada pelo método dos precursores poliméricos segundo Pechini (1967) e Paiva et al (2014, p.147). O procedimento para ambas as amostras consistiu em dissolver ácido cítrico, como agente complexante, em água destilada e, em seguida, o nitrato do metal formador de rede na proporção metal:ácido cítrico (Me:AC) especificada na tabela 1. Foi adicionado sal precursor do modificador de rede na mesma proporção e em seguida o nitrato de cálcio. A solução foi aquecida até aproximadamente 70 °C e mantida sob aquecimento por cerca de 30 min. Etilenoglicol (EG) foi adicionado ao sistema, como agente polimerizante, com proporção em massa em relação ao ácido cítrico mostrada na tabela 1, e a temperatura do sistema foi elevada a 90 °C. Foram obtidas resinas poliméricas e estas foram submetidas a uma pré-calcinação durante 4h com taxa de aquecimento 5 °C/min nas temperaturas especificadas na tabela 1, para formação do pó precursor.

Os pós obtidos foram caracterizados termicamente a partir da análise termogravimétrica e a sua derivada ATG/DTG em equipamento da marca Shimadzu, modelo TGA50, nas condições de intervalo de temperatura entre 25 e 900 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio num fluxo de 50 ml/min. Realizou-se a calcinação dos pós a 700 e 900 °C por 4 h visando obtenção da fase perovskita. Foi realizada a caracterização estrutural, a partir da difração de raios X (DRX) utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) com 2θ variando de 10 a 80° e velocidade de varredura de 1°/min em equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD-6000. A caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com elétrons secundários em equipamento da marca Philips, modelo XL30 ESEM.

O teste catalítico com reações modelos, como a reação de combustão do metano foi realizado num micro reator tubular de leito fixo na forma de “U”, Os reagentes foram adicionados sob fluxo de 100mL/min da mistura reacional de 2,5% de metano e 10% de oxigênio, ambos diluídos em nitrogênio, onde a razão molar do $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 4$. Os testes foram realizados utilizando-se aproximadamente 0,100 g das amostras $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ (A20) e $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ (A40), misturada mecanicamente para cada amostra, com um grama de carbeto de silício que serviu como diluente devido à reação ser muito exotérmica. A avaliação catalítica foi realizada a partir da análise da estabilidade, como também a conversão em CO_2 e H_2O a partir de reações de combustão de metano, segundo Zhu et al (2010, p.1010). As curvas de estabilidade com tempo reacional de 30 minutos e rampas de aquecimento e resfriamento foram analisadas na faixa de temperatura de 200 a 800°C.

| | $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ (A20) | $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ (A40) |
|-----------------------|--|---|
| Reagentes | $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, 98,0%) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, 98,0%) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Vetec 99%) Ácido cítrico (CRQ, 99,5%) Etilenoglicol (Vetec, 99,5%) | $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Vetec 98,0%) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Vetec 97,0%) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Vetec 99%) Ácido cítrico (Vetec, 99,5%) Etilenoglicol (Vetec, 99,5%) |
| Me:AC | 1:1,5 | 1:3 |
| AC:EG | 40:60 | 40:60 |
| Pré calcinação | 350 °C/4h | 300 °C/4h |
| Calcinação | 700 e 900 °C | 700 e 900 °C |
| Análises | ATG/DTG, DRX, MEV, Teste Catalítico | ATG/DTG, DRX, MEV, Teste Catalítico |

Tabela 1. Reagentes, proporções e caracterizações de cada amostra.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas ATG/DTG do material com substituição de 20 mol% de cálcio tiveram perda de massa de aproximadamente 34% e a estabilidade ocorreu a aproximadamente 750°C e a derivada da curva termogravimétrica do mesmo material apresentou três estágios: o primeiro estágio é decorrente da perda de água proveniente da desidratação e os demais estágios referentes a decomposição da matéria orgânica remanescente. O material com substituição de 40 mol% de cálcio teve cerca de 22,5% de perda de massa e a estabilidade ocorreu a aproximadamente 850 °C e a derivada da curva termogravimétrica do mesmo material apresentou três estágios: o primeiro estágio é decorrente da perda de água proveniente da desidratação e os demais estágios referentes a decomposição da matéria orgânica remanescente.(fig. 1 e 2).

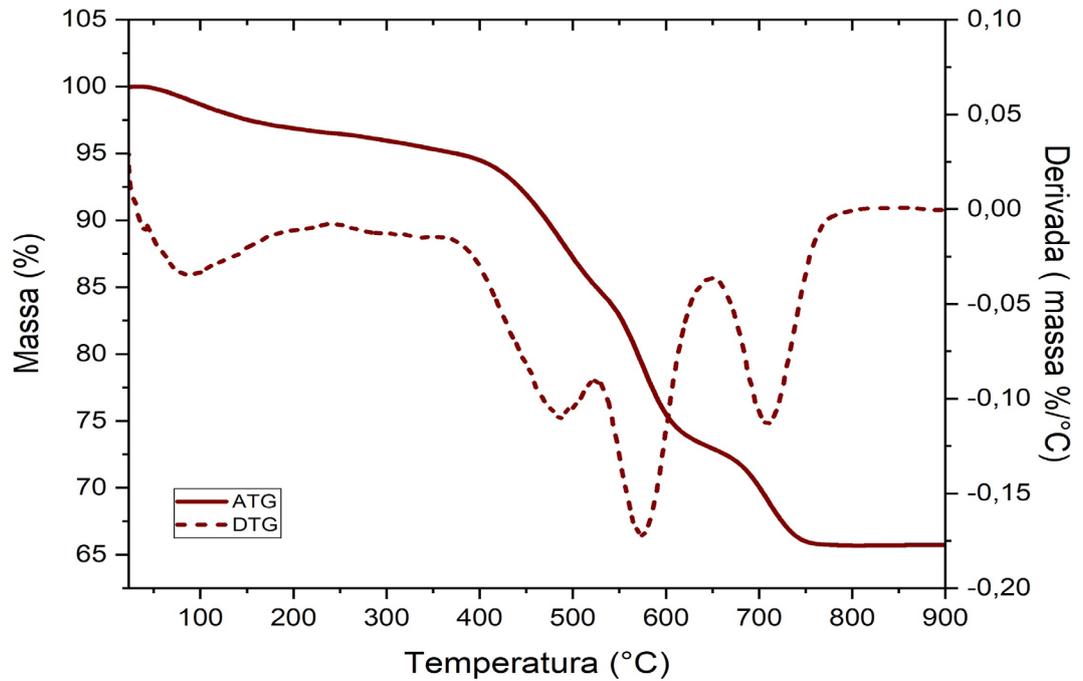


Figura 1: Curva ATG/DTG do pó precursor calcinado a 350 °C/4h da amostra A20 em atmosfera de nitrogênio.

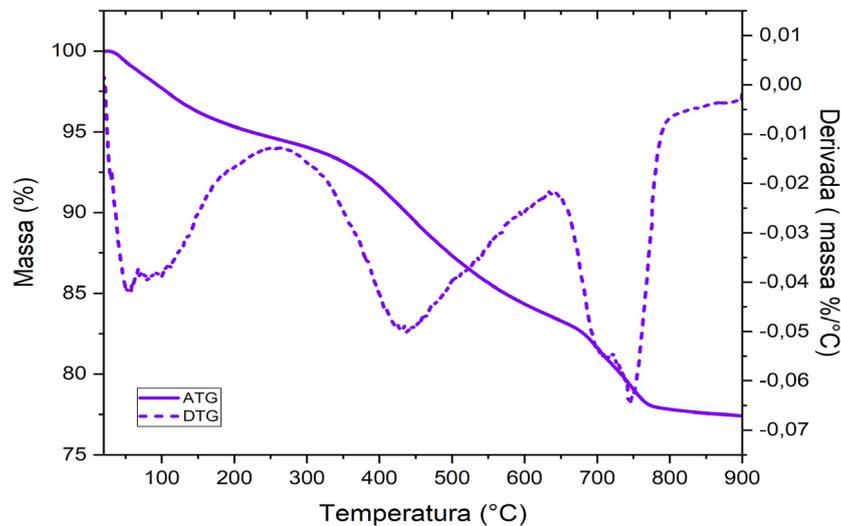


Figura 2: Curva ATG/DTG do pó precursor calcinado a 300 °C/4h da amostra A40 em atmosfera de nitrogênio.

Os difratogramas de raios-X, de ambas as temperaturas de calcinação, de acordo com as cartas analisadas pelos softwares X'pert-Highscore e Crystallographica Search-Match, a composição com 20 mol% apresentou a fase desejada referente à carta PDF 44-1040 (Fig.3) e para a composição com 40 mol% foi obtida a fase desejada segundo a carta PDF 46-0513 (Fig.4), no qual, pode-se observar os índices de Miller, referentes a cada pico de difração correspondente.

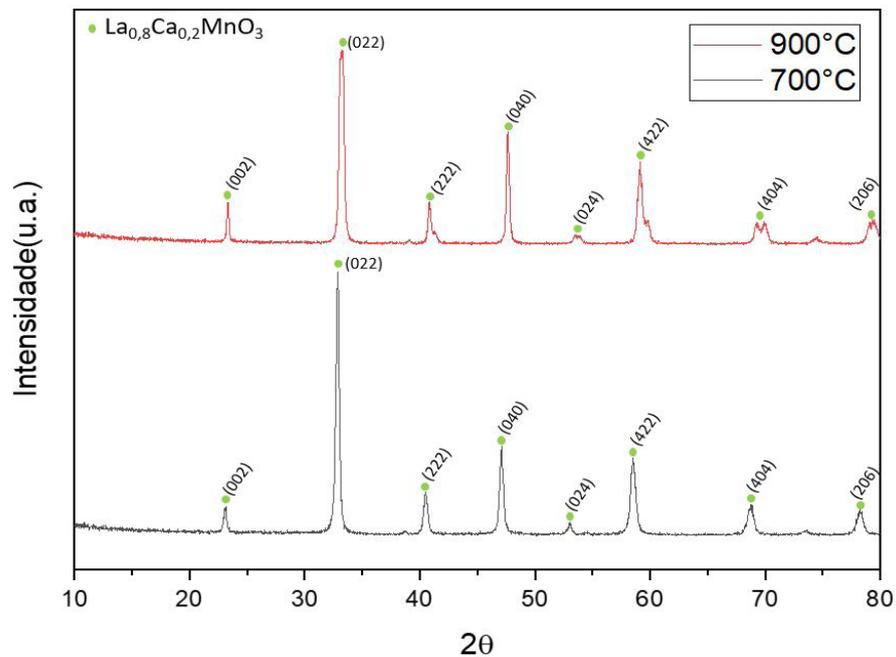


Figura 3: Difratogramas de raios-X da amostra: A20 calcinada a 700 °C/4h e 900 °C/4h.

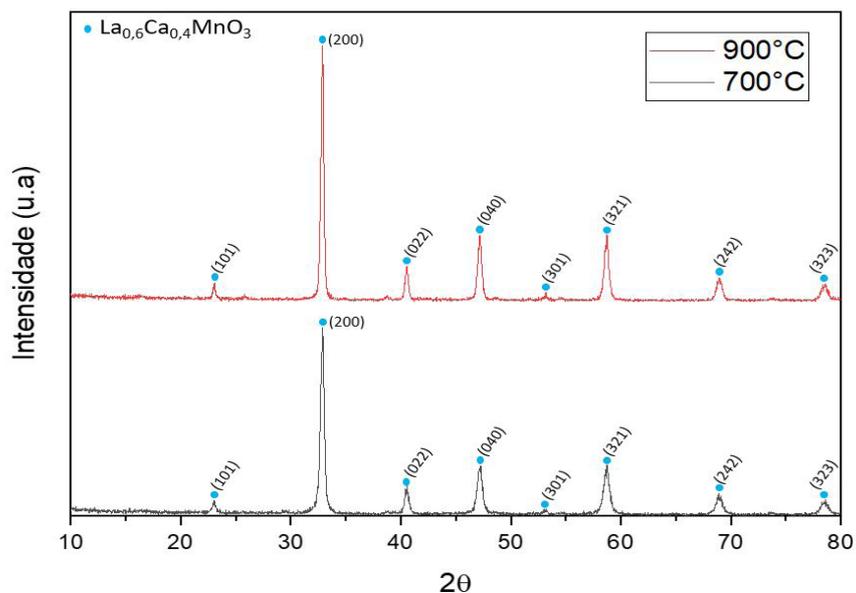


Figura 4: Difratogramas de raios-X da amostra: A40 calcinada a 700 °C/4h e 900 °C/4h.

Nas análises dos difratogramas, a partir dos dados da intensidade e ângulo de difração (2θ), correspondente ao pico mais intenso, este característico da fase perovskita. Observou-se que na amostra A20 na temperatura de calcinação de 700°C apresentou valores de intensidade de 2012 no ângulo de 32,86° sendo mais cristalino do que na temperatura de 900°C com intensidade de 1490 no ângulo de 33,24°, efeito que se mostra contrário na amostra A40 a 700 °C, apresentando intensidade de 842 no ângulo de 32,84° sendo este, menos cristalino que na temperatura de 900 °C com intensidade de 1144 no ângulo de 32,90°. Isso pode indicar que uma menor proporção de substituição pode ser obtida em temperaturas menores, melhorando assim a eficiência do catalisador em temperaturas de operação mais baixas.

Os resultados das micrografias mostraram que os materiais são porosos e pouco homogêneos, sendo a amostra A20 um pouco mais homogênea que a A40 (Fig.5). Essas propriedades são importantes pois, segundo Wang et al (2018, p.476), favorecem a possibilidade de conversão de gases tóxicos, através do mecanismo de dessorção e adsorção por meio dos poros.

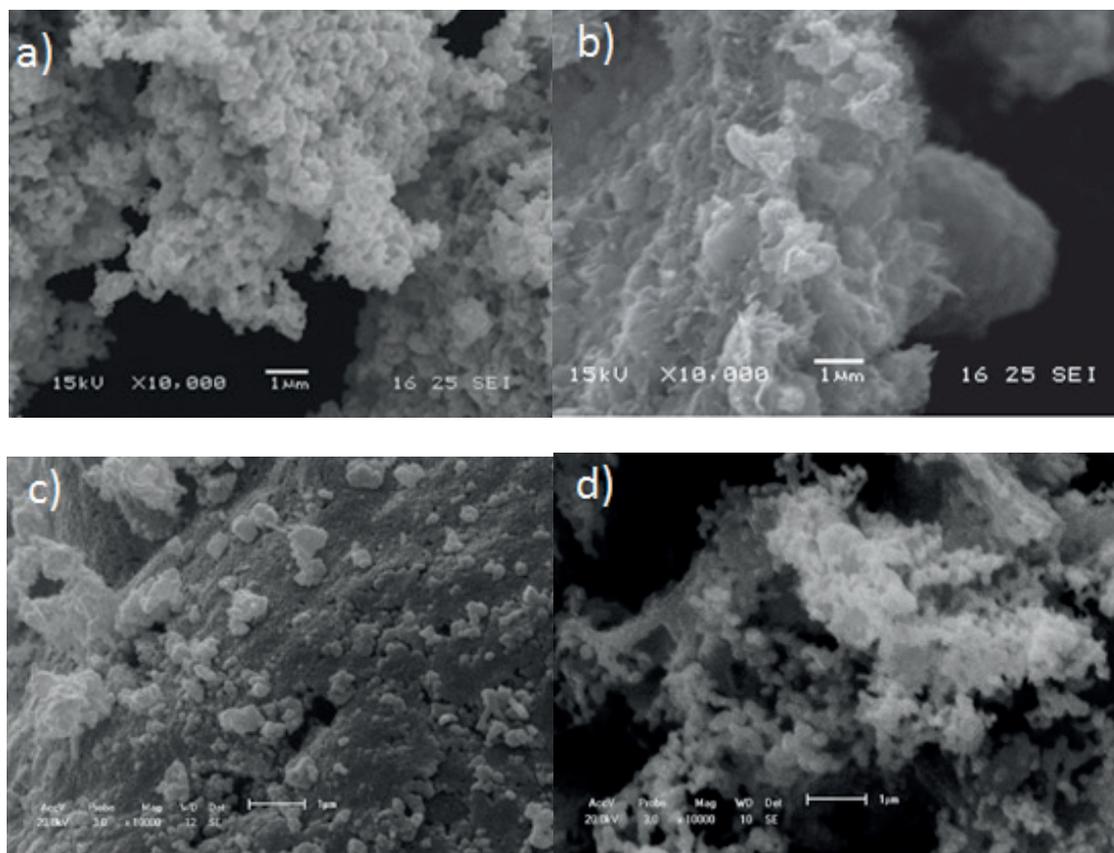


Figura 5: Micrografias das amostras calcinadas a 700 e 900 °C/4h. a) A20 a 700 °C; b) A20 a 900 °C; c) A40 a 700 °C d) A40 a 900 °C

O teste catalítico da amostra com substituição parcial de 20 mol% ($\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$) de cálcio teve uma conversão de 99% de metano em dióxido de carbono e água a 800 °C e a amostra com substituição parcial de 40 mol% ($\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$) teve conversão de 97% a 800 °C, apresentando assim uma alta atividade catalítica a temperaturas elevadas (DING et al, 2017, p.91), como pode ser visto nas figuras 6 e 7. As rampas de aquecimento e resfriamento do catalisador, $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$, tiveram uma maior sobreposição, e o material se manteve estável durante todo o tempo reacional. O catalisador, $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$, apresentou rampas de aquecimento e resfriamento com uma menor sobreposição, devido a uma leve queda na estabilidade durante o tempo reacional. Ao analisar a porcentagem de conversão à temperaturas mais baixas (ver tabela 2), percebe-se que a amostra A20 converteu cerca de 16% a mais que a A40 na temperatura de 600°C, e se mantendo com uma maior conversão durante todo o teste. A diferença na conversão entre os catalisadores está associada a menor temperatura

de calcinação de obtenção da fase perovskita, como pode-se observar na tabela 2, para a composição de 20 mol%

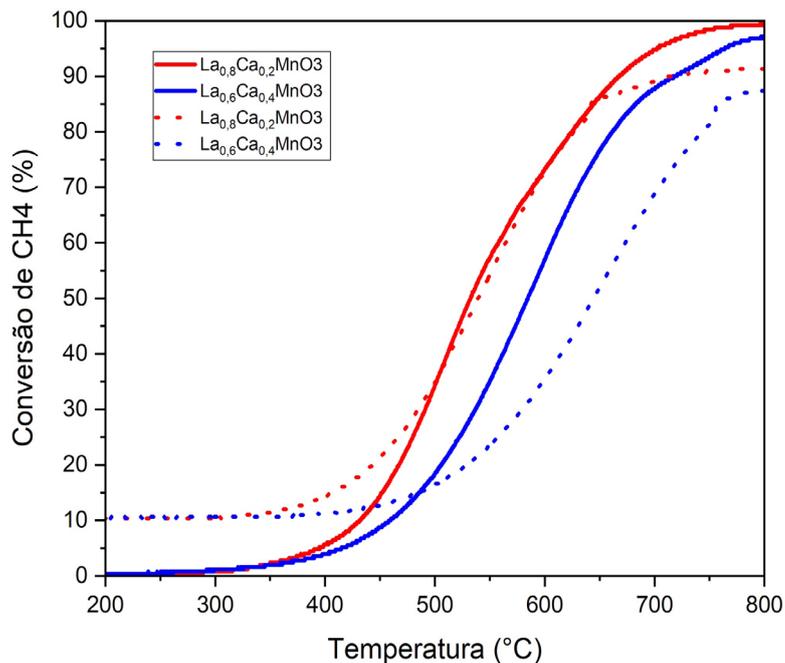


Figura 6: Rampas de aquecimento (linha contínua) de 200 a 800 °C e de resfriamento (linha pontilhada) 800 a 200 °C a uma taxa de 5 °C/min das amostras calcinadas a 900 °C/4h. A curva vermelha corresponde à amostra A20 e a curva azul corresponde à amostra A40.

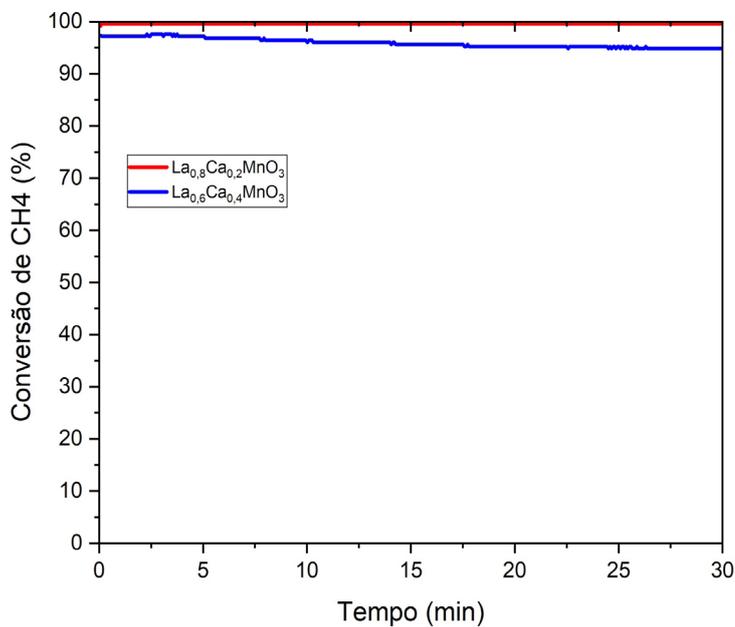


Figura 7: Gráfico de estabilidade a 800 °C durante 30 minutos. A curva vermelha corresponde à amostra A20 e a curva azul à amostra A40.

| | $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ (A20) | $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ (A40) |
|--------|--|--|
| 500 °C | 34% | 18% |
| 600 °C | 73% | 57% |

| | | |
|--------|-----|-----|
| 700 °C | 94% | 87% |
| 800 °C | 99% | 97% |

Tabela 2: Porcentagens de conversão de CH₄ em CO₂ e H₂O em diferentes temperaturas

4 | CONCLUSÕES

A amostra de La_{0,8}Ca_{0,2}MnO₃ se manteve com uma maior conversão durante todo o teste, observada através da análise da atividade catalítica, confirmando que o catalisador com substituição parcial de 20 mol% foi mais eficiente e mostrando que o aumento da substituição não aumentou a capacidade de conversão do catalisador.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), à Escola de Ciências e Tecnologia da UFRN (ECT/UFRN), ao Instituto de química da UFRN (IQ-UFRN), ao Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduo (NUPPRAR), ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFRN (DEMat-UFRN), à Pró-reitoria de Pesquisa da UFRN e ao Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis (CTGás-ER).

REFERÊNCIAS

CHENG, J.; ZHANG, Y.; WANG, T.; XU, H.; NORRIS, P.; PAN, W.; “**Emission of volatile organic compounds (VOCs) during coal combustion at different heating rates.**” Fuel, China, v. 225, p. 554-562, 2018.

DING, Y; SHENG, W; ZHANG, L; ZHIPING C; MINGZHE, W; WANG, S. “**A facile method to promote LaMnO3 perovskite catalyst for combustion of methane**”. Catalysis Communications, China, v. 97, p. 88-92, 2017.

MERINO, N. A.; BARBERO, B. P.; GRANGE, P.; CADÚS, L. E.; “**La_{1-x}Ca_xCoO₃ perovskite-type oxides: preparation, characterization, stability, and catalytic potentiality for the total oxidation of propane**”. Journal of Catalysis, Argentina, v.231, p.232–244, 2005.

O CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA; **Resolução conama nº 315**, Diário Oficial da União, Seção 1, páginas 90-92, 2002.

PAIVA, A. K. O.; BATISTA, J. J. S.; WANDERLEY, J. B. M.; BORGES, F. M. M.; MELO, D. M. A. “**Estudo comparativo de perovskitas La_{0,6}Ca_{0,4}(Co,Mn)O₃ obtidas pelo método dos precursores**

poliméricos para utilização em catálise de combustão". Cerâmica, Rio grande do Norte, v.60, p.144-148, 2014.

PECHINI, M. P. "**Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods using the same to form a capacitor**", US Patent 3.330.697, July 1 1967.

RIBEIRO, J. P.; BORGES, F. M. M.; P. M. PIMENTEL; OLIVEIRA, R. M. P. B.; MELO, D. M. A.; BICUDO, T. C. "**Síntese e estudo microestrutural de perovskitas tipo $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MO}_3$ (M: Co e Mn) para aplicação em catálise automotiva**". Cerâmica, Rio Grande do Norte, v.57, p.343-348, 2011.

VOORHOEVE, R. J. H.; PATEL, C. K. N.; TRIMBLE, L. E.; KERL, R. J.; GALLAGHER, P. K. "**HCN from the reduction of NO over platinum, palladium, ruthenium, monel and perovskite catalysts**". Journal of Catalysis, New Jersey, v. 45, p. 297-304, 1976.

WANG, Y.; WANG, J.; DU, B.; WANG, Y.; XIONG, Y.; YANG, Y.; ZHANG, X. "**Synthesis of hierarchically porous perovskite-carbon aerogel composite catalysts for the rapid degradation of fuchsin basic under microwave irradiation and an insight into probable catalytic mechanism**". Applied Surface Science, Shanghai, v. 439, p. 475-487, 2018.

ZHU L; LU G; WANG Y; GUO Y; GUO Y; "**Effects of Preparation Methods on the Catalytic Performance of $\text{LaMn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ Perovskite for Methane Combustion**". CHINESE JOURNAL OF CATALYSIS, Chine, v. 31, p. 1006–1012, 2010.

INCORPORAÇÃO DO ÓXIDO DE MAGNÉSIO NA ZEÓLITA MCM-22 UTILIZANDO A TÉCNICA DE IMPREGNAÇÃO POR COMPLEXAÇÃO

André Miranda da Silva

Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Departamento de Engenharia Química, Campina Grande – PB.

Vitória de Andrade Freire

Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Departamento de Engenharia Química, Campina Grande – PB.

Caroline Vasconcelos Fernandes

Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Departamento de Engenharia Química, Campina Grande – PB.

Franciele Oliveira Costa

Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Departamento de Engenharia Química, Campina Grande – PB.

Bianca Viana de Sousa

Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Departamento de Engenharia Química, Campina Grande – PB.

RESUMO: A zeólita MCM-22 pode ser modificada através da incorporação por óxidos metálicos, durante o processo de impregnação de MgO, o Mg²⁺ pode difundir-se livremente ao longo dos canais e sobre a superfície externa da zeólita. Para evitar que os sítios ácidos localizados nos canais da zeólita MCM-22 seja coberto pelo MgO, utilizou-se catalisadores impregnados por complexação. Diante deste contexto, este trabalho teve como objetivo

avaliar as propriedades estruturais e texturais do catalisador MgO/MCM-22. A síntese da zeólita MCM-22 foi realizada através do método hidrotérmico estático e a incorporação do MgO através da impregnação por complexação. Através dos difratogramas de raios-X foram identificados os picos referentes ao MgO. As isotermas de adsorção de N₂ são todas típicas de materiais microporosos, o tamanho do poro diminuiu claramente com o aumento da quantidade de MgO e as áreas superficiais e volumes de microporos aumentaram, evidenciando assim a impregnação por complexação.

PALAVRAS-CHAVE: MCM-22, Magnésio, complexação.

ABSTRACT: MCM-22 zeolite can be modified by incorporation of metal oxides during the impregnation process of MgO, when Mg²⁺ ion can diffuse freely along the channels and on the external surface of the zeolite. In order to prevent that the acid sites located on the MCM-22 zeolite channels be covered by the MgO, impregnated catalysts by complexation were used. Given this context, this study aimed to evaluate the structural and textural properties of the MgO/MCM-22 catalyst. The synthesis of MCM-22 zeolite was performed using the static hydrothermal method of incorporation of MgO by complexation-impregnation method. Through X-ray diffraction, the peaks related to MgO were

identified. The N_2 adsorption isotherms are all typical of microporous materials, the pore size clearly decreases with increasing amounts of MgO and surface areas and micropore volumes increased, evidencing the complexation-impregnation.

KEYWORDS: MCM-22, magnesium, complexation.

1 | INTRODUÇÃO

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos que apresentam estrutura de canais e cavidades de dimensões manométricas (HE, *et al.*, 1998). Em 1990 pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* sintetizaram e patentearam um novo material zeolítico, denominado zeólita MCM-22 (RUBIN & CHU, 1990). Do ponto de vista estrutural a zeólita MCM-22 é caracterizada por sua porosidade complexa e incomum, devido à presença de dois tipos de poros, médios e grandes (BERLIER, *et al.*, 2005).

A zeólita MCM-22 possui uma particularidade, que quando recém-sintetizada apresenta uma estrutura constituída por camadas lamelares sendo denominado de precursor MCM-2(P). Suas lamelas possuem sistemas de canais sinusoidais bidimensionais e sua superfície é constituída basicamente por grupos silanóis (Si-OH) (DIAZ, *et al.*, 2006). Durante a calcinação do precursor da zeólita MCM-22, ocorre a condensação dos grupos silanóis e a eliminação do direcionador estrutural, água e demais adsorvatos, presentes entre as camadas lamelares, formando assim a estrutura tridimensional da MCM-22 (LEONOWICZ, *et al.*, 1994).

Um fato importante é que apesar da zeólita MCM-22 apresentar dois sistemas de poros sistema de poros eles não se cruzam. Uma molécula reagente difundida nos canais de 10 MR não cruza as cavidades de 12 MR de um mesmo cristal. Ocorrendo o fenômeno de seletividade no qual o produto de uma reação catalítica é uma combinação das seletividades (reagentes, produtos e estado de transição) (LUNA & SCHCHARDT, 2001).

As zeólitas podem ser modificadas pela introdução de diferentes elementos na sua estrutura (posição do reticulado) ou na superfície do material (superfície externa ou no interior dos canais/poros). Tal tratamento pode moderar ou gerar novas propriedades catalíticas do material final (GURDAK, *et al.*, 2014), uma das modificações é a impregnação do óxido de magnésio.

Durante o processo de impregnação geral, Mg^{2+} pode difundir-se livremente ao longo dos canais e sobre a superfície externa das zeólitas. Como resultado, o MgO gerado após a calcinação está disperso sobre a superfície externa da zeólita e nos canais. Isto leva à obstrução parcial dos poros da MCM-22 pelo carregamento de MgO nos canais da zeólita MCM-22. Para evitar que os sítios ácidos localizados nos canais da zeólita MCM-22 seja coberto pelo MgO, impregnou-se por complexação. Durante a impregnação por complexação, Mg^{2+} está presente como um complexo, fazendo o seu tamanho molecular significativamente maior do que a entrada dos poros da zeólita

MCM-22 e restringindo o Mg^{2+} para a superfície externa da zeólita (XUE, *et al.*, 2012).

Baseado nesse contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar a impregnação do óxido de magnésio por complexação, através das propriedades estruturais e texturais dos materiais sintetizados.

2 | METODOLOGIA

2.1 Síntese da zeólita MCM-22

A síntese hidrotérmica convencional estática do precursor MCM-22 foi realizada através de adaptações do método desenvolvido por Marques *et al.*, (1999). Inicialmente, o NaOH e o $NaAlO_2$ foram dissolvidos em H_2O . A esta solução foi adicionado o direcionador HMI lentamente e após esse procedimento foi adicionada a SiO_2 sob agitação. O gel formado foi envelhecido por 30 minutos sob agitação, à temperatura ambiente. Ao fim do envelhecimento, este gel foi levado a estufa a temperatura de 150 °C por 9 dias. Após decorrido os 9 dias, o material foi lavado com água deionizada até atingir pH = 7 e em seguida seco em estufa a 60 °C por 24 h. O material obtido foi calcinado em forno de mufla em duas etapas, a primeira a 250 °C por uma hora com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min e depois a 550 °C por cinco horas a 10 °C/min.

2.2 Impregnação do óxido de magnésio por complexação

A zeólita MCM-22 foi impregnada com óxido de magnésio de acordo com a metodologia adaptada de Xue *et al.*, (2012). Colocou-se no balão do rotoevaporador a solução de nitrato de magnésio, a zeólita MCM-22 e a solução de acetilacetona, agente complexante. Ajustou-se a temperatura para 60 °C e atingindo esta temperatura, o sistema permaneceu sob agitação durante uma hora. Após esse tempo o material foi levado à estufa para secagem a 80 °C durante 24 horas. O material foi calcinado em atmosfera de ar da temperatura ambiente até 550 °C a uma rampa de aquecimento de 2 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 5 horas.

2.3 Caracterizações

2.3.1 Difração de Raios-X (DRX)

Foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência dos raios X sobre uma amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte. O aparelho utilizado foi XRD 6000 da marca Shimadzu, com radiação K do cobre, tensão de 40 K, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 e tempo por passo de 1,000 s. A amostra foi varrida na faixa de 2θ de 1,5 a 50°.

2.3.2 Adsorção Física de N_2

As análises foram realizadas através do equipamento ASAP 2020. A técnica de BET possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais se extrai informações como a área superficial, volume poroso e distribuição do tamanho de poros.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Difratomia de raios x do precursor e da zeólita MCM-22

Os resultados obtidos foram comprovados através dos difratogramas de raios-x apresentados na Figura 1.

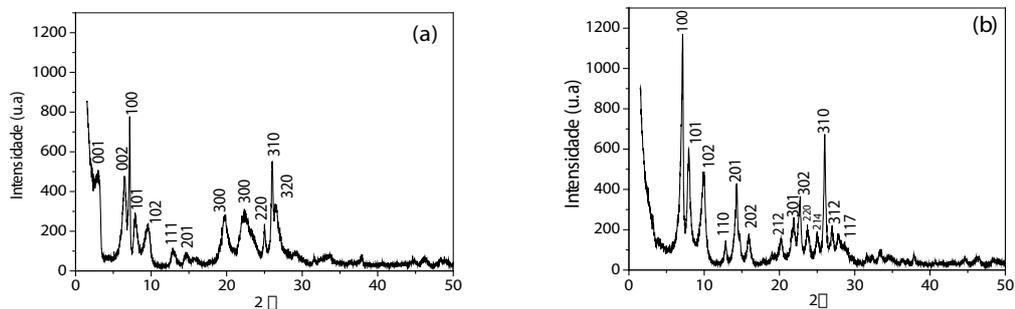


Figura 1. Difrátograma de raios-x do precursor MCM-22 (P) e da zeólita MCM-22.

A partir da avaliação dos picos pertencente ao precursor da MCM-22, Figura 1 a, confirmou a presença de uma estrutura lamelar formada por canais sinusoidais intercalados por moléculas do direcionador orgânico HMI que são características da topologia **MWW** (LEITE, *et al.*, 2013). Tal fato é comprovado através da formação dos picos indexados no plano **(001)** e **(002)**, típico do material precursor.

De acordo com o difratograma visualizado na Figura 1 b é possível verificar um alargamento na distância interplanar basal dos picos de difração, como também uma elevação da intensidade entre os picos $2\theta = 7^\circ\text{--}25^\circ$ e $2\theta = 25^\circ\text{--}29^\circ$. É possível perceber que após a calcinação ocorre o aparecimento dos picos $2\theta = 23^\circ\text{--}26^\circ$ e $2\theta = 27^\circ$ e 28° . Confirmando a presença de uma estrutura pura e cristalina com os padrões característicos da MCM-22 Os picos indexados no plano $(h\ 0\ 0)$ e $(h\ k\ 0)$ permanecem praticamente inalterados, os picos $(0\ 0\ 1)$ e $(0\ 0\ 2)$ no precursor desapareceram durante o processo de ativação e se sobrepõem formando o pico $(1\ 0\ 0)$ (PERGHER, *et al.*, 2013).

3.2 Adsorção física de N_2 da zeólita MCM-22

A Figura 2 mostra a isoterma de adsorção de N_2 e o gráfico de distribuição de

diâmetro de poros da zeólita MCM-22.

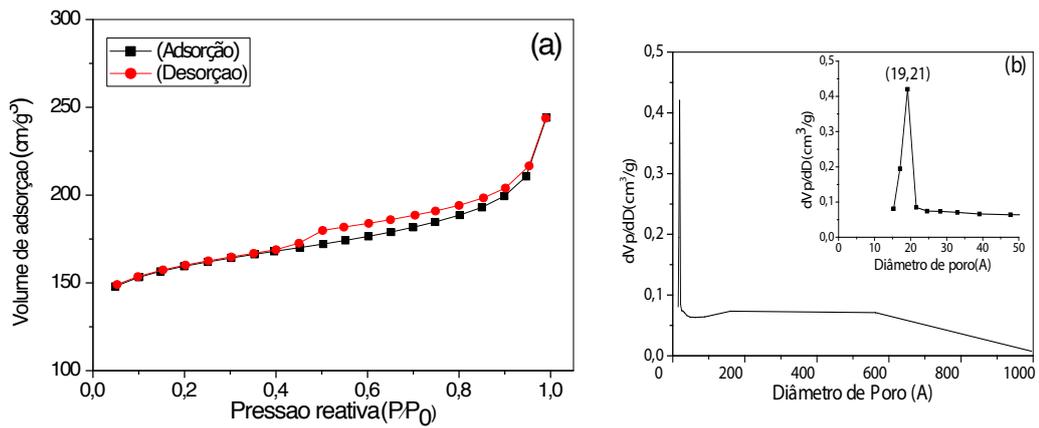


Figura 2. Isoterma de adsorção e gráfico de distribuição de diâmetro de poros da MCM-22.

As isotermas são do tipo 1, relativos a materiais microporosos, apresentam um loop de histerese do tipo H4 normalmente encontrada em sólidos que consistem em agregados ou aglomerados (LEOFANTI, *et al.*, 1998). Característica de sólidos microporosos, que está de acordo com a natureza dos materiais zeolíticos, como é o caso da MCM-22. A Figura 2b exibe o gráfico de distribuição de poros que apresenta uma distribuição de poros uniformes, podemos observar a presença de um pico na região de 15 - 20 Å, pico típico da topologia microporosa.

3.3 Difratogramas das amostras impregnadas com nitrato de magnésio

Os resultados obtidos dos diferentes percentuais de impregnação do metal na zeólita MCM-22 são observados através da Figura 3.

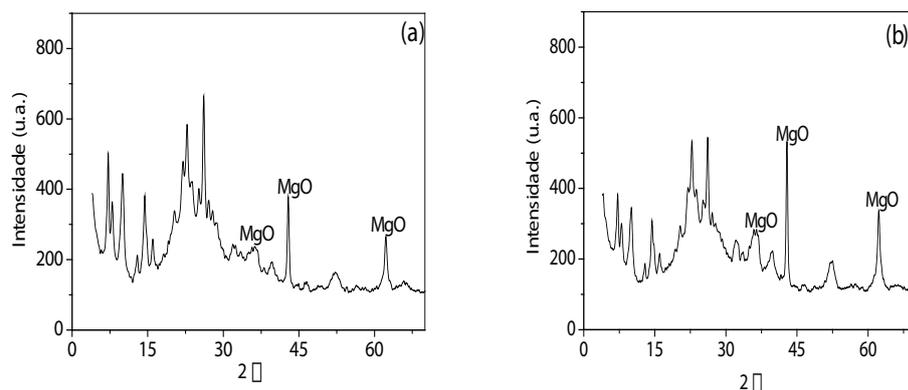


Figura 3. Difratogramas de raios x com (a) 15% de MgO e (b) 20% de MgO.

