

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DE SENSOR BASEADO EM ELETRÓLITO
SÓLIDO DE β -ALUMINA PARA MONITORAMENTO DE ENXOFRE NA
INDÚSTRIA SIDERÚRGICA

Haroldo Lhou Hasegawa

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como
requisito parcial à obtenção do título
de DOUTOR EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli.
Co-Orientador: Prof. Dr. Pedro Íris Paulin Filho
Agência Financiadora: CNPq / ECIL Met Tec Ltda

SÃO CARLOS – SP
2007

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

H346ds

Hasegawa, Haroldo Lhou.

Desenvolvimento do sensor baseado em eletrólito sólido de β -alumina para monitoramento de enxofre na indústria siderúrgica / Haroldo Lhou Hasegawa. -- São Carlos : UFSCar, 2008.

126 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Material cerâmico. 2. Eletrólito sólido. 3. Indústria siderúrgica. 4. Monitoramento de enxofre. I. Título.

CDD: 620.14 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DE TESE DE DOUTORADO DE

HAROLDO LHOU HASEGAWA

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 26 DE OUTUBRO DE 2007.

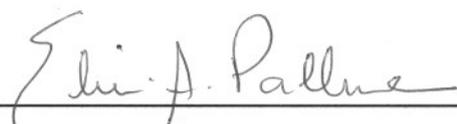
BANCA EXAMINADORA



PROF. DR. MÁRCIO R. MORELLI

ORIENTADOR

PPG-CEM / UFSCar



PROF^a. DR^a. ELÍRIA M. J. A. PALLONE

PPG-ECM / USF



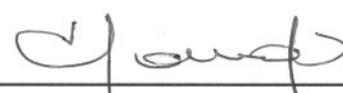
PROF. DR. CARLOS ALBERTO FORTULAN

EESC / USP



PROF. DR. JOSÉ A. RODRIGUES GREGOLIN

PPG-CEM / UFSCar



PROF. DR. TOMAZ T. ISHIKAWA

PPG-CEM / UFSCar

DEDICATÓRIA

Aos meus pais *Fumio Hasegawa* e *Kazue M. Hasegawa* pelo apoio e amor incondicionais, a todos os meus irmãos pelo apoio e compreensão.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2004), Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2000)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DE TESE DE DOUTORADO DE

HAROLDO LHOU HASEGAWA

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 26 DE OUTUBRO DE 2007.

BANCA EXAMINADORA

PROF. DR. MÁRCIO R. MORELLI
ORIENTADOR
PPG-CEM / UFSCar

PROF^a. DR^a. ELÍRIA M. J. A. PALLONE
PPG-ECM / USF

PROF. DR. CARLOS ALBERTO FORTULAN
EESC / USP

PROF. DR. JOSÉ A. RODRIGUES GREGOLIN
PPG-CEM / UFSCar

PROF. DR. TOMAZ T. ISHIKAWA
PPG-CEM / UFSCar

AGRADECIMENTOS

Ao meu Orientador *Prof. Dr. Márcio R. Morelli* pela paciência, orientação, auxílio na elaboração e desenvolvimento desta tese, também pela sua amizade e pelo seu, constante e intenso, ensinamento e companheirismo ao longo de todos estes anos.

Ao *Prof. Dr. Pedro Íris Paulin Filho* e *Prof^a. Dr^a. Ruth H.G. Kiminami* por terem disponibilizado equipamentos e aparelhos necessários para realização de experimentos laboratoriais e também ao técnico *Milton C. Luiz* pelo auxílio para a preparação das amostras via prensagem isostática a frio.

Ao amigo e *M.Sc. Márcio Tsuyoshi Yasuda* pela disponibilidade, cooperação nos experimentos, apoio logístico, sugestões e discussão dos resultados. Sem a presença dele seria praticamente impossível concluir este trabalho.

Ao Gerente *Sr. Artur Hess Jr.* da ECIL Met Tec Ltda pela amizade e principalmente por ter acreditado e apoiado, mais do que ninguém, o prosseguimento deste projeto de tese de Doutorado.

À empresa *FUNDITUBA INDÚSTRIA METALÚRGICA Ltda* pela realização das análises químicas via espectrômetro de plasma.

Ao técnico e amigo *MSc. Walter Mariano* do Laboratório de Cerâmica do DEMa pelo companheirismo, pela realização dos ensaios de caracterização e suas sugestões.

Aos técnicos de laboratório do DEMa: *Sr. Luis Staffa*, *Sr. José Rodrigues* e *Sr. José Binoto* pela amizade e apoio logístico.

Aos técnicos *Rodrigo Góes*, *Marcelo Ferraz*, *José Otávio Xavier* e *Roberto Schowe* pela cooperação para a elaboração das figuras contidas neste trabalho e também pelo auxílio para a realização de testes no forno de fusão.

Ao engenheiro e empresário *Sr. Heitor Realli Jr.* pela amizade e também pelo fornecimento dos moldes para a conformação de amostras.

Aos amigos da ECIL Met Tec Ltda, *Everson Santos, Loeci Santos, Alexandre Assunção, Ary Xavier, Swien Souza, Luciana C. R. Godinho, Carlos A. F. Luz, Marcos A. Moraes, José Garcia e Luciano B. Lima* pelo companheirismo e momentos de descontração.

Aos amigos *Sr. Mariano e D. Ana Rosa Triques, Dr. Leandro Innocentini, Dr. Helder Biz, Dr^a. Simoni Gheno, MSc. Robyson Vizoto, MSc. Márcio Rogério, MSc. Hamilton Sferra, MSc. Ivan Epiphanio, MSc. Fernanda Potomati, Massato e Yumi Kano, Laís Koshimizu, Artur Neto, Taís Genova e Mawusi Ramos*, por terem me incentivado a prosseguir este trabalho e também pelas conversas e momentos de descontração.

Ao presidente do grupo ECIL *Dr. Nelson Peixoto Freire*, ao vice-presidente *Sr. Luís Antônio Freire* e à Diretora Administrativa *Sra. Lia Barbarisi* por terem incentivado o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq pela concessão da bolsa entre o período de Abril de 2004 a Agosto de 2007.

A todos os funcionários e professores do DEMa e do PPG-CEM em especial ao *Sr. Geraldo Biason Gomes* e *Sra. Maria Cristina Romano*.

E a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

Os sensores eletroquímicos podem fornecer informações das composições químicas em tempo real de metais fundidos. O sensor baseado em eletrólito sólido de zircônia utilizado no monitoramento de teores de oxigênio, principalmente na produção do aço, pode ser considerado como um bom exemplo de sucesso de um sensor eletroquímico. Sensores em desenvolvimento para outras aplicações, ou seja, para o monitoramento de teores de outros elementos químicos, são demasiadamente onerosos ou complexos em sua produção. Com o objetivo de gerar contribuição científica e tecnológica para este problema, a síntese e a montagem de sensores baseados em eletrólitos sólidos de Na- β -alumina e La- β -alumina foram estudados. Para isto, as fases de interesse foram preparadas por mistura de óxidos, em diversas condições de moagem e temperatura de calcinação, e caracterizadas. Dois processos tradicionais de conformação cerâmica, prensagem isostática e colagem de barbotinas, foram usados para a confecção dos protótipos, cujas características cerâmicas foram analisadas. Ambas as composições, preparadas pelos dois métodos de conformação, não apresentaram elevada densidade após sinterização à temperatura de 1600°C, atingindo valores da ordem de 90% da densidade teórica. Este fato pode ter sido responsável pela ruptura dos protótipos durante a aplicação. O sensor baseado em Na- β -alumina, de maneira geral, não apresentou bom desempenho quando aplicado ao ensaio de medidas de enxofre em ferro líquido. Por outro lado, o sensor baseado em La- β -alumina, apesar da existência de segunda fase, obteve bom desempenho em medidas de teores de enxofre, em condições simuladas de ferro gusa em temperaturas entre 1440°C e 1460°C. Neste ensaio, cujo monitoramento foi realizado em 50 kg de ferro líquido de alta pureza e com adições controladas de enxofre, foram utilizados três tipos diferentes de eletrodo de referência e um eletrodo auxiliar de La₂O₂SO₄. O tempo de resposta do sensor La- β -alumina variou entre 5 a 8 segundos, sendo que a FEM estável gerada foi entre 54mV e 174mV para a análise de teores de enxofre entre 32 ppm (em peso) a 432 ppm (em peso).

DEVELOPMENT OF CERAMIC SOLID ELECTROLYTE SENSOR BASED ON β -ALUMINA FOR SULPHUR MONITORING IN STEELMAKING INDUSTRY

ABSTRACT

Electrochemical sensors provide real time information of chemical compositions of molten metal. They can be used to improve the control of various metallurgical processes. One of the most successful and widely used electrochemical sensors is the oxygen sensor, based on zirconia solid electrolyte, usually used in steel making. Sensors are being developed for measurement of other chemical elements, but it is very costly and complicated to be produced. In order to solve this problem, in this work synthesis and assembly of Na- β -alumina and La- β -alumina based on solid electrolyte sensors were studied. For this, the phase of interest was prepared by the mixing of oxides, and characterized. Traditional ceramic forming processes, isostatic and slip casting, were used to produce the prototypes and their ceramic characteristics were evaluated. Both compositions did not present high density after sintering at 1600°C, reaching 90% theoretical density. This fact could be responsible for the break down during the application of the sensors. The Na- β -alumina sensor produced did not present a satisfactory performance for measuring the dissolved sulphur in liquid pig iron. On the other hand, the La- β -alumina sensor, despite of the secondary phase, showed good behavior in terms of response time (between 5 and 8 seconds) for measuring the dissolved sulphur in liquid pig iron at temperatures from 1440°C to 1460°C, with La₂O₂SO₄ auxiliary electrode and three different reference electrodes. The signal response of EMF between 54 mV and 174 mV was measured in a measuring level from 32 ppm (weight) to 432 ppm (weight) of sulphur dissolved on the metal bath.

SUMÁRIO

	Pág.
BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	V
ABSTRACT.....	vii
SUMÁRIO.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Processo de Produção e Obtenção do Aço.....	5
2.2 Panorama Geral do Setor Siderúrgico Mundial.....	8
2.3 A Siderurgia no Brasil.....	9
2.4 Monitoramento dos Teores de Elementos Químicos no Aço.....	11
2.5 Sensores Baseados em Eletrólitos Sólidos Cerâmicos.....	15
2.6 Conceitos Básicos sobre Eletroquímica.....	17
2.7 A Equação ou Relação de <i>Nernst</i>	22
2.8 Eletrólitos Sólidos Aplicados na Forma de Sensores.....	24
2.9 Beta Alumina.....	27
2.9.1 Na- β -Alumina: Beta Alumina Sódica.....	27
2.9.2 La- β -Al ₂ O ₃ : Hexaluminato de Lantânio (LaAl ₁₁ O ₁₈).....	33
2.10 Processos para Conformação de Materiais Cerâmicos.....	34
2.10.1 Prensagem Isostática.....	34
2.10.2 Colagem de Barbotina.....	35
2.11 Mecanismo de Sinterização.....	39
2.12 Técnicas para Caracterização de Materiais.....	41
2.12.1 Difração de Raios X.....	41
2.12.2 Distribuição do Tamanho de Partículas.....	42
2.12.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	43
2.12.4 Porosidade Aparente e Densidade Aparente.....	44

2.12.5 Caracterização elétrica via Espectroscopia de Impedância.....	45
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1 Fluxograma.....	50
3.2 Obtenção das Fases Na- β Alumina e La- β Alumina.....	51
3.3 Preparação do Eletrodo Auxiliar e do Eletrodo de Referência.....	52
3.4 Caracterização do Pó Cerâmico.....	53
3.4.1 Difração de Raios X.....	54
3.4.2 Distribuição do Tamanho Médio de Partículas.....	54
3.4.3 Área Superficial Específica.....	55
3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	55
3.5 Conformação e Sinterização dos Eletrólitos Sólidos.....	55
3.6 Caracterização das Amostras Sinterizadas.....	56
3.6.1 Porosidade aparente e Densidade Aparente.....	57
3.6.2 Microscopia eletrônica de Varredura.....	57
3.6.3 Caracterização via Espectroscopia de Impedância.....	58
3.7 Montagem e Testes dos Sensores.....	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
4.2 Preparação do Pó Cerâmico.....	61
4.2.1 Preparação do Pó de Na- β Alumina.....	61
4.2.1 Preparação do Pó de La- β Alumina.....	65
4.3 Conformação dos Eletrólitos Sólidos Cerâmicos.....	70
4.4 Sinterização dos Compactos Verdes.....	73
4.4.1 Sinterização da Na- β Alumina.....	73
4.4.2 Sinterização da La- β Alumina.....	78
4.5 Montagem e Testes dos Protótipos de Sensores.....	86
4.5.1 Testes dos Sensores em condições Simuladas.....	90
4.5.2 Resultado dos Testes dos Protótipos.....	93
4.6 Considerações Finais.....	103
5 CONCLUSÕES.....	105
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	107
7 REFERÊNCIAS.....	109
APÊNDICE.....	119

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Maiores produtores mundiais de aço bruto.....	9
Tabela 2.2 - Comparação do custo (dólares americanos) para a produção de uma tonelada de aço (bobina fria) entre os principais produtores mundiais.....	10
Tabela 2.3 - Efeito da adição de alguns elementos químicos ao aço.....	12
Tabela 2.4 - Exemplo de aplicações práticas de alguns tipos de eletrólitos sólidos cerâmicos.....	15
Tabela 2.5 - Parâmetros de rede da β -alumina relatados na literatura.....	27
Tabela 2.6 - Porcentagem relativa das posições assumidas pelos íons dentro da estrutura cristalina dos diferentes tipos de β -alumina.....	30
Tabela 2.7 - Composição típica de suspensões utilizadas para conformação cerâmica por colagem de barbotina.....	37
Tabela 2.8 - Principais defeitos encontrados em peças cerâmicas (a verde) conformadas pelo processo de colagem de barbotina.....	38
Tabela 2.9 - Principais problemas causados pela inadequação das propriedades reológicas em peças conformadas pela técnica de colagem.....	38
Tabela 2.10 - Tipos de mecanismos de transporte de massa durante a sinterização via fase sólida.....	39
Tabela 3.1 - Procedência e pureza dos reagentes químicos utilizados para a síntese das fases cerâmicas e para a montagem dos protótipos de sensores de β -alumina.....	49
Tabela 4.1 - Relação da distribuição do tamanho de partículas com a variação do tempo de moagem do pó de Na- β -alumina calcinado a 1150°C.....	62
Tabela 4.2 - Resultado da análise de área superficial obtida pelo BET e da densidade por picnometria de hélio.....	64
Tabela 4.3 - Relação da distribuição do tamanho de partículas após ciclo de 8 h de moagem do pó de Na- β -alumina calcinada a 1150°C.....	67

