3 Métodos Experimentais

3.1. Preparo de MgO Nanométrico

A produção de MgO nanométrico empregou nitrato de magnésio Mg(NO₃)₂, e álcool polivinílico (PVA). O nitrato é o precursor das nanopartículas do respectivo óxido e, o PVA, além de servir como agente gelificante serve como polímero encapsulante das partículas metálicas. A função do PVA é definir a forma das partículas após sofrer eliminação por combustão, isso é, sendo usado como padrão ou matriz na formação das nanopartículas de MgO.

Misturam-se quantidades de álcool polivinílico (PVA) e Nitrato de Magnésio ($Mg(NO_3)_2$ ·6H₂O) de forma tal a obter um sistema cuja composição seja 50% em massa de cada componente.

O sistema PVA/Nitrato foi mantido aquecido a 100°C para provocar a eliminação da água e, parcialmente, dos compostos tipo NO_x (NO_3 , NO_2) presentes no sistema (SUBRAMANIA, ANGAYARKANNI e VASUDEVAN, 2007), os quais saem na forma de vapores tóxicos, convertendo o material no hidróxido respectivo [Mg(OH)₂], cuja disposição de partículas isoladas pelo PVA ainda se mantém.

O Mg(OH)₂ resultante é susceptível de passar da sua forma de hidróxido para a forma de óxido (MgO) (BARRY e GRANT, 2007; LÓPEZ, GARCÍA-CRUZ e GÓMEZ, 1999) mediante o tratamento térmico do material a 200°C durante um tempo aproximado de uma hora. Um aquecimento maior, em volta de 600°C faz com que ocorra pirólise, e o PVA seja eliminado do sistema por combustão, deixando livres no seu rastro partículas do material encapsulado isoladas umas de outras, na forma de um pó bem fino e homogêneo. Neste caso, espera-se que com uma proporção 50% PVA / (MgO(NO₃)₂·6H₂O) sejam geradas partículas nanométricas de MgO isoladas. Assim, os materiais de partida foram álcool polivinílico (PVA), $(C_2H_4O)_n$ 98%, e nitrato de magnésio (MgO(NO₃)₂·6H₂O) Reagente A.C.S. 98-102% da ISOFAR. Preparou-se uma solução com 5g de álcool polivinílico em 50mL de água, manteve-se em aquecimento a banho Maria em 100°C com agitação magnética constante numa placa de aquecimento IKA C-MAG HS7 por um tempo aproximado de 3h, até a solução apresentar consistência gelatinosa. O procedimento foi realizado dentro de uma capela para extração dos gases formados.



Figura 3.1 esquema da formação do sistema sol-gel e da matriz polimérica. Adição dos dois sistemas com os tratamentos térmicos adequados e a consequente formação das nanopartículas de MgO

Separadamente foi preparada uma solução com 5g de nitrato de magnésio (MgO(NO₃)₂·6H₂O) em 50mL de água a qual foi lentamente adicionada à

suspensão de PVA já preparada, obtendo-se uma relação molar de 5,83 moles de monômero de PVA/moles de Magnésio. Manteve-se o sistema em agitação a 100°C até a substância atingir consistência de borracha.

O sol-gel obtido, correspondente a PVA + $Mg(OH)_2$, foi colocado em cadinhos cerâmicos em pequenos pedaços (vide Figura 3.2 imagem da esquerda) e tratado termicamente num forno a 200°C por 1h para permitir a saída da água restante e o início da decomposição do gel e, então, a 600°C por mais 1h (vide Figura 3.2 imagem direita) num forno FC-1 da *EDG Equipments*.



Figura 3.2 Imagem esquerda) sol-gel de composição PVA + Mg(NO3)2. Direita) forno usado no tratamento térmico do material a 200°C e 600°C.

3.2. Sinterização e seus parâmetros

No intuito de se obter um material macroporoso de óxido de magnésio, o material em pó foi submetido a um processo de compactação seguido de um tratamento térmico de sinterização. Duas pressões distintas foram aplicadas durante a compactação e diferentes temperaturas durante a sinterização. Os parâmetros foram escolhidos para manter uma porosidade remanescente no produto final e, desta maneira, produzir uma membrana.

3.2.1. Compactação

O MgO em pó foi colocado num molde pastilhador de aço NOUC D-01, com cavidade de 12 mm diâmetro (vide Figura 3.3 imagem da esquerda), e foi submetido à aplicação de pressão uniaxial numa prensa mecânica (vide Figura 3.3 imagem da direita) durante 1 minuto. Foram testadas duas pressões diferentes: 2000Kgf/1.13x10⁻⁴m² (173.4MPa) e 3000Kgf/1.13x10⁻⁴m² (260.1MPa), que serão chamadas de P2000 e P3000 respetivamente. A quantidade do material usado na elaboração de cada pastilha variou numa faixa entre 3 e 4g. As pastilhas foram posteriormente sinterizadas.