Através dos difratogramas de raios-X foram identificadas às espécies de óxidos de magnésio cristalinos formados da decomposição do sal (nitrato de magnésio) sobre a zeólita MCM-22 obtidos após o processo de calcinação das amostras impregnadas

com o sal precursor. Verifica-se nos difratogramas que os picos característicos do óxido de magnésio apresentados estão entre $2\theta = 30$ e 65° para todas as amostras, indexados nos planos (1 1 1), (2 0 0) e (2 2 0), esses picos foram identificados para ambos os percentuais de MgO, os picos para o material com maior percentual de óxido foram mais intensos, tal fato provavelmente, está relacionado a uma maior dispersão de MgO na superfície externa da zeólita. Os picos referentes foram identificados com o auxílio da carta cristalográfica JCPDS padrão de No. 00-004-0829.

3.4 Adsorção física de N_2 das amostras impregnadas com nitrato de magnésio

A Figura 4 mostra as isotermas de adsorção de N_2 para os materiais do tipo MgO/MCM-22.

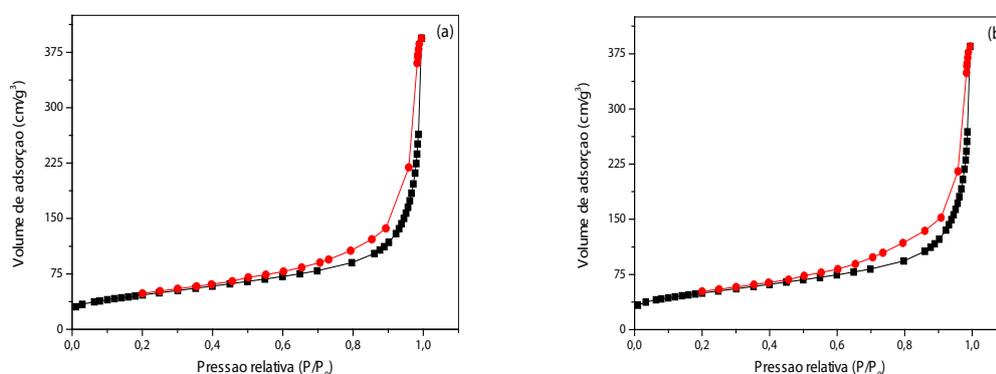


Figura 4. Isotermas de adsorção com (a) 15% de MgO e (b) 20% de MgO.

Os materiais impregnados com óxido de magnésio apresentaram isotermas do tipo 1 relativos a materiais microporosos com o *loop* de histerese do tipo H4 (LEOFANTI, *et al.*, 1998). As isotermas de adsorção/dessorção apresentam três regiões que podem ser distinguidas assim: a primeira, obtida a baixas a pressões relativas ($P/P_0 < 0,2$) corresponde à adsorção de N_2 na monocamada; a segunda inflexão dada entre $P/P_0 = 0,3$ a $0,9$, ocorre a condensação capilar característico de materiais mesoporosos (SUKANTO, *et al.*, 2000). A terceira região entre $P/P_0 = 0,9$ a $1,0$ ocorre a absorção de N_2 na região de multicamadas na superfície externa dos cristalitos (CARRIÇO, 2013).

Na Tabela 1 **são apresentados os valores** texturais da zeólita MCM-22, além dos materiais do tipo MgO/MCM-22, com os seguintes teores de MgO (15% e 20%), obtidos através do método do BET.

| Amostras | S_{BET} (m^2/g) | S_{micro} (m^2/g) | S_{ext} (m^2/g) | V_p (cm^3/g) | V_{micro} (cm^3/g) | D_p (Å) |
|----------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------------|-------------------------|
| MCM-22 | 492 | 425 | 67 | 0,378 | 0,226 | 15,33 |
| MgO/MCM-22-15% | 165,95 | 22,79 | 143,16 | 0,347 | 0,010 | 83,65 |
| MgO/MCM-22-20% | 176,19 | 33,85 | 142,34 | 0,357 | 0,015 | 80,97 |

Tabela 1- Parâmetros texturais dos materiais do tipo MgO/MCM-22.

Os resultados observados na Tabela 1 confirmaram que com o maior teor de óxido de magnésio houve o aumento da área de microporos e uma diminuição da área externa, evidenciando assim que com o menor teor de óxido impregnado resultou na complexação incompleta de Mg^{2+} e levou uma pequena quantidade de Mg^{2+} livre para os canais da zeólita MCM-22 durante o processo de impregnação por complexação. E ao promover a difusão desses Mg^{2+} para os canais da MCM-22 provocou o aumento do tamanho de poro da MCM-22.

4 | CONCLUSÕES

A partir dos difratogramas foi possível observar a existência da estrutura do precursor MCM-22(P) e da zeólita MCM-22, típica de uma estrutura pura e cristalina. E de acordo com a análise textural comprovou-se uma isoterma típica de materiais microporosos. Os difratogramas obtidos para os materiais impregnados mostraram a presença de picos que indicam a formação de espécies de óxido de magnésio, observou-se que com o aumento do teor de MgO suportado na zeólita os picos referentes ao óxido foram mais evidenciados, confirmado a eficiência do processo de impregnação por complexação. Assim como, as análises texturais evidenciaram que com o aumento do teor de óxido houve uma redução da área externa e aumento do volume de microporos, confirmando que o Mg^{2+} permaneceu na superfície externa em forma de complexo.

REFERÊNCIAS

BERLIER, G.; POURNY, M.; BORDIGA, S.; SPOTO, G.; ZECCHINA, A.; LAMBERTI, C., **Coordination and oxidation changes undergone by iron species in Fe-MCM-22 up on template removal, activation and red-ox treatments: an in situ IR, EXAFS and XANES study.** Journal of Catalysis, v. 229, p. 45-54, 2005.

CARRIÇO, C. S. **Desidratação de glicerol a acroleína, em fase gasosa, sobre catalisadores derivados do precursor lamelar de estrutura MWW.** 2013, 108f. Dissertação (Mestrado em química) – Universidade Federal da Bahia UFB, Salvador, 2013.

DIAZ, U.; FORNÉS, V.; CORMA, A. **On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayered zeólitas.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 90, p. 73-80, 2006.

GURDAK, A. W.; TREJDA, M.; KRYSZAK, D.; ZIOLEK, M. **Comparative study of MCM-22 and MCM-56 modified with molybdenum – Impact of the metal on acidic and oxidative properties of zeolites.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 197, p. 185-193, 2014.

HE, Y. J.; NIVARTHY, G. S.; EDER, F.; SESHAN, K.; LERCHER, J. A. **Synthesis, characterization and catalytic activity of the pillared molecular sieve MCM-36.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 25, p. 207-224, 1998.

LEITE, R. C. N.; SANTOS, E. R. F.; RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. L. P. **Estudo do efeito da redução do direcionador estrutural HMI na síntese estática da zeólita MCM-22.** Revista Eletrônica

de Materiais e Processos, v. 8.1, p. 20-29, 2013.

LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. **Surface area and pore texture of catalysts**. *Catalysis Today*, v. 41, p. 207-219, 1998.

LEONOWICZ, M. E.; LAWTON, J. A.; LAWTON, S. L.; RUBIN, M. K. **MCM-22: A Molecular Sieve with Two Independent Multidimensional Channel Systems**. *Science*, v. 264, p. 1910-1913, 1994.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. **Modificação de zeólitas para uso em catálise**. *Química Nova*, v. 24, p. 885-892, 2001.

MARQUES, A. L. S.; MONTEIRO, J. L. F.; PASTORE, H. O. **Static Crystallization of zeolites MCM-22 na MCM-49**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 32, p.131-145, 1999.

PERGHER, S. B. C.; FORNÉS, A. C. V. **Preparación y caracterización de la zeolita MCM-22 y de su precursor laminar**. *Química Nova*, v. 26, p. 795-802, 2003.

RUBIN, M. K.; CHU, P. **Composition of Synthetic Porous Crystalline Material, Its Synthesis and Use**. U.S. Patent 4, 959, 325, 1990.

SUVANTO, S.; HUKKAMAKI, J.; PAKKEAMAKI, T. T.; PAKKANEN, T. A. **High-Cobalt-Loaded MCM-41 via Gas-Phase Method**. *Langmuir*, v. 16, p. 4109-4115, 2000.

XUE, B.; LI, H.; XU, J.; LIU, P.; ZHANG, Y.; LI, Y. **A novel method to prepare shape-selective catalysts by complexation-impregnation**. *Catalysis Communications*, v. 29, p. 153-157, 2012.

AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DO PÓ DE RESÍDUO DE MANGANÊS EM MATRIZ CERÂMICA PARA REVESTIMENTO

Ana Claudia Rangel da Conceição

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia
Salvador – Bahia

Eval Oliveira Miranda Junior

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia
Salvador – Bahia

Helen Fernandes de Sousa

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia
Salvador – Bahia

Olímpio Baldoino da Costa Vargens Neto

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia
Salvador – Bahia

Victor Antunes Silva Barbosa

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia
Salvador – Bahia

Oswaldo Cruz Santos

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia
Salvador – Bahia

Mirtânia Antunes Leão

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia
Salvador – Bahia

tendência mundial de produção atendendo às novas exigências tecnológicas e as preocupações ambientais. Este trabalho tem como objetivo utilizar o resíduo do pó de manganês na massa cerâmica para a fabricação de revestimento cerâmicos. As matérias-primas foram caracterizadas por fluorescência de raios-X e difração de raios-X. O resíduo em pó adicionado à argila em percentagens de 0%, 5%, 10% e 15% em peso, foram compactados por prensagem uniaxial de 30 MPa e sinterizadas nas temperaturas de 900°C, 1000°C e 1100°C. As amostras foram avaliadas quanto resistência à flexão, massa específica aparente, absorção de água e retração linear. A variação microestrutural foi analisada por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram viabilidade para a produção de cerâmica de revestimento porcelanato (formulações A3 e A4) e grês (formulação A2), de acordo com as especificações das normas técnicas.

PALAVRAS-CHAVE: cerâmica, argila, resíduo de manganês

ABSTRACT: The use of recycled materials in the composition of new products follows the production's worldwide trending, meeting new technological requirements and environmental concerns. This work aims to utilize the residue of manganese dust on ceramic mass for production

RESUMO: A utilização de materiais reciclados na composição de novos produtos segue a

of ceramic coating. The raw materials were characterized by both x-ray fluorescence and diffraction. The powder residue added to clay in the percentage of 0%, 5%, 10% and 15% (measured in weight) was compressed by a uniaxial pressing of 30MPa and the sintering temperatures were 900°, 1000° and 1100°. The samples were analysed in relation to flexural strength, bulk density, water absorption and linear shrinkage. The microstructural variation was also analysed by x-ray diffraction and electron microscopy. The results showed that there is a viability the production of porcelain ceramic coating (A3 and A4 formulations) and stoneware (A2 formulation) according to the specification of technical standards.

KEYWORDS: ceramic, clay, manganese residue.

1 | INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a contaminação ambiental tem despertado a atenção da comunidade científica devido aos severos danos provocados à saúde humana e ao meio ambiente, levando a sociedade a promover discussões relativas aos impactos de ordem ambiental causados por resíduos, sendo fato de notória necessidade incluí-los na metodologia e desenvolvimento de pesquisa, visando oferecer materiais alternativos para manter o equilíbrio entre os aspectos tecnológicos, ambientais e econômicos [4].

A utilização de resíduos de manganês, devido ao seu alto índice de material fundente, que tem a característica de reduzir a temperatura de formação da fase líquida durante o processo de sinterização da cerâmica, agregado à argila, dá a possibilidade de obtenção de um novo produto com características próprias e melhores propriedades mecânicas, que se assemelha ao produto comercial e ao mesmo tempo renovável.

Neste contexto, e considerando a importância tecnológica de produção de revestimentos cerâmicos, este estudo pretende fornecer ao leitor em modo objetivo, a obtenção e análise das características mecânicas e microestruturais das cerâmicas sinterizadas com o reaproveitamento do pó de resíduo do manganês como matéria prima.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias primas utilizadas neste trabalho foram argila cedida pela Cerâmica Candeias, localizada na RMS (Região Metropolitana de Salvador), no município de Candeias, BA, e o pó de despoeiramento do filtro na produção de ferro-liga manganês identificado como resíduo de manganês fornecido pela empresa Vale S.A., que fica situada no município de Simões Filho, Ba.

A composição química das matérias-primas na forma de óxidos foi determinada por fluorescência de raios X. A análise mineralógica (DRX) foi realizada com um difratômetro modelo XRD 7000, Shimadzu. As condições de análise foram no campo de varredura de 5° a 80° em 2 θ , com radiação em tubo de Cobre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) e

velocidade de varredura de 2°/min.

Foram adicionados teores de 5%, 10% e 15% em peso de resíduo de manganês à argila, enquanto a formulação isenta de resíduo (100% argila) sendo considerada amostra padrão. Posteriormente foram confeccionados corpos de prova de 60 mm x 20 mm x 5 mm por prensagem uniaxial de 30 MPa, sinterizados nas temperaturas de: 900°C, 1000°C e 1100°C com taxa de aquecimento de 5°C/min com patamares em 450°C por 30 minutos e na temperatura máxima do forno por 30 minutos, sendo seu resfriamento por convecção natural até a temperatura ambiente.

Para avaliar as características do produto final, foram realizados ensaios físicos-mecânicos conforme a norma ABNT NBR 13818/97 [2]: retração linear de queima (RLq), absorção de água (AA), massa específica aparente (MEA). O módulo de resistência à flexão em carregamento três pontos foi determinada em uma máquina de ensaios universal (EMIC, modelo 23-20), conforme a norma ISO 10545-4/95 [3]. Nas peças cerâmicas sinterizadas foram realizados análises química por FRX, análise mineralógica por DRX e a análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

As formulações cerâmicas estudadas nesse trabalho são apresentadas na tabela 1.

| Formulações | % em peso das matérias primas | | |
|-------------|-------------------------------|---------------------|-------|
| | Argila | Resíduo de Manganês | Nº CP |
| A1 | 100 | 0 | 15 |
| A2 | 95 | 5 | 15 |
| A3 | 90 | 10 | 15 |
| A4 | 85 | 15 | 15 |

Tabela 1 – Formulações cerâmicas estudadas.

A Tabela 2 mostra a composição química da argila e do resíduo de manganês. Pode-se observar que a argila possui uma alta composição química de SiO_2 (óxido de silício) e Al_2O_3 (óxido de alumínio). No resíduo de manganês se observa alta concentração de MnO (óxido de manganês). Os materiais fundentes (K_2O , CaO e MgO) totalizando com o Fe_2O_3 , 10,55% em peso, justificam um material com alta fundência.

| Análise Química (%) | | | | | | | | | |
|---------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|-------|-------|--------|
| Amostra | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | K ₂ O | MgO | CaO | MnO | ZnO | Outros |
| Argila | 58,80 | 7,06 | 22,80 | 5,12 | 3,51 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 2,32 |
| Resíduo Mn | 5,65 | 2,95 | 5,05 | 3,22 | 1,28 | 3,10 | 51,10 | 20,40 | 5,64 |

Tabela 2 – Resultado do FRX das matérias Primas analisadas.

As análises das fases cristalinas (DRX) da amostra de argila e do resíduo de manganês são apresentadas nas Figuras 1 e 2. As fases mineralógicas identificadas na argila são: quartzo (SiO₂), caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄), muscovita (KMgAlSi₄O₁₀(OH)₂) e hematita (Fe₂O₃). Na amostra do resíduo de manganês foram identificados picos cristalinos de: birnessita (K_{0,5}Mn₂O₄·3(H₂O)_{0,5}), que é um polimorfo do óxido de manganês; a alunita (KAl₃(OH)₆(SO₄)₂), que é um sulfato hidratado de alumínio e potássio; a aquermanita (Ca₂Mg(Si₂O₇)), e a presença dos picos de hausmanita (Mn₃O₄) se deve à concentração significativa de óxido de manganês na matéria prima.

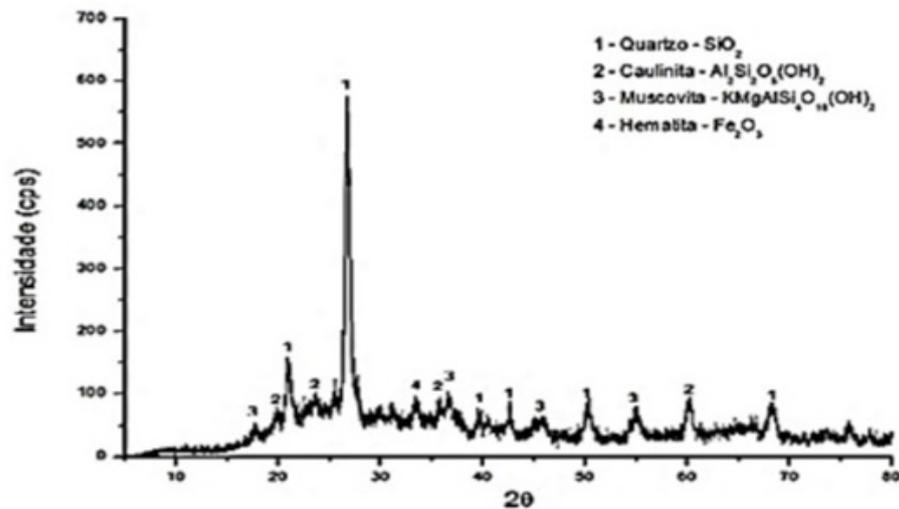


Figura 1. Difratograma das fases cristalinas da argila.

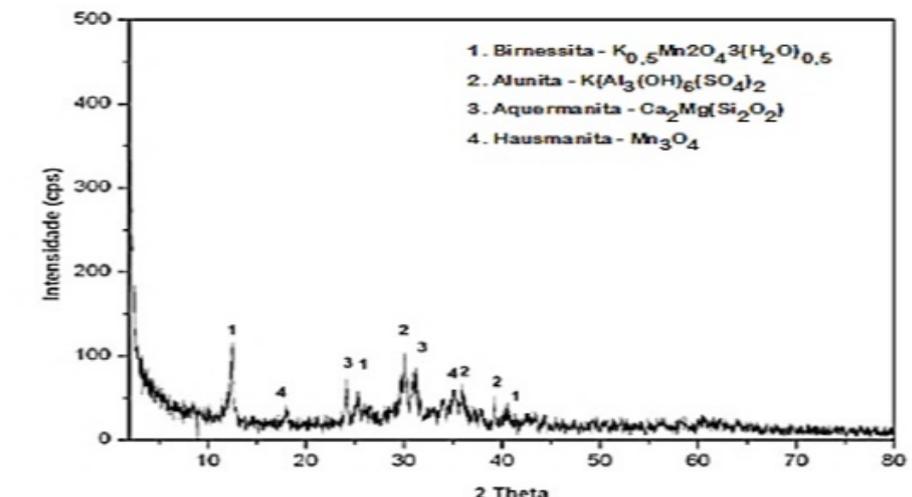


Figura 2. Difratograma das fases cristalinas do resíduo de manganês.

A Tabela 3 apresenta a composição química dos corpos cerâmicos sinterizados em cada formulação. Podemos constatar que em todas as formulações ocorre a presença do óxido de alumínio (Al_2O_3) e do óxido de silício (SiO_2). Com a adição do resíduo de manganês na argila, enriqueceu as massas cerâmicas com óxidos fundentes (K_2O , CaO e MgO), tendo nas formulações A1, A2, A3, e A4 respectivamente: 8,63%, 8,54%, 8,41% e 8,34% em peso. O óxido de manganês (MnO), como esperado, está presente em todas formulações, exceto na A1.

| Formulações | SiO_2 | Fe_2O_3 | Al_2O_3 | K_2O | MgO | CaO | MnO | Outros |
|-------------|---------|-----------|-----------|--------|-------|-------|-------|--------|
| A1 | 58,80 | 7,06 | 22,80 | 5,12 | 3,51 | 0,00 | 0,00 | 2,32 |
| A2 | 52,30 | 7,13 | 20,90 | 5,11 | 3,92 | 0,51 | 6,30 | 4,59 |
| A3 | 51,50 | 7,63 | 20,70 | 5,09 | 2,78 | 0,54 | 6,30 | 4,96 |
| A4 | 51,30 | 7,16 | 20,40 | 5,03 | 2,73 | 0,58 | 7,06 | 5,32 |

Tabela 3. Resultados das formulações analisadas por FRX.

A Figura 3 apresenta o difratograma comparativo, à temperatura de 900°C e 1100°C, da formulação cerâmica A1. Por meio da identificação dos picos majoritários observou-se a presença de: quartzo, caulinita, muscovita e hematita. À temperatura de 1100°C, surge uma nova fase cristalina, a mulita, devido a decomposição dos aluminossilicatos.

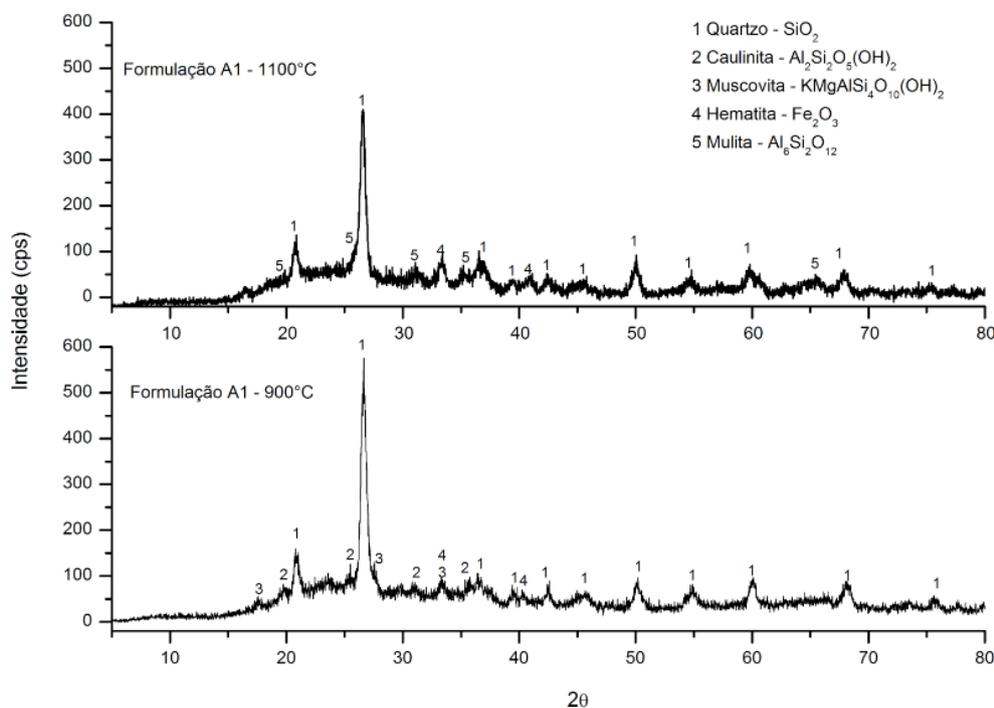


Figura 3 – Resultado do DRX da formulação A1 sinterizadas a 900°C e 1100°C.

A Figura 4 apresenta os difratogramas comparativos da formulação A2 (nas temperaturas de 900°C e 1100°C). Pode-se observar a presença do quartzo, hematita,

muscovita, a piroxmangita e magnetita (devido a adição do resíduo de manganês). A mulita ocorre à temperatura de 1100°C.

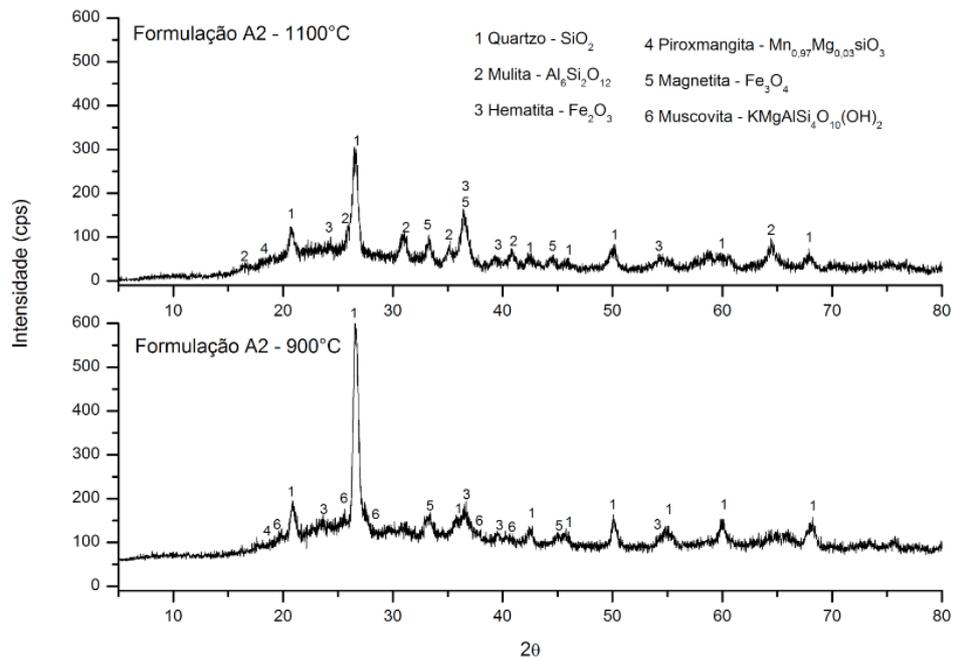


Figura 4 – Resultado do DRX da formulação A2 sinterizadas a 900°C e 1100°C.

Os difratogramas da Figura 5, correspondentes à formulação A3, apresentam os seguintes constituintes: quartzo, hematita, magnetita, flogopita, piroxmangita e mulita (a temperatura de 1100°C). A presença da flogopita, deve-se a concentração de 10% de resíduo de manganês na formulação, sendo suprimida pela nova fase cristalina – mulita, formada pela decomposição de alumino-silicatos.

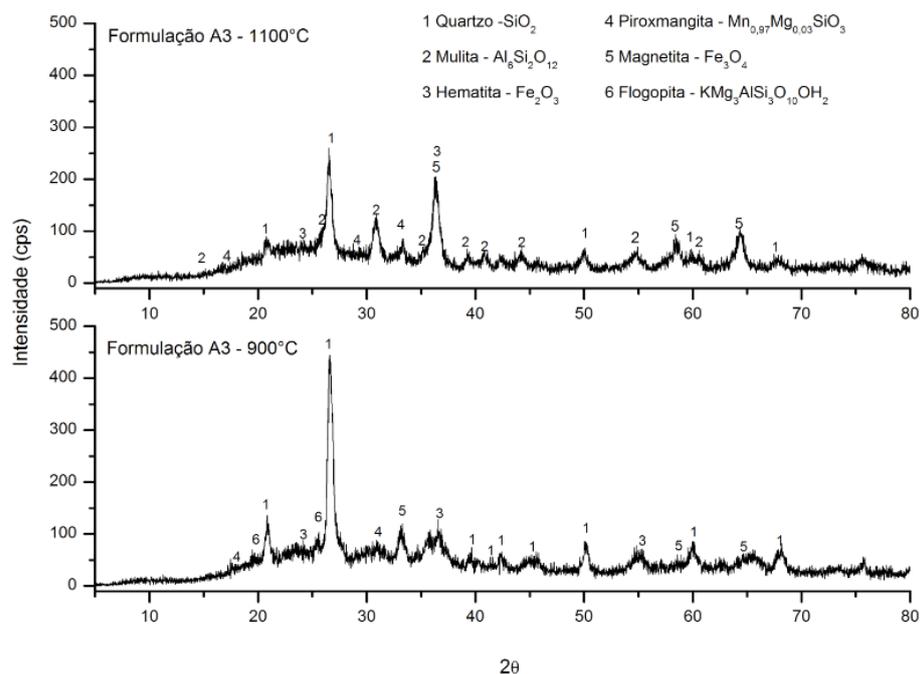


Figura 5 – Resultado do DRX da formulação A3 sinterizadas a 900°C e 1100°C.

Na figura 6, estão presentes os difratogramas da formulação A4 (nas temperaturas de 900°C e 1100°C). Os picos característicos das fases mais relevantes são: quartzo, hematita, magnetita, flogopita, piroxangita e mulita (exclusivo para temperatura de sinterização de 1100°C).

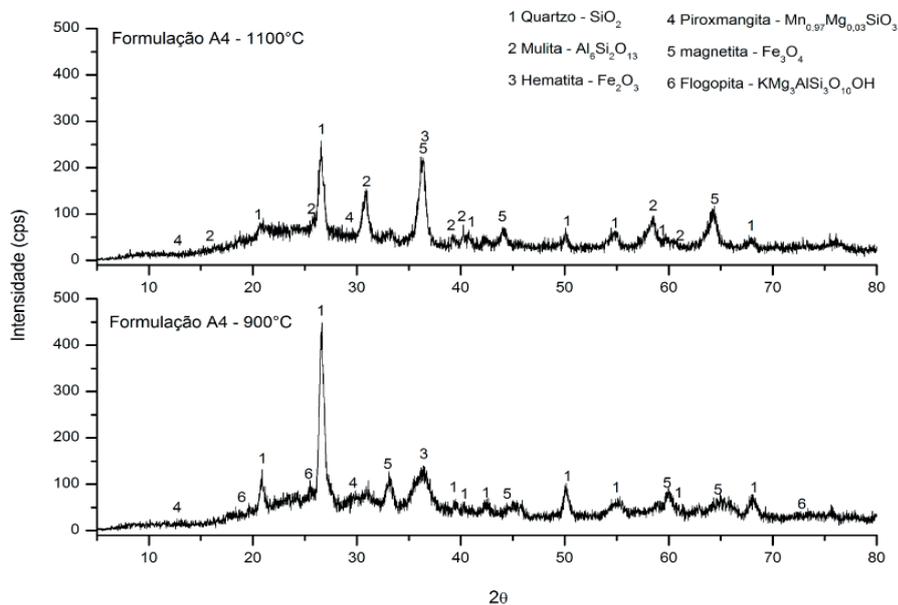


Figura 6 – Resultado do DRX da formulação A4 sinterizadas a 900°C e 1100°C.

Na figura 7, podemos observar que houve um aumento da retração linear pós queima (RLq) em função do aumento da adição do resíduo e do aumento da temperatura, tendo sua variação de 3,22% a 7,51%.

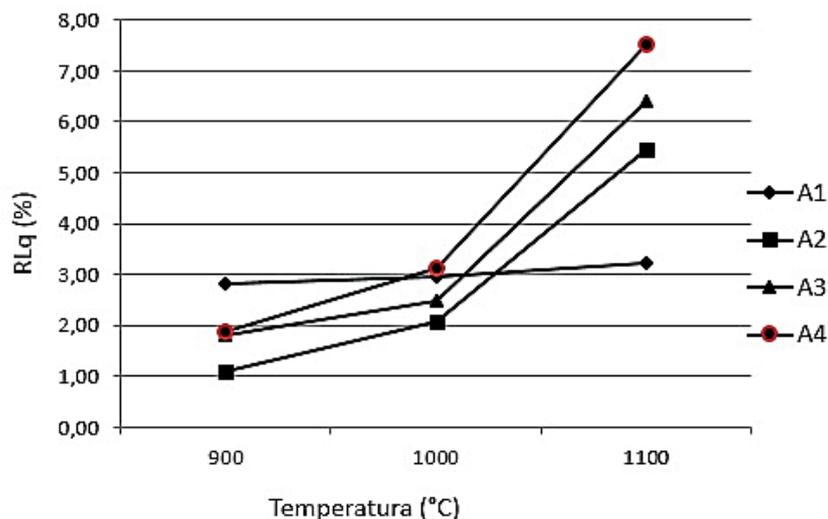


Figura 7 – Gráfico da retração linear dos corpos cerâmicos sinterizados.

A massa específica aparente (MEA) define a durabilidade dos materiais cerâmicos, sendo relacionada com o grau de sinterização dos mesmos. A Figura 8

indica que a adição de resíduo de manganês não alterou o processo de sinterização e densificação dos corpos cerâmicos em relação a formulação A1, sem adição de resíduo de manganês.

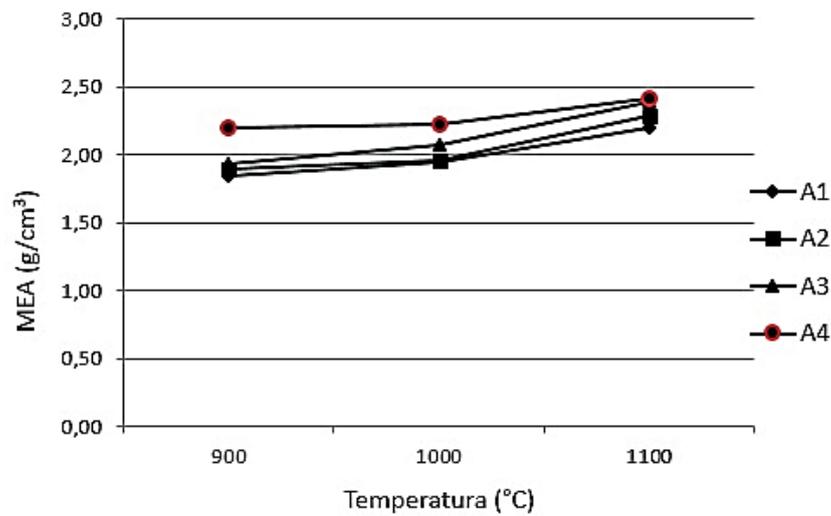


Figura 8 – Gráfico da Massa específica aparente dos corpos cerâmicos.

Na figura 9, pode-se observar que com a adição do resíduo de manganês ocorreu uma variação na absorção de água (AA) com o aumento da temperatura nos corpos cerâmicos sinterizados. Para a queima a 1100°C, as formulações A2, A3 e A4 tiveram uma absorção com 0,63%; 0,43% e 0,39% respectivamente, enquanto a formulação A1, massa padrão, apresentou 5,26% de absorção de água.

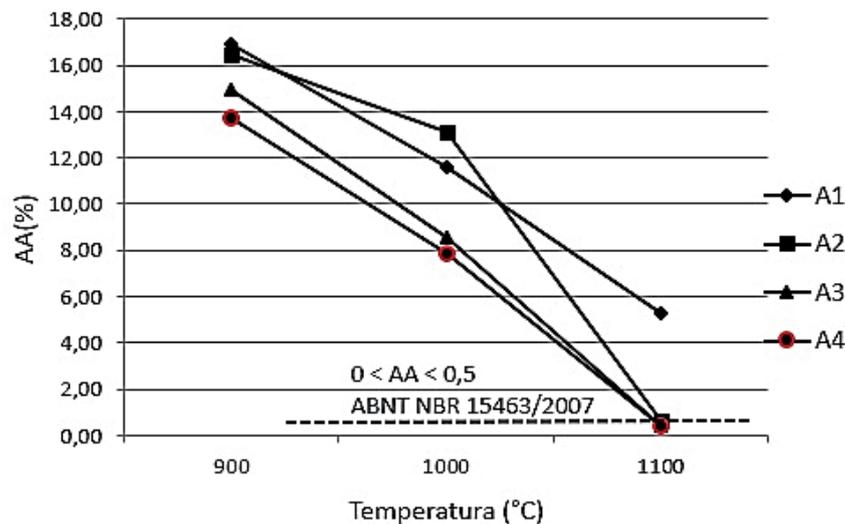


Figura 9 – Gráfico da absorção de água dos corpos cerâmicos sinterizados.

Pode-se observar na Figura 10 que, com o aumento da temperatura de queima todas as formulações apresentaram um aumento do módulo de resistência à flexão.

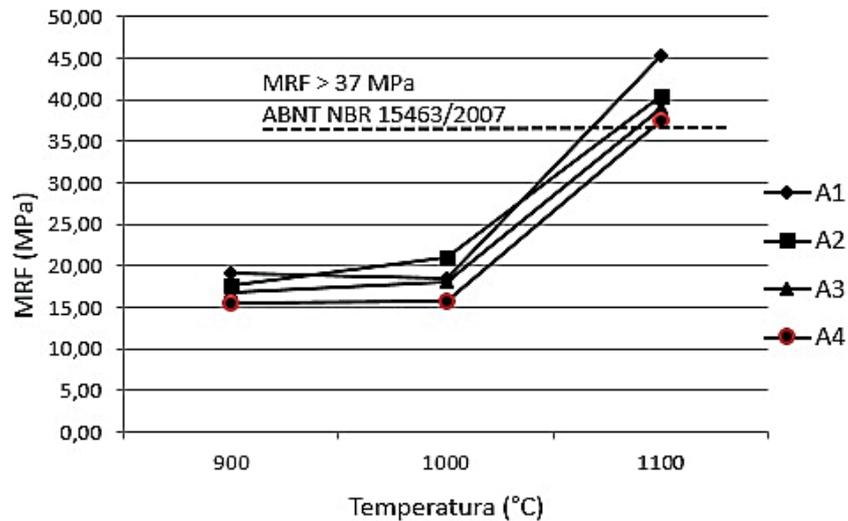


Figura 10 – Gráfico do módulo de resistência à flexão dos corpos cerâmicos.

Pode-se observar que, na cerâmica A1, apresenta uma superfície com fase vítrea, partículas de quartzo e a presença de mulita (Figura 11). A mulita aparece em forma de pequenos cristais e agulhas espalhados na superfície da amostra.

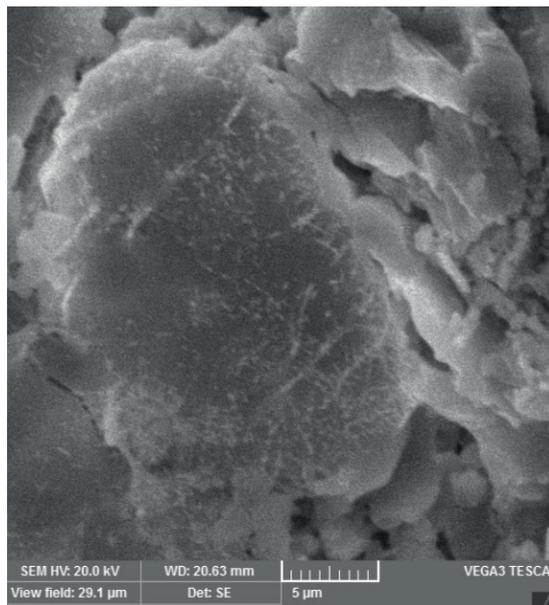


Figura 11 – Micrografia da formulação cerâmica A1 sinterizada a 1100°C.