Tabela 4.4 - Resultado da análise de área superficial obtida pelo BET e da densidade por picnometria de hélio.....	68
Tabela 4.5 - Comparação entre a densidade relativa (DR), obtidas pelo método de <i>Arquimedes</i> , das amostras de Na- β -alumina conformadas por prensagem isostática a frio e por colagem de barbotina após processo de queima a 1650°C com patamares de sinterização de 1 hora e 4 horas.....	78
Tabela 4.6 - Comparação entre a densidade relativa (DR), obtidas pelo método de <i>Arquimedes</i> , das amostras de La- β -alumina conformadas por prensagem isostática a frio e por colagem de barbotina após processo de queima a 1650°C com patamares de sinterização de 1 hora e 4 horas.....	81
Tabela 4.7 - Resultado da análise via EDS das regiões brancas e escuras na microestrutura apresentada na Figura 4.22.....	82
Tabela 4.8 - Porcentagem em peso de óxidos presentes nas fases estequiométricas de LaAlO ₃ e LaAl ₁₁ O ₁₈	83
Tabela 4.9 - Relação dos eletrólitos sólidos separados pelo tipo, método de conformação, condições de sinterização e eletrodo de referência.....	86
Tabela 4.10 - Resultados da análise química realizadas nas amostras extraídas diretamente do banho metálico durante os testes dos protótipos de sensores de estrutura β -alumina (% em peso).....	92
Tabela 4.11 - Resultados da análise de temperatura e teor de oxigênio dissolvido no banho metálico ao longo dos testes dos protótipos de sensores de estrutura β -alumina.....	92
Tabela 4.12 - Legenda correlacionando os códigos aos protótipos de sensores de estrutura β -alumina.....	93
Tabela 4.13 - Resultado dos testes com relação à qualidade do sinal (FEM) gerado pela célula durante os testes de sensores de estrutura β -alumina.....	94
Tabela 4.14 - Relação das atividades do enxofre com suas respectivas temperaturas em graus Kelvin para protótipos de sensores de La β -alumina.....	100

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema simplificado ilustrando o processo produtivo de uma usina integrada, figura adaptada de <i>Takano</i>	6
Figura 2.2 - Esquema simplificado ilustrando o processo produtivo de uma usina semi-integrada, figura adaptada de <i>Takano</i>	7
Figura 2.3 - Pirâmide comparando preço e quantidade de aço bruto e aço especial, figura adaptada de <i>Barbosa</i>	11
Figura 2.4 - Copos utilizados para análise de teor de silício, carbono e carbono equivalente por meio da curva de resfriamento.....	13
Figura 2.5 - Sonda para extração de metal e esquema da geometria da amostra extraída para análise via espectroscopia (dimensões em mm).....	14
Figura 2.6 - Esquema simplificado ilustrando princípio de funcionamento de uma (A) célula galvânica e (B) célula eletrolítica.....	20
Figura 2.7 - Sensor de oxigênio para monitoramento de exaustão de gases em escapamento de automóveis.....	24
Figura 2.8 - Esquema de um sensor de oxigênio descartável utilizado para monitoramento de teores de oxigênio dissolvidos em banhos metálicos.....	26
Figura 2.9 - (A) Ilustração do empacotamento atômico típico da β -alumina e (B) detalhe do posicionamento dos blocos tipos espinélio e dos íons de oxigênio e sódio na (i) β -alumina e (ii) β'' -alumina.....	28
Figura 2.10 - Provável posição dos íons sódio e oxigênio na estrutura Na- β -alumina: íons sódio = círculos vazios; íons oxigênio = círculos cheios.....	29
Figura 2.11 - Diagrama de equilíbrio binário entre Na_2O e Al_2O_3 , figura adaptada de <i>Vandecruys</i>	31
Figura 2.12 - Esquema ilustrando o molde utilizado para compactação de pó cerâmico por prensagem isostática a frio (CIP).....	35
Figura 2.13 - Peças ocas (A) e peças maciças (B), produzidas pela técnica da colagem de barbotina.....	37
Figura 2.14 - Representação esquemática dos mecanismos de transporte de massa - estágio inicial da sinterização.....	40

Figura 2.15 - Esquema ilustrando a difração dos feixes de raios X quando este incide sobre um reticulado cristalino.....	42
Figura 2.16 - Representação esquemática da região de interação entre a amostra e o feixe de elétrons incidente.....	44
Figura 2.17 - Representação da impedância no plano complexo.....	46
Figura 3.1 - Principais etapas envolvidas no desenvolvimento de sensores de β -alumina.....	50
Figura 3.2 - Etapas envolvidas para a preparação do eletrodo auxiliar.....	51
Figura 4.1 - Difratoograma de raios X dos pós de Na- β -alumina calcinados em diferentes condições de temperatura.....	61
Figura 4.2 - Curvas de distribuição granulométrica dos pós de Na- β -alumina submetidos a ciclos de moagem de 2 horas e 4 horas.....	63
Figura 4.3 - Curvas de distribuição granulométrica dos pós de Na- β -alumina submetidos a ciclos de moagem de 6 horas e 8 horas.....	63
Figura 4.4 - Aspecto geral do pó de Na- β -Alumina após processo de calcinação (1150°C/4horas) seguido de moagem (moinho de bolas com relação de 10:1 entre meios de moagem e material durante 8 horas).....	64
Figura 4.5 - Difratoograma do pó de La- β -alumina calcinado à temperatura de 1350°C.....	66
Figura 4.6 - Difratoograma do pó de La- β -alumina calcinado à temperatura de 1450°C.....	66
Figura 4.7 - Difratoograma do pó de La- β -alumina calcinado à temperatura de 1550°C.....	67
Figura 4.8 - Curvas de distribuição granulométrica dos pós de La- β -alumina calcinado a 1550°C submetido a ciclo de moagem de 8 horas.....	68
Figura 4.9 - Aspecto geral do pó de La- β -alumina após processo de calcinação (1550°C/4horas) seguido de moagem (moinho de bolas com relação de 10:1 entre meios de moagem e material durante 8 horas).....	69
Figura 4.10 - Molde utilizado para a conformação de amostras pela técnica da prensagem isostática a frio. (A) molde montado, (B) molde desmontado mostrando as peças que constituem o mesmo.....	70

Figura 4.11 - Detalhe do protótipo do sensor a verde conformado por prensagem isostática.....	71
Figura 4.12 - Molde de gesso bipartido, com consistência 70, utilizado para a conformação de amostras pela técnica da colagem de barbotina.....	72
Figura 4.13 - Detalhe da parte interna do protótipo de sensor a verde conformado pela técnica da colagem de barbotina.....	73
Figura 4.14 - Esquema ilustrando o sistema para sinterização de amostras preparadas a partir da compactação de Na- β -alumina.....	74
Figura 4.15 - Difração de raios X das amostras de Na- β -alumina após sinterização à condição de 1650°C com períodos de 1 hora e 4 horas.....	75
Figura 4.16 - Micrografia de fratura da amostra de Na- β -Alumina conformada por prensagem isostática a frio e sinterizado na condição de 1650°C com patamar de 4 horas.....	77
Figura 4.17 - Micrografia de fratura da amostra de Na- β -Alumina conformada por colagem de barbotina e sinterizado na condição de 1650°C com patamar de 4 horas.....	77
Figura 4.18 - Difração de raios X das amostras de Na- β -alumina após sinterização a 1650 °C com patamares de 1 hora e 4 horas.....	79
Figura 4.19 - Micrografia de fratura da amostra de La- β -Alumina conformada por prensagem isostática a frio e sinterizado na condição de 1650°C com patamar de 4 horas.....	80
Figura 4.20 - Micrografia de fratura da amostra de La- β -Alumina conformada por colagem de barbotina e sinterizado na condição de 1650°C com patamar de 4 horas.....	80
Figura 4.21 - Micrografia (modo SE) da fratura da amostra de La- β -alumina conformado por colagem de barbotina e sinterizado a 1650°C com patamar de 4 horas.....	81
Figura 4.22 - Micrografia (modo BSE) da fratura da amostra de La- β -alumina conformado por colagem de barbotina e sinterizado a 1650°C com patamar de 4 horas.....	81
Figura 4.23 - Relação entre o tamanho de grão e diâmetro D	84

Figura 4.24 - Resultados do ensaio de difração de raios X para o pó de eletrodo auxiliar, calcinados a temperaturas de 1000 °C e 1200 °C.....	87
Figura 4.25 - Aspecto geral da Morfologia do pó de eletrodo auxiliar.....	88
Figura 4.26 - Esquema ilustrando a montagem de uma meia célula com eletrodo de La-β-alumina.....	89
Figura 4.27 - Esquema do protótipo de sensor de imersão para monitoramento de elementos químicos dissolvidos no banho metálico.....	89
Figura 4.28 - Interface entre o eletrólito de La-β-alumina e o eletrodo auxiliar (La ₂ O ₂ SO ₄) após sinterização a 1300°C com patamar de queima de 1 hora.....	90
Figura 4.29 - Amostrador de sucção padrão ECIL Met Tec e a amostra (resfriada) retirada diretamente do banho metálico.....	91
Figura 4.30 - Exemplo de sensor que (A) resistiu imersão e (B) não resistiu a imersão ao banho metálico.....	95
Figura 4.31 - Resultados das FEM geradas pelos protótipos de sensores de La-β-alumina após a primeira adição de enxofre ao banho metálico.....	99
Figura 4.32 - Resultados das FEM geradas pelos protótipos de sensores de La-β-alumina após a segunda adição de enxofre ao banho metálico.....	99
Figura 4.33 - Correlação entre a FEM gerada pelo sensor La-β-alumina com relação ao logaritmo da atividade do enxofre ($a_{[S]}$).....	100
Figura 4.34 - Micrografia da fratura (modo SE) de La-β-alumina após a imersão no banho metálico.....	102
Figura 4.34 - Micrografia da fratura (modo BSE) de La-β-alumina após a imersão no banho metálico.....	102

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Eletrodo de Referência (Referencial) Tipo A
aBr	Anti-Beevers-Ross Position
a_r	Número de Mols do Reagente A_r
A_r	Representação de um Elemento Químico (Reagente)
a_O	Atividade Termodinâmica do Oxigênio
$a_{[S]}$	Atividade Termodinâmica do Enxofre
A_1	Constante Correlacionado com a Entalpia
B	Eletrodo de Referência (Referencial) Tipo B
b_r	Número de Mols do Reagente B_r
B_r	Representação de um Elemento Químico (Reagente)
BET	Método <i>Brunauer, Emmett e Teller</i> (Área Superficial Específica)
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
BOF	<i>Blast Oxygen Furnace</i> (Conversor ou Convertedor)
BR	<i>Beevers-Ross Position</i>
BRIC	Grupo de Países Compostos por Brasil, Rússia, Índia e China
BSE	<i>Back Scattering Electron</i>
B_1	Constante Correlacionado com a Entropia
C	Constante Correlacionado com a Entropia
C	<i>Coulomb</i>
c_p	Número de Mols do Produto C_p
C_p	Representação de um Elemento Químico (Produto)
CEI	Comunidade dos Estados Independentes
CIP	<i>Cold Isostatic Press</i> (Prensa Isostática a Frio)
CSN	Companhia Siderúrgica Nacional
CST	Companhia Siderúrgica Tubarão
D	Eletrodo de Referência (Referencial) Tipo D
d	Distância Interplanar dos Planos de Difração
d_p	Número de Mols do Produto D_r
D_p	Representação de um Elemento Químico (Produto)
D_g	Diâmetro Inicial do Grão

d_n	Diferença de Quantidade Molar
d_q	Diferença de Carga Elétrica
dt	Diferença de Tempo
dD	Diferença do diâmetro do Grão
ddp	Diferença de Potencial
<i>DREW</i>	Nome Comercial do Poliacrilato de Amônia
<i>DRX</i>	Difração de Raios X
DA	Densidade Aparente
D_m	Diâmetro Médio das Partículas
DR	Densidade Relativa (%)
DT	Densidade Teórica
d10	Diâmetro Esférico Equivalente a 10% de Massa Acumulada
d50	Diâmetro Esférico Equivalente a 50% de Massa Acumulada
d90	Diâmetro Esférico Equivalente a 90% de Massa Acumulada
$\Delta\varepsilon$	Varição da Força Eletro Motriz (FEM)
ΔG	Varição da Energia Livre de <i>Gibbs</i>
ΔG°	Varição da Energia Livre de <i>Gibbs</i> no Equilíbrio
Δy	Varição do Raio de Curvatura do Pescoço
e	Carga Elétrica ($1,6 \times 10^{-19} C$)
<i>EAF</i>	<i>Electric Arc Furnace</i> (Forno a Arco Elétrico)
<i>EDS</i>	<i>Energy Dispersive X Ray Spectroscopy</i>
<i>exp</i>	Exponencial
ε	Força Eletro Motriz (FEM)
F	Constante de <i>Faraday</i> (23,06 kcal/mol.V)
f	Frequência
FEM	Força Eletro Motriz
g	Aceleração da Gravidade
η_v	Viscosidade do Líquido
h_L	Altura da Coluna de Líquido
<i>HIP</i>	<i>Hot Isostatic Press</i> (Prensa Isostática a Quente)
θ	Ângulo de Incidência dos raios X
IBS	Instituto Brasileiro de Siderurgia

<i>IISI</i>	<i>International Iron & Steel Institute</i>
I_t	Corrente no Campo Real
j	Corrente Elétrica no Campo Complexo
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
K	Temperatura em <i>Kelvin</i>
k	Constante de Proporcionalidade
K_a	Constante de Reatividade no Equilíbrio
λ	Comprimento de Ondas dos raios X
M_i	Massa Imersa
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
<i>MO</i>	<i>Mid Oxygen Position</i>
M_s	Massa Seca
M_u	Massa Úmida
mV	Mili-Volts
n	Constante da Ordem de Difração
N_{av}	Número de Avogadro ($6,02 \times 10^{-23}$)
PA	Porosidade Aparente (%)
PVAI	Álcool Polivinílico
pO_2'	Pressão Parcial de Oxigênio interna do Eletrólito de Zircônia
pO_2''	Pressão Parcial de Oxigênio externa do Eletrólito de Zircônia
Q	Coefficiente de Reatividade
R	Constante universal dos Gases (8,314J/mol.K)
r_g	Raio do Contorno de Grão
ρ_L	Densidade do Líquido
ρ_s	Densidade da Suspensão
SE	Elétrons Secundários (<i>Secondary Electron</i>)
T	Temperatura em Kelvin (K)
t_q	Tempo de Queda da Partícula
UE	União Européia
V_m	Voltagem
ϕ	<i>Ângulo de Defasagem</i>
WDS	<i>Wavelength Dispersive Spectrometer</i>

X	Metal Puro X
X_g	Tamanho do Pescoço
XO	Óxido do Metal Puro X
Y	Metal Puro Y
YO	Óxido do Metal Puro Y
z	Número de Elétrons Transferidos por Átomo
Z	Impedância
Z'	Impedância no Campo Real
Z''	Impedância no Campo Imaginário

1 INTRODUÇÃO

Indústrias metalúrgicas e siderúrgicas vêm ganhando destaque no cenário mundial devido ao consumo cada vez maior de materiais metálicos. Em razão da alta reciclabilidade, característica desta classe de materiais, existe uma boa perspectiva para que a demanda e a produção continuem em alta durante as próximas duas décadas.