Figura 3.3 a) matriz de aço para a formação de pastilhas do material em pó. b) prensa mecânica empregada para a compactação do pó depositado dentro da matriz de aço

3.2.2. Tratamento Térmico

As pastilhas do óxido foram submetidas a um tratamento térmico de sinterização por tempo de 1h num forno tubular INTI, da *FLYEVER Equipments* previamente calibrado (Figura 3.4). Foram avaliadas quatro temperaturas diferentes: 900, 1000, 1100 e 1200°C, as quais serão referenciadas na nomenclatura como S900, S1000, S1100 e S1200, com o S por serem temperaturas de sinterização.

O forno foi aquecido até a temperatura de trabalho antes de inserir a amostra dentro dele. O aquecimento foi controlado automaticamente empregando o programa FLYCON da *FLYEVE* sendo que a temperatura de trabalho foi mantida e controlada constantemente com um termopar tipo K, com uma faixa de variação menor que 10°C.

A câmara usada no forno foi um tubo cerâmico de alumina (referência 710R) que separou a amostra dos elementos aquecedores do forno. As amostras foram colocadas em cadinhos de alta alumina e foram inseridas lentamente dentro do tubo (vide Figura 3.4) mantendo-as na temperatura de sinterização durante 1h. O material já sinterizado foi removido lentamente ao final do tempo de tratamento, cuidando para que não sofresse choque térmico e resfriado ao ar até a temperatura ambiente.



Figura 3.4 Disposição do cadinho de cerâmica dentro do tubo do forno, no processo de tratamento térmico das amostras. Imagem esquerda: inserção lenta do cadinho.

Assim, foram obtidas no total oito amostras de MgO sinterizadas com as diferentes variáveis de estudo e nomeadas segundo sua pressão de compressão e temperatura de sinterização, conforme a Tabela 3-1.

3.3. Caracterização Microestrutural

As amostras obtidas do material foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX), análises de adsorção de N_2 (BET) e porosimetria por injeção de mercúrio (PIM).

Pressão	173.4MPa	260.1MPa
Temperatura	$(2000 \text{Kgt}/1.13 \times 10^{-1} \text{m}^2)$	$(3000 \text{Kgt}/1.13 \times 10^{-1} \text{m}^2)$
900°C/1h	P2000 S900	P3000 S900
1000°C/1h	P2000 S1000	P3000 S1000
1100°C/1h	P2000 S1100	P3000 S1100
1200°C/1h	P2000 S1200	P3000 S1200

Tabela 3-1 Nomenclatura dos materiais obtidos. O P faz referência à quantidade de pressão usada na compressão, o S à temperatura de sinterização em graus célsius.

3.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura MEV

Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura permitem observação da morfologia da superfície do material analisado (AKBARNEZHAD, MOUSAVI e SARHADDI, 2010), fornecendo uma avaliação visual da homogeneidade de tamanhos de grão, de porosidade e de grau de sinterização. Esta técnica também permitirá uma análise química da composição da parte sólida, dependendo do tipo de sinal coletado no equipamento. Com esta técnica é possível obter informação qualitativa sobre a morfologia da membrana através de micrografias, o que lhe dá vantagem sobre outras técnicas.

É uma técnica destrutiva, pois além de que o material deverá ser submetido a um corte transversal seguido de polimento, ou um embutimento seguido de polimento, também será coberto com uma camada de ouro ou de carbono para evitar carregamentos que interfiram no resultado. Quanto à deposição de ouro, um dos problemas que poderia se apresentar é que o metal poderia preencher poros nanométricos e causar problema na interpretação das micrografias, no entanto é uma técnica bastante accessível e fornece uma informação muito útil.

O material na forma de pó e as amostras sinterizadas foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) empregando um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6510LV operado com uma voltagem de aceleração de 20kV.

Algumas amostras foram quebradas manualmente para permitir a observação dos grãos sinterizados. As amostras empregadas na quantificação estereológica sofreram uma preparação prévia para fornecer uma superfície plana.

Foram testadas três formas da preparação do material com o objetivo de obter um corte transversal que permitisse a observação e quantificação da porosidade remanescente.

As amostras que foram submetidas ao processo clássico de lixamento e polimento foram antes impregnadas com resinas orgânicas. Foram realizados dois tipos de impregnações da amostra de MgO sinterizado, uma com resina de metil metacrilato e outra com uma resina de baixa viscosidade Epothin Epoxy Resin® da BUEHLER[®]. O processo de impregnação consistiu em submergir as amostras na resina escolhida, adicionar-se o catalisador de endurecimento e manter o conjunto em vácuo por 20 min para favorecer a penetração da resina nos vazios. Posteriormente, as amostras impregnadas foram curadas numa estufa a 60°C por 24 horas no caso do metil metacrilato e por 4 horas para o caso da resina Epothin Epoxy Resin[®]. As amostras curadas foram submetidas à lixamento sequencial com lixas de SiC número 100, 320 e 1200 e então polidas com panos a base de diamante de 6µm, 3µm e 1µm. Empregou-se água ou álcool no lixamento e pasta de diamante no polimento. O lixamento e o polimento foram realizados numa politriz automática Beta Grinder-Polisher da BUEHLER. A ausência de arranhões foi inspecionada mediante observação da amostra num microscópio ótico.