Pode-se observar na Figura 12 que as cerâmicas incorporadas com 5% de resíduo (formulação A2) verificam-se partículas de cristais de quartzo, partículas de mulita precipitadas em uma região de fase vítrea, além de poros e trincas.

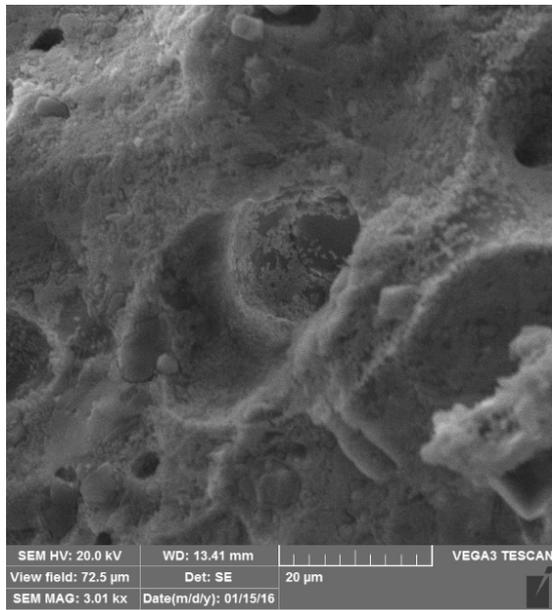


Figura 12 – Micrografia da formulação cerâmica A2 sinterizada a 1100°C.

Nas figuras 13 e 14 respectivamente, pode-se observar as regiões de fraturas das formulações A3 e A4 sinterizadas a 1100°C, devido à adição do resíduo de manganês, com partículas de fase vítrea, mulita e quartzo.

Com o mapeamento por EDS, direcionado nas microestruturas presentes na superfície vítrea (Figuras 13 e 14) das formulações A3 e A4, foi possível verificar a presença dos seguintes elementos: Si, Al, K, O, Mn, Fe e Mg, indicando que as matérias primas iniciais não foram dissolvidas em sua totalidade durante a sinterização.

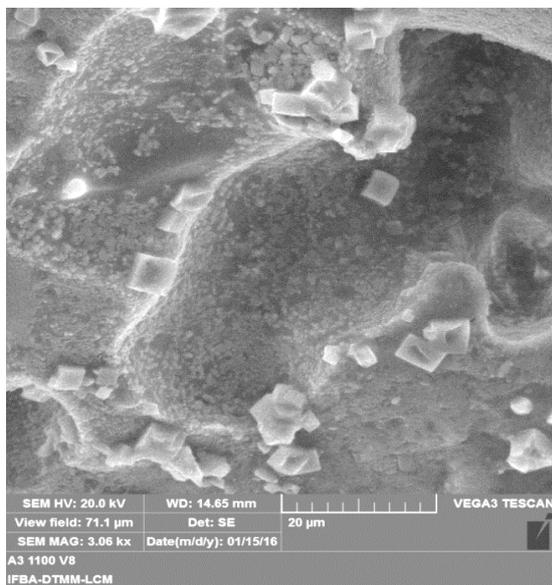


Figura 13 – Micrografia da formulação cerâmica A3 sinterizada a 1100°C.

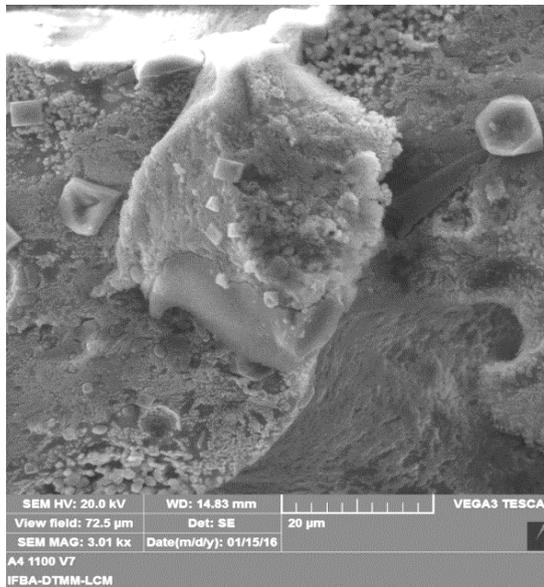


Figura 14 – Micrografia da formulação cerâmica A4 sinterizada a 1100°C.

4 | CONCLUSÕES

A obtenção de revestimento cerâmico com adição de resíduo de manganês é possível, a partir da argila, produzir corpos cerâmicos dentro do limite especificado pelas normas exigidas agregado ao reaproveitamento sustentável. As formulações A3 e A4 sinterizados a 1100°C com absorção de água de 0,43% e 0,39% e módulo de resistência à flexão 37,58 MPa e 38,99 MPa respectivamente, estão de acordo com a norma ABNT NBR 15463/2007 [1], sendo classificadas como cerâmica de revestimento porcelanato, grupo Bla. A formulação A2, apresentou 0,63% de absorção de água e MRF 40,40 MPa, ficando segundo a norma ABNT NBR 13818/1997 como cerâmica de revestimento grês, grupo Blb.

A presença do resíduo de manganês nas massas cerâmicas melhorou suas propriedades mecânicas nas formulações estudadas, bem como reduziu a porosidade superficial da matriz vítrea e aumentou a fundência do material.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro do PRPGI/IFBA.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15463. **Placas cerâmicas para revestimento - Porcelanato**. Rio de Janeiro: ABNT, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13818. **Placas cerâmicas para**

revestimento – especificações e métodos de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 1997.

Norma ISO 10545-4 / 95; 1995. **Breaking Strength.**

SANTOS, O. C. **Formulação de bloco intertravado cerâmico com adição de resíduos urbano e industriais.** 2013, 178p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - UFRN, Natal.

ANÁLISE DO CUSTO DE FABRICAÇÃO BASEADO NA GEOMETRIA DE PEÇAS CERÂMICAS USANDO ERP - ESTUDO DE CASO EM MPE

Suellen de Mendonça Terroso Ferreira Jacuboski

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
Departamento Acadêmico de Mecânica
Curitiba - Paraná

Marcia Silva de Araujo

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
Departamento Acadêmico de Mecânica
Curitiba - Paraná

José Alberto Cerri

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
Departamento Acadêmico de Construção Civil
Curitiba - Paraná

RESUMO: As empresas produtoras de cerâmica na região de Campo Largo - PR são em geral pequenas e familiares, sendo a gestão baseada na experiência do microempresário, o que às vezes acarreta dificuldades com a adequada formação do preço. Visando aumentar a competitividade, foi desenvolvido um ERP (*Enterprise Resource Planning* ou Planejamento de Recursos Empresariais) na forma de um aplicativo, customizado para a gestão da microempresa Vasos Literato, produtora de vaso de bonsai. Esse aplicativo foi editado em ambiente *Microsoft Office Excel®* com o auxílio da linguagem de programação *Visual Basic for Applications®*. Ele é uma versão derivada de outro que foi registrado em 2017 no Instituto Nacional de Propriedade Intelectual

(INPI), registro número BR 51 2017 000106-5, intitulado “Gestão de Microempresa Cerâmica”. A empresa estava reiniciando as atividades de produção na coleta de dados. A metodologia adotada foi a pesquisa-ação com estudo de caso. Ao analisar os dados da empresa com o aplicativo customizado, foi constatado que o custo total de produção varia diretamente com a cubagem das peças. Entretanto, os custos indiretos de fabricação e o custo da mão de obra direta alternam o grau de importância conforme a linha e o tamanho da peça. O custo com a mão de obra direta durante as etapas de esponjamento e glasura apresentaram correlações lineares com a geometria das peças.

PALAVRAS-CHAVE: MPE, cerâmica, custo de fabricação, ERP, gestão.

ABSTRACT: The ceramics manufacturers companies in Campo Largo area are in families and small groups, so the management is based on the experience of the owner, which sometimes leads to difficulties with the correct formation of the price. In order to increase competitiveness, it was developed a ERP (*Enterprise Resource Planning*) customized app for the Literato Co, producer of bonsai vessels. This app was edited in *Microsoft Office Excel®* environment with the aid of *Visual Basic for Applications®* programming language. It is a derivative version

of another one, registered in 2017 at the National Institute of Intellectual Property (INPI), process number BR 51 2017 000106-5, entitle “Gestão de Microempresa Cerâmica”. Literato company was restarting production activities during the data collection. The methodology adopted was an action-research, based on a case study. By analyzing company data with the custom application, it was found that the total cost of production varies directly with the volume of the pieces. However, the indirect cost of manufacturing and the cost of direct manpower alternate level of importance according as the lines and the size of the pieces. The cost of the direct manpower during the stages of finishing and glazing showed linear correlation with the geometry of the parts.

KEYWORDS: MSE, ceramic, production cost, ERP, management.

1 | INTRODUÇÃO

Localizada a 30 km de Curitiba, Campo Largo / PR, por tradição destaca-se na região sul do Brasil no setor da fabricação de louça de mesa e artística, embora conte também com empresas que fabricam revestimento de piso, de parede, porcelana elétrica entre outros. A cidade é conhecida como a Capital da Louça, sendo todo ano organizada a Feira da Louça.

Por meio do Núcleo de Pesquisas Tecnológicas (NPT), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), campus Curitiba, foram introduzidas em empresas vinculadas ao Arranjo Produtivo Local de Louças e Porcelanas (APL) de Campo Largo, diversas estratégias para incorporação de inovações de modo a fortalecer as MPEs (FERREIRA, ARAÚJO e CERRI, 2010). Uma delas foi o desenvolvimento de um Sistema Integrado de Gestão Empresarial (SIGE), ou em inglês Enterprise Resource Planning (ERP), especificamente para as Micro e Pequenas Empresas (MPEs) produtoras de cerâmica artística. Esse aplicativo ERP, denominado Gestão de Microempresa Cerâmica, que foi registrado em 2017 no Instituto Nacional de Propriedade Intelectual (INPI), registro número BR 51 2017 000106-5, trabalha em ambiente *Microsoft Office Excel*[®] com o auxílio da linguagem de programação do *Microsoft Visual Basic for Applications*[®]. O SIGE é composto por um conjunto de planilhas em Excel que apresentam ao empresário a situação financeira e de produção da empresa. Este SIGE já está sendo utilizado com sucesso na gestão da microempresa Chiquitti Cerâmicas, outra MPE integrante do APL. Descrições sobre a operação deste aplicativo, bem como os impactos observados nesta empresa com o seu uso, foram publicados em artigos de congressos (FERREIRA *et al.*, 2010; FERREIRA *et al.*, 2011; CARVALHO *et al.*, 2012; CARVALHO *et al.*, 2012b; PREIZNER *et al.*, 2014; PREIZNER *et al.*, 2014b). A implantação e adaptação deste aplicativo em uma outra empresa do APL que possui a etapa de glasura é o foco deste artigo.

Davenport (1988) define o ERP como um pacote comercial de *software* que objetiva a integração, a padronização e a organização das informações transacionais da empresa. De forma geral, para a gestão empresarial, existem diversos *softwares*

no mercado que disponibilizam tanto soluções específicas para um setor de uma empresa, quanto soluções para controle geral empresarial, englobando desde o controle da produção até o controle financeiro. Especificamente para o setor cerâmico, similar ao programa desenvolvido, foi encontrado em buscas pela *web* o *software* SGI para Indústrias cerâmica da empresa Sygma Sistemas e Consultoria, cujas principais características são o efetivo controle financeiro, administrativo, da produção e dos estoques e também a elaboração de relatórios.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental adotado foi a pesquisa-ação com estudo de caso. Com base em informações coletas na empresa, foi possível a customização do aplicativo juntamente com o treinamento de funcionários e do empresário, além de ajustes necessários. Por fim, foi realizada a análise dos dados referente ao período de implantação.

A empresa participante deste trabalho possui classificação de microempresa, cujo nome fantasia é “Vasos Literato”, ou “SF Gandin - Bonsai - ME”, situada na Rodovia Aníbal Khury, 12351, bairro Bugre, município de Balsa Nova, a cerca de 50 km de Curitiba e a 20 km de Campo Largo. A empresa iniciou suas atividades no ano de 2007, em um barracão na cidade de Campo Largo, e em 2014, mudou suas instalações para o município vizinho, Balsa Nova. Produz 36 variedades de vasos decorativos em Grés com acabamento em vidrado (esmalte), com foco no mercado produtor de bonsais, sendo comercializados tanto no estado do Paraná quanto em outros estados.

Os dados da empresa foram analisados em função das linhas dos produtos, que são três: Linha Especial (LE), composta de geometrias diversas, Linha Oval (LO), e Linha Retangular (LR). Cabe salientar que os tamanhos variam conforme a linha. A Figura 1 apresenta o menor e maior tamanho para cada linha.

| LINHA | MENOR TAMANHO | MAIOR TAMANHO |
|-----------------|---|---|
| Especial (LE) | <p>Ref. 431 A5 cm X L13 cm X P15 cm</p>  | <p>Ref. 551 A14 cm x L20,5 cm X P20,5 cm</p>  |
| Oval (LO) | <p>Ref. 203 A4 cm X L9 cm X P12 cm</p>  | <p>Ref. 225 A9 cm X L27 cm X P34,5 cm</p>  |
| Retangular (LR) | <p>Ref. 59 A4,4 cm X L8 cm X P10,3 cm</p>  | <p>Ref. 81 A6,5 cm X L20 cm X P26 cm</p>  |

Figura 1 - Detalhes dimensionais e forma das peças por linha

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para fins da análise financeira do processo, o custo total foi composto por: custos indiretos de fabricação (CIF), custo da massa, custo da glazura, custo do forno e, custo total da mão de obra direta (MOD), a qual é composta pelos custos nas etapas de: estampagem, esponjamento e aplicação da glazura. A composição dos custos por linha de produtos pode ser vista na Figura 2. O custo da estufa não impactou na composição do custo total porque a mesma foi desativada e as peças estão sendo secas à temperatura ambiente. Ficou evidente que os custos médios parciais para as três linhas de produtos possuem uma pequena variação, com exceção do custo total da MOD e dos CIF, os quais são os mais relevantes. Sendo evidente o comportamento antagônico e com consideráveis redução de valores dos CIF e aumento da MOD, da linha especial (LE) em relação a linha retangular (LR).

Uma análise do custo total em função da cubagem (volume de cada peça), de cada linha pode ser visto na Figura 3. Para preservar os dados da empresa, os valores do eixo y, em reais, foram excluídos.

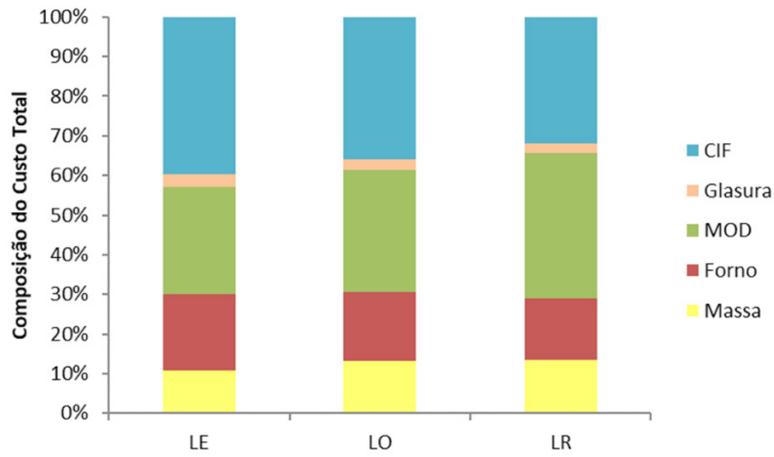


Figura 2 - Influência dos parâmetros no custo total de cada linha de produto

O custo total apresentou uma clara relação linear com a cubagem, visto que o valor de R^2 é 0,9365.

Assim, quanto maior a peça, maior o custo, independente da linha de produtos.

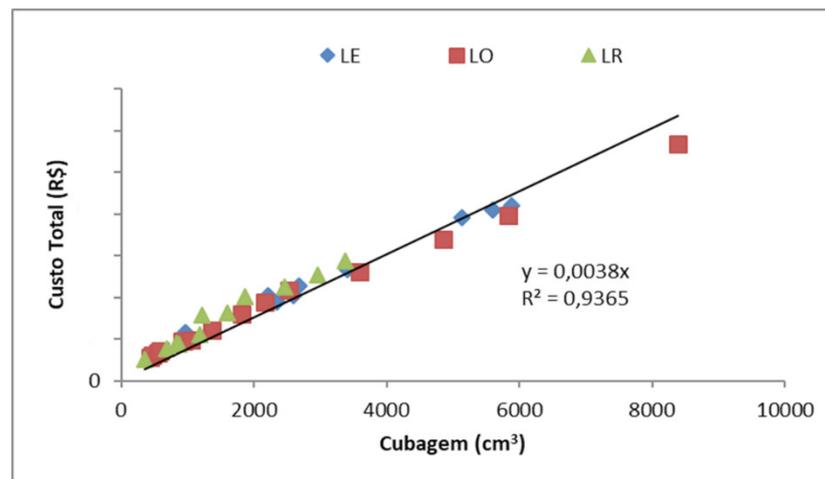


Figura 3 - Efeito da cubagem no custo total de fabricação

Este comportamento deve-se, provavelmente, a relações lineares presentes nos custos parciais, apresentados na sequência.

Para tal, uma investigação mais detalhada foi realizada, analisando-se os custos parciais que compõem o custo total, quais sejam: CIF, custo da massa, custo da glasura, custo do forno e custo total da mão de obra.

O primeiro custo a ser analisado é o CIF, Figura 4, no qual a relação linear perfeita ($R^2 = 1$) deve-se ao fato do cálculo deste parâmetro ser baseado na cubagem.

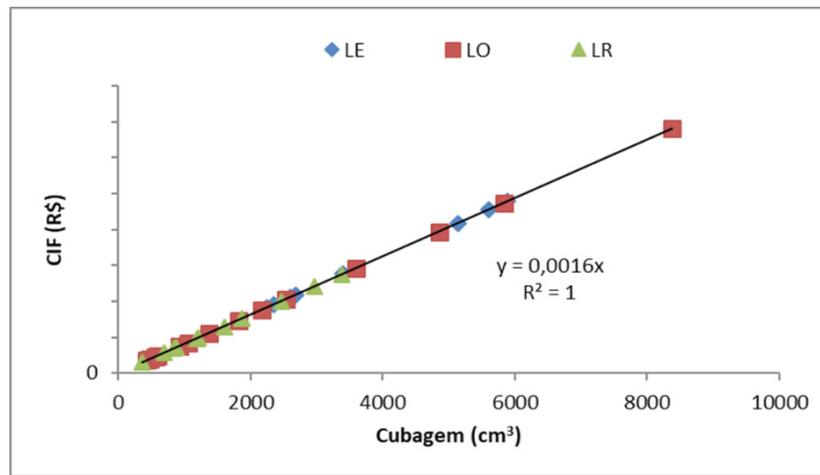


Figura 4 - Influência da cubagem no CIF

Esse representa em média o maior custo envolvido na produção das linhas especial e oval e o segundo maior custo para a linha retangular. Esse comportamento anômalo se deve ao fato da empresa não estar em plena produção, mas ainda em fase de adaptação à nova instalação, com valores de CIF maiores que o projetado em todos os meses do período de janeiro a julho. Assim, o CIF foi rateado por uma quantidade de peças queimadas menor que a capacidade da empresa. Além disso, os investimentos e gastos com adaptações foram incluídos nos custos indiretos de fabricação. Vale salientar que, durante o preenchimento da planilha, a decisão de incluir um gasto como CIF é um critério subjetivo, porém é possível fazer uma análise conforme a descrição do custo *a posteriori*.

O custo da massa, Figura 5, não apresenta considerável diferença entre as linhas, por isso foi obtida uma única equação para representar este parâmetro, devido a razoável correlação linear com a cubagem, $R^2 = 0,9042$. Este custo representa o quarto maior gasto, apesar da utilização de retalhos na composição da massa.

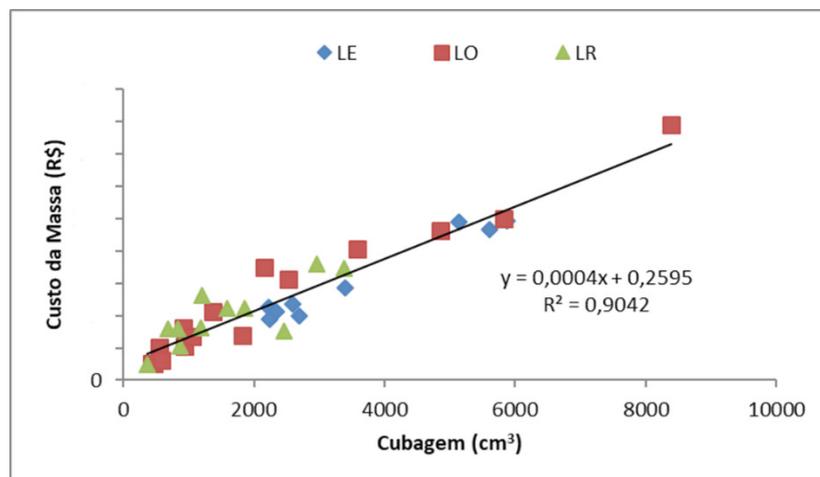


Figura 5 - Influência da cubagem no custo da massa

Uma revisão nos dados da quantidade de massa utilizada por peça é sugerida, pois há peças pequenas com quantidades de massa maiores que as peças maiores. Uma composição de referência, na qual a composição, a viscosidade e a densidade sejam previamente estabelecidas, deve ser testada para se determinar a quantidade de massa a ser usada para a fabricação de cada peça com uma espessura de parede a mais regular possível. E assim se produzir uma peça referência, de modo a obter valores de retração após secagem e queima, assim como as perdas de água e ao fogo. Com estes parâmetros pode-se calcular a massa usada para fabricar o biscoito a partir da massa da peça queimada. Inclusive parâmetros do processo de moagem e homogeneização também devem ser coletados previamente a cada mudança na composição. Esses dados da massa e das matérias-primas poderão ser usados posteriormente inclusive para estabelecer parâmetros de qualidade.

O custo da glasura, apresentado na Figura 6 mostra um resultado interessante. Para peças de até aproximadamente 2000 cm³, o custo da glasura parece ser independente da linha de produto. A partir deste ponto, a linha de produtos especiais (LE) apresenta um rápido aumento no custo da glasura à medida que a cubagem aumenta, sendo este duas vezes maior que para a linha de produtos ovais (LO). Isto pode ser atribuído ao aumento da superfície glasurada das peças da linha especial, que apresentam um relevo mais acentuado.

A linha que apresentou a menor correlação linear foi a linha de produtos retangulares, com $R^2 = 0,6307$. A dispersão pode ser atribuída a falta de procedimento padrão para a atividade de glasura, na qual foram observadas duas condutas diferentes nesta etapa quanto ao grau de encharcamento.

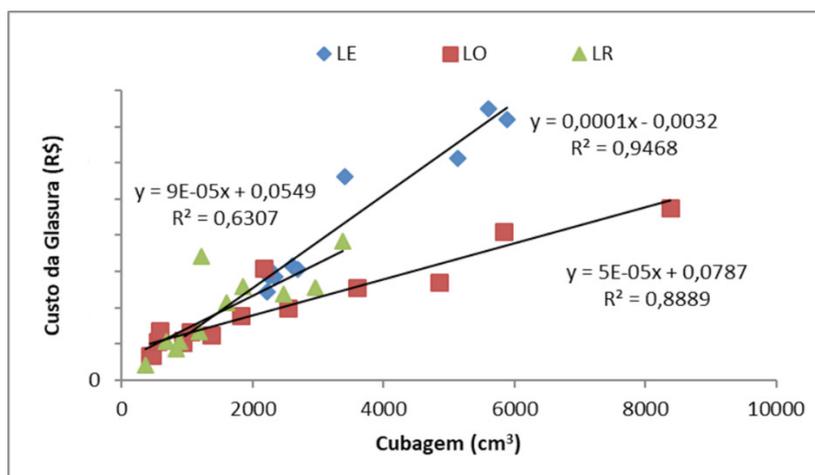


Figura 6 - Influência da cubagem no custo da glasura

Comparado aos outros, o custo da glasura tem o menor impacto no custo total, de modo que, não apresenta contribuição significativa na composição do custo total.

O custo do forno, como pode ser visto na Figura 7, apresenta perfeita correlação linear com $R^2 = 1$, independente da linha de produtos fabricados, uma vez que o cálculo, assim como o do CIF, também é baseado na cubagem.

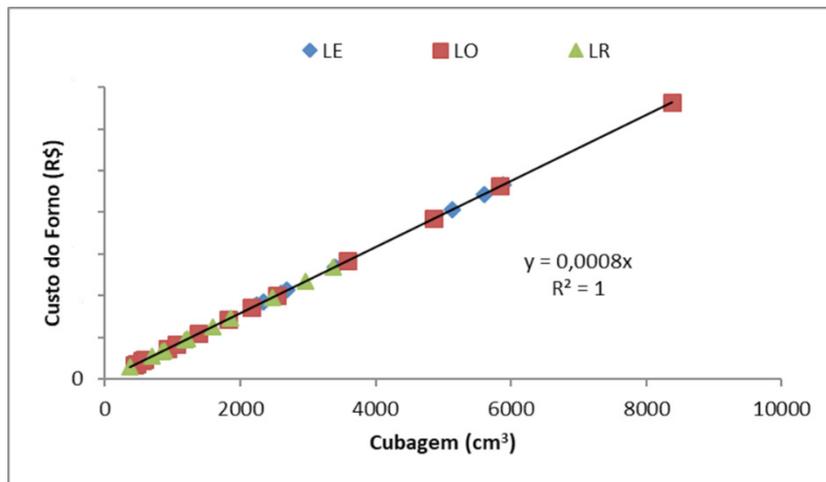


Figura 7 - Influência da cubagem no custo do forno

O custo total da MOD, mostrado na Figura 8, foi o que apresentou a maior dispersão de dados, principalmente na linha de produtos especiais, visto que o valor de R^2 foi 0,5325. Por consequência, a equação que descreve esta relação não pode ser considerada previewional.

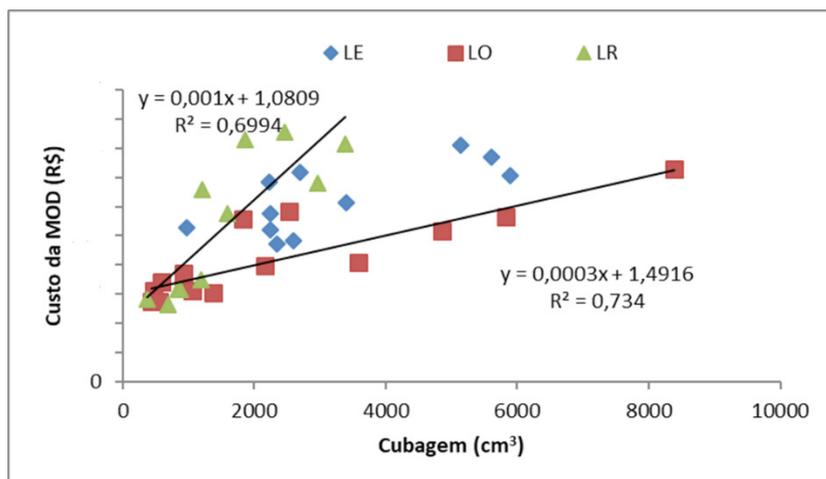


Figura 8 - Influência da cubagem no custo total da MOD

Como descrito no início deste capítulo, o custo total da MOD é composto pelo custo de 3 etapas do processo de fabricação, esses foram analisados separadamente com relação a cubagem e, apresentados nas Figuras 9 a 11.

Na análise da Figura 9, relativo a MOD para estampagem, fica evidente a grande dispersão de dados, o que impossibilita a determinação de uma equação previewional que correlacione este parâmetro em relação a cubagem, para nenhuma das linhas de produtos.

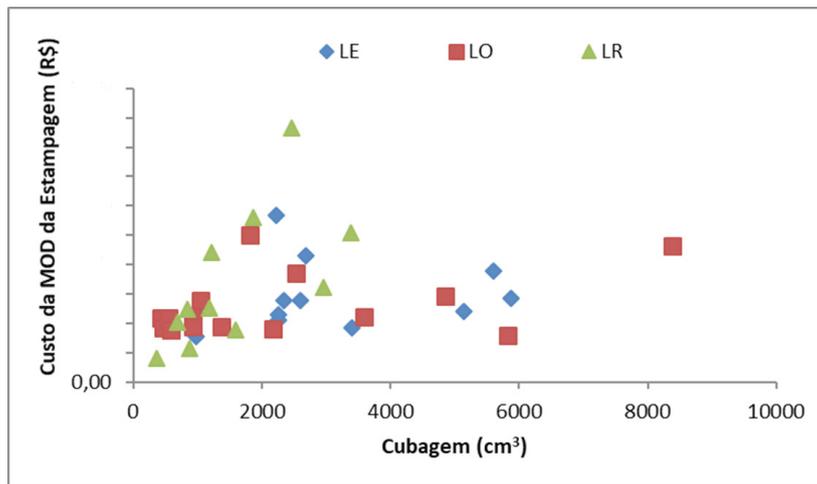


Figura 9 - Relação da cubagem no custo da MOD para a etapa de estampagem

O custo da MOD relativo a etapa de esponjamento não apresenta correlação linear na linha de produtos especiais e, apresenta baixa correlação nas outras duas linhas, como pode ser visto na Figura 10.

O custo da mão de obra para aplicação da glasura, pode ser observado na Figura 11, apresenta uma baixa correlação entre o custo da mão de obra e a cubagem, tanto para a linha de produtos ovais (LO), quanto para a de retangulares (LR).

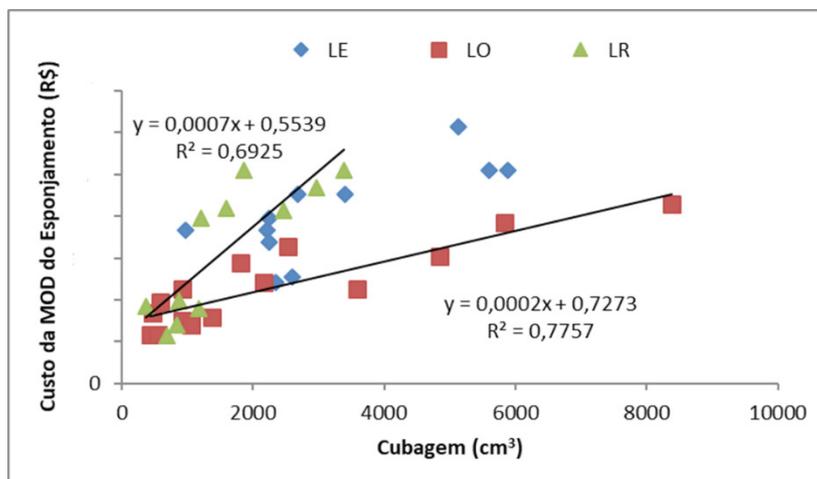


Figura 10 - Influência da cubagem no custo da MOD para a etapa de esponjamento

Para a linha de produtos especiais (LE), a correlação encontrada foi nula com R^2 próximo a zero.

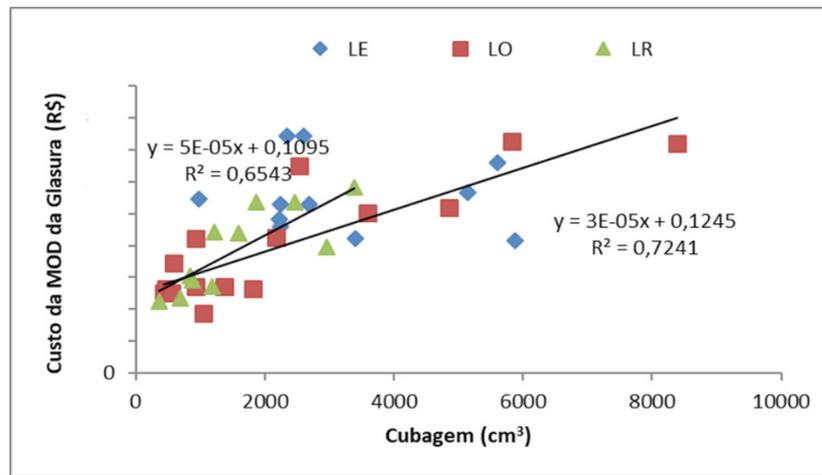


Figura 11 - Influência da cubagem no custo da MOD para a etapa de aplicação da glasura

A dispersão nos resultados dos custos da mão de obra sugere que o procedimento para aquisição das informações deva ser revisto pela empresa. Uma nova tomada de tempo é indicada, com as atividades parciais que compõem cada atividade macro bem definidas. É de suma importância também, que as tomadas de tempo sejam feitas sempre pela mesma pessoa, utilizando o mesmo instrumento e com funcionários experientes executando as atividades macro que serão monitoradas. De acordo com o exposto, é necessário que seja realizada uma nova tomada de tempo, levando em consideração as pequenas ações que compõem cada atividade macro:

- estampagem = separação dos moldes + limpeza dos moldes + posicionamento dos moldes sobre as mesas + coleta da barbotina necessária e enchimento dos moldes + retirada do excesso + acabamento + destacamento + organização das peças nas tábuas + organização das tábuas nos estaleiros + limpeza dos moldes + organização dos moldes + guarda dos moldes;
- esponjamento = retirada das tábuas dos estaleiros + limpeza das peças + raspagem das peças + esponjamento das peças + troca/busca dos insumos para esponjamento + organização das peças nas tábuas + organização das tábuas nos estaleiros e,
- aplicação da glasura = retirada das tábuas dos estaleiros + limpeza das peças + umidificação das peças + imersão das peças + organização das peças nas tábuas + organização das tábuas nos estaleiros.

Outra recomendação para revisão de dados é com relação à quantidade de glasura adicionada em cada peça. Recomenda-se a utilização de uma balança com maior precisão que a disponível atualmente na empresa, para monitorar o valor da massa da glasura, em gramas.

Em função de uma alteração do comportamento observado, tanto no custo da

glasura como no da mão de obra para peças com cubagem superior a 2000 cm³, foi realizada uma verificação do custo total para as peças abaixo e acima desse volume. Os resultados podem ser observados na Figura 12. É importante destacar que uma inversão ocorreu entre a mão de obra e o valor de CIF para peças menores que 2.000 cm³.

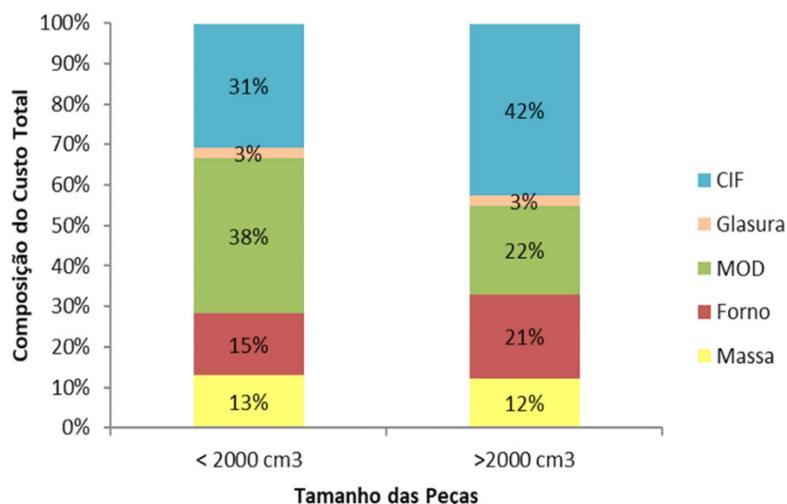


Figura 12 - Composição do custo total para peças com cubagem menor e maior que 2.000 cm³

Os custos indiretos de fabricação (CIF) são rateados pela projeção de segundas queimas e são diretamente proporcionais a cubagem da peça, assim como os custos com o forno, por isso os valores são menores. Como os valores de CIF são muito altos, ficou claro que o número de segundas queimas realizadas foi insuficiente para diluir os custos indiretos de fabricação. Assim sendo o CIF projetado deve ser revisto e readequado. Cabe salientar que o tempo da mão de obra tem alto impacto no custo final, principalmente das peças menores, como na linha LR, sendo indicado um planejamento adequado para máximo aproveitamento do tempo de trabalho, apesar do menor custo de forno. Essa tarefa, pode ser auxiliada pela planilha de estoque, contida no aplicativo e que durante a implantação deste aplicativo na empresa não foi utilizada, por limitado número de mão de obra e falta de padronização para a atividade de controle de estoque.

4 | CONCLUSÕES

Ao analisar os dados da empresa com o aplicativo customizado, foi constatado que o custo total das peças varia diretamente com a cubagem. Entretanto, o CIF e o custo total da MOD alternam o seu grau de importância conforme a linha e o tamanho da peça. Para peças menores do que 2000 cm³, que são predominantes na linha LR, o custo total com a MOD tem um peso maior, que não é compensado pela redução com o custo de uso do forno. Estes resultados permitem que o empresário decida pela

manutenção ou encerramento de uma linha de produtos, de acordo com a avaliação do custo-benefício de cada linha.

5 | AGRADECIMENTO

À empresa Vasos Literato.

REFERÊNCIAS

CARVALHO, L.B.; BARBOZA, A. O.; ARAÚJO, M. S.; CERRI, J. A. Análise de um aplicativo para formação técnica de preços em microempresas de cerâmica decorativa. In: 56º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2012, Curitiba. **Anais ...**, 2012. 1 CD-ROM.

CARVALHO, L.B.; BARBOZA, A. O.; ARAÚJO, M. S.; CERRI, J. A. Determinação do Ponto Crítico para Formação de Preço Utilizando Aplicativo de Gestão de Custo Dedicado a Microempresas de Cerâmica Decorativa. In: SEMINÁRIO DE EXTENSÃO E INOVAÇÃO TECNOLÓGICA DA UTFPR, 2012, Curitiba. **Anais ...**, 2012. 1 CD-ROM.

DAVENPORT, T. H. **Ecologia da Informação**. São Paulo: Futura, 1998.

FERREIRA, S. T. de M.; ARAÚJO, M. S.; CERRI, J. A. Proposta de uma estratégia para introdução de uma inovação tecnológica em micro e pequenas empresas de Campo Largo do setor cerâmico. In: XV SICITE, 2010, Cornélio Procopio. **Anais ...**, 2010. 1 CD-ROM.