O mercado vem requisitando também produtos com qualidade superior, sem o aumento demasiado no custo final. Logo se torna de fundamental importância refinar o controle dos teores de elementos de liga e também das impurezas. Este desafio é complexo, pois as legislações ambientais e acordos comerciais exigem que a produção envolva menor gasto energético com baixos impactos ambientais (baixas emissões de resíduos e poluentes). Uma das maneiras para alcançar estas metas é por meio da redução do tempo de processamento somado às melhorias de logística.

Atualmente, as questões ecológicas e ambientais estão fortemente associadas com a qualidade de vida do ser humano, para tanto, independentemente das legislações governamentais, é importante o comprometimento da comunidade industrial e científica para desenvolver tecnologias limpas que proporcionem o desenvolvimento sustentável.

Segundo dados divulgados pelo IBS (Instituto Brasileiro de Siderurgia) e pelo IISI (*International Iron & Steel Institute*) a produção mundial de aço bruto, durante o ano de 2006, foi superior a 1,2 bilhões de toneladas. Deste total a China se destacou como o maior produtor mundial alcançando uma produção da ordem de 419 milhões de toneladas. Segundo previsões destes mesmos institutos, existe uma grande tendência da China manter este posto ao longo dos próximos 10 anos.

O Brasil, atualmente, produz cerca de 31 milhões de toneladas de aço bruto por ano. Segundo alguns especialistas do setor, este número é considerado modesto, uma vez que o país vem modernizando seu parque industrial e também pelo fato do Brasil dominar plenamente a tecnologia dos

processos siderúrgicos, sendo inclusive referência mundial, além de ser um dos maiores produtores de minério de ferro do mundo.

Estes fatores juntamente com diversos indicadores econômicos, apontam para o aumento da capacidade produtiva das indústrias automobilísticas, de maquinários, ferramentas, indústria naval e indústria da construção civil, entre outros.

Essa evolução favoreceu as indústrias siderúrgicas a receberem investimentos internos, principalmente por meio do BNDES (Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social) e de outros setores privados, além da injeção de capital estrangeiro. Portanto, existe uma boa perspectiva para o crescimento deste setor, podendo dobrar a produtividade ao longo dos próximos 12 anos.

A quantidade de aço produzido é um forte indicador do grau de desenvolvimento industrial de um país ou de uma região específica, sendo que estes números são freqüentemente utilizados por consultores, analistas, investidores e economistas. Portanto, garantir a produção de materiais com desempenho e propriedades mecânicas maximizadas, a preços competitivos, acaba se tornando um ponto fundamental para o desenvolvimento econômico.

Para assegurar a qualidade dos produtos siderúrgicos e metalúrgicos se torna necessário um rigoroso controle da composição química da liga metálica, sendo que, em muitos casos, os elementos não desejados terminam por prejudicar as propriedades finais das ligas. Por exemplo, no aço, teores de enxofre, fósforo, alumínio, chumbo, hidrogênio, entre outros, que são provenientes das matérias-primas e da própria atmosfera circunvizinha acabam por reduzir drasticamente as propriedades mecânicas. Este tipo de problema pode ser contornado utilizando-se de medidas corretivas por meio do sopro de oxigênio e argônio, adição de elementos desoxidantes e agentes formadores de escória. Contudo a eficácia destas ações necessita de informações exatas, e em tempo real, da composição química do material, bem como da atmosfera circunvizinha do banho metálico.

Para tanto, o desenvolvimento de sensores para o acompanhamento dos processos produtivos, assim como para monitoramento de teores de elementos

químicos dissolvidos nas ligas metálicas, acaba se tornando imprescindível. Particularmente para processos metalúrgicos e siderúrgicos, sensores baseados em eletrólitos sólidos tem sido o objetivo de inúmeras empresas e também de pesquisadores.

Segundo alguns indicadores para os próximos anos, existem a previsão de que o investimento para o desenvolvimento de sensores, a nível mundial, passe de 6,1 bilhões de dólares investidos no ano de 2004 para 7,6 bilhões de dólares no ano de 2009.

O progresso tecnológico, na área de sensoriamento e monitoramento dos processos industriais, de um modo geral, tem trazido benefícios ao setor produtivo, resultando no aumento significativo das pesquisas e desenvolvimentos para atender e acompanhar as tendências deste mercado em expansão.

Dentro deste contexto, focando as indústrias metalúrgicas e siderúrgicas, o número de trabalhos e pesquisas correlacionados com eletrólitos sólidos para a fabricação de sensores capazes de medir teores de elementos, principalmente o alumínio, sódio, silício, enxofre, fósforo e cromo diretamente do banho metálico, tem aumentado.

Particularmente, os minérios de ferro e o carvão extraído em solo brasileiro, possuem, respectivamente, elevados grau de fósforo e enxofre agregados. Este fato acaba por incorporar medidas corretivas extras para a eliminação destas impurezas ao longo do processo de refino das ligas ferrosas.

Atualmente o teor de enxofre é medido extraindo-se uma amostra do metal fundido que é encaminhado ao laboratório para análise, para então serem tomadas ações corretivas para a dessulfuração (remoção de enxofre). É importante comentar que este processo consome um tempo relativamente longo (podendo chegar a mais de 45 minutos), sendo que, caso seja utilizado um sensor, este tempo poderá ser reduzido a 1 ou 2 minutos, proporcionando ganhos energéticos e logísticos.

Dentre os inúmeros tipos de eletrólitos sólidos existentes, particularmente os baseados em β -alumina podem ser considerados como uma alternativa promissora para o desenvolvimento de sensores de enxofre. Além

de permitir o monitoramento de elementos metálicos alcalinos na composição do aço e no ferro fundido, este material, por meio da reformulação e também da seleção de eletrodos auxiliares (contra-eletrodo) e de eletrodos referência pode ser utilizado para detectar elementos químicos como, por exemplo, teores de enxofre.

No entanto, o desenvolvimento de sensores que possibilitem monitorar uma quantidade maior de elementos químicos em tempo real acaba se tornando uma importante ferramenta para os processos metalúrgicos e siderúrgicos. Elementos como, por exemplo, o fósforo, sódio, enxofre, alumínio, vanádio, manganês, silício, carbono, níquel entre outros necessitam serem monitorados para garantir a qualidade da liga metálica.

Desta forma, o objetivo deste projeto de tese de doutorado, intitulado “DESENVOLVIMENTO DO SENSOR BASEADO EM ELETRÓLITO SÓLIDO DE β -ALUMINA PARA MONITORAMENTO DE ENXOFRE NA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA”, foi elaborar e montar um sensor baseado na fase de β -alumina verificando as influências da composição química, processamento, conformação e a resposta elétrica pela utilização de diferentes tipos de eletrodos de referência.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Dentro deste tópico será apresentado um breve resumo de diversas fontes bibliográficas (artigos, patentes, livros, revistas científicas), e também de fontes digitais (artigos *on-line*, *sites da internet*, mídias eletrônicas) correlacionados com o tema de estudo proposto para o desenvolvimento desta tese de doutorado.

2.1 Processo de Produção e Obtenção do Aço

Devido à sua importância, a metalurgia do ferro e de suas ligas possui uma denominação à parte, conhecida como siderurgia. É sabido que o ser humano já manuseava artefatos produzidos de ligas ferrosas a mais de 4000 anos. Porém, nesta época, o ferro utilizado provavelmente era proveniente de meteoritos uma vez que os antigos denominavam este material como “metal das estrelas” ou “pedra do céu”. Contudo, não se sabe exatamente quando e onde o processo siderúrgico em si teve início. Evidências arqueológicas mostram que, por volta de 500 a.C., diversos povos em diversas regiões do globo terrestre já dominavam o processo de redução do minério e também métodos para a conformação do ferro metálico [1].

O ferro é encontrado, praticamente, em toda crosta terrestre, sendo o quarto elemento em abundância, perdendo apenas para o oxigênio, silício e alumínio. O minério de ferro é um óxido de ferro que está presente, principalmente, na forma de hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) assim como na forma de sulfetos e carbetos [2].

O processo siderúrgico para a obtenção do aço e outras ligas ferrosas tem início com o beneficiamento do minério de ferro seguido pela redução, que apesar de existirem várias técnicas, normalmente é realizada utilizando carvão coque como combustível e elemento redutor dentro de um reator denominado alto-forno. Por meio deste processo produz-se o ferro bruto, que pode ser do tipo gusa ou esponja. O ferro bruto obtido recebe um tratamento conhecido também como refino primário em um local denominado aciaria, utilizando-se de

fornos do tipo EAF (Forno a Arco Elétrico) ou do tipo BOF (Conversor), onde é executada uma série de processos para diminuir a concentração de carbono, enxofre, fósforo, entre outros elementos. Ao longo desta etapa, também são adicionados os elementos de liga e sucatas ferrosas para o ajuste da composição química. Após esta etapa o aço é vazado na forma de tarugos ou chapas e são encaminhados para serem trabalhados e conformados mecanicamente por processos de forjamento ou laminação [1,3,4]

Os processos siderúrgicos podem ser divididos em dois grandes grupos: usinas integradas e as usinas semi-integradas. Como se pode observar na Figura 2.1, uma usina é denominada integrada quando o aço é obtido a partir da operação de redução da matéria-prima, ou seja, o minério de ferro, utilizando-se de um reator denominado alto forno, onde é produzido o ferro gusa ou o ferro esponja. Estes materiais podem ser encaminhados na forma líquida para o refino e produção de ligas ferrosas dentro da própria usina. Eventualmente podem também ser encaminhados na forma de tarugos para beneficiamento em uma usina semi-integrada [1-5].

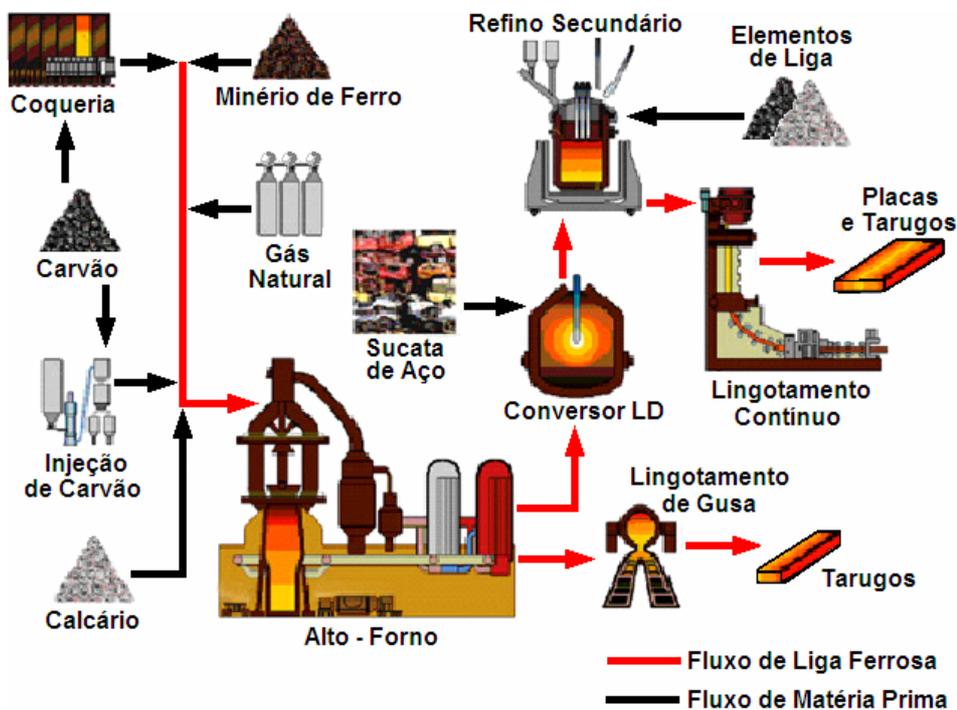


Figura 2.1 - Esquema simplificado ilustrando o processo produtivo de uma usina integrada, figura adaptada de *Takano* [5].

Como pode ser observado na Figura 2.2, em uma usina semi-integrada, o aço e as ligas ferrosas são processados utilizando-se de matéria-prima secundária, ou seja, a partir da sucata do aço, ferro gusa e ferro esponja ou da mistura destes, sem a necessidade da execução da etapa de redução do minério de ferro.

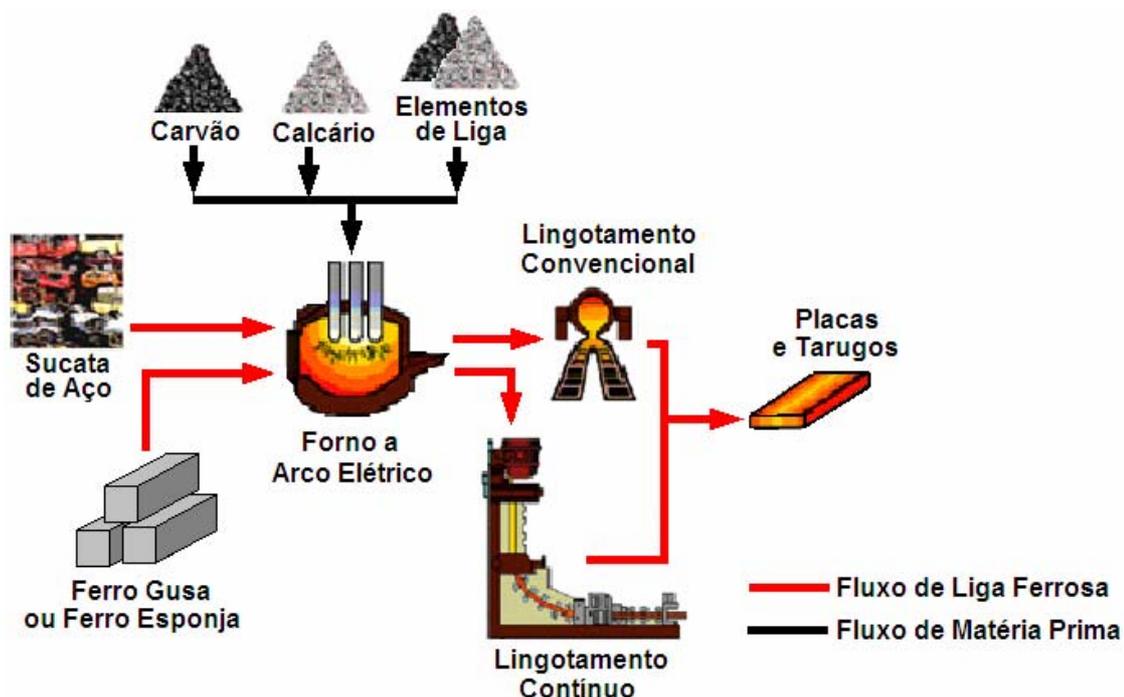


Figura 2.2 - Esquema simplificado ilustrando o processo produtivo de uma usina semi-integrada, figura adaptada de *Takano* [5].