Uma segunda preparação também consistiu em impregnar a amostra com metil metacrilato como indicado acima e, então, submetê-la a um corte transversal com faca de diamante. Para isso, se fizeram primeiro cortes sequenciais relativamente grossos com faca de vidro e então um corte fino com faca de diamante num equipamento *Ultracut E Reichert-Jung*

Na terceira preparação, a amostra sem embutimento, ou impregnação, foi colada com super-bonder® na superfície de uma peça metálica para facilitar sua

manipulação e, então, foi lixada e polida na politriz automática, como indicado acima para a primeira preparação. Neste caso, a amostra foi analisada no MEV de duas formas, colada na peça metálica e descolada da mesma com o emprego de ultrassom e acetona.

Após a preparação metalográfica, as amostras foram recobertas com uma camada de ouro em um equipamento BALZERS SCD 050 *Spotter Coater* e levadas ao microscópio eletrônico de varredura.

3.3.2. Difração de Raios-X DRX

Padrões de difração de raios-X permitem identificar as fases presentes no material e o grau de cristalinidade. Além disso, um refinamento pelo método Rietveld permite obter uma descrição cristalográfica minuciosa, com dados tais como tamanho de cristalito, estrutura cristalina, parâmetros de rede e posição dos átomos na célula cristalina entre outros (VITALIJ, PECHARSKY e ZAVALIJ, 2003).

Uma grande vantagem da técnica é a possibilidade de se realizar a análise em amostra sólida, ou em pó, sem nenhuma preparação adicional. Uma análise pode ser muito rápida, dependendo dos requerimentos do usuário, sendo que uma amostra poderia ser analisada em um tempo aproximado de duas horas com resultados suficientemente detalhados.

Tanto as amostras do material com tratamento térmico a 200°C e 600°C como aquelas que foram sinterizadas, foram analisadas por DRX num equipamento SIEMENS D5000, com radiação CuK α na faixa de 10-90° 2 θ , ou então radiação CrK α na faixa de 30-120° 2 θ e tempo de aquisição de 3 segundos/passo. As amostras em pó (antes da sinterização) foram de antemão moídas num gral de ágata e depositadas em um porta amostra de 25mm de diâmetro para análise. As amostras já sinterizadas foram analisadas na sua forma sólida sem tratamento prévio, ajustadas num porta amostras adequado.

Os dados resultantes foram refinados e quantificados com o programa TOPAS 3.0 da Bruker (COELHO, 2003).

3.3.3. Determinação da área superficial pela técnica BET

O material foi analisado num equipamento ASAP 2010 V5.02. Para isso, foi testado o resultado analisando uma amostra do material em pó e na forma sólida.

As amostras analisadas foram previamente moídas num gral. Para a análise foram degaseificadas numa temperatura de 300°C, pesadas num tubo de amostra e resfriadas a 77K. O gás nitrogênio foi introduzido e adsorvido usando-se relações progressivas de p/p^0 de nitrogênio. O equipamento processa os sinais de pressão e calcula os volumes de gás.

As analises de adsorção e desorção de Nitrogênio forneceram dados da área específica BET (m^2/g), o volume de poro (cm^3/g), distribuição de poros e diâmetro de poro (Å), sendo que estes últimos foram medidos pela técnica de BET e pela técnica específica para mesoporos BJH.

3.3.4. Porosimetria por Injeção de Mercúrio

As amostras foram analisadas num equipamento *Micromeritics AutoPore* IV 9500 com duas portas de baixa pressão e uma porta de alta pressão para pressões até 413,7MPa (60000psia). Foi empregado mercúrio tri-destilado para garantir as propriedades físicas inerentes ao material puro.

O material analisado foi previamente secado numa estufa a 100°C para retirar a água adsorvida na superfície do material, logo depois foi depositado no vaso de intrusão (penetrômetro) o qual foi acoplado à câmara de baixa pressão do equipamento. A análise foi executada a baixa pressão e com vácuo na câmara para evitar interferências na penetração do mercúrio geradas pelo ar atmosférico. Finalmente, o mercúrio entrou em contato com o corpo de prova confinando-o no vaso de intrusão. O penetrômetro foi retirado da câmara de baixa pressão, e foi introduzido dentro da câmara de alta pressão onde foi executada a análise. Os patamares de pressão foram gradativamente aplicados a partir da última pressão baixa até o limite de 413,5kPa (60000 psia), aguardando sempre a estabilização da intrusão.