FERREIRA, S. T. de M.; ARAÚJO, M. S.; CERRI, J. A. Análise do impacto da implantação de um programa de gestão de custos - um estudo de caso em microempresa de cerâmica decorativa. In: 55º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2011, Porto de Galinhas. **Anais ...**, 2011. 1 CD-ROM.

PREIZNER, I. M.; CARVALHO, L.B.; BARBOZA, A. O.; CERRI, J. A.; ARAÚJO, M. S. Inovação em microempresa de cerâmica decorativa por meio da implantação de aplicativo em gestão. In: VIII CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, 2014, Uberlândia. **Anais ...**, 2014. 1 CD-ROM.

PREIZNER, I. M.; CARVALHO, L.B.; BARBOZA, A. O.; ARAÚJO, M. S.; CERRI, J. A. Ferramenta para tomada de decisão com base no perfil do cliente implantada em microempresa de cerâmica decorativa. In: 58º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2014, Bento Gonçalves. **Anais ...**, 2014. 1 CD-ROM.

SÍNTESE TERMAL DE PENEIRA MOLECULAR DE ÓXIDO DE MN K-OMS-2 A PARTIR DE K-BIRNESSITA OBTIDA PELO MÉTODO SOL-GEL

Bruno Apolo Miranda Figueira

Universidade Federal do Oeste do Pará,
Programa de Pós-Graduação em Sociedade,
Ambiente e Qualidade de Vida
Santarém-Pará

Dayane dos Santos Rezende

Universidade Federal do Oeste do Pará,
Instituto de Engenharia e Geociências
Santarém-Pará

Kássia Lene Lima Marinho

Universidade Federal do Oeste do Pará,
Programa de Pós-Graduação em Sociedade,
Ambiente e Qualidade de Vida
Santarém-Pará

Milena Carvalho de Moraes

Universidade Federal do Pará, Instituto de
Geociências
Belém-Pará

Gilvan Pereira de Figueiredo

Instituto Federal do Maranhão, Programa de
Pós-Graduação em Química
São Luís, Maranhão

José Manuel Rivas Mercury

Instituto Federal do Maranhão, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Materiais
São Luís, Maranhão

RESUMO: Neste trabalho, apresenta-se a síntese termal de peneira molecular com estrutura K-OMS-2 a partir do processo de

“tunelamento” de K-birnessita, um óxido de Mn com estrutura em camada. De acordo com os dados obtidos por difratometria de raios-X foi possível monitorar a conversão da estrutura em camada em torno de 550 °C para túnel (K-OMS-2) com sistema tetragonal e grupo espacial I2/m. As principais bandas do espectro de FTIR de K-OMS-2 foram observadas na região de 700, 525 e 470 cm⁻¹ e são referentes ao estiramento Mn³⁺-O e Mn⁴⁺-O na estrutura em túnel. A morfologia do produto identificada por microscopia eletrônica de varredura pôde ser verificada como pseudotetragonal, refletindo externamente o sistema cristalográfico da estrutura criptomelana. Os resultados aqui descritos revelam uma simples rota para a síntese de peneira molecular de óxido de Mn com estrutura K-OMS-2.

PALAVRAS-CHAVE: Peneira molecular, birnessita, K-OMS-2, sol-gel, síntese.

ABSTRACT: In this work, a thermal synthesis of manganese oxide octahedral molecular sieve (OMS-2) from “tunnelling” of K-birnessite, a layered manganese oxide-type material has been presented. The “tunnelling process” was monitored by X-ray diffraction analysis, which indicated temperature transformation for K-OMS-2 (tetragonal, I2/m) around 550°C. FTIR bands of Mn³⁺-O and Mn⁴⁺-O stretching at 700, 525 and 470 cm⁻¹ were observed. Scanning

electron microscopy K-OMS-2 showed a pseudotetragonal morphology. The results obtained indicated a single synthetic route to produce manganese oxide octahedral molecular sieve with OMS-2 structure.

KEYWORDS: Molecular sieve, birnessite, K-OMS-2, sol-gel, synthesis.

1 | INTRODUÇÃO

Os óxidos de Mn estão entre os sólidos porosos, tais como as zeólitas e outras peneiras moleculares, que se destacam por sua estrutura em túnel com interessante variação nas cavidades intracristalina, que podem ser micro, meso e macroporos. O tamanho do poro desses materiais (especialmente os tamanhos de microporos, que tem dimensões próximas a molecular) são fundamentais as suas propriedades catalíticas de separação e seletividade devido a sua forma e tamanho (POST, 1999, Suib et al., 2005).

Dentre as diversas estruturas observadas, pode-se destacar aquelas com estrutura OMS-2 (octahedral molecular sieve) em razão de sua importância científica e tecnológica. Elas são formadas por cadeias duplas compartilhadas através dos vértices de octaedros MnO_6 produzindo esqueletos com seções transversais quadradas. Os largos túneis são parcialmente preenchidos com moléculas de água e/ou cátions tais como K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Pb^{2+} , dentre outros (DEGUZMAN et al., 1994).

Óxidos de manganês com estrutura K-OMS-2 possuem várias aplicações e interesse, dentre elas estão: oxidação em catálise, trocadores iônicos, condutores sólido-iônico, imobilizadores de lixo radioativo, alta capacidade de adsorção de SO_2 e SO_3 , com aplicação na remoção de SO_x gerados em fábricas, veículos automotores e caminhões (FENG et al., 1999; YAMASAKI et al. 1999).

Neste trabalho, reporta-se a síntese de K-OMS-2 a partir do processo termal de “tunelamento” de um produto lamelar tipo birnessita obtido por método sol-gel, empregando-se sacarose como agente redutor.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

Para a síntese de K-OMS-2, inicialmente se obteve a estrutura lamelar via método sol-gel, proposto por CHING et al. (1997), mas com aumento de concentração do agente redutor. Em torno de 50 mL da solução de $KMnO_4$ 0,38 M foram adicionados para uma solução de sacarose de 1,7 mol.L⁻¹, que gerou um gel marrom no intervalo de 45 segundos. O gel obtido foi deixado por 2 horas e neste intervalo de tempo, água foi drenada periodicamente por 20 minutos, visto que o gel sofreu sineresis. O gel foi deixado em estufa a 110 °C por 24 h para obtenção de um xerogel marrom. A calcinação deste xerogel por 2h a 400 °C produziu um material cinza-preto (K-bir/SG) que foi

lavado e secado a 70 °C durante a noite. K-OMS-2 foi obtida a partir do tratamento termal de 2 g de K-bir-SG a 550 °C durante 2 h, baseando-se em informações da literatura. A amostra foi codificada como K-hol.

A caracterização dos produtos foi realizada por difração de raios X usando um difratômetro X'PERT PRO MPD, da PANalytical, com goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta) e com tubo de raios X cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha$ 1,56 Å), 2200 W, 60 kV. O detector utilizado foi RTMS, X'Celerator. O espectro de infravermelho (FTIR) foi obtido por pastilha prensada a vácuo contendo 0,200 g de KBr e 0,0013 g de amostra pulverizada e um espectrômetro de absorção molecular na região IV (Perkin Elmer) com transformada de Fourier. Para a obtenção da morfologia de K-OMS-2 (K-hollan), utilizou-se um microscópio da marca LEO-Zeiss, 430 Vp. A amostra foi preparada em lâmina orientada a 25 °C e metalizada com ouro.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Fig. 1 apresenta o difratograma de raios-X da amostra KBir/SG, no qual se observa a presença do material lamelar de óxido de Mn com sistema monoclinico, com grupo espacial C2/m (PDF 87-1497), bem comum a birnessita sintetizada. Também se observa um baixo grau de cristalinidade, apesar de a intensidade ser dependente do efeito de textura (orientação dos microcristalitos), a largura a meia altura dos picos a 7 e 3,5 Å, assim como a pouca definição das reflexões na faixa de 28-65° (2 θ), revelam a baixa cristalinidade dos produtos. Esta baixa cristalinidade segundo Post e Veblen (1990) está relacionada ao desordenamento estrutural e às posições que os cátions K^+ e as moléculas de água ocupam entre as camadas.

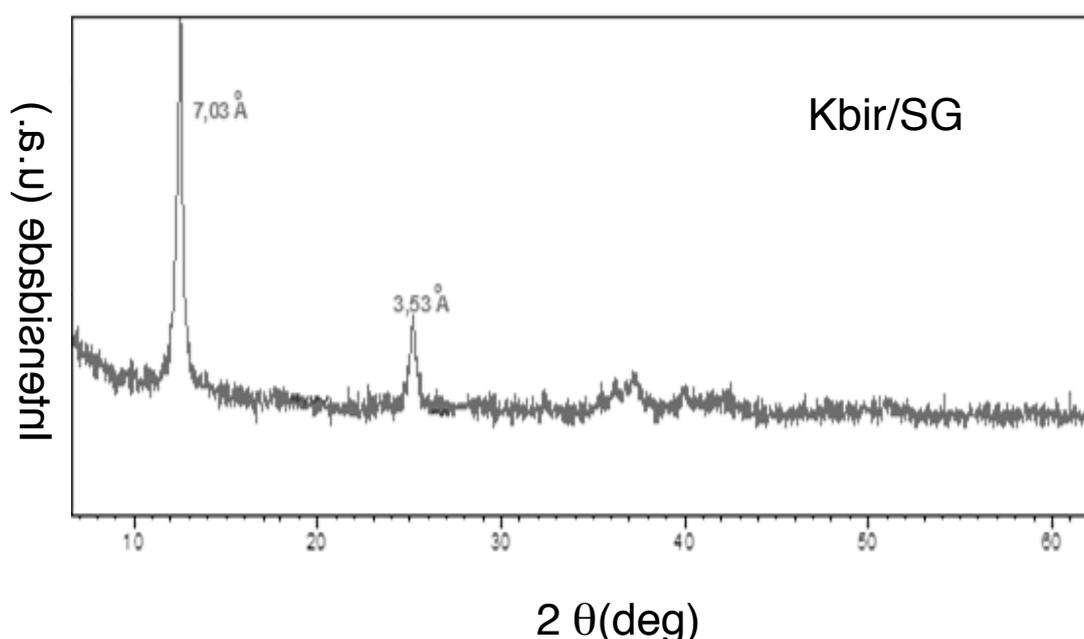


Fig. 1: Padrão de difração de raios-X de KBir/SG.

O produto obtido de tratamento termal de K-Bir/SG acima de 550 °C pode ser observado na Fig. 2. É possível verificar a transformação para a fase em túnel com estrutura hollandita (PDF 42-1348) a partir da presença dos picos mais intensos em torno de 6,9; 18,0; 25,0; 28,64 e 37 ° (2 θ), que se referem aos planos (110), (200), (220), (310), (211). A fase obtida possui sistema tetragonal e grupo I2/m.

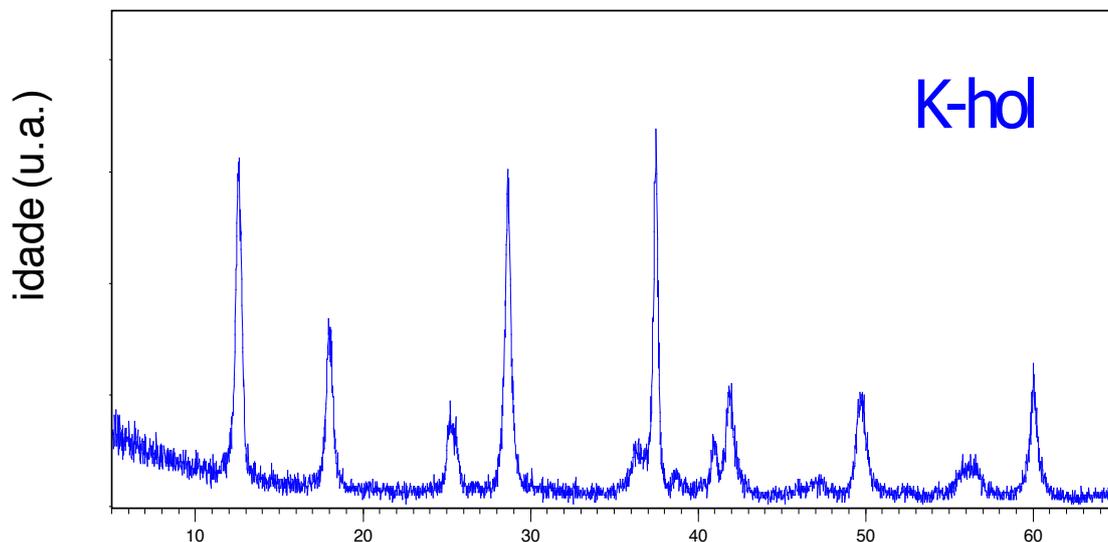


Fig. 2: Padrão de difração de raios-X de K-hol.

O espectro de infravermelho de K-hol é mostrado na Fig. 3. Bandas diagnósticas de K-OMS-2 podem ser identificadas em torno de 700, 525 e 470 cm^{-1} , que são referentes ao estiramento $\text{Mn}^{3+}\text{-O}$ e $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$ na estrutura em túnel (LUO et al., 2000; CAI et al., 2001; LIU et al., 2003). Tais bandas possuem uma pequena intensidade e definição indicando uma baixa organização das ligações Mn-O neste composto.

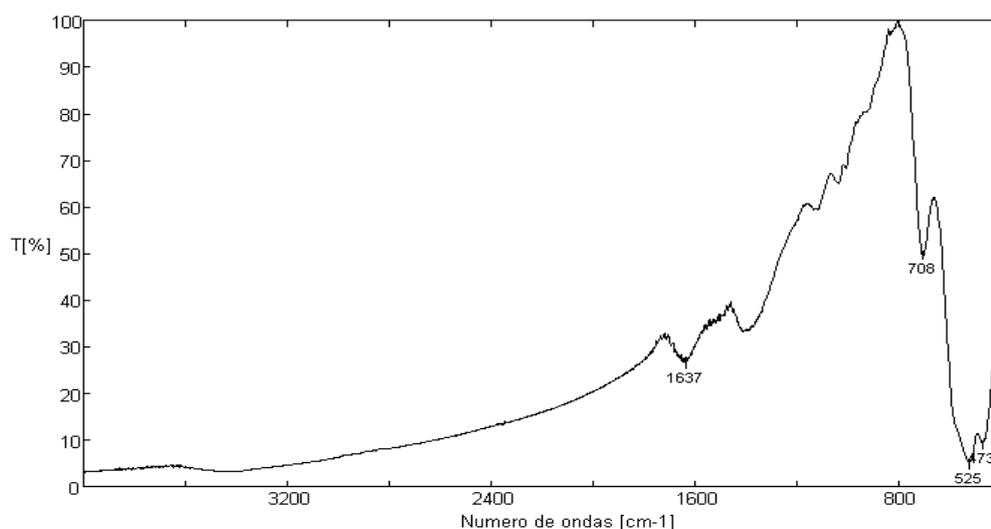


Fig. 3: Espectro de IV de K-hol.

A imagem obtida na micrografia eletrônica de varredura de K-hol revela que o método utilizado na obtenção de K-OMS-2 leva a formação de partículas com aglomerados de agulhas, morfologia já descrita de K-OMS-2 obtida por outros métodos (CHING et al. 2002, LIU et al., 2004).

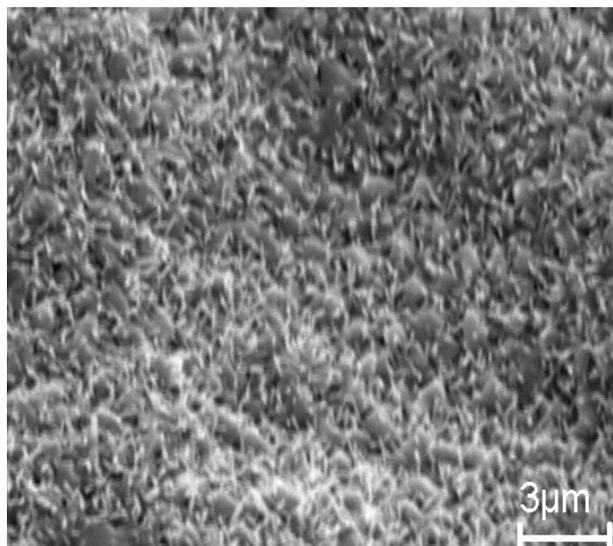


Fig. 4: Morfologia da amostra K-hol obtida por MEV.

4 | CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que peneira molecular de óxido de Mn com estrutura K-OMS-2 pode ser facilmente obtida por “tunelamento” de K-birnessita gerada a partir do método sol-gel.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro das agências de fomento CNPq (Universal 420169/2016-4) e CAPES (88881.160695/2017-01) e FAPEMA (Universal 01235/16).

REFERÊNCIAS

CAI, J.; LIU, J.; WILLIS, W. S.; SUIB, S. L. Framework doping of iron in tunnel structure cryptomelane. *Chem. Mater.*, v. 13, p. 2413-2422, 2001.

CHING, S.; PETROVAY, D. J.; JORGENSEN, M. L.; SUIB, S. L. **Sol-gel synthesis of layered Birnessite type manganese oxides.** *Inorg. Chem.*, v. 36, p. 883 - 890, 1997.

CHING, S.; WELCH, E. J.; HUGHES, S. M.; BAHADOOR, A. B. F.; SUIB, S. L. **Nonaqueous Sol-gel syntheses of microporous manganese oxides.** *Chem. Mat.*, v. 14, p. 1292-1299, 2002.

DEGUZMAN, R. N.; SHEN, Y-F.; NETH, E. J.; SUIB, S. L.; O'YOUNG, C-L.; LEVINE, S.; NEWSAM, J.

M. Synthesis and characterization of octahedral molecular sieves (OMS-2) having the hollandite structure. Chem. Mat., v.6, p.815 - 821, 1994.

FENG, Q.; KANO, H.; OOI K. **Manganese Oxide Porous Crystals.** J. Mater. Chem., v. 9, p. 319-333, 1999.

LIU, J.; Makwana, V.; CAI, J.; SUIB, S. L.; AINDOW, M. **Effects of alkali metal and ammonium cation templates on nanofibrous cryptomelane-type manganese oxide octahedral molecular sieves (OMS-2).** J. Phys. Chem. B, v.107, p. 9185-9194, 2003.

LIU, J.; SON, Y-C.; CAI, J.; SHEN, X.; SUIB, S. L.; AINDOW, M. **Size control, metal substitution, and catalytic application of cryptomelane nanomaterials prepared using cross-linking reagents.** Chem. Mater., v.16, p. 276-285, 2004.

LUO, J.; ZHANG, Q.; HUANG, A.; SUIB, S. L. **Total oxidation of volatile organic compounds with hydrophobic cryptomelane-type octahedral molecular sieves.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 35 - 36, p. 209-217, 2000.

POST, J. E. **Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and environment significance.** Proc. Natl. Acad. Sci., v. 96, p. 3447-3454, 1999.

POST, J. E.; VELEN, D. R. **Crystal structure of synthetic sodium, magnesium, and potassium birnessite using TEM and the Rietveld method.** Amer. Miner., v. 75, p. 477-489, 1990.

SUIB, S. L.; SHEN, X-F.; DING, Y-S.; LIU, J.; CAI, J.; LAUBERND, K.; **Control of nanometer-scale tunnel sizes of porous manganese oxide octahedral molecular sieve nanomaterials.** Adv. Mat., v. 17, p. 805-809, 2005.

YAMASAKI, K.; FENG, Q.; YANAGISAWA, K.; **Hydrothermal Soft Chemical Process for Synthesis of Manganese Oxides with Tunnel Structures,** J. Porous Mat., v. 5, p. 153-161, 1999.

COMPARAÇÃO DE DIFERENTES TÉCNICAS DE INCORPORAÇÃO DO ÓXIDO DE COBALTO NA PENEIRA MOLECULAR SBA-15

Franciele Oliveira Costa

Universidade Federal de Campina Grande –
UFCG, Departamento de Engenharia Química,
Campina Grande – PB.

Jonas Santana Albuquerque

Universidade Federal de Campina Grande –
UFCG, Departamento de Engenharia Química,
Campina Grande – PB.

Bianca Viana de Sousa

Universidade Federal de Campina Grande –
UFCG, Departamento de Engenharia Química,
Campina Grande – PB.

RESUMO: Os catalisadores de cobalto são muito utilizados em reações catalíticas por apresentarem alta atividade, seletividade a hidrocarbonetos pesados e resistência à desativação. A estrutura desses catalisadores é controlada pelas propriedades do suporte e pelo método de preparação e interação do metal com o mesmo. Este trabalho teve por objetivo avaliar a técnica de impregnação mais adequada para incorporação do óxido de cobalto na peneira molecular SBA-15, visando à obtenção de um catalisador mais ativo e seletivo em reações catalíticas do tipo Fischer-Tropsch. A incorporação do óxido de cobalto na peneira molecular SBA-15 foi realizada através da impregnação por saturação de volume de poros e por via úmida. A partir dos resultados

obtidos, pode-se dizer que a impregnação por saturação de volume de poros é a mais adequada para incorporação do óxido de cobalto na peneira molecular SBA-15, devido à presença de partículas menores e uma maior área de superfície específica.

PALAVRAS-CHAVE: Cobalto, SBA-15, Impregnação.

ABSTRACT: The cobalt catalysts are widely used in catalytic reactions because they have high activity, selectivity to heavy hydrocarbons and resistance to deactivation. The structure of these catalysts is controlled by the properties of the support and the method of preparation and metal interaction therewith. This work aimed to evaluate the most suitable impregnation technique for incorporation of cobalt oxide in the molecular sieve SBA-15, in order to obtain a more active catalyst and selective catalytic reactions in the Fischer-Tropsch type. The incorporation of cobalt oxide in the SBA-15 molecular sieve was performed by impregnating saturation of pore volume and wet. From the results obtained, it can be said that the impregnation pore volume saturation is more appropriate for incorporation of cobalt oxide in the molecular sieve SBA-15, due to the presence of smaller particles and a higher specific surface area.

KEYWORDS: Cobalt, SBA-15, Impregnating.

1 | INTRODUÇÃO

Os catalisadores para Fischer-Tropsch são normalmente constituídos de duas partes: uma fase ativa, geralmente um metal com propriedades hidrogenantes, tais como rutênio, ferro, cobalto, etc. depositados sobre outra fase que é denominada de suporte, sendo que os mais utilizados são os óxidos de Si, Al, Zr, Mg e Ti (FARIAS, 2012).

Os catalisadores utilizados na reação de Fischer-Tropsch à base de cobalto têm recebido uma maior atenção por apresentarem baixo custo, alta atividade, seletividade e estabilidade para converter gás de síntese em parafinas com elevado peso molecular e com pouca formação de CO_2 ou álcoois.

Para realizar a incorporação do cobalto é necessário um suporte catalítico poroso que tenha uma boa estabilidade térmica e mecânica durante o decorrer da reação. Adicionalmente, a natureza química do suporte determina a redutibilidade do óxido de cobalto para formação de partículas metálicas (CARBALLO, 2012).

Dentro da família SBA de materiais, a peneira molecular SBA-15 vem recebendo maior atenção da comunidade científica em decorrência da sua estrutura mesoporosa unidirecional, seu elevado diâmetro médio de poros e da sua grande estabilidade térmica e hidrotérmica (LUZ Jr, et. al, 2010). Os seus mesoporos, ordenados hexagonalmente e interligados por microporos, possibilitam o alojamento ou a difusão de grandes moléculas o que confere a este material uma grande potencialidade na catálise (DAO, et. al, 2008; FORNÉS et. Al, 2003).

Como os sítios metálicos de cobalto (Co^0) são as espécies ativas no suporte catalítico, pesquisas atuais estão voltadas a preparar catalisadores com melhores dispersões de metal. Nesse sentido, vias de preparação tais como deposição - precipitação homogênea (BEZEMER, et. al, 2003) adsorção eletrostática de complexos de cobalto (D'SOUZA, et. al, 2008), procedimentos mistos de sol-gel (OKABE, et. al, 2004), síntese a partir de compostos organometálicos ou deposição em fase vapor estão sendo utilizadas para preparar catalisadores com melhores dispersões do metal. Após esta etapa, o catalisador é seco, calcinado e submetido à ativação com fluxo de hidrogênio para gerar a fase metálica ativa. Desse modo, as inter-relações entre a composição do catalisador e as condições de preparação determinam a atividade e seletividade para um dado conjunto de parâmetros reacionais ou de processo (ADESINA, 1996).

A técnica mais utilizada para sintetizar catalisadores incorporados com cobalto é a impregnação, metodologia que consiste em colocar em contato com um suporte sólido um volume de solução contendo o precursor de fase ativa, que, num passo subsequente, é seco para remover o solvente absorvido (CAMPANATI, et. al, 2003). Dois métodos de contato podem ser distinguidos, dependendo da quantidade da solução utilizada. A impregnação por via úmida, envolve o uso de um excesso de solução com respeito ao volume do poro do suporte (LEE, et. al, 1985) e a comumente

utilizada, a impregnação por saturação de volume de poros, que leva em consideração a umidade incipiente (*incipient wetness impregnation*) (PINNA, 1998), ou seja, até a saturação de volume de poros do suporte empregando dissoluções aquosas de sais solúveis (comumente nitratos) dos componentes metálicos que deverão ser suportados. A dissolução dos precursores metálicos penetra na estrutura porosa do suporte mediante forças capilares, de modo que o volume de dissolução utilizada não supere o volume de saturação dos poros do suporte, minimizando-se a deposição dos precursores metálicos na superfície externa das partículas do catalisador. Um tratamento posterior de secagem retira o dissolvente e deposita os precursores metálicos no interior dos poros do suporte. Seguidamente, eles se decompõem em seus correspondentes óxidos, tipicamente mediante um tratamento térmico denominado calcinação (GONZÁLEZ, 2010).

Este trabalho teve como objetivo avaliar a técnica de impregnação mais adequada para incorporação do óxido de cobalto na peneira molecular SBA-15, visando à obtenção de um catalisador mais ativo e seletivo em reações catalíticas do tipo Fischer-Tropsch.

2 | METODOLOGIA

2.1 Síntese da peneira molecular SBA-15

O suporte utilizado na preparação dos catalisadores foi a peneira molecular SBA-15, sintetizada baseada na metodologia descrita por Costa (COSTA, et. Al, 2015).

Inicialmente, o copolímero tribloco Pluronic P₁₂₃, o co-solvente etanol (C₂H₆O) e o ácido clorídrico (HCl – 2 mol.L⁻¹), foram misturados à água destilada (H₂O) e agitados até total dissolução do pluronic – P₁₂₃. Posteriormente, a fonte de sílica, TEOS (Si(OC₂H₅)₄(C₈H₂₀O₄Si)), foi gotejada no meio reacional mantendo-se sob agitação contínua até obter-se uma mistura completamente homogênea. Em seguida, a solução permaneceu sob agitação magnética durante 20 horas a uma temperatura de aproximadamente 35 °C. Ao término das 20 horas, o gel formado foi transferido para autoclaves de inox e levado a uma estufa permanecendo durante 24 horas a aproximadamente 80 °C. Por fim, o material foi resfriado a temperatura ambiente, lavado com água deionizada e seco em estufa a 60 °C, durante 24 horas.

A calcinação da SBA-15 foi realizada em forno de calcinação sob fluxo de ar, da temperatura ambiente até 500 °C com uma rampa de aquecimento de 3 °C.min⁻¹ e com fluxo de 150 mL.gcat⁻¹.min⁻¹, permanecendo nestas condições por 6 horas. Após a obtenção do suporte SBA-15 calcinado, impregnou-se o óxido de cobalto. A incorporação do óxido de cobalto, teor de 20% (em peso), na peneira molecular SBA-15 seguiu duas técnicas diferentes, impregnação por saturação de volume de poros ou via seca e impregnação por via úmida.

2.2 Impregnação pelo método de via úmida

Na impregnação por via úmida, a peneira molecular SBA-15 foi impregnada utilizando uma solução de 0,1 mol/L de nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) em contato com uma massa do suporte para se obter um teor nominal de 20% (em peso) de cobalto. Após agitação a temperatura ambiente, a mistura foi seca a 80 °C por 24 horas. Em seguida, o material foi ativado em forno de calcinação com fluxo de ar sendo aquecido até 300 °C, com taxa de 1 °C.min⁻¹ e vazão de 150 mL.gcat⁻¹.min⁻¹, permanecendo nessa temperatura por 3 horas. O material obtido nesta etapa foi nomeado de 20Co/SBA-15_VU.

2.3 Impregnação por saturação de volume de poros

Na impregnação por saturação de volume de poros, a quantidade do nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) utilizada foi de acordo com a quantidade do volume de poros do suporte obtida pelo método de BET (1 cm³/g). Inicialmente a peneira molecular SBA-15 foi seca a 100 °C durante 12 horas antes da adição do metal. Subsequentemente, o precursor metálico de cobalto foi impregnado utilizando uma solução contendo a quantidade apropriada de cobalto para se obter um teor nominal de 20% (em peso) de cobalto. A impregnação foi efetuada até ao ponto de umidade incipiente (*incipiente wetness*), em seguida o material foi seco à 60 °C durante 24 horas. Em seguida, o material foi ativado em forno de calcinação com fluxo de ar sendo aquecido até 300 °C, com taxa de 1 °C.min⁻¹ e vazão de 150 mL.gcat⁻¹.min⁻¹, permanecendo nessa temperatura por 3 horas. O material obtido nesta etapa foi nomeado de 20Co/SBA-15_VS.

2.4 Caracterizações

a. Difractometria de Raio X (DRX)

Os dados foram obtidos através do método do pó, realizado em um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, operando em uma tensão de 40 kV, corrente 30 mA, tempo por passo de 0,6 s e amostras varridas de $2\theta = 0,5$ a 10° , e $2\theta = 20$ a 90° .

b. Adsorção Física de Nitrogênio – (Método BET)

A técnica de BET nos dá a análise textural da amostra, possibilitando a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais extrai-se informações como a área superficial, volume poroso, morfologia e distribuição do tamanho de poros.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir do difratograma da peneira molecular SBA-15 apresentado na Figura 1, pode-se confirmar a obtenção da estrutura hexagonal mesoporosa da mesma. A presença de picos característicos, entre $2\theta = 0,75$ e 1° , é uma peculiaridade do material com estrutura bem definida. O pico com elevada intensidade, atribuída à linha de reflexão do plano (1 0 0) e outros com menores intensidade atribuídos à reflexões dos planos (1 1 0) e (2 0 0), são descritos pelos pesquisadores da Universidade de Santa Barbara como característicos da estrutura hexagonal da peneira molecular SBA-15 (ZHAO, et. al, 1998).

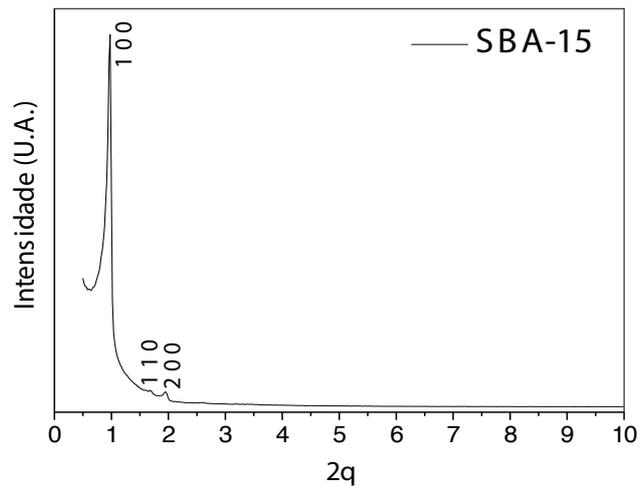


Figura 1. Difratomia de raios-X da peneira molecular SBA-15.

A Figura 2 apresenta os difratogramas do suporte SBA-15 impregnado com 20% de cobalto (em peso) através do método de impregnação por saturação de volume de poros (via seca) e por via úmida.

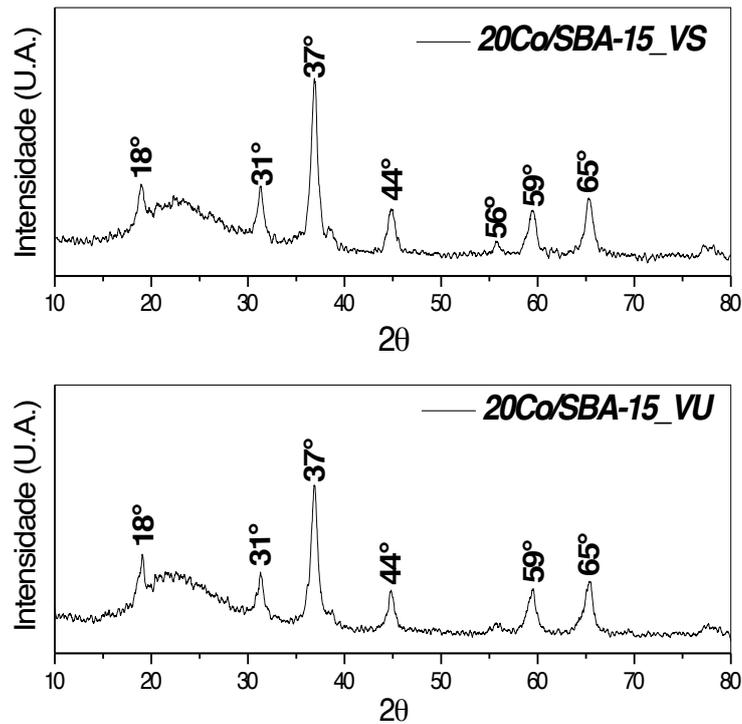


Figura 2. Difractometria de raios-X dos materiais 20Co/SBA-15_VS e 20Co/SBA-15_VU.

Por meio dos difratogramas apresentados na Figura 2 pode-se observar a presença de picos que indicam a formação de espécies Co_3O_4 nos materiais 20Co/SBA-15_VS e 20Co/SBA-15_VU, identificados através das fichas PCPDFWIN. A presença de picos a 18° , 31° , 37° , 44° , 56° , 59° e 65° (Ângulos 2θ) indica que as espécies de cobalto após a calcinação foram principalmente na forma de espinela de Co_3O_4 . O tamanho do cristalito foi calculado a partir dos difratogramas na Figura 2 utilizando o programa *Cristalito* versão 1.0.0 Beta. Obtendo-se um tamanho médio de cristalito de 11,32 nm para amostra 20Co/SBA-15_VS e 21,58 nm para amostra 20Co/SBA-15_VU, pode-se atribuir esses resultados a formação de aglomerados de partículas de cobalto na superfície do suporte SBA-15.

A Figura3 apresenta a isoterma de adsorção e dessorção da peneira molecular SBA-15 utilizada como suporte para os catalisadores do tipo Co/SBA-15.

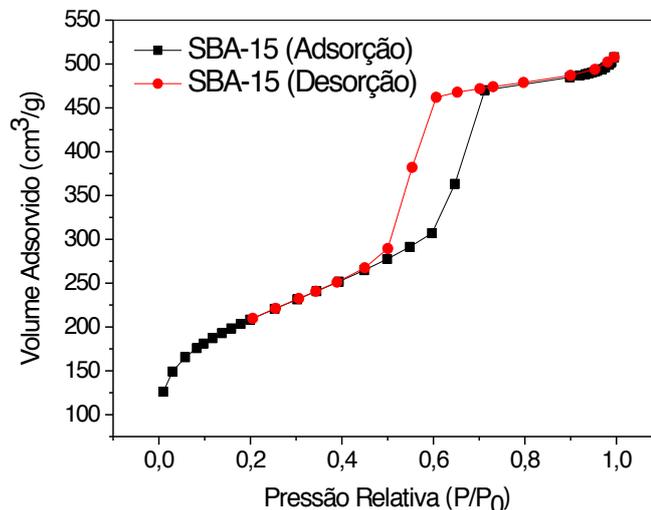


Figura 3. Isotermas de Adsorção-dessorção do suporte SBA-15.

Na Figura 3 pode-se observar uma isoterma do tipo IV, segundo a classificação de Brunauer (BRUNAUER, 1945) este comportamento é característico de materiais mesoporosos.

Três regiões podem ser distinguidas nessa isoterma: a primeira, dada a baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,2$) corresponde à adsorção de N_2 na monocamada; a segunda inflexão dada entre $P/P_0 = 0,4 - 0,8$, ocorre a condensação capilar característica de materiais mesoporosos e a terceira ($P/P_0 > 0,9$), pode ser atribuída a adsorção das multicamadas da superfície externa (SOUSA, 2009). A curva apresentou “loop” de histerese do tipo H_1 à pressões parciais (P/P_0) entre 0,4 – 0,8, característica de materiais com sistema de poros cilíndricos, ou feitos a partir de agregados ou aglomerados de partículas esferoidais com poros de tamanhos uniformes que se apresentam de acordo com a *Internacional Union of Pure and Applied Chemistry- IUPAC* (SING, et. al, 1985).

A Figura 4 apresenta a isoterma de adsorção dos catalisadores 20Co/SBA-15_VS e 20Co/SBA-15_VU.

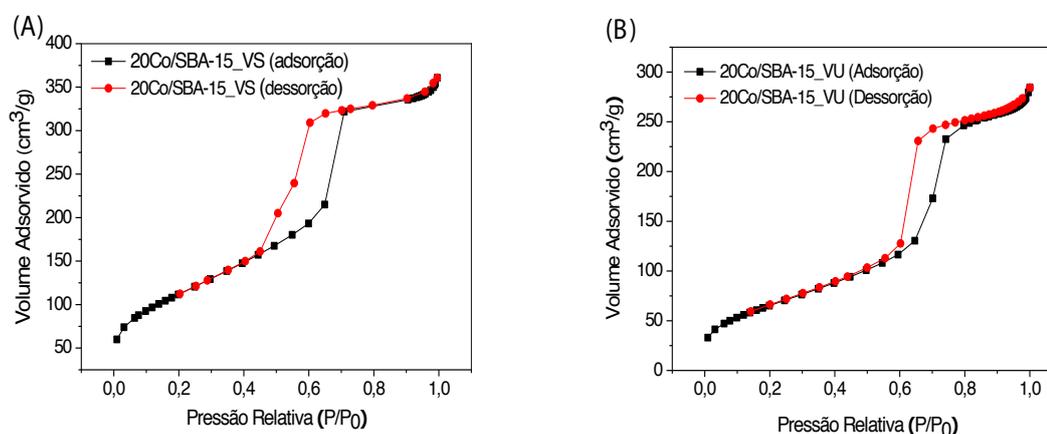


Figura 4. Isotermas de Adsorção-dessorção dos catalisadores (A) 20Co/SBA-15_VS e (B) 20Co/SBA-15_VU.

As isotermas de adsorção/dessorção para os catalisadores 20Co/SBA-15_VS e 20Co/SBA-15_VU apresentaram perfil do tipo IV. As três regiões mostradas referem-se as mesmas etapas descritas anteriormente para Figura 3.