Em ambas as situações (usina integrada e semi-integrada), após a conformação do aço na forma de tarugos e placas, o material é encaminhado para a etapa de transformação mecânica.

Atualmente, é estimado que 80% do aço utilizado é submetido a pelo menos uma operação de transformação mecânica, sendo que dentre os inúmeros processos, a laminação é o principal, dado o enorme volume de produtos laminados em aço, tais como chapas, placas, tiras, folhas, bobinas, perfis e barras entre outros [2,4].

2.2 Panorama Geral do Setor Siderúrgico Mundial

Os mercados siderúrgicos, a nível mundial, são extremamente dinâmicos sendo necessários investimentos aplicados continuamente para se obter elevados níveis de produtividade, competitividade, e também, adequá-los às normas ambientais. Este último ponto tem sido o tema central de muitas usinas sendo que, nos últimos anos, elas têm destinado grandes esforços para diminuir o impacto ambiental por meio do controle de emissões de resíduos e melhoria nos processos produtivos [2,6,7].

O cenário ideal para a produção do aço deve possuir minério e energia em abundância, pontos para escoamento de produtos e mercados próximos à planta. Contudo, é praticamente impossível um país, ou uma determinada região geográfica, possuir auto-suficiência com um fluxo significativo, tanto no âmbito comercial quanto no material. Logo se torna inevitável à aquisição ou a importação de um ou mais tipos de produtos siderúrgicos, o que torna esta atividade industrial um empreendimento com elevado giro monetário [2,4].

Devido a este fator, a produção de aço é um forte indicador de desenvolvimento econômico, uma vez que, o consumo do mesmo está diretamente correlacionado com a produção de ferramentas, materiais para construção civil, de eletrodomésticos entre outros.

A produção mundial do aço vem crescendo ao longo dos últimos anos. Tal fato pode ser atribuído, principalmente, ao crescimento econômico global, como, por exemplo, a maior participação dos mercados emergentes na produção de bens de consumo e de bens duráveis, dentre eles, os mercados do Brasil, Rússia, Índia e China (BRIC) entre outros.

Conforme ilustra a Tabela 2.1, a produção mundial de aço bruto no ano de 2006 foi superior a 1,2 bilhões de toneladas. A China foi o maior produtor mundial fechando o ano de 2006 com a produção de aproximadamente 419 milhões de toneladas [4,8].

Vale comentar que, de janeiro a junho do ano de 2007, a produção mundial foi superior a 651,6 milhões de toneladas superando em 5,7% a produção do mesmo período do ano anterior [4].

Tabela 2.1 - Maiores produtores mundiais de aço bruto [4,8].

Grupos	Janeiro	Dezembro
	2005 (10 ³ t)	2006 (10 ³ t)
China	355.790	418.782
U.E. (União Européia)	187.427	198.357
C.E.I. (Comunidade dos Estados Independentes)	112.928	119.656
Japão	112471	116.219
EUA	93.285	98.480
Outros	257.031	265.834
Total	1.118.932	1.217.328

Tanto a nível mundial quanto a nível nacional, durante os últimos anos, os investimentos se destinaram à atualização tecnológica, capacitação pessoal, além da modernização de equipamentos e infra-estrutura. O próximo passo será o aumento da capacidade instalada e a busca de preços competitivos, mantendo a qualidade e, se possível, agregando maior valor ao produto.

Neste âmbito, as economias de escalas acabam-se tornando fatores prioritários, forçando as indústrias a procurarem alternativas, como acordos comerciais, fusões e aquisições de empresas concorrentes dentro do que é conhecido como globalização [4,5].

2.3 A Siderurgia no Brasil

A primeira redução do minério de ferro no Brasil foi realizada por Afonso Sardinha em 1587 nas proximidades da atual região de Sorocaba, no interior do estado de São Paulo. As indústrias siderúrgicas tiveram um crescimento gradativo ao longo dos anos, porém somente a partir de 1917 ocorreu um novo surto industrial, com destaque para a primeira corrida de ferro gusa realizada por alto-forno no Brasil na cidade de Sorocaba – SP [4].

O ano de 1946 foi um marco importante para a indústria siderúrgica brasileira. Tal fato se deve a criação da CSN (Companhia Siderúrgica Nacional)

no estado do Rio de Janeiro, impulsionado pela política de nacionalização do aço, estabelecida pelo governo de Getúlio Vargas [1,2].

Atualmente o parque siderúrgico nacional é formado, sem incluir as fundições de pequeno e médio porte, por 25 usinas comandadas por 11 empresas. Existe uma previsão de que os investimentos aplicados no setor, entre os anos de 2005 até 2010, alcance valores da ordem de 12,5 bilhões de dólares. Assim, estuda-se a possibilidade de construção de usinas exclusivas para exportação de produtos semi-acabados nas regiões norte e nordeste do Brasil. Após a conclusão deste projeto estima-se que a produção atinja valores próximos ou superiores a 49,7 milhões de toneladas de aço bruto ante aos 31 milhões de toneladas produzidas no ano de 2006 [3,4]

Conforme indica a Tabela 2.2, o Brasil possui um quadro siderúrgico extremamente competitivo perante o cenário internacional. Vale lembrar que, no ano de 2005, o país exportou cerca de 10 milhões de toneladas de aço

Tabela 2.2 - Comparação do custo (dólares americano) para a produção de uma tonelada de aço (bobina fria) entre os principais produtores mundiais [9].

País	Custo de Produção do Aço (US\$ / ton)
Brasil	109,00
Coréia do Sul	149,00
Japão	150,00
EUA	161,00
Alemanha	174,00

Além do preço do aço bruto ser competitivo, a indústria brasileira tem pesquisado e desenvolvido produtos com maior valor agregado, sendo que, a empresa *Villares Metals S.A.* pode ser citada como um exemplo que obteve respaldo internacional desenvolvendo aço inox da qualidade *super clean* (aço com baixos teores de impurezas principalmente o enxofre e o fósforo). Vale lembrar que mais de 20% do faturamento, aproximadamente US\$ 363 milhões no ano de 2005, provêm da produção e comercialização destes aços especiais.

A Figura 2.3, demonstra a importância de se desenvolver um produto diferenciado, uma vez que o valor agregado pode alcançar mais de 62 vezes a de um produto convencional [10].

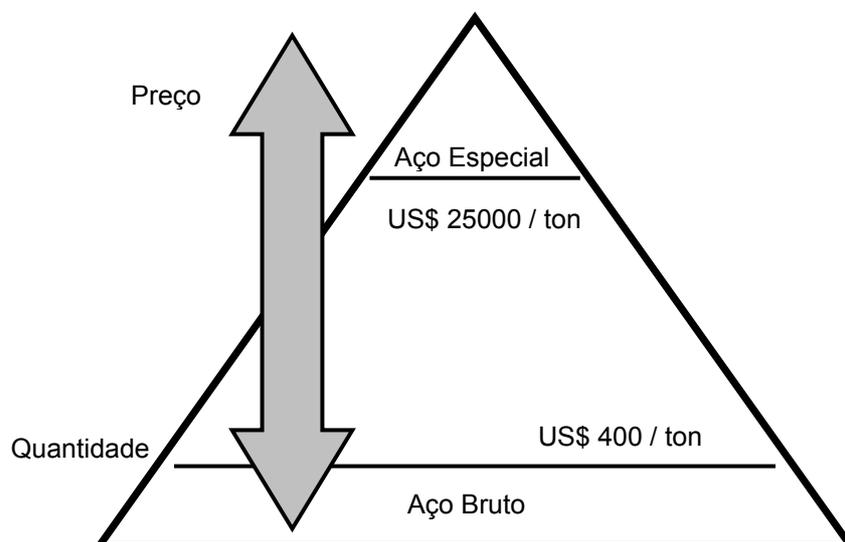


Figura 2.3 - Pirâmide comparando preço e quantidade de aço bruto e aço especial, figura adaptada de *Barbosa* [10].

Para que este mercado seja explorado, é extremamente importante a necessidade de se produzir aço com composições químicas refinadas, com teores de elementos de liga e de impurezas atingindo a ordem de ppm (parte por milhão) ou até mesmo em ppb (parte por bilhão). Logo, torna-se imprescindível o monitoramento da composição do aço por meio da realização de análises químicas e também por sensores de temperatura, carbono e de oxigênio que são imersos diretamente no banho metálico [1,4,10].

2.4 Monitoramento dos Teores de Elementos Químicos no Aço

O grande objetivo de uma análise química está na determinação e detecção qualitativa e quantitativa dos elementos químicos que compõem um determinado material. As especificações da quantidade e também do tipo de elemento químico presente são determinados por normas técnicas, padrões e também por projetos [3].

Os principais elementos químicos monitorados em ligas ferrosas, em particular no aço, são o oxigênio, carbono, impurezas (silício, enxofre, alumínio entre outros) e os elementos de liga (níquel, vanádio, cromo entre outros).

A composição básica do aço é formada pela presença de aproximadamente 98% de ferro, somado a teores que podem variar entre 0,2 a 1% de carbono, aproximadamente 1% em peso de manganês e teores menores que 1% de demais elementos de liga (vanádio, níquel, cromo entre outros). A Tabela 2.3 descreve a influência de alguns elementos de liga sobre as propriedades finais do aço [2,11].

Tabela 2.3 - Efeito da adição de alguns elementos químicos ao aço [11].

Elementos de Liga	Principal Efeito no Aço
Carbono (C)	Formação Perlita/Cementita
Silício (Si)	Formação de carbonetos e inclusões de silicato
Manganês (Mn)	Formação de MnO e MnS
Alumínio (Al)	Refinamento da microestrutura
Titânio (Ti)	Refinamento da microestrutura e aumento da tenacidade
Cobre (Cu)	Aumenta tenacidade
Enxofre (S)	Fragilidade a quente e diminuição da resistência mecânica
Fósforo (P)	Fragilidade a frio
Níquel (Ni)	(Promove) Refinamento da microestrutura
Vanádio (V)	Formação de carbonetos e aumento da resistência mecânica
Cromo (Cr)	Formação de carbonetos e promoção do refino da microestrutura
Nitrogênio (N)	Formação de nitretos com alumínio e titânio

O monitoramento do teor de oxigênio é realizado pela imersão de sensor diretamente ao banho metálico. Este sensor possui um condutor iônico a elevadas temperaturas e, pela equação de *Nernst* sobre uma reação de equilíbrio, os teores de oxigênio são determinados.

Os teores de silício, carbono e carbono equivalente podem ser monitorados por meio da análise, via curva de resfriamento, sobre uma amostra extraída diretamente do banho metálico, utilizando-se da ferramenta ilustrada na Figura 2.4 [12].

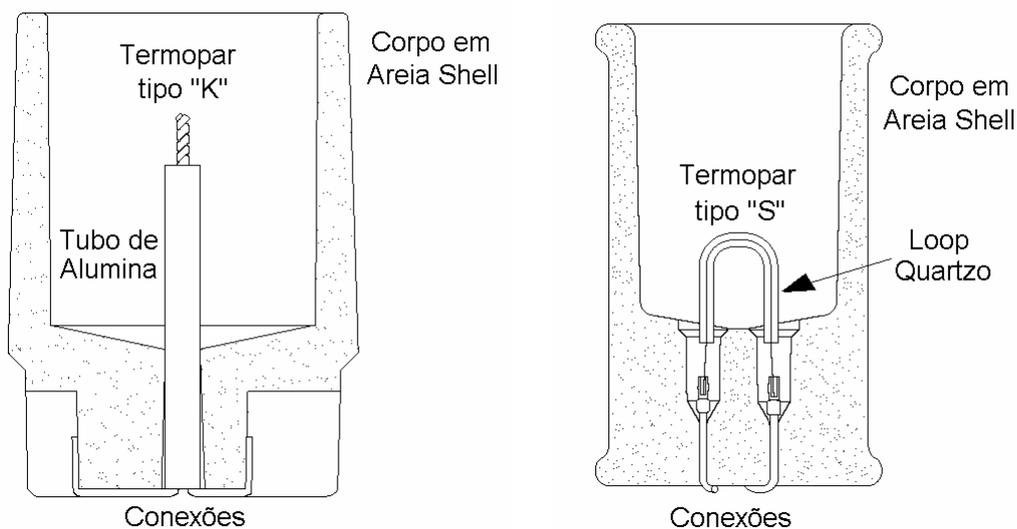


Figura 2.4 - Copos utilizados para análise de teor de silício, carbono e carbono equivalente por meio da curva de resfriamento [12].

A análise dos elementos químicos citados anteriormente ocorre pela introdução do metal líquido nos copos. A temperatura é constantemente monitorada pelos termopares acoplados a instrumentos de medição, ao atingirem as linhas *líquidus* e *sólidus*, é possível obter a quantidade exata de teores destes elementos. Estes valores são monitorados e comparados com as relações conceituadas e estabelecidas pelos diagramas de equilíbrio, sendo que os dados estão contidos nos microprocessadores do instrumento [12].

Os demais elementos químicos são medidos extraindo-se uma amostra diretamente do banho metálico, utilizando-se de ferramentas ou sondas conhecidas como amostradores. O material recolhido se solidifica dentro de uma coquilha metálica em um aspecto físico semelhante a um pirulito como ilustra a Figura 2.5 [12].

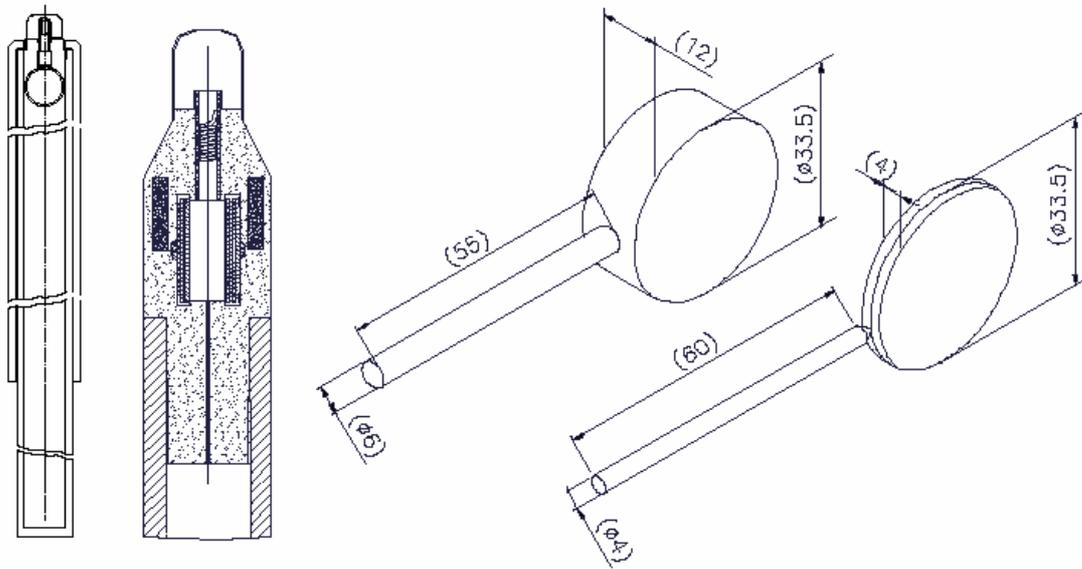


Figura 2.5 - Sonda para extração de metal e esquema da geometria da amostra extraída para análise via espectroscopia (dimensões em mm) [12].