A Tabela 2 apresenta a análise textural da peneira molecular SBA-15 e dos catalisadores 20Co/SBA-15_VS e 20Co/SBA-15_VU, os resultados foram calculados a partir das isotermas, do diâmetro e volume de poros, usando o método de BJH; e a área específica, usando o método de BET.

| Suporte e Catalisador | S_{BET} m ² /g | S_{EXT} m ² /g | D_{pAds} (nm) | D_{pDes} (nm) |
|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------|-----------------|
| SBA-15 | 744,73 | 593,22 | 5,02 | 4,62 |
| 20Co/SBA-15_VS | 409,53 | 422,48 | 5,23 | 4,65 |
| 20Co/SBA-15_VU | 242,23 | 270,31 | 6,44 | 5,70 |

Tabela 2. Análise textural da peneira molecular SBA-15 e dos catalisadores 20Co/SBA-15_VS e 20Co/SBA-15_VU.

Verificou-se para a peneira molecular SBA-15 um valor de área externa menor do que o de área superficial específica, apontando a natureza porosa do material e sugerindo a presença de mesoporos. Observa-se ainda que os valores de área superficial específica (S_{BET}) reduz em 45% para amostra 20Co/SBA-15_VS e 68% para amostra 20Co/SBA-15_VU após a incorporação do cobalto com a mesma percentagem. Um dos motivos principais desta diminuição é o bloqueio de poros do suporte pelo óxido de cobalto (Co_3O_4) formado pela decomposição dos sais impregnados (SILVA, 2004; MOHAMED, et. al, 2005). A baixa área de superfície específica do catalisador 20Co/SBA-15_VU pode ser atribuída a formação de aglomerados de partículas na superfície do catalisador, o que pode torná-lo menos ativo em qualquer reação catalítica. Verifica-se ainda, que esses aglomerados de partículas na superfície aumentou o diâmetro de poro desse catalisador.

4 | CONCLUSÃO

Diante do difratograma obtido para a peneira molecular SBA-15 confirmou-se a obtenção da peneira molecular com a fase mesoporosa SBA-15 bem organizada. Assim como, os catalisadores 20Co/SBA-15_VS e 20Co/SBA-15_VU mostraram a presença de picos que indicam a formação de espécies de óxido de cobalto principalmente na forma de espinela de Co_3O_4 . Através do método BET foi observado uma leve diminuição da área específica da peneira molecular SBA-15 após o processo de incorporação por saturação de volume de poros, enquanto a amostra impregnada por via úmida apresentou uma elevada diminuição. Logo, pode-se dizer que o melhor método para

impregnação do óxido de cobalto é a saturação de volume de poros.

REFERÊNCIAS

- ADESINA, A. **Hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch reaction: travails and triumphs**. Applied Catalysis A: General, v.138, p. 345-367, 1996.
- BEZEMER, G. L.; RADSTAKE, P. B.; KOOT, V.; VAN DILLEN, A. J.; GEUS, J. W.; JONG, K. P. J. Preparation of Fischer-Tropsch cobalt catalysts supported on carbon nanofibers and silica using homogeneous deposition-precipitation. Journal of Catalysis, v. 237, p. 291, 2006.
- BRUNAUER, S. The Adsorption of Gases and Vapors. Oxford: University Press, 1945.
- CARBALLO, J. M. G. **Diseño de catalizadores de rutenio para la síntesis Fischer-Tropsch**. 2012, 64p. Tese (Doutorado em Ciências Químicas) - Facultad de Ciencias. Departamento de Química Física Aplicada. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica. Universidad Autonoma de Madrid, Madrid, Espanha.
- CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. Catalysis Today, v. 77, p. 299-314, 2003.
- COSTA, F. O.; MISAEL, C. G. M.; SILVA, A. M.; SOUSA, B. V. Textural analysis of SBA-15 molecular sieve using etanol as co-solvent. Adsorption, v. 21, p. 671 - 676, 2015.
- DAO, L.; GUOPING, C.; XINGYI, W. **Incorporation of lanthanum into SBA-15 and its catalytic activity in trichloroethylene combustion**. Journal of Rare Earth, v. 26, p. 717-721, 2008.
- D'SOUZA, L.; REGALBUTO, J. R.; MILLER, J. T. J. Preparation of carbon supported cobalt by electrostatic adsorption of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Journal of Catalysis. v. 254 p. 157, 2008.
- FARIAS, F. E. M. **Produção de hidrocarbonetos através da síntese de Fischer-Tropsch utilizando catalisadores bimetálicos de Fe/Co dopados com K e Cu**. 2012, 28p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará.
- FORNÉS, V.; LÓPEZ, C.; LÓPEZ, H. H.; MARTÍNEZ, A. **Catalytic performance of mesoporous VOx/SBA-15 catalysts for the partial oxidation of methane to formaldehyde**. Applied Catalysis A: General, v. 249, p. 345-354, 2003.
- GONZÁLEZ, G. P. **Requerimientos físico-químicos y estructurales en catalizadores avanzados para la conversión de gas de síntesis**. 2010, 27p. Tese (Doutorado em Ciências Químicas) - Departamento de Química. Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC). Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, Espanha.
- LEE, S.-Y.; ARIS, R. Theoretical and Experimental Aspects of Catalyst Impregnation. Catalysis Reviews Science Engineering, v. 27, p. 207, 1985.
- LUZ Jr. G. E.; MELO, A. C. R.; LIMA, S.H.; ARAUJO, A. S.; FERNANDES Jr. V. **Desidratação de etanol sobre material nano estruturado do tipo LaSBA-15**. J. Química Nova, v. 33, p. 1646-1648, 2010.
- MOHAMED, M. M.; ALI, I. O.; EISSA, N. A. **Effect of thermal treatment on surface and bulk properties of Fe/HZSM-5 zeolites prepared by different methods**. Microporous and Mesoporous Materials, v. 87, p. 93-102, 2005.
- OKABE, K.; LI, X.; WEI, M.; ARAKAWA, H. Fischer-Tropsch synthesis over Co–SiO₂ catalysts

prepared by the sol-gel method. *Catalysis Today*, v. 89, p. 431, 2004.

PINNA, F. Supported metal catalysts preparation. *Catalysis Today*, vol. 41, p. 129- 137, 1998.

SOUSA, B.V. **Desenvolvimento de catalisadores (Co/MCM-41) destinados a reação de Fischer-Tropsch**.2009, 163p. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Pós-Graduação em Engenharia de Processos – Programa de recursos humanos da agência nacional do petróleo (PRH-25) para setor de petróleo e gás, PRH-ANP/MCT, Campina Grande – PB.

SING, K. S. W., et. al. **Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity**. *Pure and Applied Chemistry*, v.57, p. 603-619, 1985.

SILVA, A. O. S. **Síntese e Caracterização de catalisadores de Ferro e Cobalto suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos**.2004, 203p. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

ZHAO, D.; HOU, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. **Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures**. *Journal of the American Chemical Society*, v.120, p.6024-6036, 1998.

ATIVAÇÃO POR CALCINAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIA UTILIZANDO DIFERENTES TEMPERATURAS INCORPORADO NA PENEIRA MOLECULAR MCM-41

Maria Rosiane de Almeida Andrade

Universidade Federal de Campina Grande,
Unidade Acadêmica de Engenharia Química
Campina Grande – Paraíba

Carlos Eduardo Pereira

Universidade Federal de Campina Grande,
Unidade Acadêmica de Engenharia Química
Campina Grande – Paraíba

José Jailson Nicácio Alves

Universidade Federal de Campina Grande,
Unidade Acadêmica de Engenharia Química
Campina Grande – Paraíba

Bianca Viana de Sousa Barbosa

Universidade Federal de Campina Grande,
Unidade Acadêmica de Engenharia Química
Campina Grande – Paraíba

RESUMO: Materiais a base de óxidos de zircônia e zircônia sulfatada, tem sido amplamente estudado devido a sua capacidade catalítica, uma vez que possuem baixa condutividade térmica e boa resistência química. Como forma de melhorar a estabilidade estrutural, a zircônia pode ser impregnada em suportes termicamente resistentes, como a peneira molecular MCM-41. Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência da temperatura no processo de ativação por calcinação do óxido de zircônia. A etapa de ativação por calcinação foi realizada a temperaturas de 550 e 700°C.

Após esta etapa, óxido foi sulfatado com uma solução de ácido sulfúrico. O óxido de zircônia e a zircônia sulfatada foram caracterizados através da difratometria de raios X. A peneira molecular MCM-41 suportada com zircônia sulfatada foi caracterizada através das técnicas de: difratometria de raios-x e análise de infravermelho. Através dos difratogramas de raios X do óxido de zircônia foi possível identificar as fases tetragonais e monoclinicas da zircônia. Os difratogramas da MCM-41 confirmaram a formação da estrutura hexagonal da peneira. Das análises de infravermelho foi possível identificar os grupos orgânicos referentes à incorporação da zircônia sulfatada na estrutura da peneira molecular MCM-41.

PALAVRAS-CHAVE: Zircônia, peneira molecular, ativação.

ABSTRACT: Materials based on zirconium oxides, sulfated zirconia has been extensively studied because of their catalytic ability, since they possess low thermal conductivity and good chemical resistance. As a form to improve the structural stability, the zirconia may be impregnated in thermally resistant supports such as molecular sieve. MCM-4. In this context, this study aims to evaluate the influence of temperature on activation by calcination of zirconium oxide. The activation by calcination was performed at temperatures

of 550 to 700 ° C. After this step, oxide was sulfated with sulfuric acid solution. The zirconium oxide and the sulfated zirconia were characterized by X ray diffractometry. The molecular sieve MCM-41 supported with sulfated zirconia was characterized by techniques of: x-ray diffractometry and infrared analysis. Through the x-rays diffraction of the zirconium oxide was possible to identify the tetragonal phases and monoclinicas of Zirconia. the diffraction of the MCM-41 confirmed the formation of the hexagonal structure of the sieve. The infrared analysis was possible to identify the organic groups about incorporation of sulfated zirconia in the structure of the molecular sieve MCM-41.

KEYWORDS: zirconium, molecular sieve, activation.

1 | INTRODUÇÃO

Óxidos metálicos sulfatados têm ganhado atenção devido à sua capacidade ácida para catalisar reações em amplas faixas de temperatura. A zircônia sulfatada pode catalisar diversas reações, dentre elas destaca-se: isomerização e craqueamento de parafinas, alquilação de isoparafinas e acilação de compostos aromáticos (ZALEWSKI et al., 1999).

Algumas características da zircônia vêm facilitar sua atuação como catalisadores e também juntamente com um suporte. Sua estabilidade térmica junto a forte característica anfótero dos grupos hidroxila de sua superfície são exemplos dessa particularidade (MONTEIRO, 2005).

A zircônia pode ser encontrada em uma das três diferentes formas cristalinas: monoclinica (M), estável a temperaturas inferiores a 1100 °C; tetragonal (t), estáveis a temperaturas entre 1100-1900 °C; e cúbico (C), estável a temperaturas superiores a 1900 °C. As estruturas tetragonais e cúbicas podem, no entanto, ser obtidas e mantidas como uma estrutura metaestável a baixas temperaturas (COMELLI et al., 1996).

A atividade catalítica de zircônia sulfatada depende significativamente do método de preparação e da etapa de ativação. Condições de preparação, tais como tipo de precursor, o teor de enxofre, e a temperatura de ativação são conhecidos por influenciar a estrutura cristalina do catalisador e sua atividade. Pequenas variações nas condições de preparação podem alterar drasticamente as propriedades catalíticas finais (ZALEWSKI et al., 1999).

À medida que a amostra é calcinada, grupos de Zr-OH de condensação formam a estrutura de Zr-O-Zr. A fase cristalina final depende da temperatura de calcinação da amostra. Após o tratamento térmico, o zircônio amorfo é inicialmente transformado numa fase tetragonal metastável. Com o aumento da temperatura do tratamento térmico, a fase tetragonal é convertida para a fase monoclinica que é termodinamicamente favorecida (GARVIE e GOSS, 1986).

Melhorias na estabilidade estrutural da zircônia têm sido obtidas com a impregnação da zircônia em materiais mesoporosos, de área superficial elevada e

termicamente resistentes como a MCM-41 (SZ/MCM-41). A peneira molecular MCM-41 é o membro mais bem estudados da família. Ela tem um arranjo hexagonal uniforme de mesoporos, área superficial muito alta (tipicamente cerca de 1000 m²/ g ou mais), alta estabilidade térmica e hidrotérmica, possibilidade de controle do tamanho dos poros, hidrofobicidade e acidez. Este material demonstrou ser um excelente suporte para a preparação de catalisadores com atividades e seletividades superiores àqueles suportados sobre sílica amorfa, alumina, e até mesmo zeólitas (CHEN et al., 2001).

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência da ativação por calcinação do óxido de zircônia utilizando diferentes temperaturas e sua incorporação na peneira molecular mesoporosa MCM-41.

2 | METODOLOGIA

2.1 Síntese da Peneira Molecular MCM-41

A metodologia utilizada na síntese da peneira molecular MCM-41 foi baseada no trabalho de Grün et al., (1999). O gel foi preparado a partir do ortossilicato de tetraetila (TEOS), brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr), hidróxido de amônio (NH₄OH) e de água. Inicialmente, foi adicionado o direcionador estrutural (CTABr), lentamente, em água destilada a 50°C sob agitação, até a homogeneização da solução. Em seguida, deixou-se esfriar a solução a aproximadamente 25°C e adicionou-se o agente mineralizante (NH₄OH), agitando-se a mistura por mais 15 minutos. Posteriormente, adicionou-se lentamente a fonte de sílica (TEOS) ao meio reacional, agitando-se a solução por mais 2 horas. O gel formado foi submetido a um tratamento térmico em autoclaves na estufa, por 24 horas a 30 °C. O material obtido foi lavado com água deionizada, controlando-se o pH para 7. Posteriormente, realizou-se a secagem das amostras em estufa a 60°C por 24 horas. Após a secagem, o material obtido CTA⁺-MCM-41 passou por um processo de ativação térmica, onde o agente direcionador de rede, que é surfactante CTABr, foi removido dos poros da peneira. Nesta etapa foi utilizado um forno no qual o material sintetizado foi aquecido sob fluxo de nitrogênio da temperatura ambiente á 200 °C, com taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹ permanecendo por 1 h. Após este período o fluxo de nitrogênio foi trocado por ar sintético e a amostra foi aquecida de 200 até 550 °C, sob uma razão de aquecimento de 2 °C.min⁻¹ durante 6 h.

2.2 Obtenção do Óxido de Zircônia (ZrO₂)

A síntese do óxido de zircônia foi realizada, baseada na metodologia descrita por Zalewska et al., (1999) Inicialmente foram preparadas uma solução 1 mol.L⁻¹ de oxicloreto de zircônio (ZrOCl₂.8H₂O) e uma solução concentrada (25%) de hidróxido de amônio, que posteriormente foram adicionadas simultaneamente com a mesma vazão

a um béquer contendo 50 mL de água destilada. O sistema foi mantido sob agitação e à temperatura ambiente durante o processo. Após a adição completa da solução de oxicloreto de zircônio, estabilizou-se o pH do material entre 9 e 10 utilizando-se de uma solução de hidróxido de amônio (25%) e a solução foi maturada por 24h, sob agitação constante. Ao término do processo de maturação, o gel obtido foi lavado com água destilada e filtrado para eliminação dos cloretos existentes. Posteriormente, o gel foi seco em estufa a 100 °C por um período de 12 h e em seguida o material obtido passou por um tratamento térmico sob um fluxo de ar sintético 100 mL.min⁻¹ com uma rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ por 3 h até atingir as temperaturas de 550°C, para obtenção da fase tetragonal e de 700°C para fase monoclinica.

2.3 Processo de Sulfatação do Óxido de Zircônia

A sulfatação do óxido de zircônia foi baseada na metodologia de Saravanan et al., (2016). O óxido de zircônia foi posto em contato com uma solução de ácido sulfúrico 1 mol.L⁻¹ na proporção de 1g da peneira molecular para 5 ml da solução deixado em repouso por aproximadamente 30 minutos. Após o repouso a solução foi seca por 12 horas a 150 °C em estufa. Posteriormente a secagem, o material passou por um processo de ativação térmica, sendo aquecido da temperatura ambiente até 400 °C sob fluxo de ar sintético a uma rampa de 2 °C.min⁻¹ onde manteve-se por 3 horas.

2.4 Incorporação da Zircônia Sulfatada (ZS) a Peneira Molecular MCM-41

A incorporação da zircônia sulfatada (ZS) a peneira molecular MCM-41 foi através do método de impregnação por via úmida, nas porcentagens de 10 e 30% em peso. A metodologia utilizada foi uma adaptação da literatura de Wang et al., (2008). Para cada um grama da peneira molecular MCM-41 e sua respectiva proporção de zircônia sulfata foram adicionados 5 mL de metanol, 1 mL de água destilada. O material permaneceu sob agitação durante 1 hora e em seguida foi seco à 100°C durante 12 horas.

2.5 Caracterizações Físico-Químicas

2.5.1 Difractometria de Raios-X (DRX)

As difrações de raios-X (DRX) no pó foram realizadas utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com Cu K α , um tamanho de passo de 0,020, 2 θ e tempo de contagem por passo de 1.000s ao longo de um intervalo de 5° a 45°.

2.5.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise FTIR foi realizada em espectrômetro Spectrum 400 Perkin Elmer FT-IR/FT-NIR. Os espectros foram obtidos no infravermelho médio na faixa de 4000 a

400 cm^{-1} , com o objetivo de identificar qualitativamente as frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referentes aos grupos funcionais e identificação da incorporação da zircônia sulfatada na peneira molecular MCM-41. As amostras foram preparadas em forma de pastilhas, homogeneizando-se uma mistura de brometo de potássio (KBr) e amostra, numa proporção aproximada de 10:1.

3 | RESULTADOS

3.1 Caracterização do Óxido de Zircônia

Na Figura 1 estão apresentados os difratogramas de raio X do óxido de zircônia ativado por calcinação nas temperaturas de 550°C e 700°C.

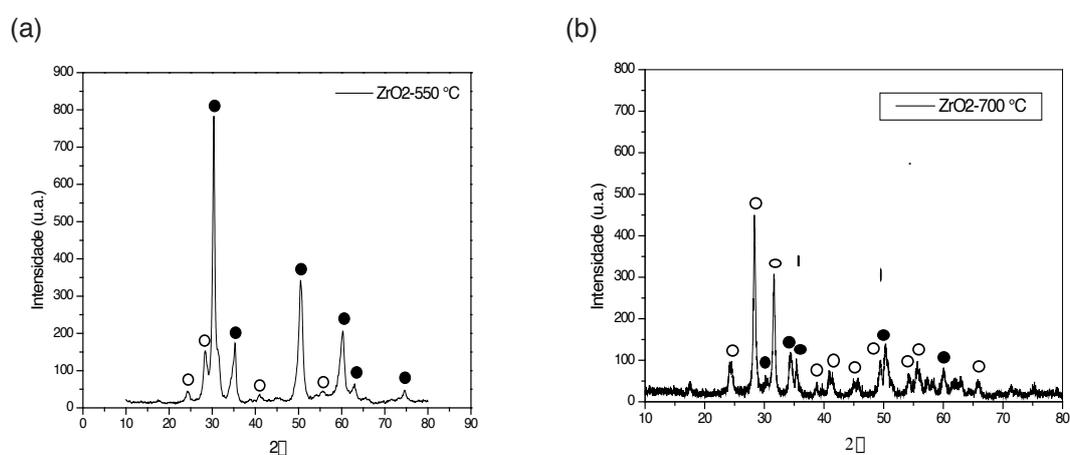


Figura 1 (a) Difratogramas de raios x do óxido de zircônia calcinado à (a) 550°C e (b) 700°C

A partir dos difratogramas da Figura 1 é possível perceber a influência da temperatura de ativação por calcinação do óxido de zircônia, pois quando este foi calcinado a temperatura de 550°C há uma predominância da fase tetragonal (●), já quando o ZrO_2 foi calcinado a 700°C a fase monoclinica (○) prevaleceu.

Na zircônia com fase tetragonal há a predominância de hidroxilas ligadas a 2 átomos de Zr (tipo II) e, em alguns casos, uma pequena fração de hidroxilas ligadas a 3 átomos de Zr (tipo III). Por outro lado, na fase monoclinica, a zircônia apresenta uma predominância de hidroxilas ligadas a 3 átomos de Zr (tipo III), que, segundo os resultados apresentados por Jung e Bell (2000), absorvem uma maior quantidade de CO_2 que hidroxilas ligadas a 2 átomos de Zr (tipo II), sugerindo um aumento na basicidade destas estruturas superficiais.

Os principais picos referentes à fase tetragonal do ZrO_2 (●) foram identificados através dos planos, (1 0 1), (1 1 0), (2 0 0), (2 1 1), (2 0 2), (2 2 0) na amostra pelos máximos de difração a $2\theta = 29,95^\circ$, $34,96^\circ$, $50,28^\circ$, $59,64^\circ$, $62,23^\circ$ e $73,8^\circ$

respectivamente. Já as fases monoclinicas (\ominus) foram identificadas na amostra pelos planos (1 1 0), (1 1 1), (1 2 1), (2 2 1) identificados pelos máximos de difração a $2\theta = 24,45^\circ$, $28,19^\circ$, $41,42^\circ$ e $55,37^\circ$, respectivamente.

Todos os picos correspondentes à fase tetragonal e monoclinica do óxido de zircônia foram referenciados de acordo com as cartas cristalográficas nº 01-088-1007 e 01-083-0939 respectivamente, conforme banco de dados da JCPDS.

3.2 Caracterização da Peneira Molecular MCM-41 Suportada com Zircônia Sulfatada

3.2.1 Difractometria de Raios-X

Na Figura 2 estão apresentados os difratogramas de raios X da peneira molecular MCM-41 suportada com zircônia sulfatada, ativada a 550°C , nas porcentagens de 10% (10_ZS/MCM-41) e 30% (30_ZS/MCM-41). E na Figura 3 os difratogramas de raios-x dos catalisadores 10_ZS/MCM-41 e 30_ZS/MCM-41 ativados a 700°C .

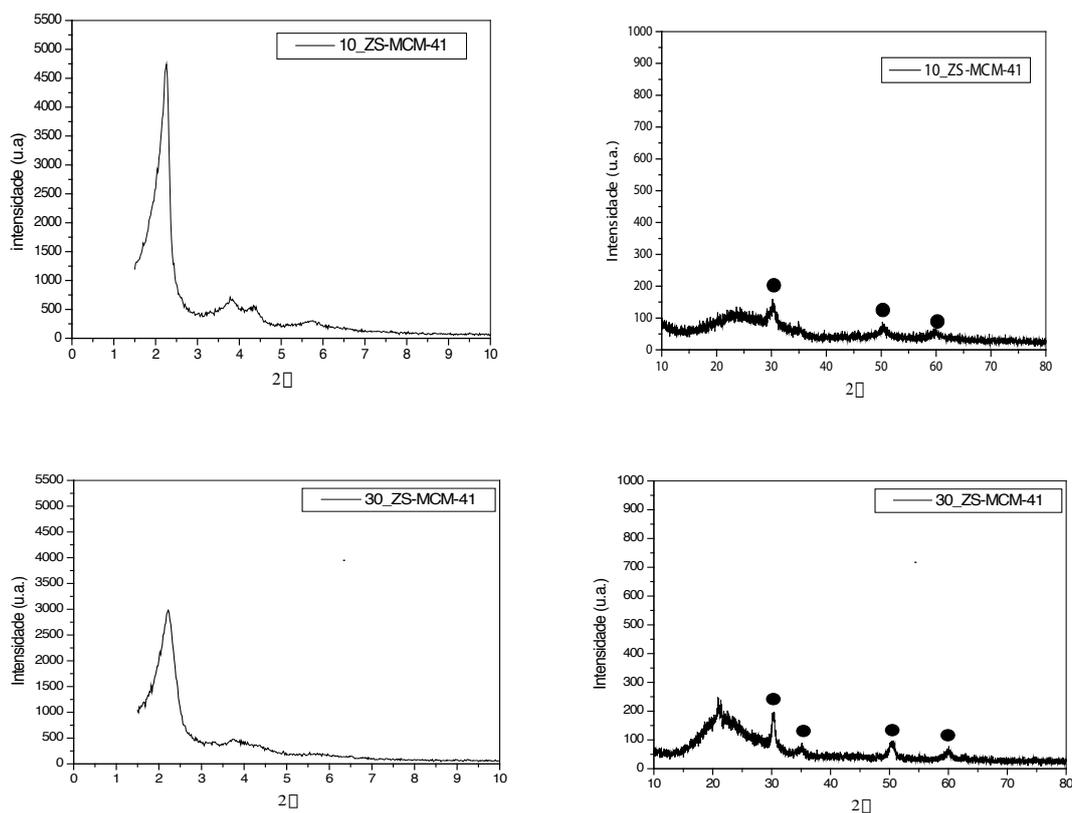


Figura 2 Difractogramas de raios-x dos catalisadores 10_ZS/MCM-41 e 30_ZS/MCM-41 ativados a 550°C .

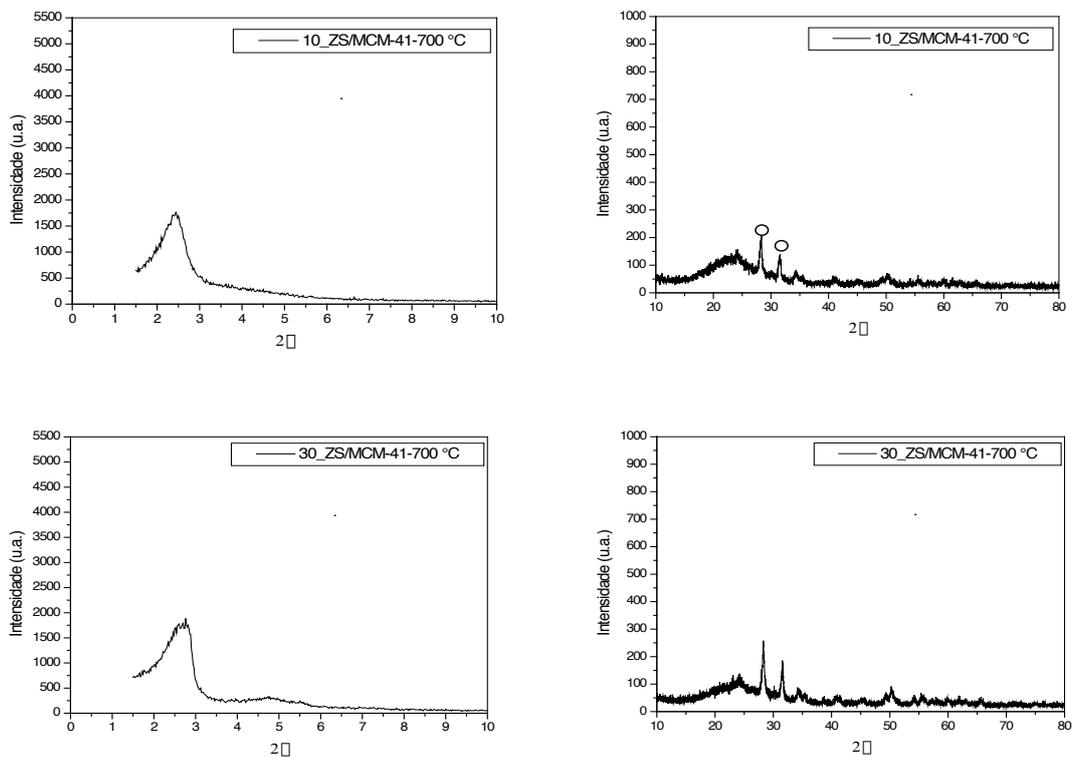


Figura 3 Difratomogramas de raios-x dos catalisadores (a) 10ZS/MCM-41 e (b) 30ZS/MCM-41 ativados a 700°C.

A partir dos difratogramas das Figuras 2 e 3 é possível confirmar a obtenção da peneira molecular MCM-41 devido à presença de picos característico de elevada intensidade (1 0 0) e os demais com menor intensidade (1 1 0), (2 0 0), (2 1 0) que caracterizam a estrutura hexagonal mesoporosa e organização da peneira molecular¹¹. No entanto, com o aumento do teor de zircônia sulfatada incorporado na peneira molecular ocorreu uma diminuição na intensidade do pico de difração (1 0 0) e os picos com baixa intensidade (1 1 0), (2 0 0), (2 1 0) desapareceram, o que indica um colapso da estrutura hexagonal da MCM-41 devido a um aumento do teor de zircônia nos poros da peneira molecular.

A presença da zircônia sulfatada também foi comprovada pelos difratogramas. A fase tetragonal foi predominante nos catalisadores ativados a 550°C, e a monoclinica nos catalisadores ativados a 700°C; o que está de acordo com os difratogramas do óxido de zircônia.

3.2.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Visando identificar os grupos funcionais orgânicos presentes na estrutura da peneira molecular MCM-41 suportada com zircônia foi aplicada a técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho. A Figura 4 apresenta as espectroscopias na região do infravermelho para os catalisadores 10_ZS/MCM-41 e

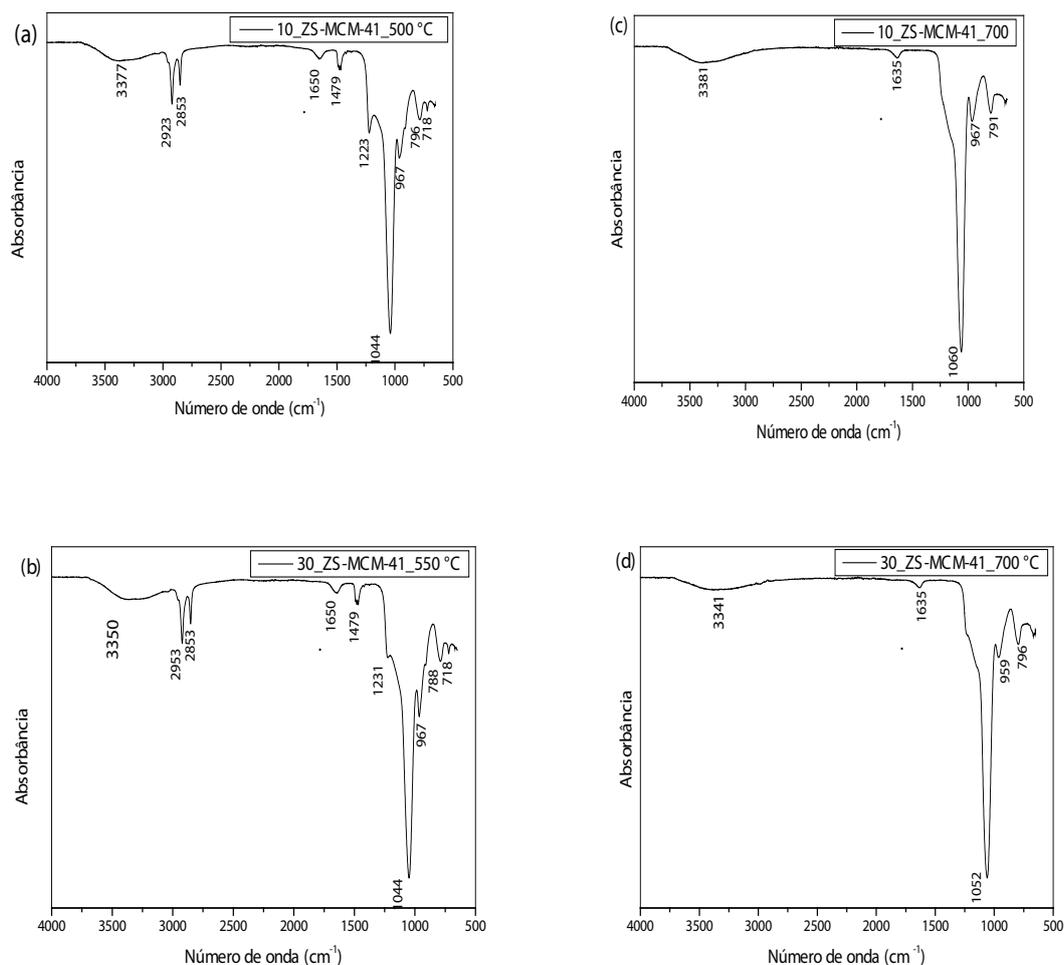


Figura 4 Espectroscopias na região do infravermelho dos catalisadores

a) 10_ZS/MCM-41 e b) 30_ZS/MCM-41 ativado a 550°C e c) 10_ZS/MCM-41 e d) 30_ZS/MCM-41 ativado a 700°C.

Os espectros de FTIR dos catalisadores apresentou uma banda larga entre 3341, 3350, 3377 e 3381 cm^{-1} , atribuído a hidratação da amostra. Os picos de absorção para a amostra ativada a 500 °C em 2923, 2953 e 2853 cm^{-1} , são atribuídas aos estiramentos entre C-H dos grupos CH_2 e CH_3 relacionadas às moléculas do surfactante, que indicando que o tratamento térmico da peneira molecular não foi suficiente para remover todo o direcionador (GANAPATI et al., 1999). Os picos 1650 e 1635 cm^{-1} correspondem à deformação angular da ligação de H-OH da água físsorvida. Os picos presente em 1223 e 1231 cm^{-1} são características de um íon sulfatado bidentado coordenado, onde os íons sulfato estão ligado à superfície átomos de Zr indicando uma sulfatação eficaz na superfície de óxido de zircônio. Essa estrutura é responsável pelo aumento da acidez de Lewis do Zr^{+4} , devido ao efeito indutivo enxofre-oxigênio. Os picos em 1044 e 1052 e 1060 cm^{-1} , está relacionada com os estiramentos assimétricos da ligação Si-O (ARDIZZONE et al., 2004). O pico em 967 cm^{-1} é atribuído à vibração assimétrica

das ligações Si-O-Zr. Os picos 796, 791 e 788 cm^{-1} são referidos ao elevado número de grupos silanóis na sua estrutura. Os picos em 727 e 718 cm^{-1} atribuídas a ligação Zr-O-Zr (MIRANDA et al., 2015). A ausência de picos entorno de 425 cm^{-1} indica que o ZrO_2 é altamente disperso ou incorporado na estrutura da peneira molecular (SUJA et. al, 2002; SALAM et. al, 2015).

4 | CONCLUSÃO

A partir dos difratogramas de raios-x do óxido de zircônia percebe-se que a temperatura de ativação é responsável pela determinação da fase da zircônia após o processo de ativação. Quanto ativadas a uma temperatura de 550°C a zircônia apresenta-se na fase tetragonal, e a temperatura de 700°C na fase monoclinica. Os difratogramas da MCM-41 apresentaram os picos referentes à estrutura hexagonal, bem como as fases da zircônia, em concordância com o que foi determinado no difratograma do óxido de zircônia. A espectroscopia de absorção na região do infravermelho apresentou as bandas referentes à presença do sulfato da zircônia sulfatada na peneira molecular.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradem à CAPES pelo apoio financeiro, ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química e ao Laboratório de Caracterização, Catálise e Biocombustíveis.

REFERÊNCIAS

ARDIZZONE, S.; BIANCHI, C. L.; CAPPELLETTI, G.; PORTAB, F., **Liquid-phase catalytic activity of sulfated zirconia from sol-gel precursors: the role of the surface features**, Journal of Catalysis, v. 227, p. 470, 2004.

COMELLI, R.; VERA, C.; PARERA, J., **Influence of ZrO_2 Crystalline Structure and Sulfate Ion Concentration on the Catalytic Activity of SO_2^{-4} - ZrO_2** Journal of Catalysis, v.151, p. 96-101, 1996.

CHEN, C-L; CHENG, S.; LIN, H-P.; WONG, S-T.; MOU, C-Y. **Sulfated zirconia catalyst supported on MCM-41 mesoporous molecular sieve**. Applied Catalysis A: General, v. 215, p. 21-30, 2001.

GANAPATI, D. Y.; YADAV, G.; NAIR, J. J. **Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes**. Microporous and Mesoporous Materials, Amsterdam, v. 33, p. 1-48, 1999.

GARVIE, R. C.; GOSS, M. F., **Intrinsic size dependence of the phase transformation temperature in zirconia microcrystals**, Journal of Materials Science, v. 21, p. 1253-1257, 1986.

GRÜN, M.; UNGER, K. K.; MATSUMOTO, A.; TSUTSUMI, K., **Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials control of porosity and morphology and morphology.**

Microporous and Mesoporous Materials, v. 27, p. 207-216, 1999.

JUNG, K. T.; BELL, A. T. **The effects of synthesis and pretreatment conditions on the bulk structure and surface properties of zirconia.**

Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 163, no. 1-2, p. 27-42, 2000.

MIRANDA, C. D. M.; RAMÍREZ A. E. S.; JURADO, S. G.; VERA, C. R., Superficial effects and catalytic activity of $ZrO_2-SO_4^{2-}$ as a function of the crystal structure, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 398, p. 325-335, 2015.

MONTEIRO, A. P. de **M. INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO NAS PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE FERRO SUPTADO.** Dissertação (Mestrado) - em Química. Agosto 2005.

PEREIRA, A. L. C.; MARCHETTI, S. G.; ALBORNOZ, A.; REYES, P.; OPORTUS, M.; RANGEL, M. C.; Effect of iron on the properties of sulfated zirconia, Applied Catalysis A: General, v. 334, p. 187-198, 2008.

SALAM, M. S. A.; BETIHA, M. A.; SHABAN, S. A.; ELSABAGH, A.M.; EL-AAL, R. M. A., EL KADY, F. Y., **Synthesis and characterization of MCM-41-supported nano zirconia catalysts**, Egyptian Journal of Petroleum, v. 24, p. 49-57, 2015.

SARAVANAN, K.; TYAGI, B.; BAJAJ, H. C., **Nano-crystalline, mesoporous aerogel sulfated zirconia as an efficient catalyst for esterification of stearic acid with methanol**, Applied Catalysis B: Environmental, v. 192, p. 161-170. 2016.

SUJA, H.; DEEPA, C. S.; RANI, K. S.; SUGUNAN; S., **Liquid phase benzoylation of arenes over iron promoted sulphated zirconia**, Applied Catalysis A: General, v. 230, p. 233-243, 2002.

WANG, J.; MOU, C. **Characterizations of aluminum-promoted sulfated zirconia on mesoporous MCM-41 silica: butane isomeration.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 110, p. 260-270, 2008.

ZALEWSKI, D. J.; ALERASOOL, S.; DOOLIN, P. K. **Characterization of catalytically active sulfated zircônia.** Catalysis Today, v. 53, p. 419-432, 1999.

PROCEDIMENTOS NA SIMULAÇÃO MATEMÁTICA PARA DETERMINAÇÃO DE VALORES E MAXIMIZAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DE NOVOS MATERIAIS CERÂMICOS

José Vidal Nardi

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia de Santa Catarina
Florianópolis – SC

Aline Souza Lopes Ventura Nardi

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia de Santa Catarina
Florianópolis – SC

RESUMO: A procura de novos materiais quando desenvolvidos pelas metodologias tradicionais, requerem a confecção de elevado número de corpos de prova, tempo e custos elevados, vindo por vezes a inviabilizar o novo produto em desenvolvimento. A disponibilidade de teorias utilizando simulações matemáticas, associadas a software, tem sido cada vez mais aplicada no meio científico e industrial, na tentativa da obtenção de novos materiais. O processo geralmente consiste em manipular as porcentagens dos componentes que formaram o novo produto, observando as alterações produzidas em suas correspondentes propriedades mecânicas. Este trabalho procura mostrar como se desenvolvem, utilizando um reduzido número de ensaios, as interconexões entre os trabalhos laboratoriais, simulação matemática e software. Nesse desenvolvimento se utilizam resultados de misturas cerâmicas, seus diferentes valores obtidos na resistência

à compressão axial, a transposição desses dados à teoria matemática e a resolução dada pelo software. O trabalho é desenvolvido passo a passo, mostrando a possibilidade de visualização e determinação de uma enorme gama de valores de acordo com as equações e superfícies de resposta, triangular e espacial, permitindo que as propriedades mecânicas em questão sejam dessecadas dentro das faixas percentuais usadas na mistura. Da mesma forma, essa abordagem abre horizontes para a otimização das porcentagens dos componentes, na determinação dos valores, que maximizam a propriedade mecânica estudada. Portanto, a partir do pequeno número de testes de laboratório, o estudo é totalmente resumido em uma simulação matemática, facilitada pela extrema velocidade que é peculiar no uso de software.

PALAVRAS-CHAVE: maximização de propriedade mecânica, resistência à compressão, simulação matemática, material cerâmico.

ABSTRACT: The search for new materials when developed by the traditional methodologies, requires the preparation of a high number of samples, time and high costs, sometimes making the new product in development unfeasible. The availability of theories using mathematical simulations, associated with software, has been

increasingly applied in the scientific and industrial environment, in an attempt to obtain new materials. The process usually consists in manipulating the percentages of the components that formed the new product, observing the changes produced in their corresponding mechanical properties. This work tries to show how the interconnections between the laboratory works, mathematical simulation and software are developed, using a small number of laboratory test. In this development the results of ceramic mixtures, their different values obtained in the resistance to the axial compression, the transposition of these data to the mathematical theory and the resolution given by the software are used. The work is developed step by step, showing the possibility of visualization and determination of a huge range of values according to the triangular and spatial response equations and surfaces, thus allowing the mechanical properties in question to be desiccated within the percentage ranges used in the mixture. In the same way, this approach opens up horizons for the optimization of the percentages of the components, in the determination of the values, that maximize the mechanical property studied. Therefore, from the small number of laboratory tests, the study is fully summarized in a mathematical simulation, facilitated by the extreme speed that is peculiar in the use of software.

KEYWORDS: mechanical property maximization, compressive strength, mathematical simulation, ceramic material.

1 | INTRODUÇÃO

Tradicionalmente o desenvolvimento de um projeto de misturas corresponde a método tipicamente empírico, sendo desenvolvido ponto a ponto pelo processo de tentativas sequenciais. Após elaboração de quantidade substancial de combinações entre os componentes das misturas, o conjunto dos resultados é representado por um sistema de coordenadas cartesianas. Tal procedimento tem como finalidade visualizar o comportamento das misturas em função das alterações produzidas em suas propriedades mecânicas. Na representação cartesiana se visualizam os resultados num espaço bidimensional, fator o qual começa a complicar quando o número de componentes é maior que dois. Lembramos que a solução dependerá de uma série de gráficos para representar os efeitos individuais de todos os componentes. O problema se torna bem mais complexo quando se pretende definir as percentagens dos componentes, na mistura, que maximiza uma propriedade mecânica em questão. Para elucidar procedimentos de metodologia tradicional, em (NARDI, 1987) encontramos alguns exemplos.

Embora algumas áreas da engenharia estejam, nesse quesito, utilizando-se desse procedimento arcaico, metodologias altamente sofisticadas se encontram à disposição, sejam em literaturas bibliográficas e/ou softwares.

A existência de teorias que adaptam modelos matemáticos às propriedades dos materiais, inclusive aos que tem origem em misturas com componentes reativos

quimicamente entre si, já vem de longa data. (PIEPEL et al., 1983a; CORNELL, 1990a, b; MONTGOMERY, 1996).

Esses procedimentos se diferenciam do método tradicional por adaptarem modelos matemáticos que simulam os valores das propriedades mecânicas no produto final. Igualmente preveem o comportamento de diferentes composições de misturas, permitindo o desenvolvimento de novos materiais dentro das características de engenharia desejadas.

Os estudos desenvolvidos com a teoria de “Projeto de Misturas e Superfícies de Resposta” tem como objetivo a solução de diversos problemas nas mais diversas áreas científicas. Tem sido essa metodologia aplicada no desenvolvimento de tintas e camadas de cobertura (ANDERSON et al., 1996), na formulação de polímeros (YANG et al., 1997), surfactantes e produtos farmacêuticos (MARTIMESTRES et al., 1997; CAMPISI et al., 1998), vidros (CHICK et al., 1984), produtos cerâmicos (NARDI et al., 2004a), esmaltes cerâmicos (SCHABBACH, 1999), entre outros.

Assim a necessidade da verificação das possibilidades da utilização desses novos conceitos tecnológicos foi testada também, pela primeira vez, na área rodoviária em (NARDI, 2001). A metodologia foi inicialmente testada na estabilização química envolvendo a utilização de rejeito industrial, tendo sido comprovada a possibilidade de sua utilização, podendo vir a substituir o uso da metodologia tradicional (NARDI, 2004b, c). Tal procedimento possibilitou o desenvolvimento de uma nova metodologia na estabilização de solos para pavimentos rodoviários, sendo denominada por “Método de Restrições Sucessivas para Determinação das Características Mecânicas de Misturas de Solo e Estabilizantes Químicos” (Nardi, 2006).

Tem-se conhecimento que nos experimentos com misturas a metodologia de delineamento e superfície de resposta, onde as proporções entre seus componentes impõem restrições entre si, tem sido utilizada em vários países, tanto em pesquisas efetuadas em universidades como pela própria indústria, na obtenção de novos materiais (Bilodeau et al., 2000; Boccaccini et al., 2000; Pandian et al., 2001; NARDI et al., 2016 e outros). Essa metodologia tem sido aplicada na busca de vários produtos, com propriedades que satisfazem as mais diversas necessidades exigidas pelo mercado atual. A utilização dessa nova abordagem, na manipulação das proporções dos componentes em misturas, tem como vantagem a utilização de pequeno número de ensaios laboratoriais. Possibilita também no produto a ser criado: desenvolver modelos matemáticos não-lineares, representar suas propriedades mecânicas em sistemas de superfícies triangular e espacial, testar as mais diferentes combinações entre seus componentes, obter analiticamente valores das propriedades mecânicas no produto final, otimizar os componentes da mistura para a maximização da propriedade mecânica estudada e elaborar retroanálises de projetos de misturas já desenvolvidos.

O trabalho ora proposto tem como objetivo mostrar como um pequeno número de ensaios laboratoriais simula, matematicamente, as alterações nas propriedades mecânicas do produto resultante, em função da variação das percentagens dos seus

componentes na mistura, dentro de uma série de restrições impostas no produto em desenvolvimento. Igualmente a possibilidade de simular, matematicamente, a otimização dos componentes que geram a máxima resistência da propriedade mecânica escolhida no produto final.

2 | REAÇÕES POZOLÂNICAS ENTRE COMPONENTES DE MISTURAS

Utilizando-se da teoria de projetos de mistura e superfícies de resposta, uma série de trabalhos abordam estudos relacionados às reações pozolânicas. Sempre envolvem produtos em que a resultante das reações químicas, entre os componentes, gera um material com propriedade cimentante (NARDI et al., 2003; NARDI et al., 2004a,d). As principais reações químicas ocorrem entre a cal hidratada, a cinza volante e a água.

As reações que ocorrem nessa mistura são complexas e ainda não completamente bem definidas. Esta complexidade das reações é realçada pela heterogeneidade das características física e química da cinza. A reação mais importante é a que resulta num gel cimentante, ligando as partículas do mineral inerte quando utilizadas como agregado. A reação mais crítica é a que ocorre entre o hidróxido de cálcio adicionado à sílica e alumínio presentes na cinza, produzindo silicatos e aluminatos de cálcio, fenômeno este denominado por reação pozolânica (COLLEPARDI et al., 1978; CORDON, 1979; FRAAY et al., 1989; MEHTA et al., 1994; NEVILLE, 1997). A mistura entre cal (Figura 1), cinza (FIGURA 2) e água denomina-se pasta pozolânica (Figura 3) e tem como finalidade cimentar os grãos de agregados inertes. Importante frisar que no desenvolvimento de pastas pozolânicas, que poderão ser direcionadas ao mercado consumidor, o fundamental consiste na otimização de seus componentes (NARDI et al., 2002).

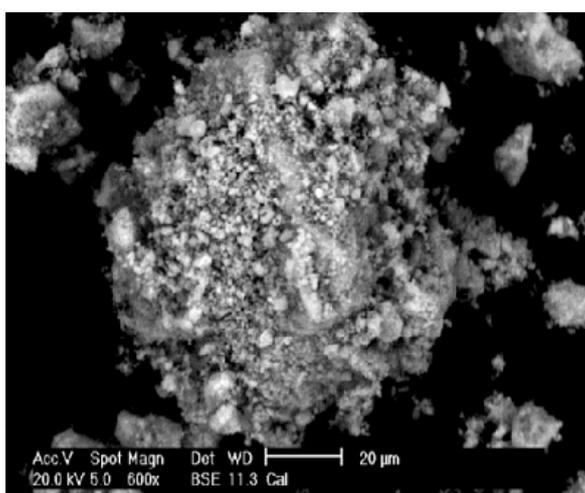


Figura 1. Micrografia eletrônica de varredura visualizando a cal hidratada comercial

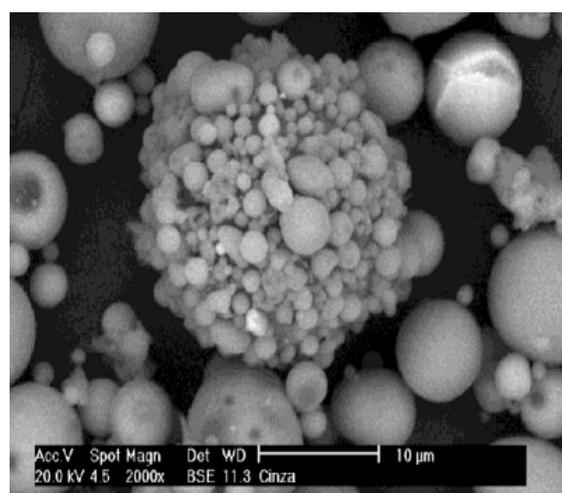


Figura 2. Micrografia eletrônica de varredura visualizando cinza volante proveniente de termoelétrica.

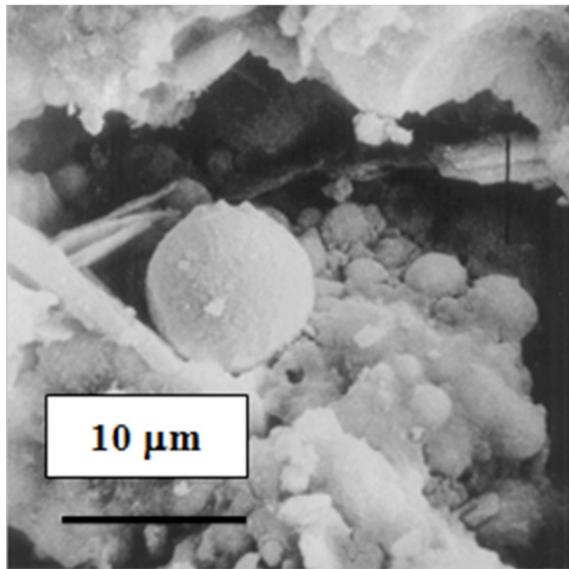


Figura 3. Micrografia eletrônica de varredura visualizando uma pasta pozolânica típica.

3 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA - SIMULAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO

Este estudo tem como foco as pastas pozolânicas ternárias, constituídas pela mistura entre dois materiais cerâmicos pulverulentos e um líquido. São formadas por três componentes e constituídas por cal, cinza e água. Os valores obtidos no laboratório fornecem os resultados da propriedade mecânica escolhida. A partir desse momento o conjunto total de valores será tratado, exclusivamente, por uma sequência contínua de operações dadas na criação da simulação matemática.

Será utilizada a Teoria de Projetos de Misturas e Superfícies de Resposta. O desenvolvimento matemático completo desses experimentos encontra-se em literatura especializada (Cornell, 1990a, b; Montgomery, 1996; Statistica, 1995, e outros).

Para o caso deste trabalho se enquadra a expressão matemática segundo o modelo quadrático, dada pela Equação A, abaixo representada.

$$R_{ce} = b_1X + b_2Y + b_3Z + b_{12}XY + b_{13}XZ + b_{23}YZ \quad (A)$$

Sendo:

R_{ce} = Resistência à compressão axial esperada (kPa);

X = Amostra 1 (% de cal);

Y = Amostra 2 (% de cinza);

Z = Amostra 3 (% de água); e

$b_1, b_2, b_3, b_{12}, b_{13}, b_{23}$ = Coeficientes da equação ajustada.

Os componentes originais correspondem às proporções dos componentes de cada mistura, dados em percentagem. Em laboratório são mensurados pelo seu peso. Logo os componentes originais são os valores reais que se utilizam na elaboração das proporções das misturas, dados em percentagem. O planejamento experimental,

para o ajuste do modelo, torna-se mais simplificado quando desenvolvido sob a forma de pseudocomponentes, que são combinações das proporções dos componentes originais.

Neste trabalho o modelo matemático, as superfícies de respostas triangular e espacial serão expressos em função dos pseudocomponentes, motivo pelo qual nos fornecem uma melhor visualização gráfica dos fenômenos que ocorrem nas reações pozolânicas, entre os componentes e as alterações correspondentes nas suas propriedades mecânicas. Somente o último modelo matemático será expresso pelas suas coordenadas originais, o que muito facilitará à determinação dos valores da propriedade mecânica escolhida, no caso a resistência à compressão axial, em função da substituição direta das percentagens dos componentes da mistura, observando-se que essa equação é direcionada para o cálculo manual desses valores. Esse estudo se encontra bem detalhado em (NARDI, 2004a).

4 | MATERIAIS UTILIZADOS

Os materiais utilizados na mistura, para a obtenção da pasta pozolânica, foram a cal hidratada, a cinza volante e a água.

4.1 Cal Hidratada

A cal hidratada utilizada foi a cálcica, do tipo comercial (tabela 1).

| Amostra | SiO ₂ (%) | Al ₂ O ₃ (%) | Fe ₂ O ₃ (%) | CaO (%) | Na ₂ O (%) | K ₂ O (%) | TiO ₂ (%) | MnO (%) | MgO (%) | P ₂ O ₅ (%) |
|---------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|------------|------------|--------------------------------------|
| A | 7,58 | 0,14 | <0,01 | 37,65 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 27,13 | <0,01 |

Tabela 1. Composição química da cal hidratada.

Obs. Perda ao fogo 27,47 %.

4.2 Cinza volante

A cinza volante utilizada foi produzida no complexo termoeletrico Jorge Lacerda, situado em Capivari de baixo no Estado de Santa Catarina (Tabela 2).

| Amostra | SiO ₂ (%) | Al ₂ O ₃ (%) | Fe ₂ O ₃ (%) | CaO (%) | Na ₂ O (%) | K ₂ O (%) | TiO ₂ (%) | MnO (%) | MgO (%) | P ₂ O ₅ (%) |
|---------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|------------|------------|--------------------------------------|
| B | 59,04 | 25,77 | 7,09 | 1,92 | 0,41 | 2,93 | 1,30 | 0,06 | 0,55 | 0,07 |

Tabela 2. Composição química da cinza volante.

Obs. Perda ao fogo 0,87 %.

4.3 Água

Proveniente do sistema de abastecimento urbano.

5 | CONFEÇÃO E RUPTURA DOS CORPOS DE PROVA

Na confecção dos corpos de prova adotou-se a mesma metodologia para todas as proporções entre os componentes das misturas utilizadas. Inicialmente cada mistura foi trabalhada a seco, manualmente e em seguida mecanicamente, numa misturadora, a baixa velocidade, durante 5 minutos. Após a adição de água para obtenção da umidade desejada, o trabalho de mistura prosseguiu, então, por mais 5 minutos.

A moldagem, para a confecção de corpos de prova cilíndricos com 10 cm de diâmetro e 20 cm de altura, foi efetuada através da compactação mecânica em 5 camadas iguais, em cilindros de paredes laterais tripartidas, com uma energia de compactação de 1.320,84 kPa (esforço Proctor intermediário).

Os corpos de prova foram ensacados para evitar a carbonatação devido ao dióxido de carbono existente no ar, e o tempo de cura estipulado em 28 dias. Todos os corpos de prova foram imersos em água por 24 horas, após o período de cura e antes do rompimento. Os rompimentos foram executados à compressão axial e a velocidade constante de 1,5 mm/min. Cada mistura foi representada por um ponto, sendo cada ponto constituído pela ruptura de três corpos de prova. Foi tomada a média com tensão calculada em kPa, com intervalo de variação admitido entre $\pm 10\%$ do valor da referida média.

6 | ELABORAÇÃO DOS DADOS DE ENTRADA NO PROGRAMA

Considerando as literaturas (NARDI, 1985; NARDI, 1987; NARDI, 2006) um agrupamento de conhecimentos e um conjunto de princípios a partir dos quais se pode fundar ou deduzir um sistema, este trabalho tem como fundamento as referidas literaturas. Os primeiros trabalhos foram elaborados em função da metodologia tradicional, referem-se às misturas quaternárias, produzidas para testes a serem utilizadas em bases de pavimentos e constituídas por dois materiais cerâmicos (cal hidratada e cinza volante), um inerte (areia) e água. Como já afirmado, anteriormente, é a pasta pozolânica (mistura ternária) responsável pela cimentação dos grãos inertes dos agregados (mistura quaternária).

Este trabalho, em particular, separa da mistura quaternária o efeito cimentante e o estuda, separadamente, em função de mistura ternária, dada pela ação da cal hidratada, cinza volante e água. Todo o desenvolvimento consiste em uma nova abordagem, utilizando-se de simulação matemática representada por equação e

sua representação nas formas superficial triangular e espacial. Sendo praticamente impossível a resolução manual, optou-se pelo uso de software. Logo: para este trabalho os dados laboratoriais se referem, exclusivamente, as três componentes da pasta cimentante e são provindos das literaturas acima citadas.

7 | DETERMINAÇÃO DAS SUPERFÍCIES DE RESPOSTA INICIAL

Neste estudo os intervalos de variações dos três componentes foram: 7,93 % a 36,75 % para a cal hidratada, 39,17 % a 67,57 % para a cinza volante e 15,47 % a 40,57 % para a água, como resumido na Tabela 3.

| COMPONENTES | VARIAÇÃO (%) |
|---------------|-----------------|
| CAL HIDRATADA | (7,93 a 36,75) |
| CINZA VOLANTE | (39,17 a 67,57) |
| ÁGUA | (15,47 a 40,54) |

Tabela 3. Intervalos de variações dos componentes originais da pasta pozolânica.

Dentro dos intervalos de cada componente, segundo a Tabela 3, escolhemos inicialmente sete misturas que foram testadas, em laboratório, às variações da propriedade mecânica da resistência à compressão axial (R_{ca}), como mostra a Tabela 4.

| MISTURAS | CAL (%) | CINZA (%) | ÁGUA (%) | R_{ca} (kPa) |
|----------|---------|-----------|----------|----------------|
| 1 | 10,40 | 67,57 | 22,03 | 957 |
| 2 | 8,63 | 56,08 | 35,29 | 1.364 |
| 3 | 7,93 | 51,53 | 40,54 | 9.290 |
| 4 | 14,75 | 47,94 | 37,31 | 1.924 |
| 5 | 36,75 | 47,78 | 15,47 | 1.296 |
| 6 | 32,11 | 41,75 | 26,14 | 1.813 |
| 7 | 30,13 | 39,17 | 30,70 | 1.193 |

Tabela 4. Misturas testadas em laboratório para a determinação das superfícies de resposta inicial.

Nas misturas os componentes que participam das reações de cimentação, na pasta pozolânica, são a cal hidratada, a cinza volante e a água, dadas em percentagem e correspondendo aos componentes originais.

Introduzindo os dados da Tabela 4 no software se obtém a Equação B na forma quadrática, ou seja: o valor da resistência à compressão axial esperada (R_{ce}) como uma função das percentagens de cal (X%), cinza (Y%) e água (Z%). Corresponde

a expressão matemática que gera as superfícies de resposta a todas as restrições impostas ao produto final. Observa-se que uma das restrições corresponde a valor mínimo de 0,95 para o coeficiente de correlação (r^2) da equação adaptada (NARDI, 2006).

$$R_{ce} = -15,99X -17,84Y -23,23Z +168,34XY +133,03XZ +135,749YZ \quad (B)$$

Na Figura 4 a poligonal fechada ABCD, gerada pela Equação B, corresponde a superfície de resposta triangular, dada na forma de curvas de níveis, que representa as variações das resistências à compressão axial esperada (R_{ce}) em função das variações dos teores de cal hidratada (X%), cinza volante (Y%) e água (Z%).

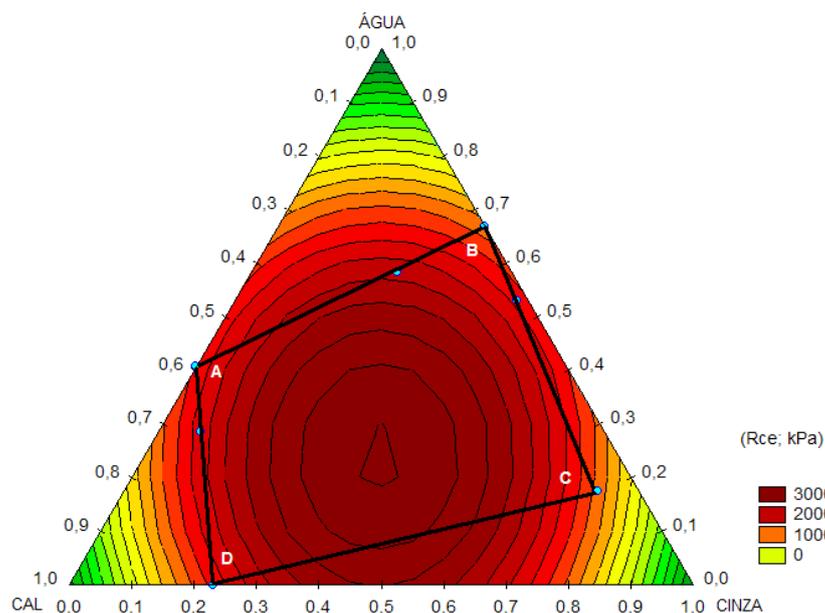


Figura 4. Superfície de resposta inicial na forma superficial triangular gerada pela Equação B.

Analisando a Figura 4 visualiza-se na superfície triangular de resposta a área onde ocorrem, teoricamente, as maiores resistências à compressão axial esperada, correspondendo à região das tonalidades mais escuras da poligonal ABCD, segundo a Equação B.

A Figura 5 corresponde a superfície de resposta espacial dada pela Equação B, que representa as variações das resistências à compressão axial esperada (R_{ce}) em função da variação dos teores de cal hidratada (X%), cinza volante (Y%) e a água (Z%).

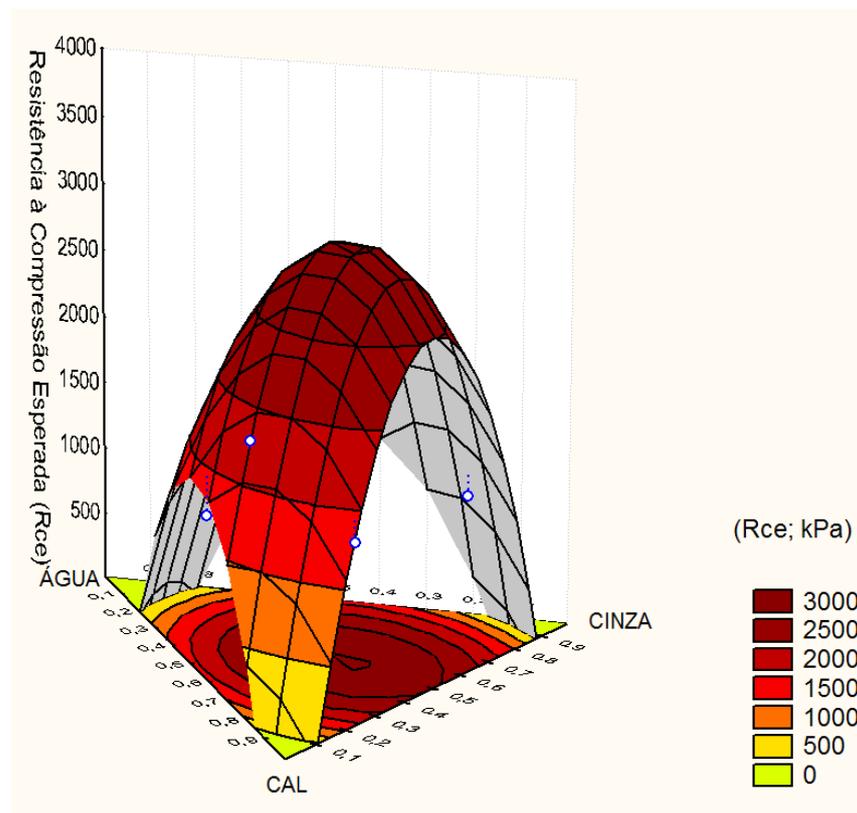


Figura 5. Superfície de resposta inicial na forma espacial dada pela Equação B.

Analisando a Figura 5 visualizamos o comportamento espacial da resistência à compressão axial esperada no novo material, segundo a Equação B. Seu coeficiente de correlação é igual a 0,93 e não adequado para esse caso. Segundo (Nardi, 2006) valores superiores a 0,95 deveriam ser adotados, porque corresponderam a resultados mais compatíveis com os estudos laboratoriais. A Equação B deve ser recusada e sobre sua área triangular, internamente a poligonal ABCD, ser lançada a 1ª restrição superficial.

8 | ELABORAÇÃO DA 1ª RESTRIÇÃO SOBRE A SUPERFÍCIE DE RESPOSTA INICIAL

Na superfície triangular de resposta inicial originada pela Equação B, materializada na Figura 4, efetua-se a 1ª restrição no interior da poligonal fechada ABCD. Será lançada uma nova poligonal EFGH (Figura 6) sobre a região onde se visualizam as maiores resistências (áreas mais escuras), restringindo dessa forma a área da superfície inicial. Define-se assim outra poligonal fechada dada pelos pontos EFGH. A nova poligonal é formada por 9 pontos, sendo 1 no seu interior e visualizada na Figura 6.

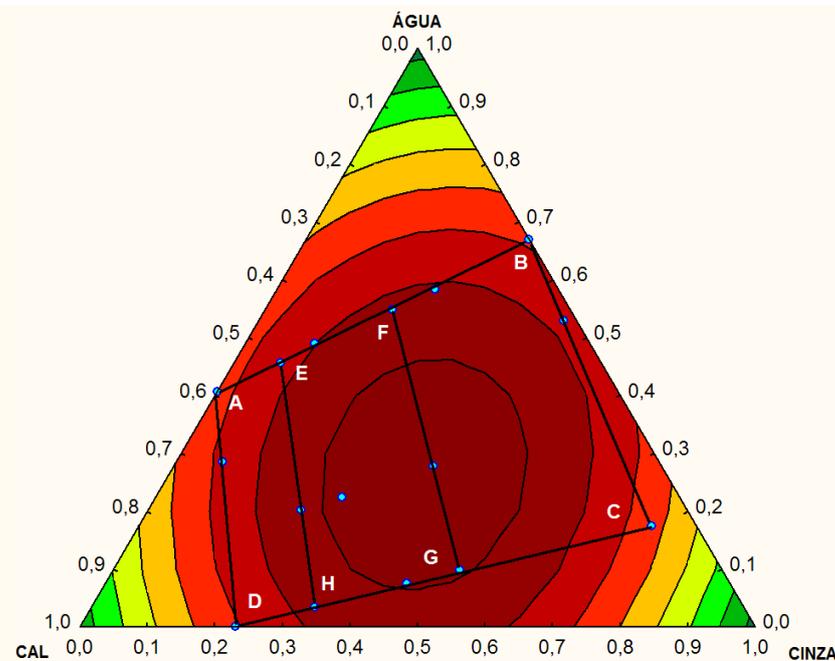


Figura 6. Representação gráfica da escolha da 1ª restrição sobre a superfície de resposta inicial

Os novos valores das restrições escolhidas e suas respectivas resistências à compressão axial são mostrados na Tabela 5. Lembrar que os valores dos componentes das misturas, em percentagem, correspondem aos componentes originais.

| MISTURAS | CAL (%) | CINZA (%) | ÁGUA (%) | R _{ca} (kPa) |
|----------|---------|-----------|----------|-----------------------|
| 1 | 22,45 | 58,38 | 19,17 | 2.143 |
| 2 | 20,59 | 53,54 | 25,87 | 3.407 |
| 3 | 17,78 | 46,23 | 35,99 | 2.304 |
| 4 | 25,80 | 55,89 | 18,31 | 2.599 |
| 5 | 26,66 | 49,50 | 23,84 | 3.962 |
| 6 | 23,17 | 43,03 | 33,80 | 2.631 |
| 7 | 31,71 | 51,53 | 16,76 | 2.418 |
| 8 | 29,31 | 47,64 | 23,05 | 3.742 |
| 9 | 25,70 | 41,76 | 32,54 | 2.337 |

Tabela 5. Dados da 1ª restrição sobre a superfície de resposta inicial.

Introduzindo os dados da Tabela 5 no software se obtém a resistência à compressão axial esperada (R_{ce}) como uma função das percentagens de cal (X%), cinza (Y%) e água (Z%), para a poligonal EFGH, segundo a Equação C e na forma quadrática.

$$R_{ce} = -13,11x -21,11y +2,12z +170,27xy +123,04xz +162,36yz \quad (C)$$

Na Figura 7 a poligonal fechada EFGH e seu ponto interno, gerada pela Equação C, corresponde a nova superfície de resposta triangular, dada na forma de curvas de

níveis, que representa a variação da resistência à compressão axial esperada (R_{ce}) em função das variações dos teores de cal hidratada (X%), cinza volante (Y%) e água (Z%).

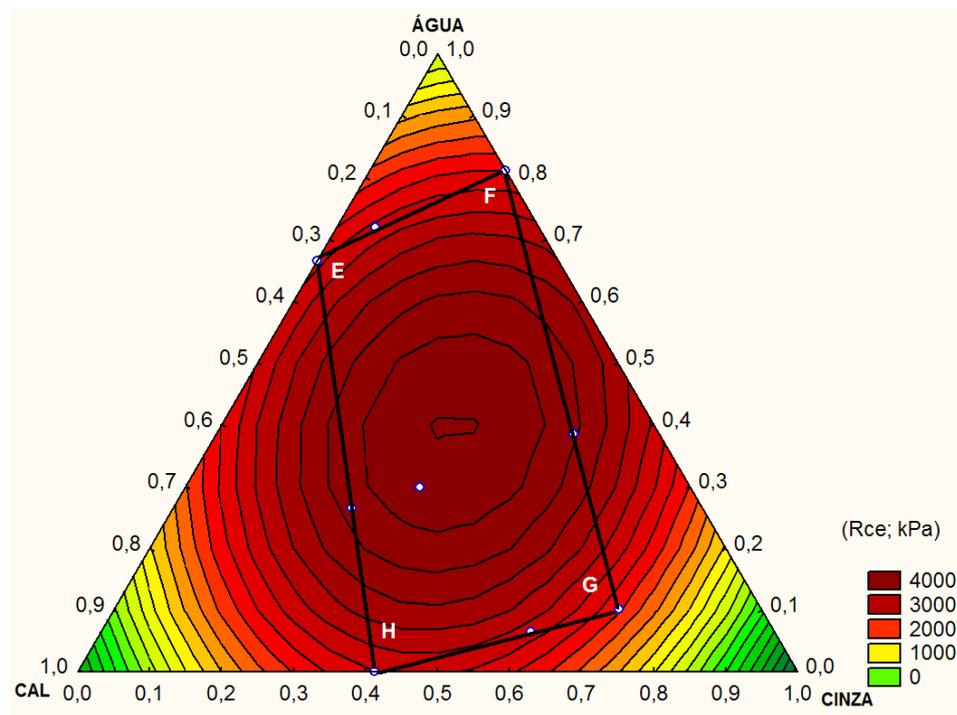


Figura 7. Representação da 1ª restrição com sua respectiva superfície triangular de resposta.

Para este caso se verifica que o coeficiente de correlação da Equação C assume o valor de 0,98, encerrando dessa forma o processo de restrições sucessivas. Além da representação triangular também é possível representar a Equação C na forma espacial.

Nesse caso a superfície de resposta na forma espacial é caracterizada por um valor de resistência à compressão axial esperada, máxima ($R_{ce, \max}$), podendo-se agora determinar as percentagens dos componentes que maximizam esse valor, ou melhor: otimizar as percentagens das componentes que maximizam a resistência à compressão axial esperada na mistura, conforme visualizado na Figura 8.

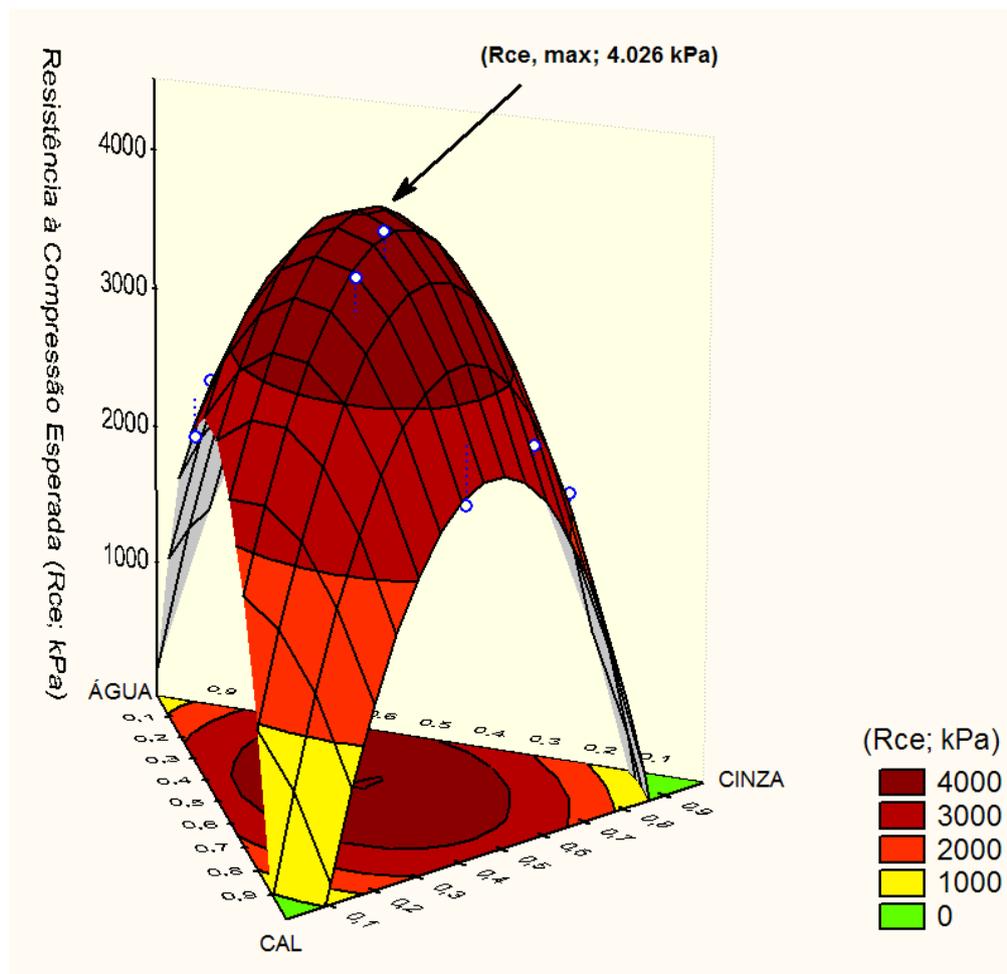


Figura 8. Representação da 1ª restrição com sua superfície de resposta espacial.

9 | OTIMIZAÇÃO DAS COMPONENTES NA MISTURA (MAXIMIZAÇÃO)

A otimização das componentes na mistura corresponde à determinação das percentagens dos componentes que produzam o valor máximo da resistência axial esperada na Equação C. Esse procedimento matemático poderá ser calculado por duas formas: manual ou software. A primeira forma demanda tempo e ter conhecimento de como se aborda o problema. Será deixado para um posterior trabalho. Optou-se pela segunda forma, extremamente mais rápida e livre de erros grosseiros, sendo os valores dos resultados apresentados de imediato.

Para este caso os valores que otimizam as componentes são dados por 24,53% de cal hidratada, 49,52% de cinza volante e 25,95% de água na mistura das componentes (valores dados em componentes originais). O valor de 4.026 kPa é apresentado para a resistência à compressão axial esperada, máxima.

A Equação D corresponde a forma matemática quando se pretende calcular, manualmente, os valores da resistência à compressão axial esperada para qualquer proporção das componentes, dadas em coordenadas originais e dentro do intervalo de validade da equação, que corresponde a imposição do seu respectivo polígono.

$$R_{ce} = -1150,17x - 574,32y - 1049,45z + 30,31xy + 21,91xz + 28,91yz \quad (D)$$

Fazendo o caminho inverso, as percentagens de 24,53% de cal hidratada, 49,52% de cinza volante e 25,95% de água, substituídas na Equação D, predizem para o valor da resistência à compressão axial estimada, máxima ($R_{ce, max}$), em 4.029 kPa, cumprindo assim o objetivo proposto no estudo.