Os materiais solidificados são recolhidos e encaminhados, via esteira pneumática, para laboratórios onde são lixados e posteriormente analisados utilizando-se de técnicas de espectroscopia por combustão ou espectroscopia de plasma [2,4,12].

Estas operações para a medição de temperatura, teores de oxigênio, carbono, silício, carbono equivalente e a amostragem, seguida pela análise química, demandam um tempo bastante considerável, variando entre 10 a 45 minutos [12,13].

Atualmente, grandes esforços estão sendo realizados para o desenvolvimento de métodos e procedimentos objetivando o aumento na velocidade do processo de amostragem (análise química do banho metálico) para aumentar a produtividade. Segundo um estudo realizado na aciaria da CST (Companhia Siderúrgica de Tubarão), a redução de 40 segundos no tempo das análises químicas, por corrida, possibilitou obter um ganho da ordem de 29 milhões de dólares por ano devido, principalmente, à economia energética e ao aumento de uma campanha de corrida por dia [13].

2.5 Sensores Baseados em Eletrólitos Sólidos Cerâmicos

Os eletrólitos sólidos são materiais pesquisados ao longo de praticamente um século, sendo que a primeira experiência foi realizada no ano de 1908 para determinação de alguns dados termodinâmicos. *Fray* [14] relatou que na década de 1930, *Tubant* realizou pesquisas sobre condução iônica utilizando-se de inúmeros tipos de sais sobre faixas de temperaturas limitadas, e que no ano de 1957, *Kiukkola* e *Wagner* realizaram experimentos de condução iônica a elevadas temperaturas com fase cerâmica de zircônia estabilizada. A partir destes inúmeros estudos e produtos foram desenvolvidos, como os sistemas eletrocatalíticos, as células a combustível, as membranas e os sensores, como por exemplo, pode ser observado na Tabela 2.4 [14-16].

Tabela 2.4 - Exemplo de aplicações práticas de alguns tipos de eletrólitos sólidos cerâmicos [16].

Eletrólito Sólido	Aplicação	Descrição
ZrO ₂ Estabilizada	Sensor	Sensor de Oxigênio (Sonda Lambda)
	Sensor	Sensor de Oxigênio (Banhos Metálicos)
	Pilha	Célula a combustível (H ₂ e O ₂)
	Eletrólise	Separador de H ₂ do vapor de água
	Eletrólise	Membrana seletora de O ₂
β-Alumina	Sensor	Sensor de Sódio (Na)
	Pilha	Pilha de Sódio/Enxofre (Na/S)
RbAg ₄ I ₅	Pilha	Pilha de iodo/prata
	Eletrólise	Display Eletrolítico

Devido a crescente automatização dos processos industriais, somado à utilização de margens cada vez mais estreitas em formulações químicas, além da crescente demanda por produtos rotulados como “ecologicamente corretos”, a utilização de sensores tem crescido nos últimos anos. Vale lembrar que este mercado é promissor, sendo que existe uma previsão de que, a nível mundial,

sejam investidos em torno de 7,6 bilhões de dólares no ano de 2009 para o desenvolvimento destes dispositivos [17,18].

Sensores podem ser descritos e definidos como dispositivos que emitem uma resposta elétrica quando sofrem algum tipo de estímulo, que podem ser de natureza mecânica, eletromagnética, térmica ou química. A grande virtude de um sensor está na possibilidade de quantificar e qualificar atividades imperceptíveis ou impróprias aos sentidos de um ser humano. Estes dispositivos são utilizados em aplicações industriais nas quais se necessita o conhecimento de dados em tempo real, objetivando o controle e também a otimização dos processos de produção [19].

Existem vários fatores que determinam a possibilidade de uma tecnologia para a fabricação de um sensor, tais como a magnitude da sensibilidade para a propriedade medida, a velocidade de resposta, custo do produto final, entre outras variáveis. Desta maneira, o conhecimento básico dos mecanismos de operação e do comportamento da degradação dos sensores se torna necessário para o desenvolvimento de novas tecnologias mais avançadas, adequadas e confiáveis [20].

Apesar dos sensores serem fabricados a partir dos mais diversos tipos de materiais, os sensores baseados em eletrólitos sólidos cerâmicos, em especial, tem atraído à atenção das indústrias metalúrgicas e siderúrgicas. Estes materiais são condutores de íons que encontram aplicação não só na forma de sensores, mas também em outros dispositivos eletroquímicos, como pilhas a combustível, medidores de gases e baterias [21,22].

Estes eletrólitos apresentam conjunto de defeitos iônicos o que permite que íons específicos sejam móveis dentro de uma estrutura cristalina. Esta mobilidade não se dá aleatoriamente, porém obedecendo a direções cristalográficas que variam de um material para outro.

A condutividade total (σ) corresponde à soma total das condutividades parciais que são atribuídas a um determinado portador de carga ou transportadores (podendo estes ser íons, cargas ou buracos eletrônicos). Vale comentar que a fração da condutividade total devida aos transportadores (t) é igual a um. Portanto a condução iônica ocorre quando a densidade, assim

como, a mobilidade de defeitos iônicos é muito maior que a condução eletrônica ($t_i \approx 1$), sendo que o efeito contrário é válido para a ocorrência da condução eletrônica [23].

Os eletrólitos sólidos cerâmicos possuem inúmeras vantagens para serem utilizados como sensores devido ao fato deles apresentarem vida útil longa, condutividade iônica a elevadas temperaturas (acima de 800K), alta estabilidade química e física sobre uma extensa faixa de temperatura e a possibilidade de miniaturização. As respostas destes sensores são determinadas pela correlação entre as leis estabelecidas pela eletroquímica, conhecida como equação de *Nernst*, com as propriedades termodinâmicas do metal fundido e do eletrodo de referência. Devido a esta característica, estes sensores não necessitam de calibração.

O sensor de oxigênio baseado em eletrólito sólido de zircônia (ZrO_2) é o que atingiu o maior sucesso comercial. Estes sensores são largamente utilizados para determinar concentração de oxigênio em metais e vidros fundidos, e também em escapamentos de motores a combustão em automóveis.

Para se compreender o mecanismo destes sensores torna-se necessário o conhecimento da eletroquímica, mais especificamente a relação de *Nernst*, uma vez que o funcionamento do mesmo está correlacionado diretamente com as reações de oxidação e redução ante os elementos químicos presentes no banho metálico com o eletrodo de referência.

2.6 Conceitos Básicos sobre Eletroquímica

A essência de uma reação química está correlacionada diretamente com a ocorrência de uma transformação da matéria, na qual mudanças qualitativas na composição química de uma ou mais substância resultam em um ou mais produtos. Quando estas reações ocorrem utilizando-se de dispositivos conhecidos como células eletroquímicas, torna-se possível quantificar e qualificar estas mudanças, principalmente os fenômenos de transferência

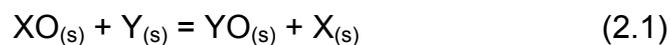
eletrônica e iônica. Este ramo do campo da química é conhecido como eletroquímica [24].

A história da eletroquímica teve início com as experiências realizadas por *Luigi Galvani* que criou uma pilha, ao acaso, por meio do contato indireto de dois metais distintos, quando realizava dissecação de uma rã. Anos depois, por meio de experiências realizadas por *Alessandro Volta*, ficou comprovado que durante as experiências de *Galvani*, ocorreu uma reação de óxido-redução, tendo a musculatura e os fluidos da rã atuados como um eletrólito [25].

Os primeiros estudos quantitativos sobre o fenômeno da eletrólise e também da eletroquímica foram realizados por *Michael Faraday* em 1833, sendo que este realizou inúmeras experiências que resultaram na elaboração de teorias que constituem os fundamentos da eletroquímica moderna.

Faraday também foi o primeiro a determinar nomenclaturas dos componentes de uma célula eletroquímica, onde o ânodo foi definido como o eletrodo, no qual as cargas negativas abandonam a solução; o cátodo como o elemento que recebe estes elétrons; e o meio (podendo ser sólido ou líquido), que transporta estas cargas, recebeu o nome de eletrólito [25].

Como exemplo de uma reação eletroquímica, pode-se citar uma reação hipotética envolvendo os metais X e Y puros e seus respectivos óxidos XO e YO, puros também, de acordo com a reação descrita pela equação 2.1.



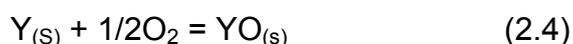
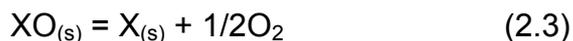
A energia livre de formação destes óxidos pode ser representada por ΔG°_{XO} e ΔG°_{YO} respectivamente, sendo que a equação geral da reação descrita em 2.1 pode ser representada por:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ}_{YO} - \Delta G^{\circ}_{XO} \quad (2.2)$$

Se as espécies envolvidas na reação descrita anteriormente forem puras e imiscíveis, a reação se procederá de forma espontânea sendo que, caso o

valor de ΔG° seja positivo, significa que o lado contendo XO e Y é mais estável quando comparado com o lado dos produtos e, quando ΔG° apresentar valores negativos, significa que o lado contendo YO e X é mais estável.

As reações globais, representadas pela equação 2.1 podem ser decompostas e analisadas em função da formação de óxidos.



A maneira pela qual a reação 2.1 foi decomposta nas reações 2.3 e 2.4 está perfeitamente correta. Contudo, estas não demonstram a transferência de elétrons na reação. Assumindo que na reação 2.1 o valor de ΔG° seja negativo, e a reação ocorra no sentido da esquerda para a direita, faz com que o elemento X se desprenda do oxigênio e acabe recebendo 2 elétrons. Simultaneamente, o elemento Y perde 2 elétrons e acaba por se unir ao átomo de oxigênio. Portanto, em termos de oxidação-redução o elemento Y foi oxidado, pois o estado de oxidação aumentou de 0 para +2 enquanto que, para o elemento X, o seu estado de oxidação foi reduzido de +2 para 0 atingindo assim a sua neutralidade.

A grande virtude das reações eletroquímicas é a possibilidade de observar, quantificar e obter algum tipo de trabalho por meio do intercâmbio de cargas entre as espécies atômicas e moleculares, sendo que estas reações ocorrem entre dois pólos fisicamente separados, podendo estar em contato com eletrólitos sólidos ou imersos em eletrólitos líquidos.

Portanto, a eletroquímica estuda, basicamente, as reações de óxido-redução correlacionadas com a conversão de potencial químico em potencial elétrico e vice-versa. Sendo que as células galvânicas transformam potencial químico em potencial elétrico (reação espontânea) e as células eletrolíticas convertem o potencial elétrico em potencial químico (reação não espontânea) como ilustra a Figura 2.6 [26].

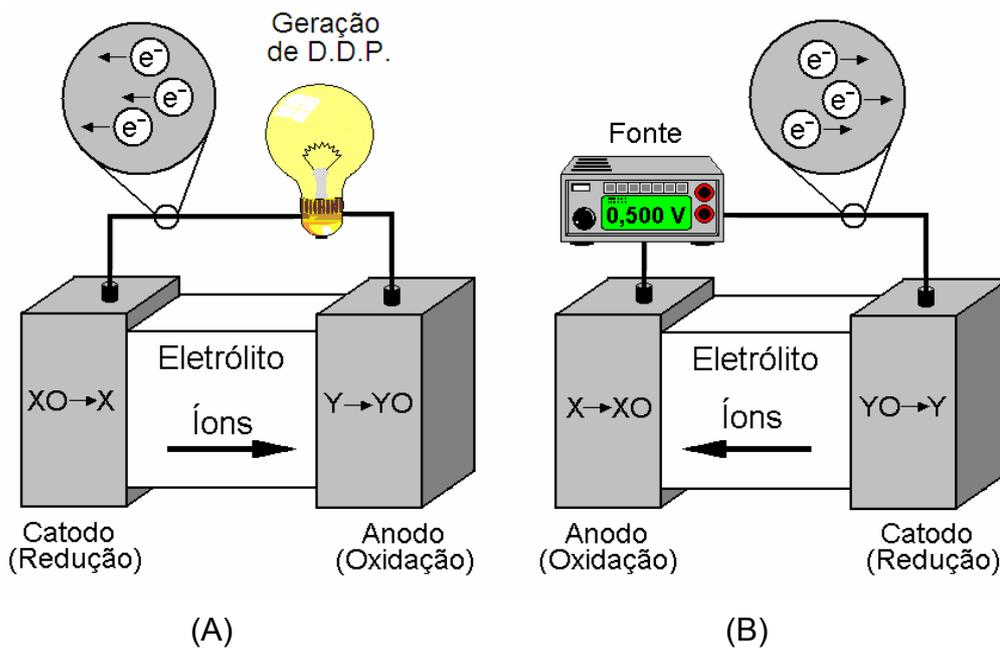


Figura 2.6 - Esquema simplificado ilustrando princípio de funcionamento de uma (A) célula galvânica e (B) célula eletrolítica [26].

A grande contribuição e utilidade de uma célula galvânica estão focadas na FEM (Força Eletro-Motriz) gerada, que é proporcional à diferença entre as energias livre da mistura dos eletrodos. Em outras palavras, a ddp ε é resultado da medição direta da ΔG da reação geral da célula.

Considerando uma célula galvânica, ilustrada na Figura 2.6 (A), onde uma carga elétrica dq , com uma ddp ε , passa pelo circuito externo da célula e esta consiga produzir uma quantidade de trabalho δW_{ext} , temos então a equação 2.5:

$$\delta W_{ext} = \varepsilon \cdot dq \quad (2.5)$$

Com a célula operando de modo reversível, é possível afirmar que o trabalho externo é acompanhado pelo decréscimo da energia livre, sendo representado pela equação 2.6:

$$\delta W_{ext} = - dG \quad (2.6)$$

A mudança da energia livre é acompanhada pela redução de dn mols dos reagentes do catodo acompanhado pela oxidação dos mesmos dn mols dos reagentes no anodo. A variação de energia livre ΔG durante conversão de dn mols de reagentes em produtos é dada pela equação 2.7:

$$dG = \Delta G \cdot dn \quad (2.7)$$

Combinando as equações 2.5, 2.6 e 2.7 temos:

$$\Delta G \cdot dn = -\varepsilon \cdot dq \quad (2.8)$$

Tomando z como o número de elétrons transferidos por cada átomo reduzido no catodo e oxidado no anodo, a quantidade dn em mol das cargas transferidas na reação geral pode ser descrita como:

$$dq = e \cdot N_{av} \cdot z \cdot dn \quad (2.9)$$

Onde a carga é dada por $e = 1,6 \times 10^{-19}$ Coulombs e o número de *Avogadro* $N_{av} = 6,02 \times 10^{23}$. Vale lembrar que a multiplicação destes dois fatores representa a carga de um mol de elétrons. Este produto também é conhecido como constante de Faraday, $F = 96500$ *Coulombs / mol*. Como *1 Coulomb* equivale a um *Joule* por *Volt* e uma *caloria* equivale a *4,184 Joule*, a constante de *Faraday* normalmente é expressa por $F = 23,06$ *kcal / mol.Volt*. Portanto, combinando as equações 2.8 e 2.9 temos:

$$\Delta G = -z(e \cdot N_{av})\varepsilon \cdot dq = -z \cdot F \cdot \varepsilon \Rightarrow \Delta G = -z \cdot F \cdot \varepsilon \quad (2.10)$$

Quando a célula se encontrar no estado fundamental, ou seja, líquidos e sólidos puros entram em reação, a equação 2.10 pode ser expressa da seguinte forma:

$$\Delta G^{\circ} = -z \cdot F \cdot \varepsilon^{\circ} \quad (2.11)$$

Na eletroquímica, a grandeza comumente monitorada é a diferença de potencial elétrico (V), uma vez que esta descreve a energia relativa de elétrons ou átomos dos reagentes e dos produtos das reações. A diferença de energia, entre dois pólos, ou seja, entre o catodo e o anodo, é medida em *Volts (Joules/Coulomb)*.

Uma reação de oxidação e redução é uma reação química na qual um ou mais elétrons provenientes de um átomo, ou de uma molécula, é transferida para outra. Isto ocorre, devido ao contato, uma perturbação termodinâmica e, com isso, o sistema tende a aumentar a entropia ou diminuir a energia livre pela transferência de elétrons [22,27].

2.7 A Equação ou a Relação de *Nernst*

O físico-químico alemão *Walter Hermann Nernst*, além de ter recebido o prêmio Nobel no ano de 1920 pela elaboração da terceira lei da termodinâmica, foi também o responsável pelo desenvolvimento da teoria correlacionando a termodinâmica com a condutividade elétrica em soluções ionizadas. Esta teoria é expressa e demonstrada por meio de uma relação matemática denominada, em sua homenagem, equação de *Nernst* [15,19,26].

Esta equação correlaciona a energia livre de *Gibbs* (ΔG) com a força eletromotriz (FEM) a um sistema conhecido como célula galvânica mostrada na Figura 2.6 (A). Esta relação pode ser descrita pelos seguintes conjuntos de equações:



$$Q = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (2.13)$$

As reações descritas pela equação 2.12 e equação 2.13 têm o equilíbrio do potencial químico, onde Q é o coeficiente de reação [27].

Das leis da termodinâmica, temos as equações 2.14 e 2.15 que podem ser correlacionadas com a equação 2.13 e resultando na equação 2.16, conhecida como equação de *Nernst* (relação determinada pelo físico-químico alemão *Walther Hermann Nernst*).

No equilíbrio onde $\Delta\varepsilon = 0$ e $Q_{eq} = K$, a relação anteriormente determinada pela equação 2.16 pode, também, ser expressa pela equação 2.17 [27].

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q \quad (2.14)$$

e

$$\Delta G^{\circ} = -z.F.\varepsilon^{\circ} \quad (2.15)$$

onde:

R = Constante geral dos gases (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹)

T = Temperatura em *Kelvin* (K)

Q = Coeficiente de Reação

F = Constante de *Faraday* (96,485 kC/mol)

z = número de elétrons envolvidos na estequiometria da reação

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (2.16)$$

$$\varepsilon^{\circ} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (2.17)$$

A importância da equação de *Nernst* pode ser comprovada pela utilização da mesma pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) para se verificar o funcionamento adequado ou não de uma sonda eletroquímica. A vantagem deste procedimento é a não necessidade da utilização de outro dispositivo, além do sensor a ser aferido e da determinação da temperatura mais adequada para a utilização do mesmo [23].

2.8 Eletrólitos Sólidos Aplicados na Forma de Sensores

Devido às características peculiares, os eletrólitos sólidos possuem uma imensa gama de aplicações. Os materiais cerâmicos baseados em zircônia estabilizada são largamente utilizados na forma de sensores de oxigênio, sendo que a sonda *Lambda*, aplicada em sistemas de exaustão de automóveis é o principal produto comercial deste material.

A pressão parcial de oxigênio pode ser determinada eletroquimicamente pela medida da diferença de potencial entre dois eletrodos porosos depositados sobre na superfície da membrana eletroquímica, constituídos de uma membrana de eletrólito sólido, submetidos a diferente pO_2 , sendo uma de referência que é constituída pelo ar atmosférico.

A Figura 2.7 esquematiza um sensor de oxigênio utilizado em sistema de exaustão em motores a combustão. A reação de transferência total de carga sobre ambos os lados da célula é dada pela equação 2.18 [20].

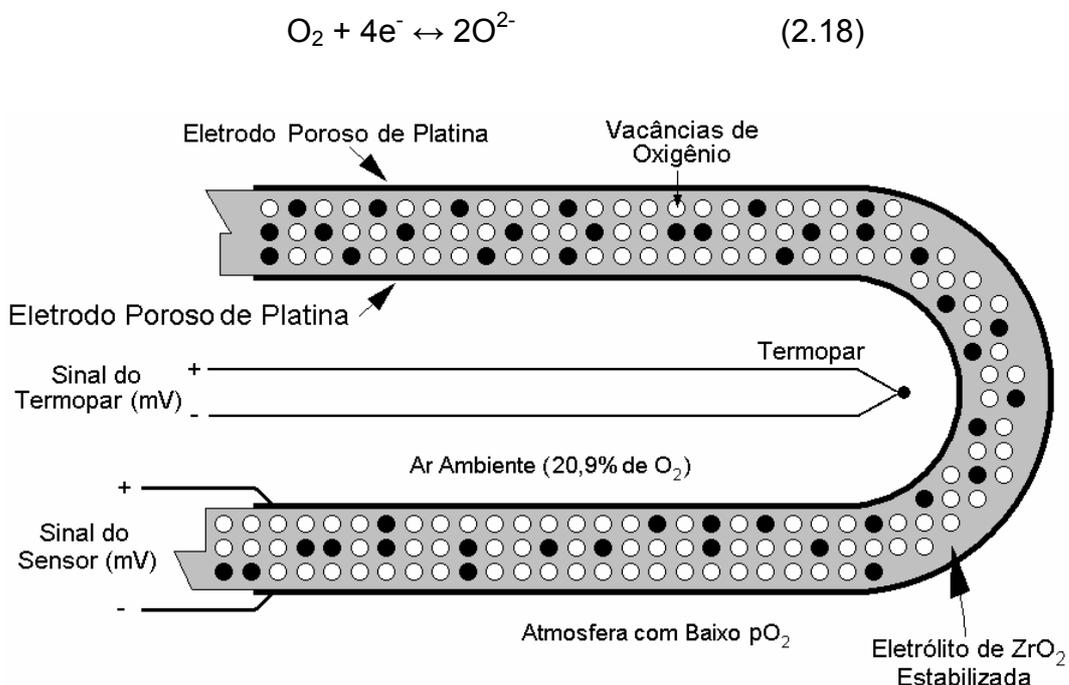


Figura 2.7 - Sensor de oxigênio para monitoramento de exaustão de gases em escapamento de automóveis [28].

Conseqüentemente, a força eletromotriz (FEM) da célula relaciona-se com as pressões parciais de oxigênio sobre ambos os lados da membrana, por meio da Equação de *Nernst* (equação 2.19).

$$\varepsilon = \frac{R.T}{4F} \ln \frac{pO_2''}{pO_2'} \quad (2.19)$$

Na equação anterior, pO_2'' e pO_2' , são respectivamente, as pressões parciais de oxigênio sobre ambos os lados da atmosfera da membrana e F a constante de *Faraday* [29]

Na equação 2.18, assume-se que o oxigênio adsorvido nas superfícies do eletrodo está em equilíbrio com o oxigênio na fase gasosa. No caso onde um dos eletrodos está exposto a uma mistura gasosa reativa, a força eletromotriz da célula torna-se um reflexo da atividade termodinâmica do oxigênio sobre o eletrodo em questão. Desta forma, a equação 2.19 pode também ser representada pela equação 2.20.

$$\varepsilon = \frac{R.T}{4F} \ln \frac{\alpha_0''}{pO_2'} \quad (2.20)$$

Portanto, na equação anterior, o pO_2'' foi substituído pela atividade termodinâmica do oxigênio (α_0) sobre o eletrodo. Entretanto, em inúmeros sensores, principalmente quando aplicados sobre os gases poluentes da atmosfera, a lei de *Nernst* não é seguida. Uma simples proporcionalidade entre a voltagem gerada pela célula e a concentração é utilizada para detecção de teores de oxigênio, sendo que este sistema é conhecido como sensor de não-equilíbrio [20].

Um outro dispositivo baseado em eletrólito sólido de zircônia muito difundido é o sensor de oxigênio utilizado para detecção de teores de O_2 dissolvidos em banhos metálicos e, em especial, na produção de aço e demais ligas ferrosas. A montagem em detalhes deste tipo de sensor está representada pela Figura 2.8.

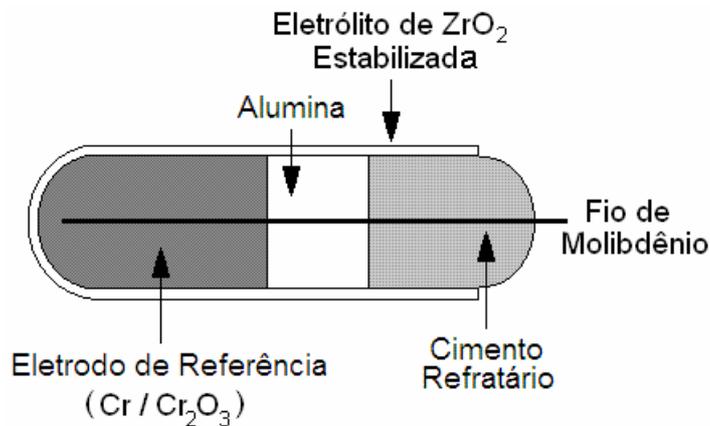


Figura 2.8 - Esquema de um sensor de oxigênio descartável utilizado para monitoramento de teores de oxigênio dissolvidos em banhos metálicos.

O oxigênio é utilizado pelas indústrias siderúrgicas para refinar o metal, retirando impurezas. Contudo a presença do mesmo deve ser evitada na liga ferrosa, uma vez que, este reage fortemente com o carbono, formando bolhas durante o processo de conformação do material e, conseqüentemente, reduzindo as suas propriedades mecânicas. Este teor de oxigênio é controlado por meio da adição de elementos desoxidantes (normalmente alumínio metálico ou zircônio metálico). O monitoramento efetivo é realizado pela utilização de um sensor descartável, baseado em eletrólito sólido de zircônia estabilizada, utilizando-se como referência a reação entre óxido de cromo III e cromo metálico e também a relação de *Nernst* simplificada, conforme mostram a equação 2.21 e a equação 2.22 [14,30].



$$\log a_0 = \frac{10.08 \cdot \varepsilon_0 - 13580}{T} + 8,62 \quad (2.22)$$

Na equação 2.22 temos que a_0 é a densidade de oxigênio dissolvido (em ppm), ε_0 é a força eletromotriz gerada pela célula (mV) e a temperatura (T), do banho, dada em escala *Kelvin* (K).

2.9 Beta Alumina

2.9.1 Na- β -Alumina: Beta Alumina Sódica

A β -alumina foi descoberta no ano de 1916 como um subproduto do processo *Bayer* e ainda teve o mérito de ter sido a primeira forma alotrópica da alumina. As principais características deste material foram determinadas por estudos baseados na técnica de difração por raios X, durante a década de 1930. O cristal é formado por camadas paralelas e finas de alumina separadas por um plano, no qual o íon sódio está confinado.

A Tabela 2.5 mostra os parâmetros de rede de β -alumina normalmente encontrado na literatura [31-33].

A estrutura básica e a configuração cristalina da β -alumina foram reveladas pela primeira vez pelos pesquisadores *Beevers* e *Ross* no ano de 1937. Posteriormente, baseado em experimentos laboratoriais, foi identificada uma nova fase, que foi denominada β'' -alumina. A estrutura da β -alumina está ilustrada na Figura 2.9, na qual se pode observar que os blocos de Al^{3+} e O^{2-} formam uma estrutura similar a de um espinélio ($\text{Mg}.\text{Al}_2\text{O}_4$), resultando no “bloco espinélio” da β -alumina [26,31-33].

Tabela 2.5 - Parâmetros de rede de β -alumina relatados na literatura [31-33].

Elemento	Eixo c (Å°)	Bloco Unitário (Å°)	Eixo a (Å°)
Na β'' (dopado com Li)	33,539	11,180	5,617
K β'' (dopado com Li)	34,078	11,359	5,619
Rb β'' (dopado com Li)	34,344	11,448	5,613
Na β	22,530	11,265	5,594
K β	22,729	11,365	5,596
Li β	22,642	11,321	5,593
Ag β	22,498	11,249	5,594

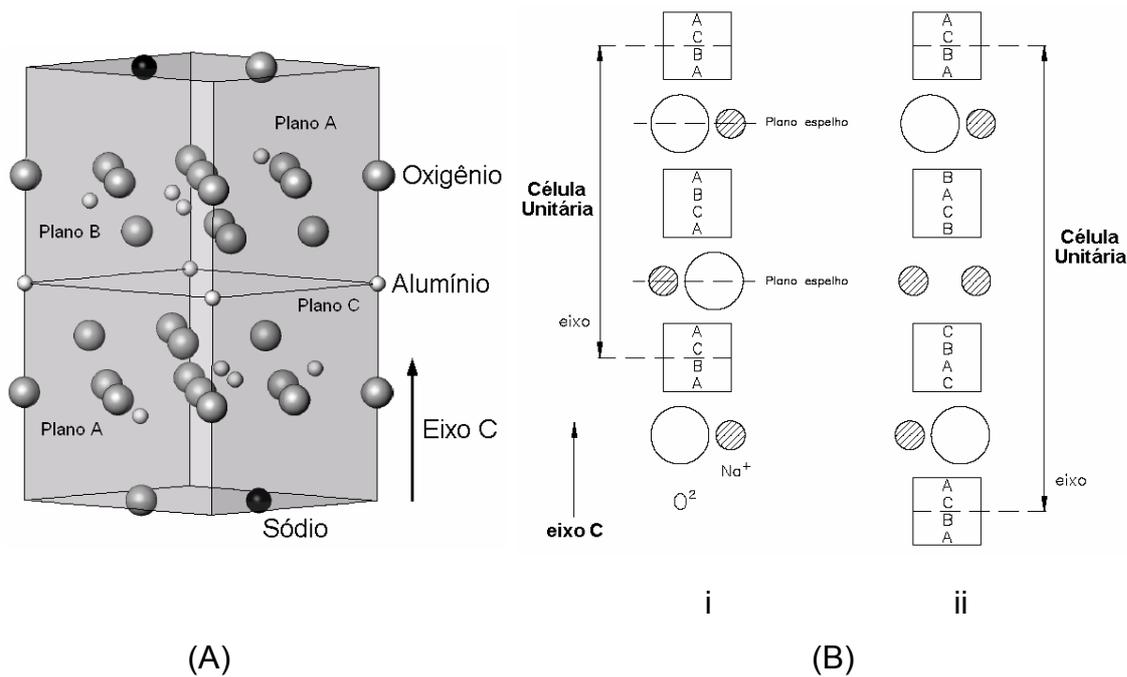


Figura 2.9 - (A) Ilustração do empacotamento atômico típico da β -alumina e (B) detalhe do posicionamento dos blocos tipos espinélio e dos íons de oxigênio e sódio na (i) β -alumina e (ii) β' -alumina [26,31,33].