10 | DISCUSSÕES

Os trabalhos de otimização de misturas quando desenvolvidos segundo metodologias tradicionais, requerem a confecção de elevado número de corpos de prova, tempo e custos elevados. A abordagem aqui apresentada, através de análises de equações e gráficos, difere radicalmente da tradicional. A partir dos dados laboratoriais, a resolução é desenvolvida matematicamente passo a passo. No caso deste trabalho, para a etapa inicial se optou estudar 7 misturas (21 corpos de prova). Nessa fase nos é permitido, através da visualização em gráficos, tomar conhecimento do comportamento desenvolvido na mistura. A aceitação da primeira equação ($r^2 = 0,93$) está restrita a valores superior a 0,95 para o coeficiente de correlação. Não sendo aceita essa condição, partimos para a elaboração da 1ª restrição sobre a superfície de resposta inicial. Para essa restrição optou-se estudar 9 misturas (27 corpos de prova). Obteve-se para r^2 o valor de 0,98 encerrando os trabalhos laboratoriais. A partir dessa fase a pesquisa se resume num desenvolvimento puramente matemático e visual, no intuito de dessecar, detalhadamente, todas as possibilidades de combinações entre as componentes e as alterações correspondentes na propriedade mecânica desejada. Importante frisar que as respostas serão verdadeiras, somente, no interior das condições de contorno da poligonal fechada EFGH adotada. A grande vantagem desse procedimento reside na possibilidade de utilização de softwares, que permitem com extrema velocidade e precisão efetuar as mais diversas operações, envolvendo simultaneamente todas as variáveis e dessa forma fazer previsões nas propriedades mecânicas do novo material a ser desenvolvido, dado em função de equações e gráficos que permitem elaborar simulações na obtenção de respostas.

O objetivo final do trabalho corresponde à otimização das porcentagens dos componentes que maximizam a resistência axial esperada no produto, segundo abordagem em simulação matemática. Na Tabela 6 é exposto tal objetivo, onde são visualizados os valores que otimizam as componentes da mistura, gerando dessa forma a maximização da propriedade mecânica escolhida, no caso em particular a resistência à compressão axial esperada.

| MISTURA | Cal (%) | Cinza (%) | Água (%) | Resistência ($R_{ce, max}$; kPa) |
|---------|---------|-----------|----------|------------------------------------|
| | 24,53 | 49,52 | 25,95 | 4.026 |

Tabela 6. Proporções dos componentes que maximiza a mistura segundo procedimento em simulação matemática.

Obs.: Todos os valores foram obtidos eletronicamente.

Poderá também se obter uma gama de resultados na utilização da Equação D, quando valores dos componentes (coordenadas originais) são substituídos na equação, gerando os correspondentes valores da resistência à compressão axial esperada, dentro dos intervalos de variações restringidos pela poligonal adotada e mostrados na Tabela 7.

| MISTURA | Cal (%) | Cinza (%) | Água (%) |
|---------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | (17,78 a 31,30) | (41,76 a 58,38) | (16,76 a 35,99) |

Tabela 7. Intervalos de variações adotados na poligonal EFGH.

11 | CONCLUSÃO

Os trabalhos de otimização de misturas quando desenvolvidos segundo metodologias tradicionais, requerem a confecção de um grande número de corpos de prova, tempo e custos elevados. Tal situação poderá inviabilizar o desenvolvimento do pretense produto a ser lançado comercialmente. Provada a possibilidade do uso do novo procedimento na adaptação de modelos matemáticos, utilizando-se de equações que proporcionam superfícies de resposta, triangular e espacial, elaboradas por software que imprimem um ganho de tempo considerável e economia nos custos de execução, tem-se constatado o seu uso na maioria das pesquisas desenvolvidas nessa área, como também demonstra o trabalho em questão. Igualmente tais procedimentos preveem o comportamento de diferentes composições de misturas, permitindo o desenvolvimento de novos materiais dentro das características de engenharia desejadas.

A partir da execução de pequeno número de ensaios laboratoriais e de seus resultados, o desenvolvimento do estudo passa a rotina na determinação das características mecânicas do produto final. Neste trabalho também se determinou os valores que otimizam os componentes na mistura, dados por 24,53% de cal hidratada, 49,52% de cinza volante e 25,95% de água, que predizem o valor da resistência à compressão axial estimada, máxima ($R_{ce, max}$) em 4.026 kPa, cumprindo assim o objetivo final do trabalho proposto.

REFERÊNCIAS

- ANDERSON, M. J.; WHITCOMB, P. J. **Optimization of Paint Formulations Made Easy With Computer-Aided Design of Experiments for Mixtures.** In: Journal of Coatings Technology. 1996. v. 68, n. 858, p. 71-75.
- BILODEAU, A; MALHOTRA, V. M. American Concrete Institute – ACI In: Materials Journal, 2000. Vol. 97, Nº 1, p. 41.
- BOCCACCINI, A.R.; LANCELLOTTI, I.; BARBIERI, L. Glass Science and Technology. Vol. 73, p. 85, 2000.
- CAMPISI, B.; CHICCI, D.; VOJNOVIC, D.; PHAN-THAN-LUU, R. **Experimental Design for a Pharmaceutical Formulation: Optimization and Robustness.** In: Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 1998. **Journal...** 1998. v. 18, n. 1, p. 57-65.
- CHICK, L. A.; PIEPEL, G. **Statistically Designed Optimization of a Glass Composition.** In: Journal of the American Ceramic Society, 1984. **Jurnal...1984.** v. 67, n. 11, p. 763-768.
- COLLEPARDI, M. **The effect of Pozzolanic on the Tricalcium Aluminate.** Cement and Concrete Research. 1978. v. 8, n. 6, p. 741-751.
- COLLEPARDI, M. **The effect of Pozzolanas on The Tricalciums Aluminate.** Cement and Concrete Research, 1978. n. 6, p. 741-751.
- CORDON, W. A. **Properties, Avaluation, and Control of Engineering Materials.** McGraw-Hill, Inc. Printed in The United States. 1979.
- CORNELL, J. A. **Experiments with Mixtures: in Designs, Models and the Analysis of Mixture Data.** In: 2. ed. New York, Wiley. 1990a.
- CORNELL, J. A. **How to Run Mixture Experiments for Product Quality.** in: American Society for Quality Control, V. 5, 1990b.
- FRAAY, A. L. A.; BIJEN, J. M.; DE HAAN, Y. M. **The Reaction of Fly Ash in Concrete: a Critical Examination.** Cement and Concrete Research. 1989. V. 19, n. 2, p. 235-246.
- MARTIMESTRES, G.; NIELLOUD, F.; MARTI, R.; MAILLOLS, H. **Mixture Design Approach to PEG-PPG-PTMG Ternary Polyol-Based Waterborne Polyurethanes.** In: Drug Development and Industrial Pharmacy. 1997. v. 23, n. 10, p. 993-998.
- MINNICK, L. J.; CORSON, W. H. **Lightweight Concrete Aggregate from sintered Fly Ash.** Highway Research Record. 1970. n. 307.
- MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto, Estrutura, Propriedades e Materiais.** 2ª ed. São Paulo. Ed. Pini. 1999.
- MONTGOMERY, A. D. **Design and Analysis of Experiments.** In: 4 ed. Arizona State University, 1996.
- NARDI, A. V.; NARDI, J.V. **Determinação das Percentagens das Componentes de um Novo Produto Cerâmico Quando se Impõe um Valor Mínimo em Uma de Suas Propriedades Mecânicas.**in: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, Natal. 2016.
- NARDI, J. V. **Projeto de acréscimo de 1 km de pista experimental com solo-cinza volante-cal em Nova Brasília/SC.** In: **Relatório Final...** Rio de Janeiro: Instituto de Pesquisas Rodoviárias, 1985. 42 p.
- NARDI, J. V. **Cinza volante e cal hidratada na estabilização de solos arenosos para construção de sub-bases e bases de pavimentos.** in: Instituto de Pesquisas Rodoviárias - DITC, 1987. Rio de Janeiro. **Publicação...** Rio de Janeiro: Instituto de Pesquisas Rodoviárias, 1987. Publ..n. 695/33, 86 p.
- NARDI, J. V. **Método de superfícies de respostas aplicado à formulação de novos materiais de pavimentação.** In: 33ª Reunião Anual de Pavimentação, 33., 2001. Florianópolis. **Anais...**Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Pavimentação, 2001.

- NARDI, J. V.; Hotza, D. **Otimização das proporções de pastas pozolânicas através de método de delineamento de misturas e superfície de respostas**. In: Proceedings of the 46nd Annual Meeting of the Brazilian Ceramic Society. 46., 2002. São Paulo. **Proceedings...**São Paulo: Brazilian Ceramic Society, Maio de 2002. p. 1000-1010.
- NARDI, J. V.; Hotza, D. **Mixture design and response surface analysis of pozzolanic products**. In: Materials Science Forum. 2003. Switzerland. **Forum...** Switzerland: Trans Tech Publications, 2003. V. 416-418, p. 537-542
- NARDI, J.V.; Acchar, W.; Hotza, D. **Enhancing the properties of ceramic products through mixture desing and response surface analysis**. In: Journal of the European Ceramic Society, 2004a. **Journal...** 2004a. n. 24, p. 375-379.
- NARDI, J. V. **Delineamento e otimização de misturas pozolânica**. In: Florianópolis. Programa de Ciência e Engenharia de Materiais. UFSC. 2004b. **Tese de Doutorado...**Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2004b, 167p.
- NARDI, J. V. **Nova abordagem no tratamento de misturas na estabilização química dos solos**. In: 35^a Reunião Anual de Pavimentação. 35., 2004c. Rio de Janeiro. **Anais...**, Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Pavimentação, 2004c.
- NARDI, J. V.; Hotza, D. **Determination of composition of pozzolanic waste mixtures with optimized compressive strength**. In: Materials Research, 2004d. v. 7, p. 373-375.
- NARDI, J. V. **Desenvolvimento de método de restrições sucessivas para determinação das características mecânicas de misturas de solo e estabilizantes químicos**. In: 37^a Reunião Anual de Pavimentação. 37., 2006
Goiânia. **Anais...**Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Pavimentação. 2006.
- NEVILLI, A. M. **Propriedades do Concreto**. 2^a ed. São Paulo. Ed. Pini, 1997.
- PANDIAN, N. S.; KRISHNA, K. C.; SRIDHARAN, A. Journal of Testing and Evaluation, 2001. **Journal...** 2001. v. 29, n. 2, p. 220.
- PIEPEL, G. F. **Defining Consistent Constraint Regions in Mixture Experiments**. In: Technometrics, 1983a. n. 25. p. 97-101.
- PIEPEL, G. F.; REDGATE, T. **Mixture Experiment Techniques for Reducing the Number of Components Applied for Modeling Waste Glass Sodium Release**. In: Journal of the American Ceramic Society. 1997a. **Journal...** American Ceramic Society. 1997b. v. 80, n. 12, p. 3038-3044.
- SCHABBACH, L. M. **Formulação de fritas cerâmicas utilizando delineamento de misturas**. In: Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Florianópolis – SC, março, 1999.
- STATISTICA. **Industrial Statistics**. Statsoft, Inc. Volume IV, Printed in the United States of America, 1995.
- YANG, C. H.; LI, Y. J.; WEN, T.C. **Mixture Design Approach to PEG-PPG-PTMG Ternary Polyol-Based Waterborne Polyurethanes**. in: Industrial and Engineering Chemistry Research. 1997. v. 36, n. 5, p. 1614-1621.

PRODUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO A PARTIR DE RESÍDUO DA PEDRA CARIRI VISANDO SUA APLICAÇÃO EM BIOMATERIAIS

Tiago Maia Esmeraldo Alves

Universidade Federal do Cariri
Juazeiro do Norte – Ceará

Ana Cândida de Almeida Prado

Universidade Federal do Cariri
Juazeiro do Norte - Ceará

RESUMO: A extração da Pedra Cariri no nordeste é uma atividade frequente devido sua aplicação ornamental como também para o setor de construção civil. Contudo, por esta extração, a formação de resíduo não aproveitado cresce e se torna uma problemática ao meio ambiente. O objetivo deste trabalho é produzir hidroxiapatita, a partir deste resíduo calcítico, com porosidade, solubilidade e granulometria controladas. O resíduo foi caracterizado por difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX) e análise termogravimétrica (ATG). O calcário foi calcinado em 850°C e 950°C, por 45 minutos e três horas, sendo caracterizado por DRX, FRX e ATG. Depois de calcinado, o mesmo foi hidratado com 17,5g e 22g de óxido para 100mL água e misturado manualmente por 15 e 25 minutos. Os hidróxidos produzidos serão fonte de matéria prima para fabricar hidroxiapatita, cuja mesma será caracterizada por DRX, microscopia de varredura (MEV) e infravermelho, como também será estudado sua viabilidade como um biomaterial.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduo. Pedra Cariri. Calcinação. Hidroxiapatita. Biomaterial.

ABSTRACT: The extraction of Cariri stone in the northeast is a frequent activity because of its ornamental application as well as for the construction sector. However, by this extraction, untapped waste formation grows and becomes a problem for the environment. The objective of this work is to produce calcium hydroxide, from this limestone residue, with controlled porosity, solubility and particle size. The waste was characterized with XRay Diffraction (XRD), X-Ray Fluorescence (XRF) and thermal analysis (TGA). The limestone was calcined at 850°C and 950°C for 45 minutes and three hours, being characterized by XRD, XRF and TGA. Once calcined, it was hydrated with 17,5g and 22g oxide to 100mL water and manually mixed for 15 and 25 minutes. The hydroxides produced will be a source of raw material to produce hydroxyapatite, which will be characterized by XRD, scanning electron microscopy (SEM) and infrared, as well as its viability as biomaterial.

KEYWORDS: Waste. Cariri Stone. Calcined. Hydroxyapatite. Biomaterial.

1 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No sul do Estado do Ceará, nordeste do Brasil, ocorre a extração de carbonato de cálcio (CaCO_3) que é utilizado na indústria de ornamentações em formas de lajotas, que comercialmente é conhecido como Pedra Cariri. Segundo Vidal, Padilha e Oliveira (2006) e Suassuna, Brasileiro e Prado (2012), a extração desta cerâmica é realizada com a retirada da camada de solo e de calcário intemperizado, realizando cortes na forma de placas do carbonato de cálcio de modo semi-mecanizado.

Foi aferido que todo o processo da extração gera uma perda total de material em torno de 70%. Isso ocorre por conta da utilização de tecnologias inadequadas às condições das jazidas, como também a falta de acompanhamento de pessoas capacitadas (VIDAL; PADILHA; OLIVEIRA, 2006).

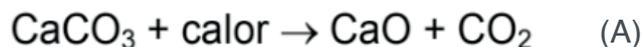
Um processo comum, realizado nas indústrias para expandir a utilidade econômica da Pedra Cariri, é a produção de cal pela decomposição do calcário por aquecimento que depois é aplicado em argamassas, correção de pH, utilizado como agente aglomerante, dentre outras aplicações. Este processo térmico para a produção de cal é chamado de calcinação.

A calcinação ocorre quando a temperatura de decomposição é atingida. A faixa de temperatura é em torno de 900°C para carbonatos com alto teor de pureza e o processo de produção de cal “começa em suas partes mais quentes (em contato com os gases), evoluindo como “ondas térmicas” em direção às zonas frias interior dos blocos” (SOARES; HORI; HENRIQUE, 2007). Durante o processo de calcinação, o material apresenta retração de volume, por outro lado se torna sensível a um aumento de porosidade e área específica.

Segundo Soares, Hori e Henrique (2007), a perfeita calcinação do carbonato depende das condições de operação do forno e a quantidade de matéria-prima utilizada. É dito por estes autores que a porosidade, o tamanho dos poros, densidade, forma dos grânulos, área superficial do grão e compostos químicos formados a partir de impurezas presentes na matéria prima podem ser igualmente aprimorados a depender da experiência do operador do forno durante o processo de calcinação, como também pela qualidade da matéria prima utilizada em larga escala. Durante a calcinação, é observado que “as fases cristalinas referentes aos carbonatos vão gradativamente sendo substituídas pelas fases ligadas à presença dos óxidos” (SOARES; HORI; HENRIQUE, 2007).

“Observa-se que em temperaturas entre 900°C e 950°C ocorre um processo de formação de poros no material e aglomeração de novos retículos cristalinos. Já a temperaturas superiores, entre 1000°C e 1200°C , as partículas se aglomeram de forma mais concisa, reduzindo a microporosidade do material” (SOARES; HORI; HENRIQUE, 2007).

O processo de calcinação é dito endotérmico e segue a reação A:



Essa reação é favorecida por altas temperaturas. Já, a inibição catalítica gerada pelas impurezas do calcário, concentração de CO_2 e tamanho indevido de partícula são fatores adversos ao processo de calcinação do material (SOARES; HORI; HENRIQUE, 2007).

Outro processo comum que pode ser aplicado ao rejeito da Pedra Cariri seria a produção de hidróxido de cálcio pela hidratação da cal, conhecido grosseiramente como caldeamento. A cal hidratada é também um produto que apresenta vasta aplicação, principalmente por ser um material alcalino e de baixo custo. As propriedades que o hidróxido pode apresentar após o processo de hidratação são extremamente dependentes da qualidade da cal utilizada.

O processo para a fabricação de hidróxido de cálcio se trata da reação da hidratação da cal, onde a cal deve ser adicionada a água. O autor afirma que este processo é influenciado pela temperatura da água, qualidade da cal, a quantidade de óxido por água, a granulometria da cal e a agitação utilizada permitindo fabricar um material com maior ou menor porosidade, assim como, uma maior quantidade de área específica ou uma menor concentração de resíduo insolúvel (SILVA; HORI, 2007).

A reação que define o processo de hidratação é exotérmica e segue a reação B. A mesma é favorecida quando a água utilizada no processo apresenta uma temperatura de 74°C e utilizando pequenos tamanhos de partículas (aumentando a área específica) de cal na reação.



A reação de hidratação da cal é dividida em três etapas. De acordo com Silva e Hori (2007), a primeira etapa se trata da conversão do óxido de cálcio em hidróxido de cálcio, a segunda etapa é a dissolução do hidróxido de cálcio para produzir os íons de cálcio e íons hidróxido em solução e a terceira etapa a difusão dos íons cálcio e íons hidróxido na solução. Logo, é notável que tanto o processo de calcinação como hidratação se propagam por difusão.

Para testar a viabilidade da utilização do hidróxido como um biomaterial, é necessário o entendimento dos parâmetros que classificam estes materiais. Biomaterial é um material, de origem natural ou artificial, que é aplicado no sistema biológico com a finalidade de substituir ou tratar determinada lesão, como também restaurar funções comprometidas por trauma ou degeneração.

Para que a aplicação apresente resultado positivo, é necessário que este biomaterial também seja biocompatível com o corpo humano.

“Biocompatibilidade é a habilidade de um biomaterial desempenhar sua função desejada em relação a uma terapia médica, sem induzir qualquer efeito local

ou sistêmico indesejável ao beneficiário da terapia; mas, gerando as respostas celulares e teciduais mais benéficas naquela situação específica e otimizando as respostas clinicamente relevantes daquela terapia” (CARVALHO *et al.*, 2010).

Paralelamente, biomateriais também podem apresentar a propriedade de serem biodegradáveis. Essa característica do material, aplicado no sistema biológico, é dada pela absorção da substância utilizada na região alvo, sem causar problemas posteriores em relação à finalidade do tratamento.

A propriedade osteocondutora do material é capacidade de induzir a produção de um novo tecido ósseo na região lesionada onde o biomaterial foi aplicado. Com a biodegradabilidade, o material induzirá o desenvolvimento de tecido ósseo, que ocupará o lugar do biomaterial aplicado ou “ocorre à formação de uma interface de adesão contínua entre tecido e implante” (TURRER; FERREIRA, 2008).

A hidroxiapatita é um material cerâmico amplamente conhecido como um biomaterial que apresenta propriedades de biocompatibilidade, bioatividade e apresenta propriedade osteocondutora (SOUZA *et al.*, 2016). Devido a estas propriedades, existe um interesse na produção desta biocerâmica. Entretanto, a ocorrência dela é extremamente rara na natureza e a busca por novas alternativas de obtenção é de grande valia (COSTA *et al.*, 2009).

A obtenção da hidroxiapatita pode ser realizada por via úmida. Este método permite a obtenção de um material que apresenta características semelhantes ao do tecido ósseo e dentário (COSTA *et al.*, 2009). “Um dos métodos mais utilizado é a técnica de precipitação, que envolve reações via úmida entre percussores de cálcio e fósforo com controle de temperatura e pH da solução” (COSTA *et al.*, 2009). Este processo obedece a seguinte reação ácido-base;



Resultando em um pó de baixo tamanho de partícula (<10µm) e uma cristalinidade semelhante ao que é observado nos tecidos ósseos (COSTA *et al.*, 2009).

Portanto, formulou-se a hipótese de utilização do resíduo da Pedra Cariri, produzido durante a etapa de extração do calcário, para a fabricação de hidroxiapatita, onde deve ser aferida a composição química, mineralógica, tamanho de partícula. Após a etapa de produção ser concluída, será realizado um estudo para avaliar as propriedades osteocondutoras, como também a biocompatibilidade e bioatividade obtidas pelo resíduo da Pedra Cariri.

2 | METODOLOGIA

As amostras do resíduo da Pedra Cariri foram coletadas em uma mina localizada no município de Santana do Cariri (CE). Utilizou-se do moinho de bolas horizontal e

esferas de alumina para cominuir as amostras, em uma proporção de 60% de cerâmica e 40% de água destilada por no mínimo 24h. Retirou-se o material do moinho e a barbotina foi depositada na estufa, em uma temperatura entre 60°C e 120°C, por dois dias para secar a água da mistura. Logo após, com o auxílio de peneira de mesh 40 (0,42µm), foi preparado o pó do resíduo da Pedra Cariri.

Alíquotas desse pó foram retiradas, previamente passadas em peneira de mesh 200 (0,074µm), para análise de difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), como também uma pequena porção desse calcário oriundo da peneira de mesh 200 foi direcionado para análise térmica gravimétrica (ATG). Logo após essa etapa, foi realizada uma calcinação nos parâmetros descritos na Tabela 1. A calcinação foi realizada em forno mufla microprocessado, logo as condições de propagação de calor dentro forno não podem ser controladas neste experimento.

| Amostra | Abertura da peneira ou maior tamanho de partícula (µm) | Massa (g) | Tempo (minutos) | Temperatura (°C) | Velocidade de aquecimento (°C/minuto) |
|---------|--|-----------|-----------------|------------------|---------------------------------------|
| 1 | 0,42 | 400 | 45 | 850 | 10 |
| 2 | 0,42 | 400 | 45 | 950 | 10 |
| 3 | 0,42 | 400 | 180 | 850 | 10 |
| 4 | 0,42 | 400 | 180 | 950 | 10 |

Tabela 1: Parâmetros utilizados no processo de calcinação do resíduo.

Fonte: Própria.

Após a conclusão da calcinação, foram realizadas análises de DRX, FRX e ATG dessas amostras para verificar a qualidade da cal produzida.

Realizou-se a hidratação das quatro amostras de óxido de cálcio, obtidas no processo anterior, resultando em quatro processos distintos de hidratação, onde se manteve a granulometria do material a ser hidratado passando pela peneira de 100 mesh (0,149µm), a temperatura do banho entre 70 e 75°C e a proporção de material sólido/água e o tempo de reação foram variados, para cada tipo de óxido obtido. A hidratação foi realizada de acordo com os parâmetros da Tabela 2.

| Amostra | CaO/H ₂ O (g/100mL) | Tempo de reação (minutos) |
|---------|--------------------------------|---------------------------|
| 1.1 | 17,5 | 15 |
| 1.2 | 17,5 | 25 |
| 1.3 | 22,0 | 15 |
| 1.4 | 22,0 | 25 |
| 2.1 | 17,5 | 15 |
| 2.2 | 17,5 | 25 |
| 2.3 | 22,0 | 15 |
| 2.4 | 22,0 | 25 |
| 3.1 | 17,5 | 15 |

| | | |
|-----|------|----|
| 3.2 | 17,5 | 25 |
| 3.3 | 22,0 | 15 |
| 3.4 | 22,0 | 25 |
| 4.1 | 17,5 | 15 |
| 4.2 | 17,5 | 25 |
| 4.3 | 22,0 | 15 |
| 4.4 | 22,0 | 25 |

Tabela 2: Parâmetros utilizados no processo de hidratação do óxido de cálcio.

Fonte: Própria.

O processo de hidratação foi realizado com base na técnica laboratorial evidenciada por Silva e Hori (2007). Depois de hidratados, realizou-se a secagem do material por 3 dias a 40°C em estufa e 30 dias de repouso no dessecador para a retirada da água em excesso do processo de hidratação.

Pelos resultados da caracterização dos óxidos produzidos, selecionaram-se as amostras de hidróxido (preparadas em peneira de mesh 100) que apresentariam um maior grau de calcinação para servirem de matéria-prima para a produção de hidroxiapatita, como também a caracterização destas por DRX e para análise de espectroscopia de infravermelho e análise por microscópio eletrônico de varredura (MEV), para identificar as características do material final obtido.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para analisar a qualidade da Pedra Cariri estudada, foi realizada a caracterização mineralógica e química por, respectivamente, DRX e FRX, sendo também realizada uma análise de TGA do rejeito.

O resultado da análise química está exposto na Tabela 3. O difratograma de raios X do resíduo da pedra Cariri está exposto na Figura 1, essa mesma figura traz o resultado das difrações das amostras calcinadas nas diferentes condições de temperatura e tempo; os resultados foram interpretados com programa “X’Pert HighScore Plus”. Em sequência, a análise por termogravimetria do resíduo está exposta na Figura 2.

Na Tabela 3, é notável que o resíduo coletado para esta pesquisa apresentou um alto grau de pureza em relação ao elemento cálcio (CaO em 92,7%), essa elevada composição está relacionada com o alto grau de concentração de calcita (CaCO₃) que pode ser observada na análise de composição mineralógica do rejeito pela difração de raios X (Figura 1).

Além do elevado teor de cálcio, é notável a existência de ferro, magnésio, silício e alumínio em pequenas concentrações. Estes elementos são justificáveis pelo fato da amostra ser advinda de uma rocha natural (cacos não aproveitáveis da Pedra Cariri), onde há minerais acessórios presentes na composição do material.

No difratograma exposto na Figura 1, a Pedra Cariri apresentou em sua composição

mineralógica picos característicos de calcita (CaCO_3) e um pico característico de quartzo (SiO_2). O alto teor de cálcio pela análise FRX está concordando com o resultado exposto nesta análise mineralógica, assim como também o pequeno teor de sílica exposto na Tabela 3 está em concordância com o pequeno pico existente de quartzo apresentado na análise por DRX.

O resultado da análise termogravimétrica para o rejeito da Pedra Cariri está exposto na Figura 2. Nessa figura, foi notável que este material apresentava uma perda de massa quando aquecido em altas temperaturas. Esta perda foi aferida como 41% de sua massa total. A perda de massa é compatível com a relação estequiométrica da reação A para calcinação da calcita (CaCO_3) que se transforma em óxido de cálcio (CaO), liberando gás carbônico (CO_2) e contabilizado o mesmo como perda de massa.

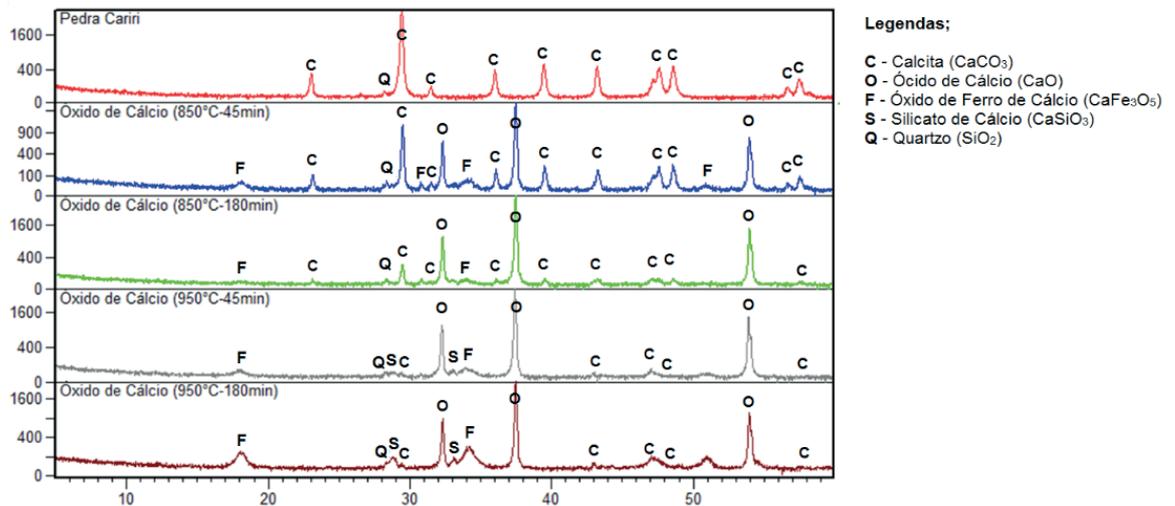


Figura 1: Picos característicos da Pedra Cariri e das quatro amostras calcinadas.

Fonte: Própria.

| Analito | CaO | Fe ₂ O ₃ | MgO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | SO ₃ | MnO | SrO | ZnO | CuO |
|----------|-------|--------------------------------|------|------------------|--------------------------------|-----------------|------|------|------|------|
| Teor (%) | 92,70 | 1,67 | 1,46 | 1,32 | 1,29 | 0,67 | 0,50 | 0,21 | 0,10 | 0,08 |

Tabela 3: Composição mineralógica do resíduo da Pedra Cariri

Fonte: Própria.

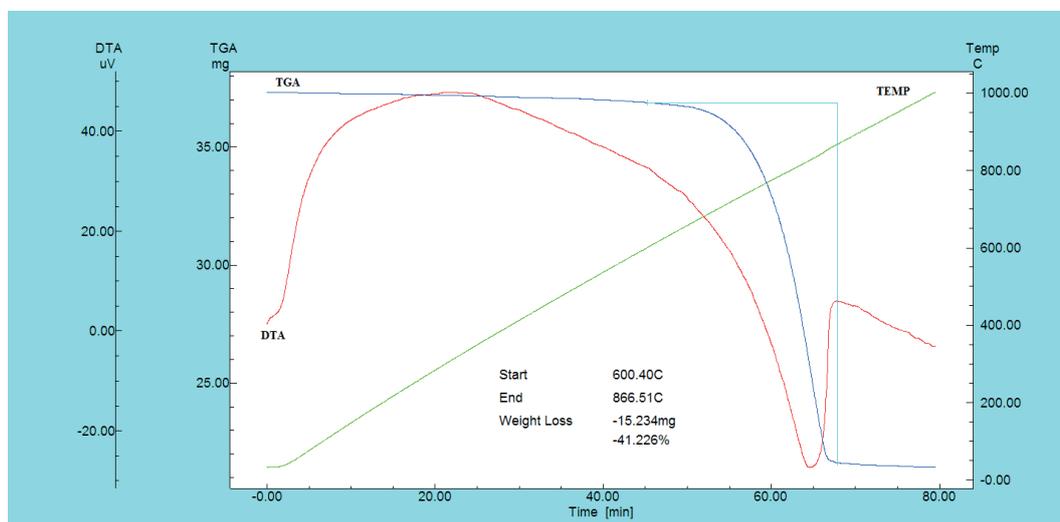


Figura 2: Análise Termogravimétrica da Pedra Cariri.

Fonte: Própria.

As quatro amostras de óxido obtidas pelo processo de calcinação foram caracterizadas mineralogicamente e quimicamente por, respectivamente, DRX e FRX, sendo realizada novamente uma análise de termogravimetria para aferir as perdas de massa após a calcinação. Os resultados das análises químicas estão expostos na Tabela 4. Os difratogramas dos óxidos obtidos estão expostos também na Figura 1. As análises térmicas dos quatro óxidos estão expostas nas Figuras 3, 4, 5 e 6.

| Analito | Óxido 1 (850°C/45 min) | Óxido 2 (850°C/180min) | Óxido 3 (950°C/45min) | Óxido 4 (950°C/180min) |
|--------------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|
| CaO | 94,769% | 94,470% | 94,152% | 94,635% |
| MgO | 1,445% | 1,393% | 1,447% | 1,362% |
| SiO ₂ | 0,984% | 1,013% | 1,103% | 0,822% |
| Al ₂ O ₃ | 0,842% | 0,984% | 1,022% | 0,767% |
| Fe ₂ O ₃ | 1,024% | 0,978% | 1,216% | 1,159% |
| MnO | 0,403% | 0,393% | 0,443% | 0,406% |
| SO ₃ | 0,228% | 0,272% | 0,382% | 0,220% |
| K ₂ O | 0,076% | 0,260% | - | 0,359% |
| SrO | 0,178% | 0,173% | 0,176% | 0,165% |
| ZnO | 0,051% | 0,053% | 0,059% | 0,062% |
| ZrO ₂ | - | 0,011% | - | - |
| CuO | - | - | - | 0,042% |

Tabela 4: Composição mineralógica das amostras calcinadas (continua).

Fonte: Própria.

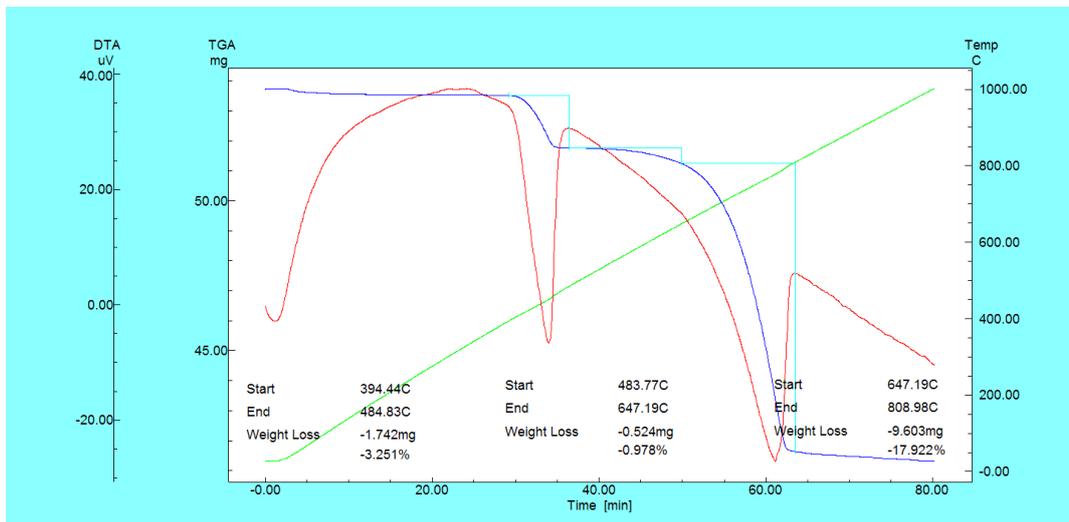


Figura 3: Análise termogravimétrica do material calcinado em 850°C por 45 minutos.

Fonte: Própria.

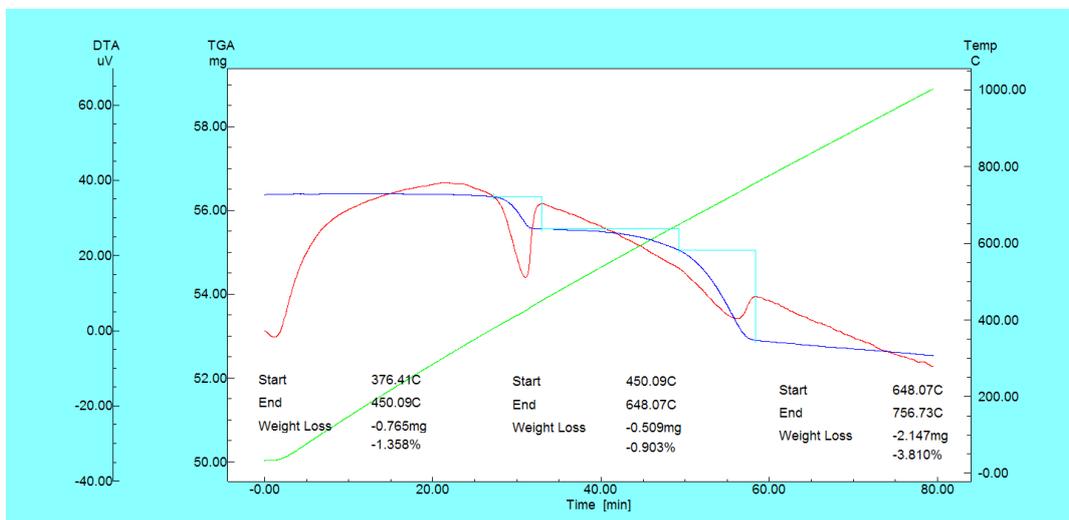


Figura 4: Análise termogravimétrica do material calcinado em 850°C por 180 minutos.

Fonte: Própria.

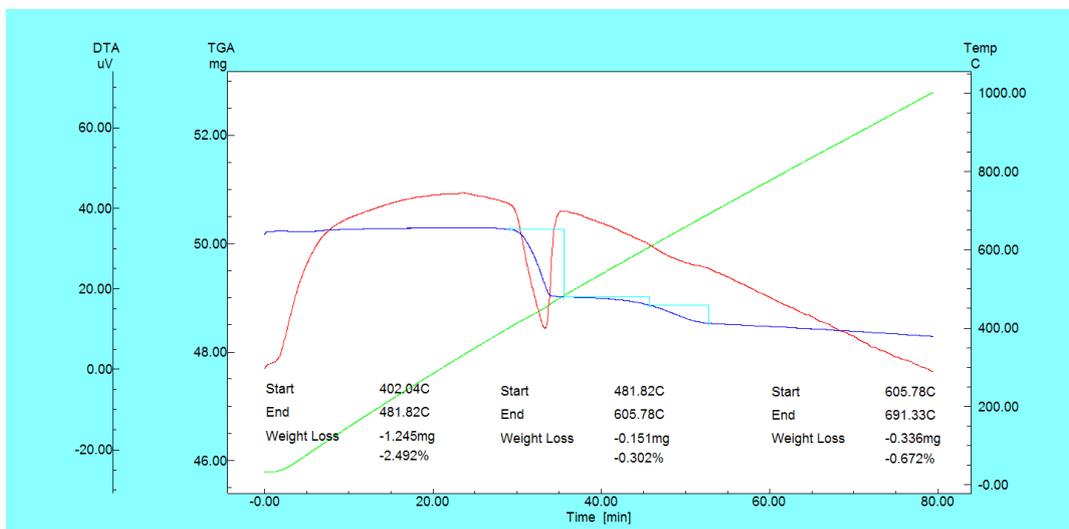


Figura 5: Análise termogravimétrica do material calcinado em 950°C por 45 minutos.

Fonte: Própria.