Na Figura 2.10 pode ser observada as prováveis posições dos íons sódio, representados pelos círculos vazios, e os íons oxigênio representados pelos círculos cheios, na estrutura cristalina. A posição ideal, conhecida como posição *BR* (*Beevers Ross Position*), está representada pelo cátion localizado entre as linhas tracejadas. A posição *aBR* (*anti- Beevers Ross Position*) é representada pelos íons sódio que ocupam os vértices do hexágono, e a última possível posição cristalográfica na qual podem estar contidos os íons de sódio, conhecido como a *mO* (*mid oxigem position*) corresponde à posição intermediária entre *BR* e *aBR* [31,34,35]

A β -alumina possui, em sua estrutura hexagonal, eixos helicoidais duplos, sendo que a fórmula estequiométrica ideal é dada por $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ($2\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$), formando uma célula unitária composta por dois blocos tipo espinélio. O plano de condução, perpendicular ao eixo "c", ocorre pela

movimentação de íons Na^+ entre as posições *BR* e *aBR* para duas posições *mO* para, em seguida, ocupar posições *BR* e *aBR* novamente [35].

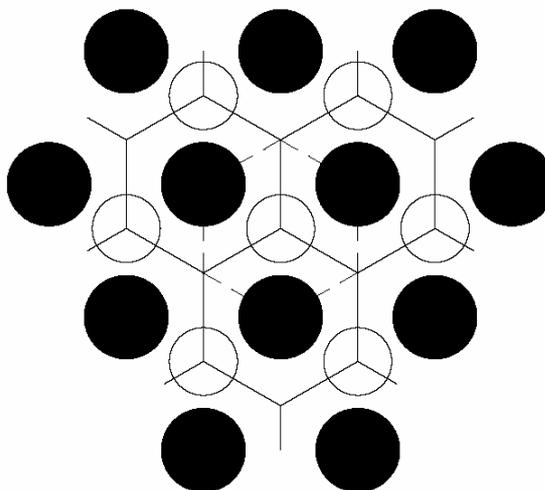


Figura 2.10 - Provável posição dos íons sódio e oxigênio na estrutura Na- β -alumina [34]: íons sódio = círculos vazios; íons oxigênio = círculos cheios.

Pela substituição dos íons Na^+ por outros íons, a β -alumina pode também conduzir íons do tipo lítio, prata, potássio, lantânio, entre outros. Porém, o sódio é o que flui com maior facilidade sobre o plano de condução sem sofrer grandes alterações de potencial elétrico. Esta condução é favorecida pela estrutura cristalina, sendo que a fase β'' -alumina pode conduzir até cinco vezes mais íons sódio quando comparada com a fase β -alumina. Vale lembrar que ambientes onde o teor de umidade é elevado, a condutividade iônica é prejudicada devido à presença de íons H_3O^+ no plano de condução.

A Tabela 2.6 mostra a porcentagem relativa na qual os íons podem ocupar as posições *BR*, *aBR* e *mO* nas β -alumina de sódio, potássio, prata e titânio [31,35].

A β'' -alumina em sua estrutura romboedral com eixos helicoidais triplos apresenta a fórmula estequiométrica ideal, que é dada por $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,33\text{Al}_2\text{O}_3$. Para este caso, o plano condutor não se encontra em um plano do tipo espelho, mas sim de forma desalinhada, tanto que é praticamente impossível distinguir o plano *BR* e o plano *aBR* na estrutura da β'' -alumina [35].

Tabela 2.6 - Percentagem relativa das posições assumidas pelos íons dentro da estrutura cristalina dos diferentes tipos de β -alumina.

Composto	Porcentagem Relativa dos Íons que Ocupam a Posição		
	<i>BR</i>	<i>aBR</i>	<i>mO</i>
Na- β -alumina	59%	0%	41%
K- β alumina	54%	0%	46%
Ag- β alumina	53%	34%	13%
Ti- β alumina	70%	30%	0%

Na β -alumina, a exemplo de outras fases cerâmicas condutoras iônicas, a presença de cálcio e silício prejudicam a condutividade, uma vez que estes elementos atuam sobre o contorno de grão (em materiais policristalinos), favorecendo a condutividade eletrônica e interferindo na transição da fase α -alumina para as fases β e β'' respectivamente. Contudo, quando estes elementos estão presentes, eles podem proporcionar elevada resistência ao choque térmico [40].

A Figura 2.11 ilustra o diagrama de equilíbrio da β -alumina. Neste diagrama também é possível observar a fronteira entre as várias formas alotrópicas da alumina, inclusive a β'' -alumina

A formação das fases β -alumina e β'' -alumina pode ser alcançada, com relativa facilidade, em temperaturas acima de 1200°C, utilizando-se da mistura convencional de óxidos (Al_2O_3 , Na_2O , Li_2O em proporções adequadas), calcinação, conformação e sinterização [31,37].

Contudo, tornam-se necessários certos cuidados para sinterizar estes materiais, uma vez que a taxa de evaporação dos íons alcalinos (Na^+ ou K^+ principalmente), presentes na estrutura das betas aluminas pode favorecer alterações na estequiometria final do corpo sinterizado. Este fator possui maior importância para a fase β'' -alumina, pois segundo *Vangrunderbeek et al.* [32,38], o fato desta fase possuir uma quantidade maior de óxido de sódio em sua estrutura, faz com que ela tenda a ser metaestável e coexistir como defeito da fase β -alumina, ao invés de se separar em duas fases distintas.

Porém, *Nafe et al.*[39] contestam este resultado, pois alegam que uma atmosfera controlada pode evitar este problema, sendo perfeitamente possível obter a fase β'' -Alumina.

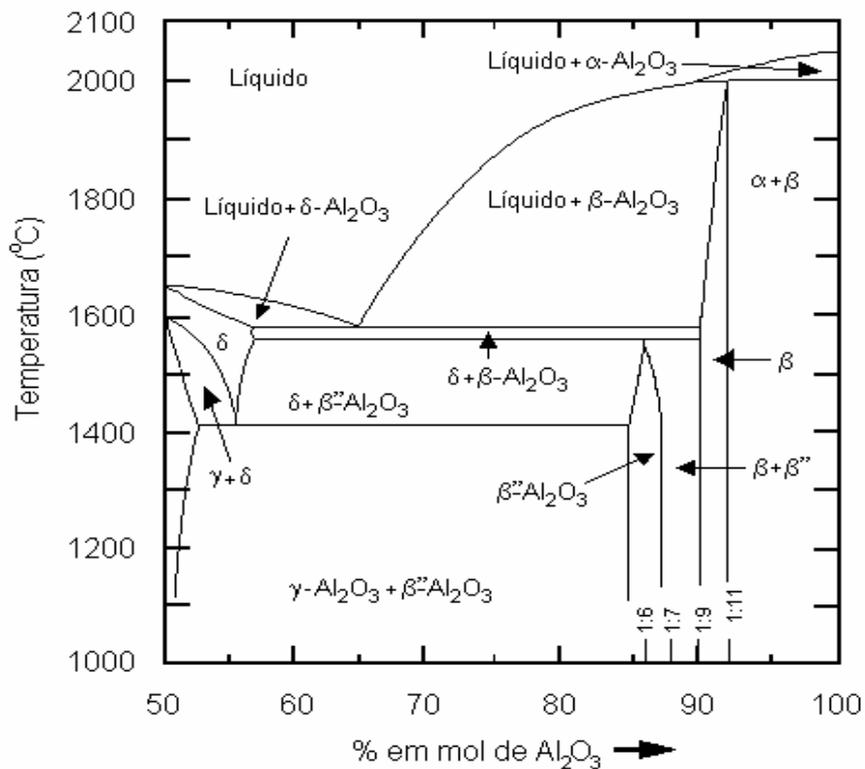


Figura 2.11 - Diagrama de equilíbrio binário entre Na_2O e Al_2O_3 , figura adaptada de *Vandecruys* [36].

Por outro lado, sabe-se que a adição de pequenas quantidades de óxido de lítio ou óxido de magnésio (em torno de 0,7% a 0,8%, em peso, na composição) aumenta a estabilidade da β'' -Alumina, evitando que esta se difunda em uma fase dupla formada por aluminato de sódio e β -alumina. Já a presença de outros componentes, tais como o óxido de cálcio, óxido de silício e o próprio aluminato de cálcio, tendem a migrar para o contorno de grão na forma de fase líquida, induzindo o crescimento excessivo dos grãos. Isto prejudica a condutividade iônica, assim como a resistência mecânica do material. A formação de fase líquida, também pode auxiliar os mecanismos de densificação [40,41,46].

Logo, para se obter eletrólitos sólidos com propriedades microestruturais adequadas, torna-se importante o controle da atmosfera de sinterização para evitar a perda de componentes por evaporação.

Até o final da década de 1960, a β -alumina foi pesquisada e estudada apenas pelos cristalógrafos e por alguns ceramistas que construíram fornos industriais. Porém, uma idéia proposta em 1967 pelos pesquisadores *Yao, Kummer* e *Weber* da *Ford Motor Company* para a criação de uma pilha eletroquímica, impulsionaram as pesquisas e desenvolvimentos de produtos baseados em eletrólitos sólidos de β -alumina. A proposta baseava-se na reação entre sódio e enxofre para a produção de automóveis elétricos em substituição aos de motores de combustão [34].

Neste histórico, a β -alumina teve o mérito de ter colaborado com o avanço e o melhor conhecimento dos mecanismos de transporte iônico. Vale lembrar que muitas das técnicas de caracterização e análise de materiais baseados em ressonância nuclear magnética, leitura de respostas elétricas entre frequências na faixa de 10^{-6} Hz a 10^{15} Hz, assim como técnicas de difração de raios X e difusões atômicas, foram resultados de pesquisas correlacionadas com a condutividade e supercondutividade iônica [35,42,43].

Desta forma, o entendimento e a compreensão dos mecanismos de formação e transporte iônico nos eletrólitos de β -aluminas trouxe grandes avanços para um maior conhecimento das teorias físicas e químicas que, atualmente, sustentam alguns princípios da ciência e da engenharia dos materiais.

Atualmente, é possível afirmar que não existe uma grande expectativa comercial para a β -alumina, como a que ocorreu na década de 1970. Depois de meados de 1980, as pesquisas baseadas em β -alumina diminuíram, acarretando em uma redução no número de publicações, assim como o interesse e o investimento por parte da comunidade científica e das indústrias, de um modo geral. Tal fato se deu principalmente devido à aparição de novas tecnologias, materiais mais eficientes e mais seguros, correlacionados com a geração e armazenamento de energia elétrica. No entanto, devido à preocupação com o monitoramento dos elementos nocivos ao meio ambiente,

a β -alumina volta a despertar grande interesse comercial e científico principalmente na área de sensores para monitoramento de gás enxofre e elementos alcalinos, uma vez que existe um número razoável de pesquisas sendo relatadas em artigos e patentes [44-46].

2.9.2 La- β -Al₂O₃: Hexaluminato de Lantânio (LaAl₁₁O₁₈)

Desde a descoberta da propriedade de condução iônica nas β -aluminas sódicas, muitas pesquisas correlacionadas com este mecanismo de condutividade foram realizadas, sendo que uma linha muito comum foi à realização de experiências substituindo-se os íons sódio por outros tipos monovalentes, divalentes e até mesmo trivalentes [47-50].

Basicamente, existem duas fases identificadas e reportadas no sistema binário Al₂O₃-La₂O₃. Uma delas possui estrutura na forma de peroviskita, sendo que a fórmula estequiométrica é dada por LaAlO₃. A segunda possui estrutura “tipo β -alumina”, na qual a sua fórmula estequiométrica é dada por LaAl₁₁O₁₈. Vale comentar que esta última foi estudada pela primeira vez pelos pesquisadores *Roth and Hasko* ainda na década de 1950 [51].

A fase cerâmica La- β -alumina (conhecido também como hexaluminato de lantânio) tem atraído o interesse científico para ser utilizado como eletrólito sólido para determinação de teores de oxigênio e enxofre em ligas ferrosas no estado líquido, assim como condutores iônicos [14,52].

Esta fase, normalmente é difícil de ser obtida por métodos convencionais, ou seja, pela mistura de óxidos, por apresentar uma cinética de formação lenta, e em muitas vezes são necessárias etapas consecutivas de calcinação [51-54].

Outras aplicações envolvendo a fase La- β -Al₂O₃, devido as suas propriedades refratárias, são as utilizações como reforço de compósitos cerâmicos baseados em alumina, como recobrimento (*coating*) para proteção de componentes expostos a altas temperaturas e também para produção de suportes catalíticos [55-57].

2.10 Processos para Conformação de Materiais Cerâmicos

Para a produção e conformação de protótipos dos sensores, dentre as inúmeras técnicas utilizadas para fabricação de materiais cerâmicos, as de prensagem isostática e a colagem de barbotina são largamente empregadas devido à relativa facilidade na preparação do ferramental, e por apresentarem uma boa relação custo e benefício.

2.10.1 Prensagem Isostática

O processo de prensagem compreende uma operação combinada de compactação e conformação de um material granulado, utilizando-se de moldes, com partes ou totalmente, flexíveis. Materiais produzidos por esta técnica possuem, como principais características, a possibilidade de produção em larga escala, baixa retração após a secagem. O processo de prensagem isostática ainda permite a produção de compactos verdes com elevado grau de densificação e com formas relativamente complexas, principalmente quando comparadas com as obtidas pela prensagem uniaxial como, por exemplo, perfis e tubos [58,59].

A prensagem isostática de compactos verdes é um método muito difundido no meio industrial, principalmente, para a produção de componentes com elevado grau de precisão dimensional, tais como peças para bombas, bicos de maçaricos e de soldas, ferramentas de corte e de usinagem (*Bit*), ferramentas e próteses para aplicações biomédicas.

Dentre os produtos obtidos por esta técnica, destacam-se aqueles que apresentam formas de cilindro e esferas. Para tal, utiliza-se um molde de elastômero flexível que é preenchido com o pó cerâmico e este conjunto (como indica a Figura 2.12), após a selagem, é imerso em um fluido que é pressurizado gradativamente por uma prensa, até atingir a pressão desejada. Esta que pode chegar a valores da ordem de 500MPa [59].