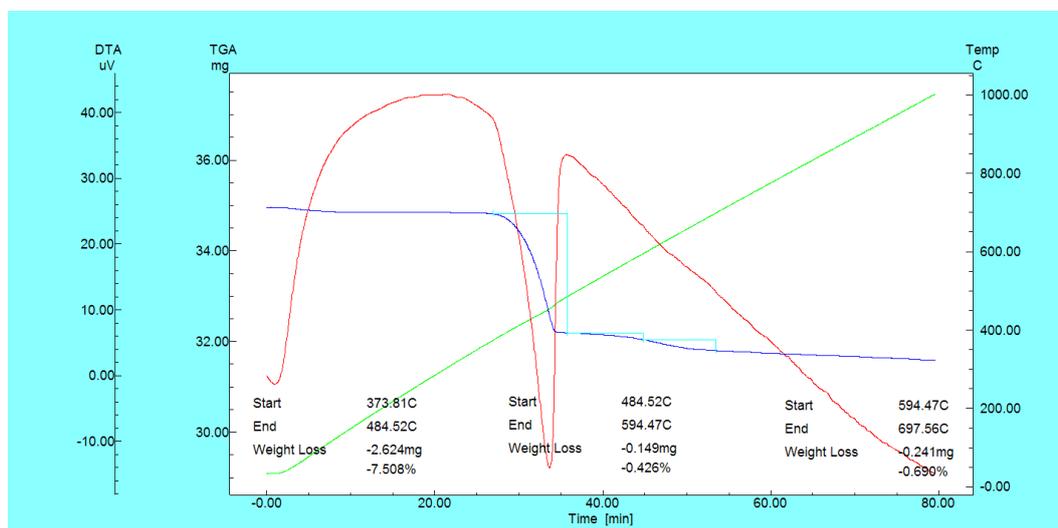


Figura 6: Análise termogravimétrica do material calcinado em 950°C por 180 min.

Fonte: Própria.

A variação dos parâmetros no processo de calcinação (Tabela 1) não influenciou a composição química das amostras obtidas após este processo. Os óxidos obtidos ainda apresentaram elevados teores de cálcio e existiu uma alteração mínima na proporção de ferro, magnésio, silício e alumínio em suas composições.

As amostras calcinadas apresentaram algumas diferenças em sua composição mineralógica, sendo notável que a amostra calcinada a 850°C por 45 minutos apresentou a formação de óxido de cálcio (CaO), mas ainda existiam elevados resquícios de calcita em sua estrutura evidenciados pelos picos característicos deste mineral restantes no material.

Para todas as amostras calcinadas, foram observados dois eventos de perda de massa: um que ocorre aproximadamente no intervalo de 400 a 450°C e, o outro, no intervalo de 600 a 800°C.

Este segundo intervalo (entre 600 e 800°C) está associado à reação de liberação de dióxido de carbono pelo aquecimento do carbonato. Foram aferidas perdas de massas associadas a este evento de aproximadamente 18%, 5%, 1% e 0,5% para as amostras que passaram respectivamente pela calcinação de 850°C por 45 minutos, 850°C por 180 minutos, 950°C por 45 minutos e 950°C por 180 minutos. Estas perdas de massas se tratam de resquícios de carbonato de cálcio, conforme também identificado na análise mineralógica do material.

Em consonância com as conclusões de Soares, Hori e Henrique (2007), para se produzir óxido de cálcio a partir da pedra Cariri, foi necessária uma temperatura de 950°C sem resquícios significativos de carbonato.

Os dados aferidos na análise termogravimétrica estão de acordo com os dados observados nas análises mineralógicas dos óxidos (Figura 3, 4, 5 e 6), onde foi observada uma redução dos picos característicos da calcita em sua estrutura em relação ao aumento da temperatura e do tempo utilizados no processo de calcinação.

O evento associado à perda de massa observada na faixa de 400°C ainda está sendo investigado, podendo ser relativo a uma nova fase gerada nos processos de calcinação ou alguma contaminação durante o processamento.

4 | CONCLUSÃO

Comparando as amostras calcinadas, é possível aferir que com o aumento de temperatura e tempo de calcinação, é evidente a redução dos picos característicos de Calcita, permitindo uma obtenção de um material com maior grau de pureza mineralógica em Óxido de Cálcio.

É notável também pela análise DRX que outras microestruturas foram formadas no óxido calcinado em 950°C por 180 min. Isto é justificado pelos outros elementos químicos além do Cálcio que, com o fornecimento de energia, facilitaram a formação de novas microestruturas.

Conclui-se, também, que a temperatura de 850°C não é suficiente para calcinar por completo o material. E que na temperatura de 950°C, o intervalo de tempo de 45 minutos já é suficiente para a calcinação total.

Apesquisa está em andamento para realizar a reação de obtenção de hidroxiapatita com o hidróxido de cálcio, como também aferir seu potencial como um biomaterial por meio da resposta de um sistema vivo a sua aplicação.

REFERÊNCIAS

CARVALHO, P. D. P.; ROSA, A. L.; BASSI A. P. F.; PEREIRA, L. A. V. D. **Biomateriais aplicados a Implantodontia**. Revista Implantnews, volume 7, número 3, página 56-65, Maio/Junho, 2010.

COSTA, A. C. F. M. *et al.* **Hidroxiapatita**: Obtenção, caracterização e aplicações. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, volume 4, número 3, página 29-38, Novembro, 2009.

SILVA, A. C.; HORI, C. E. **Estudo e otimização da reação de hidratação do óxido de cálcio**. 2007. 125 f. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

SOARES, B. D.; HORI, C. E.; HENRIQUE, H. M. **Estudo na produção de óxido de cálcio por calcinação do calcário**: caracterização dos sólidos, decomposição térmica e otimização paramétrica. 2007. 383 f. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

SOUZA, G. *et al.* **Hidroxiapatita como biomaterial utilizado em enxerto ósseo na implantodontia**: Uma reflexão. Revista Odontológica de Araçatuba, volume 37, número 3, página 33-39, Setembro/Dezembro, 2016. Disponível em: < <http://apcdaracatuba.com.br/revista/2016/12/5.pdf>>. Acesso em: 17 de Janeiro de 2018.

SUASSUNA, F. M.; BRASILEIRO, M. I.; PRADO, A.C.A. **Reaproveitamento do rejeito da extração e beneficiamento da Pedra Cariri em massas cerâmicas**. IV Encontro Universitário da UFC no Cariri, UFCA, 2012.

TURRER, C. L.; FERREIRA, F. P. M. **Biomateriais em Cirurgia Craniomaxilofacial**: Princípios

básicos e aplicações. Revista Brasileira de Cirurgia Plástica, volume 23, número 3, páginas 234-239, Julho/Agosto/Setembro, 2008.

VIDAL, F. W. H; PADILHA, M. W. M; OLIVEIRA, R. R. **Aspectos Geológicos da Bacia do Araripe e do aproveitamento dos rejeitos da Pedra Cariri - Ceará.** In: Simpósio Brasileiro de Rochas Ornamentais do Nordeste. 5° ed. 2006. Pernambuco. Anais... Rio de Janeiro: CETEM. 2006. p. 31 – 36.

SÍNTESE DE NANOCATALISADORES CERÂMICOS DE COMPOSIÇÃO $Zr_{1-x}Ce_xO_2$ PARA PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEL GASOSO ECOLÓGICAMENTE CORRETO

Pedro Henrique Pinheiro Lima

Universidade Federal do Cariri
Juazeiro do Norte – Ceará

Gislayne Rayane Alves da Silva

Universidade Federal do Cariri
Juazeiro do Norte – Ceará

Francisco Natanael Félix Barbosa

Universidade Federal do Cariri
Juazeiro do Norte – Ceará

Maria Isabel Brasileiro

Universidade Federal do Cariri
Juazeiro do Norte – Ceará

Laédna Souto Neiva

Universidade Federal do Cariri
Juazeiro do Norte – Ceará

RESUMO: O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar amostras de materiais cerâmicos compostas por óxido de zircônio dopado com íons de cério, Ce^{3+} , obtidos a partir do nitrato de cério. A fim de analisar as potencialidades destes materiais para aplicação como nanocatalisadores na reação de oxidação preferencial do CO, as amostras de materiais cerâmicos de composição teórica $Zr_{1-x}Ce_xO_2$ foram sintetizadas por meio do método Pechini e caracterizadas por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, espalhamento dinâmico de luz e determinação de tamanho de poro. A concentração do dopante

empregado não influenciou nos valores médios determinados para os poros. Essa observação é reiterada pelos resultados da análise microscópica, que evidencia uma uniformidade na morfologia dos poros das amostras. O objetivo do trabalho foi alcançado, sendo possível a síntese desse material cerâmico pelo método Pechini; ao passo que não há relatos na literatura de obtenção dessa composição por meio deste método.

PALAVRAS-CHAVE: Síntese Pechini, nanocatalisadores, caracterização, oxidação preferencial do CO.

ABSTRACT: The goal of this work was to synthesize and characterize ceramic samples composed of zirconium oxide doped with Cerium ions, Ce^{3+} , obtained from cerium nitrate. To analyse the potentialities of these materials for application as nanocatalysts in the preferential oxidation of CO reaction, the ceramic material samples of theoretical composition $Zr_{1-x}Ce_xO_2$ were synthesized by the Pechini method and characterized by x-ray diffraction, scanning electron microscopy, dynamic light scattering and pore size determination. The utilized dopant concentration showed no effect in the determined average pore size. This observation is reiterated by the microscopic analysis results, which evidence a uniformity in the pore morphology of the samples. The goal of this

work was achieved in the sense of successfully synthesizing the desired material by the Pechini method, whereas there are no reports in the literature of obtaining this composition by this method.

KEYWORDS: Pechini synthesis, nanocatalysts, characterization, preferential oxidation of CO reaction.

1 | INTRODUÇÃO

A necessidade de reduzir a dependência do petróleo e o contínuo aumento de reservas de gás natural tem gerado grande interesse na conversão desse insumo em combustíveis e produtos petroquímicos de maior valor agregado. Por ser composto em sua grande parte por metano, o gás natural é uma excelente fonte de hidrogênio, assim, o gás natural deve ser considerado uma alternativa promissora para produção de hidrogênio, para posteriormente ser aplicado em células a combustível (ABREU, 2012).

O desenvolvimento de novos catalisadores é o grande desafio para um processo catalítico de geração de hidrogênio (SOUZA, 2004). Como definição geral tem-se que o catalisador aumenta a velocidade de uma reação sem ser consumido no processo catalítico (MORENO, 1996). As propriedades dos catalisadores, que influenciam na grande maioria das aplicações, são determinadas em escala nanométrica. As propriedades catalíticas estão intimamente relacionadas com o tamanho das nanopartículas (MEIRA, 2010).

Considerando as aplicações em catálise, óxidos nanoestruturados ocupam um lugar de destaque, principalmente quando apresentam elevada área de superfície específica (FERREIRA, 2009). Óxidos metálicos nanocristalinos e nanoporosos apresentam excelentes propriedades catalíticas, magnéticas, eletrônicas e eletroquímicas, devido à diminuição do tamanho das partículas ou poros⁽⁶⁻⁷⁾. As pesquisas sobre esses materiais cresceram, pois há possibilidade para diversas aplicações como sensores e catalisadores, principalmente visando obter materiais para aplicações mais seguras, mais baratas e com menor impacto ambiental (BACANI, 2014).

Em conformidade com este contexto o objetivo deste trabalho é sintetizar, por meio do método de síntese Pechini, amostras de nanocatalisadores cerâmicos destinados ao processo reacional de oxidação preferencial do CO – PROX, cuja finalidade é obter um fluxo gasoso de H₂ de alta pureza. Caracterizar estruturalmente as amostras sintetizadas e analisar suas características estruturais e físicas fazem parte dos objetivos deste trabalho.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram sintetizadas, por meio do método Pechini, três amostras

de nanocatalisadores com a composição global $Zr_{1-x}Ce_xO_2$, as quais foram obtidas com concentrações distintas do elemento dopante - cério. O valor da concentração do elemento dopante em cada amostra foi igual a 0,25; 0,50 e 0,75 mol respectivamente na ordem sequencial em que a amostra foi sintetizada. Todas as três amostras foram obtidas na forma de pó cerâmico. Os procedimentos das sínteses destas amostras foram realizados no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Cariri. O procedimento experimental para a obtenção de cada amostra de nanocatalisadores cerâmicos de composição global $Zr_{1-x}Ce_xO_2$, está ilustrado de forma simplificada na Figura 1.

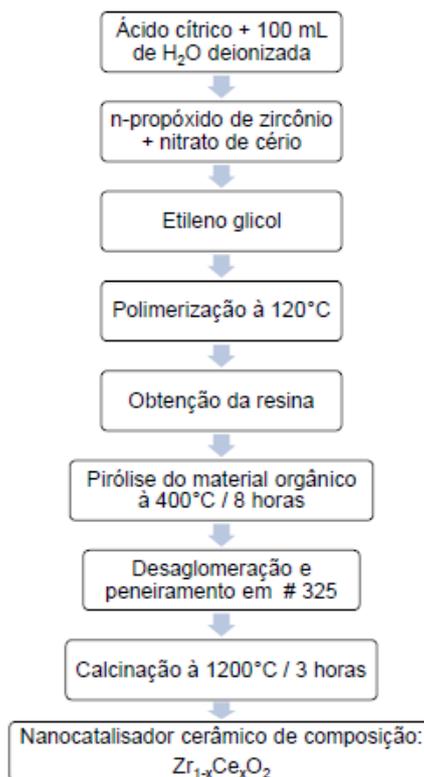


Figura 1 – Fluxograma representativo da metodologia de obtenção dos nanocatalisadores de composição $Zr_{1-x}Ce_xO_2$ por meio do método de síntese Pechini.

3 | CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS

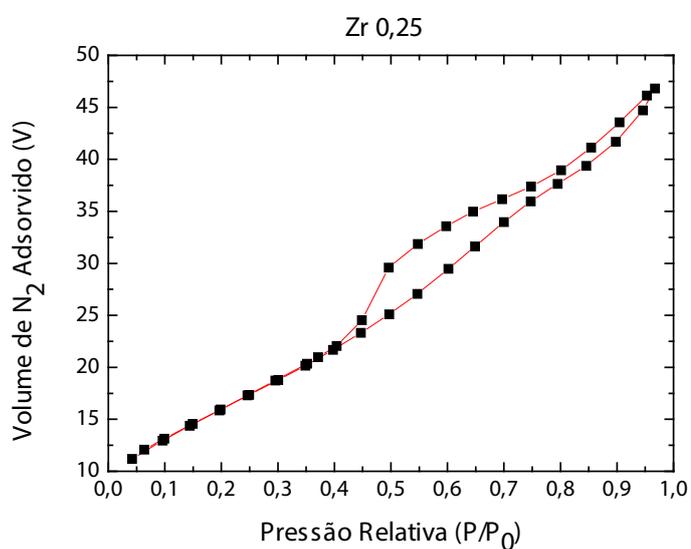
As amostras de nanocatalisadores cerâmicos com composição global $Zr_{1-x}Ce_xO_2$, obtidas na forma de pó constituído de partículas nanométricas, sintetizadas neste trabalho, foram submetidas para análises de caracterizações por difração de raios-X para identificação e quantificação das fases formadas nas estruturas de cada amostra individualmente, determinação dos tamanhos dos cristalitos e parâmetros de rede; microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observação da morfologia (forma e tamanho) dos aglomerados das partículas unitárias, determinação do tamanho das partículas unitárias por meio da técnica DLS e determinação das características texturais como área superficial, tamanho de partícula, volume e diâmetro médio dos poros por meio da técnica de adsorção e dessorção de N_2 , utilizando os métodos BET

e BJH.

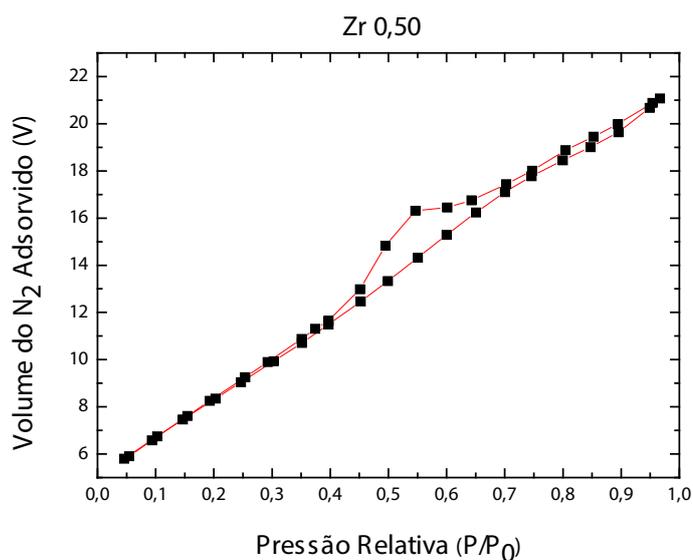
As amostras sintetizadas neste trabalho foram denominadas com códigos de identificação; deste modo, a amostra que recebeu a concentração de 0,25 mol de cério, como elemento dopante, foi denominada com o código **Zr 0,25**; a amostra que recebeu a concentração de 0,50 mol de cério foi denominada com o código **Zr 0,50** e, por fim, a amostra que recebeu a concentração de 0,75 mol de cério foi denominada com o código **Zr 0,75**.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

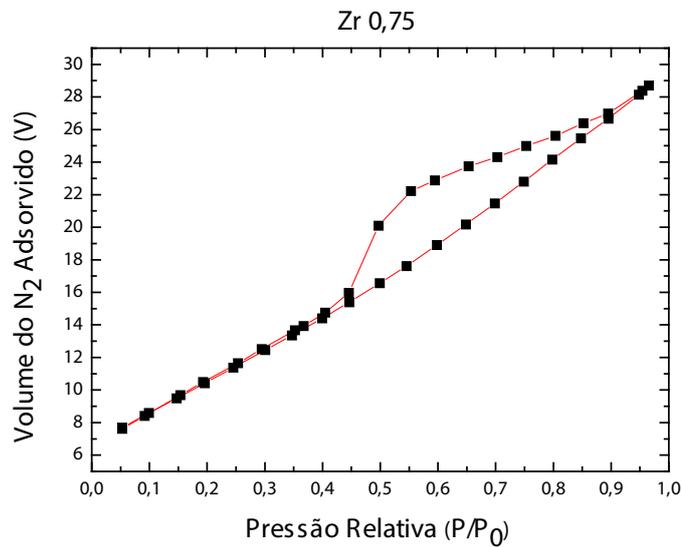
A seguir estão apresentados na Figura 2 os perfis gráficos das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para as amostras Zr0,25, Zr0,50 e Zr0,75, respectivamente.



a)



b)

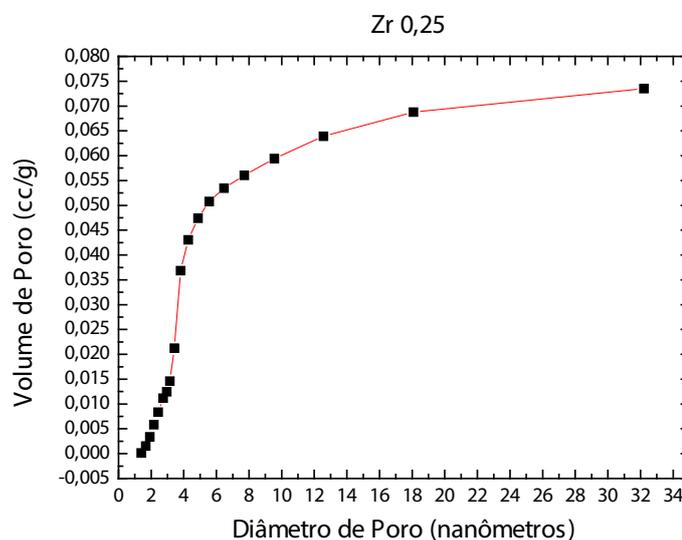


c)

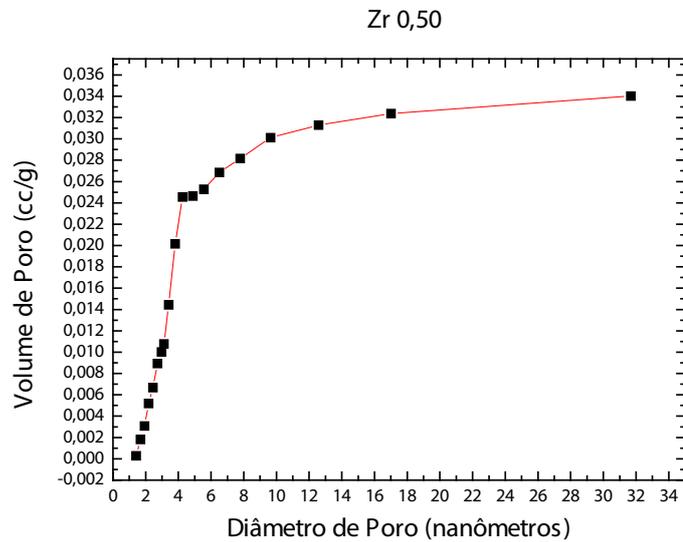
Figura 2 – Perfis gráficos das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para as amostras (a) Zr 0,25, (b) Zr 0,50 e (c) Zr 0,75.

De acordo com os perfis gráficos ilustrados na Figura 2, é possível observar nos gráficos (a), (b) e (c) uma pequena concavidade voltada para cima, na região inferior à histerese, que pode ser encontrada nas isotermas do Tipo IV, indicando poros na faixa de mesoporosidade (de 2 a 50 nanômetros) ou macroporosidade (acima de 50 nanômetros). O ponto de inflexão ou “joelho” da isoterma corresponde à ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. Um brusco aumento do volume de gás adsorvido para pequenos valores de P/P_0 , na isoterma do tipo IV, indica a presença de microporos associados a mesoporos (STORCK, 1998).

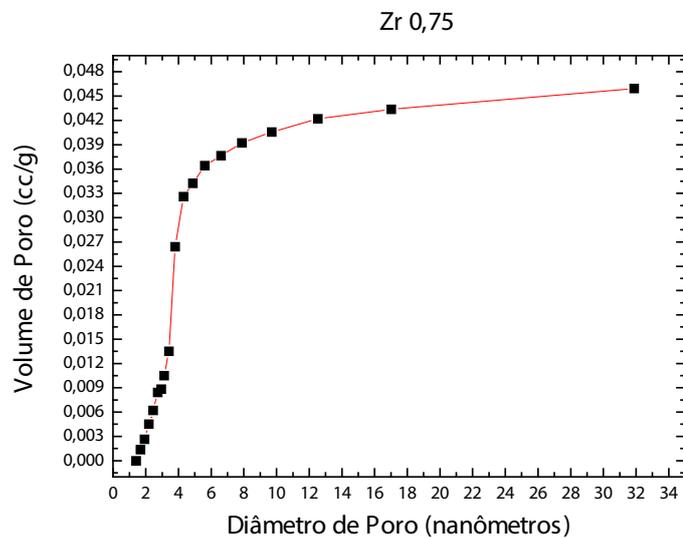
A seguir, estão apresentados na Figura 3 os perfis gráficos referentes ao volume ou fração de poros nas estruturas das amostras sintetizadas em função da distribuição de tamanho dos mesmos.



a)



b)



c)

Figura 3 – Perfis gráficos dos volumes de poros na estrutura das amostras em função da distribuição de tamanho dos poros para as amostras (a) Zr 0,25; (b) Zr 0,50 e (c) Zr 0,75.

As três composições apresentam uma média de diâmetros de poro bastante semelhante e aproximada (6,678; 6,609; e 6,635 nanômetros). Pode-se observar que o volume ocupado por poros é bem maior na amostra Zr 0,25 comparada às outras duas amostras, o que pode indicar forte indício da presença de uma fase cúbica de estrutura fluorita da céria, a qual possui menor empacotamento atômico. De acordo com a análise das isotermas, os poros se encontram na faixa de mesoporosidade, visto que os poros vêm a apresentar um volume característico a partir dos 5 nanômetros. Abaixo deste valor, os poros apresentam um volume e diâmetros tão pequenos, podendo afirmar que estão localizados em uma região de maior empacotamento, ou onde tenha ocorrido um defeito pontual do tipo Frenkel, onde um dos ânions tenha ocupado um sítio intersticial ao invés de uma lacuna (CALLISTER, 2012).

A seguir estão apresentados na Figura 4 as micrografias para as amostras Zr 0,25, Zr 0,50 e Zr 0,75, respectivamente.

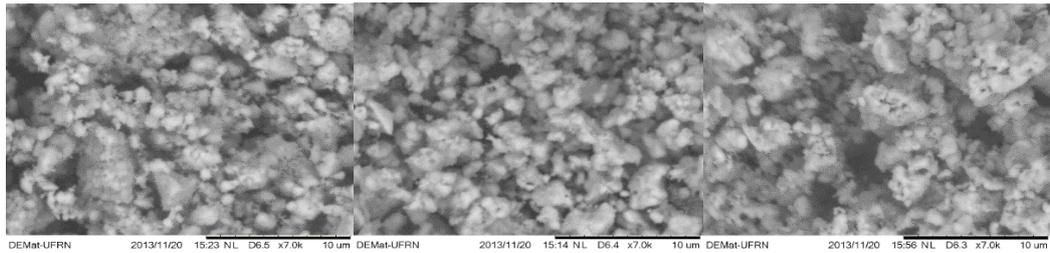
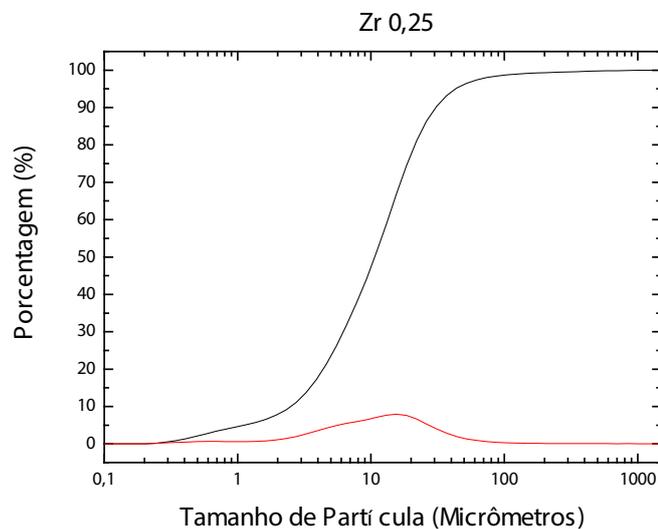


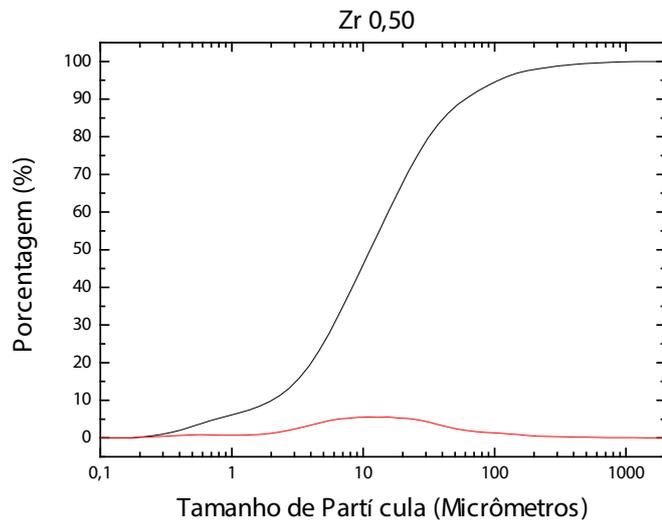
Figura 4– Micrografias da Zircônia dopada com 0,25; 0,50 e 0,75 mol de Ce, respectivamente. Amostra (a) Zr 0,25; (b) Zr 0,50 e (c) 0,75.

Pode-se observar nestas três micrografias, ilustradas na Figura 4, uma uniformidade na morfologia dos poros (tamanho e forma), como visto nos gráficos de tamanho de poro. No entanto, entre a primeira e a terceira micrografia há certa dispersividade em relação aos tamanhos e volumes de poro, que pode ser explicada devido ao defeito pontual das cerâmicas, já discutido anteriormente. A segunda micrografia não apresenta tamanha dispersividade; este fenômeno pode ser explicado devido às mesmas concentrações de Ce e Zr (0,50 mol).

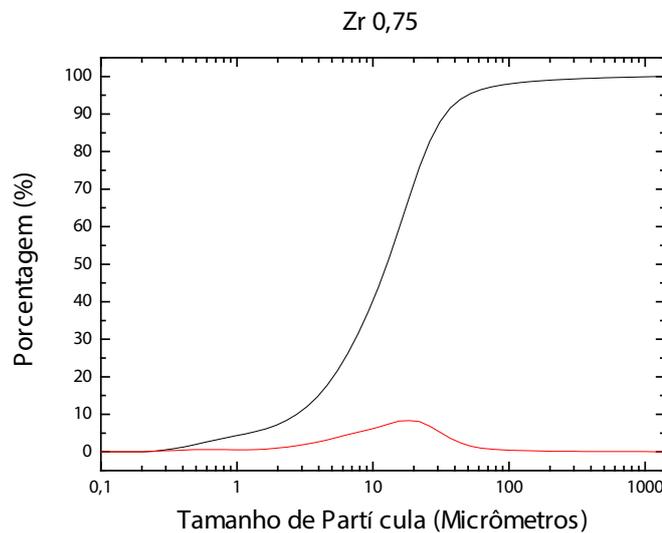
A seguir estão apresentados na Figura 5 os perfis gráficos de distribuição de partículas unitárias para as amostras Zr 0,25, Zr 0,50 e Zr 0,75, respectivamente.



a)



b)

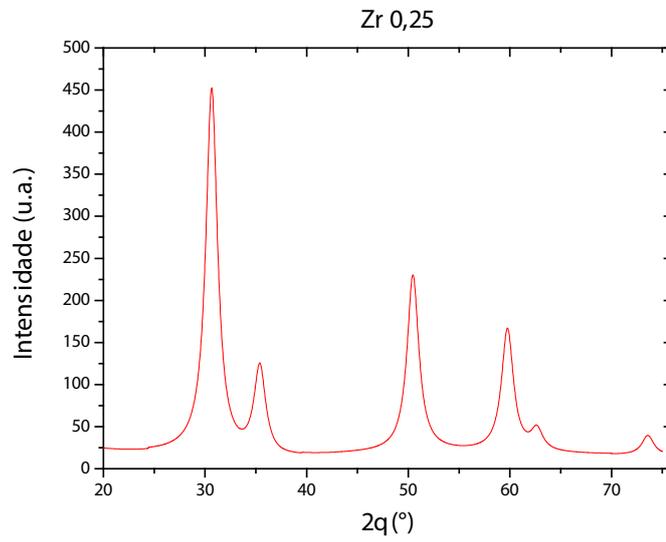


c)

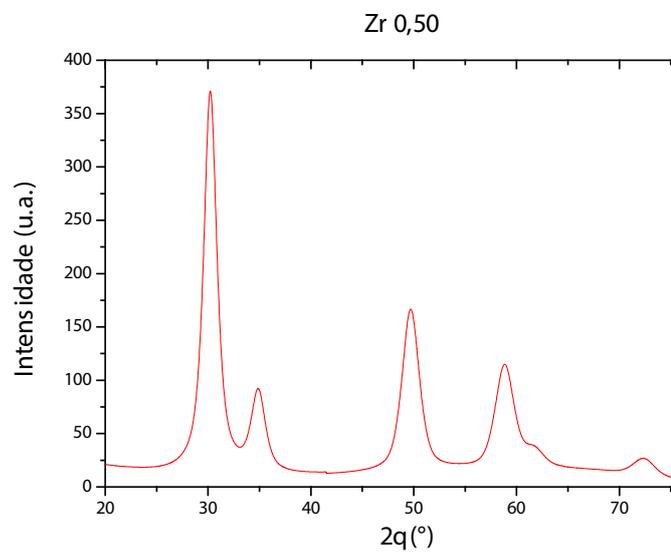
Figura 5 – Distribuição do tamanho partículas unitárias para as amostras dos nanocatalisadores cerâmicos sintetizadas pelo método Pechini. Amostra (a) Zr 0,25; (b) Zr 0,50 e (c) Zr 0,75.

Esses gráficos comprovam a veracidade das isotermas e dos gráficos de tamanho de poro, visto que partículas nessa faixa de tamanho tendem a formar poros pequenos, como foram vistos, na faixa de mesoporosidade. Os valores médios de diâmetro de partícula em relação a distribuição por volume são: 17,70 para a Zr 0,25; 29,55 para a Zr 0,50 e 21,38 para a Zr 0,75. A segunda curva (em vermelho) determina a região de maior porcentagem dos tamanhos de partícula.

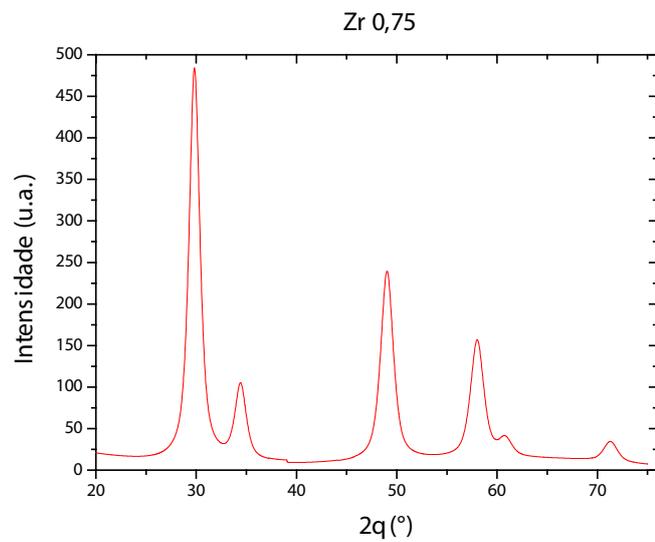
Na Figura 6 estão representados os gráficos representativos dos difratogramas relativos às amostras Zr 0,25, Zr 0,50 e Zr 0,75, respectivamente.



a)



b)



c)

Figura 6 – Gráficos representativos dos difratogramas das amostras (a) Zr 0,25; (b) Zr 0,50 e (c) Zr 0,75.

Os picos mais altos em $2\theta = 30^\circ$ e 50° correspondem à uma fase tetragonal da zircônia. O terceiro pico alto próximo a $2\theta = 60^\circ$ é um indicativo da fase cúbica de estrutura fluorita da céria (CeO_2). O pico menor próximo a $2\theta = 35^\circ$ é referente à fase tetragonal da zircônia, já os picos próximos a $2\theta = 62,5^\circ$ e 74° são referentes à fase cúbica de estrutura fluorita da céria. Pode-se observar que a composição das amostras não apresenta grande influência na estrutura do composto, pela semelhança dos gráficos. No entanto, a composição das amostras modifica a intensidade dos picos, os quais referem-se à distância interplanar das amostras (HERNÁNDEZ-ENRÍQUEZ, 2012).

5 | CONCLUSÃO

Após a análise dos resultados constatou-se que o objetivo geral do trabalho foi obtido satisfatoriamente, visto que foi possível sintetizar nanocatalisadores cerâmicos a partir do método de síntese Pechini, e caracterizá-los. Os resultados de DLS, determinação de tamanho de poro e isothermas evidenciaram que as amostras dos nanocatalisadores obtidas são porosas, na faixa de mesoporosidade. As micrografias de MEV indicaram que as diferentes concentrações do dopante não exerceram influência no tamanho médio dos poros, visto que essa característica se apresentou de forma muito similar, em suas morfologias, para as três amostras sintetizadas. A análise de DRX apresentou a fase com estrutura pertencente ao sistema tetragonal relativa ao óxido de zircônio e a presença de fases secundárias constituídas por estrutura cúbica, do tipo fluorita, característica típica do óxido de cério. A concentração do elemento dopante não exerceu influência pronunciada sobre as fases majoritárias das estruturas das amostras; no entanto, exerceu influência evidente na intensidade dos picos em cada amostra, de forma diretamente proporcional ao valor da concentração do elemento dopante, fazendo referência a distância dos planos (d_{hkl}).

AGRADECIMENTOS

À UFCA e ao CNPq pelo suporte financeiro destinado à realização desse projeto.

REFERÊNCIAS

ABREU, Amanda Jordão de. **Desenvolvimento e caracterização de catalisadores de níquel suportados em matrizes $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ avaliados para as reações de reforma do metano.** 2012. 130 f. Tese (Doutorado) – Curso de Ciências, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

BACANI, Rebeca. **Síntese e caracterização de nanocatalisadores de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2/\text{Ni}$ para aplicação em ânodos de células a combustível de óxido sólido.** 2014. 165 f. Tese (Doutorado) – Curso de Ciências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

CALLISTER JUNIOR, William D.; RETHWISCH, David G.. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8. Ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2012.

FERREIRA, Hadma Sousa; RANGEL, Maria do Carmo. **Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise**. *Química Nova*, Salvador, v. 32, n. 7, p.1860-1870, fev. 2009.

LEE, Jinwoo et al. **Direct access to thermally stable and highly crystalline mesoporous transition-metal oxides with uniform pores**. *Nature Materials*, [s.l.], v. 7, n. 3, p.222-228, 27 jan. 2008. Springer Nature.

HERNÁNDEZ-ENRÍQUEZ, Juan Manuel et al. Synthesis and Physico-Chemical Characterization of CeO₂/ZrO₂-SO₄ 2- Mixed Oxides. *Journal Of The Mexican Chemical Society*, Ciudad Madero, v. 56, n. 2, p.115-120, jan. 2012.

MEIRA, Débora Motta. **Síntese e Caracterização de Nanocatalisadores de Platina Suportados Aplicados à Reação de Reforma do Metano**. 2010. 90 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

MORENO, E. L. **Propriedades de Catalisadores de Cobre Suportados em Aluminato de Zinco sob a Reação de Shift.**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 1996.

SOUZA, M. M. V. M., **Geração de hidrogênio a partir do gás natural para células combustíveis**, Prêmio Mercosul de Ciência e Tecnologia, 2004.

STORCK, S; BRETINGER, H.; MAIER, W. F., **Characterization of micro-and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis**, *Applied Catalysis A: General*, 174, p.137-146, 1998.

YANG, Peidong et al. **Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks**. *Nature*, [s.l.], v. 396, n. 6707, p.152-155, nov. 1998. Springer Nature.

SOBRE A ORGANIZADORA

Marcia Regina Werner Schneider Abdala: Mestre em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, Graduada em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Possui experiência na área de Educação a mais de 06 anos, atuando na área de gestão acadêmica como coordenadora de curso de Engenharia e Tecnologia. Das diferentes atividades desenvolvidas destaca-se a atuação como professora de ensino superior atuando em várias áreas de graduações; professora de pós-graduação lato sensu; avaliadora de artigos e projetos; revisora de revistas científicas; membro de bancas examinadoras de trabalhos de conclusão de cursos de graduação. Atuou como inspetora de Aviação Civil, nas áreas de infraestrutura aeroportuária e segurança operacional em uma instituição federal.

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-85107-62-8