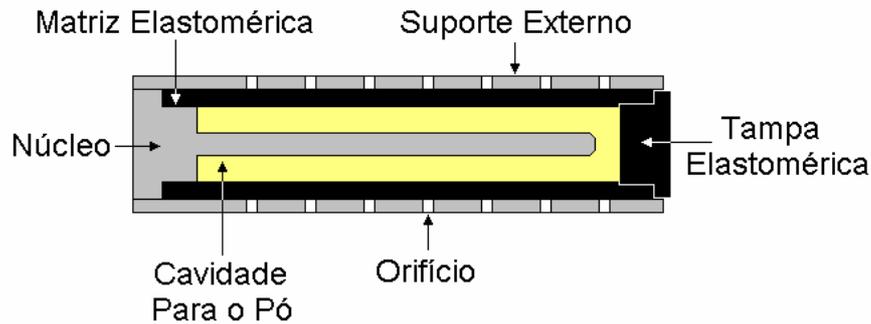


Figura 2.12 - Esquema ilustrando o molde utilizado para compactação de pó cerâmico por prensagem isostática a frio (*CIP*).

Várias concepções de prensas isostáticas foram desenvolvidas ao longo dos anos e as principais são a prensa isostática a frio (*CIP*) e a prensa isostática a quente (*HIP*). A prensagem isostática a frio é o processo comumente empregado por várias indústrias cerâmicas por apresentar uma configuração mais simples e utilizar-se de fluidos líquidos pressurizados à temperatura ambiente.

Os materiais empregados para a fabricação dos moldes devem possuir características que possibilitem a construção de estruturas rígidas, que suportem a pressão aplicada durante o processo de compactação. Assim, o controle da dureza e da espessura da parede se torna de fundamental importância para o projeto do molde. Elastômeros de baixa dureza geram compactos verdes com baixa qualidade devido à compactação irregular, enquanto que os elastômeros com elevada dureza geram superfícies de textura uniforme, porém aumenta-se consideravelmente a probabilidade de ocorrer fissuras e danos na estrutura do compacto [58-60].

Vale lembrar que cortes e mudanças abruptas na seção do molde devem ser evitados, pois estes não permitem a movimentação do pó durante a compactação, gerando pontos de acúmulo de tensões e resultando em defeitos na superfície assim como na estrutura do compacto a verde [59].

Neste processo, a escolha de materiais adequados para a produção dos moldes e a formulação adequada do pó cerâmico (sobretudo no que se diz a granulação) torna-se fatores importantes para a obtenção de produtos com elevada qualidade e livres de defeitos.

2.10.2 Colagem de Barbotina

A colagem de barbotina é uma das técnicas de conformação cerâmica que permite o maior número de detalhamento, ou seja, que possibilita a produção de peças com formas geométricas complexas, quando comparado com as demais técnicas de conformação de materiais cerâmicos [58,61].

A colagem é uma técnica consolidada que vem sendo utilizada por um longo tempo para a produção de peças cerâmicas tradicionais como, por exemplo, louças de mesa e louças sanitárias, podendo também ser aplicada para a conformação de peças de cerâmicas técnicas e também cerâmicas avançadas.

A grande vantagem da colagem de barbotina é a sua flexibilidade, pois possibilita a conformação de peças sólidas e maciças, além de peças ocas com paredes delgadas e extremamente detalhadas, ou seja, peças que possuem formas geométricas complexas. Por outro lado, as desvantagens normalmente estão na dificuldade do controle da espessura da parede (baixa precisão dimensional) e baixas taxas de produtividade.

Basicamente este processo envolve as etapas de preparação do molde, preparação da barbotina, preenchimento do molde, esgotamento e retirada do excesso de barbotina em peças ocas, secagem e acabamento das peças. A Figura 2.13 [60,61] ilustra os detalhes gerais da conformação de peças ocas e peças sólidas por colagem de barbotina.

Barbotina ou suspensão nada mais é do que uma mistura entre materiais sólidos particulados estabilizados (que se encontram em movimento *Browniano*) em um solvente, geralmente a água. Nestes sistemas coloidais é comum o tamanho médio das partículas dispersas serem da ordem de alguns micrômetros. Estas partículas são extremamente sensíveis a interações das componentes das inúmeras forças como, por exemplo, do tipo *Van der Waals*, eletrostática e hidrodinâmica [58].

A Tabela 2.7 apresenta possíveis composições de suspensões tipicamente utilizadas neste tipo de conformação cerâmica [58-60].

Tabela 2.7 - Composição típica de suspensões utilizadas para conformação cerâmica por colagem de barbotina [58,60].

Matéria-prima	Concentração (% em Volume)	
	Porcelana	Alumina
Sílica	10 - 15	---
Feldspato	10 - 15	---
Argila	15 - 25	---
Alumina	---	40 - 50
Água	45 - 60	50 - 60
Defloculante	< 0,5	0,5 - 2,0
Ligante	---	0,0 - 0,5

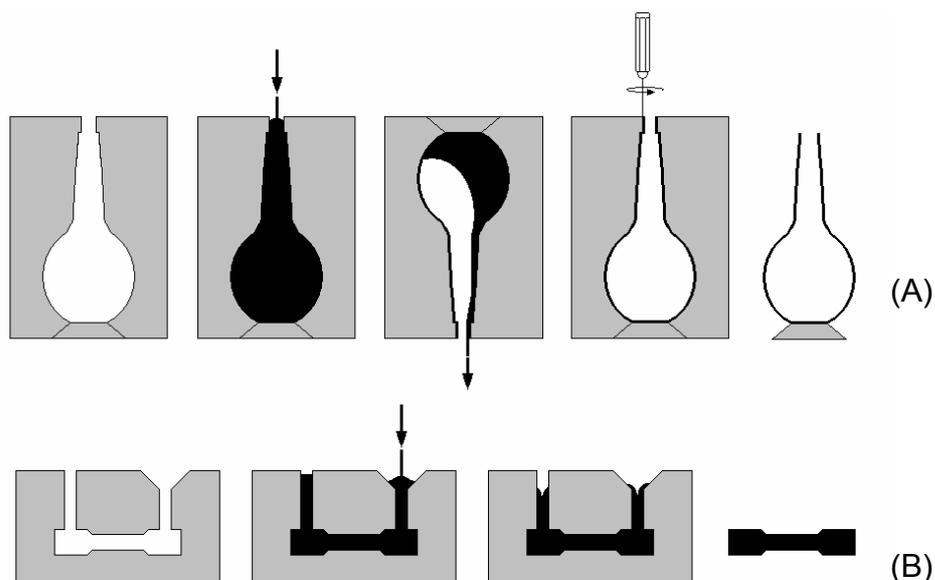


Figura 2.13 - Peças ocas (A) e peças maciças (B), produzidas pela técnica da colagem de barbotina [60,61].

As barbotinas são projetadas para que sejam estáveis por um longo tempo, sem apresentar decantação excessiva e, para que possuam uma viscosidade aparente abaixo de 2000mPa.s.

Normalmente estas possuem uma vida útil, principalmente devido à degradação dos agentes defloculantes e ligantes. Contudo, a barbotina, antes

de ser utilizada, sofre um processo de envelhecimento que pode variar entre 8 a 48 horas, buscando se obter uma maior estabilidade da mesma.

Para a obtenção de um produto colado, com elevada qualidade de acabamento e boas características físicas, necessita-se um rígido controle das propriedades da barbotina, como por exemplo, o controle da viscosidade, relação entre material sólido e solvente, distribuição do tamanho de partículas, nível de defloculação entre outros. A Tabela 2.8 apresenta os principais defeitos encontrados em peças obtidas por este processo, enquanto que a Tabela 2.9 descreve os principais problemas correlacionados com a inadequação das características reológicas da barbotina [58,60].

Tabela 2.8 - Principais defeitos encontrados em peças cerâmicas (a verde) conformadas pelo processo de colagem de barbotina [58].

Defeitos Macroscópicos	Defeitos Microscópicos
Variação da espessura da parede	Gradiente de empacotamento
Distorção da peça	Segregação de partículas (por tamanho)
Trincas e quebras	Segregação de partículas (por densidade)
Vazios (bolhas internas)	Laminação
Furos de ar (<i>pinholes</i>)	
Superfície ondulada	

Tabela 2.9 - Principais problemas causados pela inadequação das propriedades reológicas em peças conformadas pela técnica de colagem [60].

Característica	Problema
Viscosidade Baixa	Trincas, sedimentação de partículas densas e tempo de colagem demasiadamente alta.
Viscosidade Alta	Furos de ar (<i>pinholes</i>), tempo de colagem muito rápida, favorecimento da aparição de trincas.
Tixotropia Alta	Tempo de colagem muito longo.
Tixotropia Baixa	Tempo de secagem excessivamente longo.

2.11 Mecanismo de Sinterização

O processo de sinterização utiliza o calor como fonte de energia para converter o pó cerâmico em um sólido policristalino através de reações ativadas termicamente [62,63].

Na sinterização via fase sólida, é necessária que o sistema de pó possua elevada relação área/massa. A força motriz para a sinterização origina-se da redução do excesso de energia livre superficial do pó. Em altas temperaturas o material é transportado de regiões de alto potencial químico para aqueles com potencial mais baixo. O transporte de material pode ser feito através de dos mecanismos descritos na Tabela 2.10 e na Figura 2.14 [62].

Tabela 2.10 - Tipos de mecanismos de transporte de massa durante a sinterização via fase sólida [62].

Número	Mecanismo	Origem	Destino
1	Difusão pela Superfície	Superfície	Pescoço
2	Difusão pela Rede	Superfície	Pescoço
3	Transporte de Vapor	Superfície	Pescoço
4	Difusão pelo contorno de grão	Contorno de Grão	Pescoço
5	Difusão pela rede	Contorno de Grão	Pescoço
6	Difusão de Discordâncias	Discordâncias	Pescoço

OBS: Os números correspondem aos mecanismos ilustrados na Figura 2.14.

Microscopicamente os processos de transporte de material durante o processo de sinterização, se baseia na diferença de pressão entre a superfícies côncavas e convexas das partículas, que levam à formação dos contornos de grãos em direção ao centro da curvatura e resultam na eliminação dos poros e no crescimento de grão [62,63].

Analisando os mecanismos de transporte de massa citados na é possível separar estes em dois grupos distintos, aqueles que apenas promovem o transporte de massa e os que transportam massa e promovem a densificação.

Os mecanismos de difusão pela superfície, a condensação e evaporação pertencem ao primeiro grupo, e a difusão pela rede e a difusão pelo contorno são responsáveis pela densificação do corpo cerâmico e eliminação da porosidade [63].

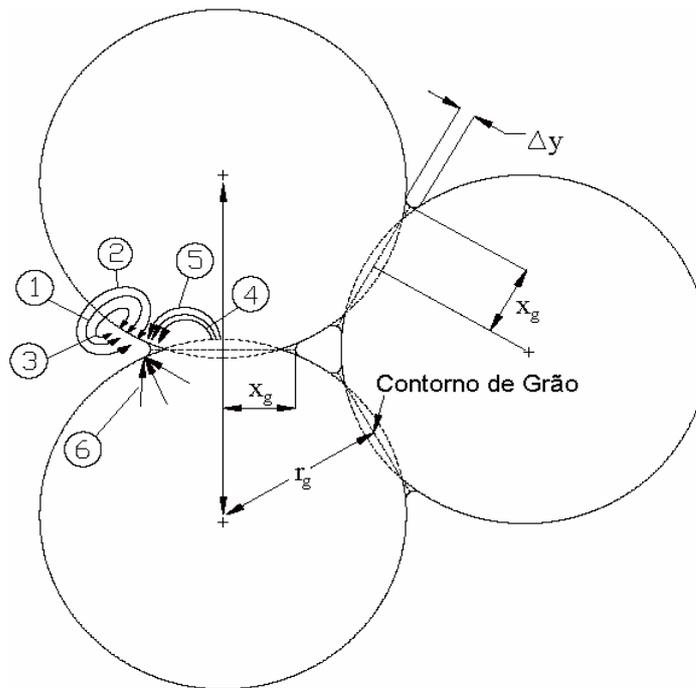


Figura 2.14 - Representação esquemática dos mecanismos de transporte de massa - estágio inicial da sinterização [62].

A sinterização via fase líquida consiste na introdução de um agente formador de líquido em quantidade suficiente para criar uma camada fina que envolva todas as partículas. Esta técnica é comumente utilizada para se obter cerâmicas densas utilizando-se de temperaturas menores de sinterização. Este efeito é possível, pois a fase líquida permite um transporte de massa mais efetivo, uma vez que eleva a difusividade do sistema. Este método aumenta levemente a taxa de retração de queima, podendo provocar deformações no corpo cerâmico [63].

Para anular o crescimento exagerado de grãos, o líquido deve possuir molhabilidade suficiente para cobrir todas as partículas de uma maneira uniforme. Caso o líquido não tenha viscosidade suficiente para fluir entre as partículas, poderá ocorrer o crescimento exagerado de grãos devido a

formação de um ponto de nucleação ou até mesmo uma fase recristalizada durante o resfriamento, resultando em uma microestrutura heterogênea

Independente do mecanismo de sinterização predominante, em temperaturas elevadas, o sistema procura fechar ou eliminar os poros pelas partículas que tendem a migrar para os interstícios. Este fenômeno é conhecido como densificação e o mecanismo depende fortemente do grau inicial de empacotamento das partículas e da quantidade de energia fornecido ao sistema na forma de calor e do tempo de queima do material [62,63].

2.12 Técnicas para Caracterização de Materiais

Dentro deste tópico estão descritos os principais métodos e ferramentas utilizados para a caracterização das fases cerâmicas baseadas em β -alumina, além do eletrodo auxiliar (contra-eletrodo), e eletrodo de referência, que foram conformados e utilizados para o desenvolvimento desta tese de doutorado.

2.12.1 Difração de Raios -X

A geração de raios X é dada pela aplicação de algumas dezenas de quilovolts entre uma placa metálica e um filamento pré-aquecido, onde os elétrons são acelerados pela diferença de potencial elétrico e estes bombardeiam um alvo metálico. Os átomos do alvo absorvem a energia dos elétrons e re-emitem esta energia (difratam) na forma de raios X que são direcionados através de uma janela de berílio metálico para, então, serem colimados e utilizados nos estudos cristalográficos [64].

Um difratograma de raios X, basicamente, contém dois tipos de informações representadas por um sistema cartesiano de coordenadas, a posição ou ângulo onde ocorrem às difrações (eixo da abscissa) e a intensidade ou a magnitude dos picos difratados (eixo da ordenada) [65,66].

A identificação de um determinado material é baseada na difração de um feixe monocromático de raios X, com comprimento de onda λ , por meio de interferências destrutivas ou construtivas pelos planos de alta concentração

atômica da amostra. As interferências construtivas, que ocorrem quando a vibração dos elétrons dos átomos do cristal emite raios X de mesma frequência dos raios X incidentes, produzem reflexões em determinadas direções conhecidas como difração. A Figura 2.15 ilustra o fenômeno descrito.

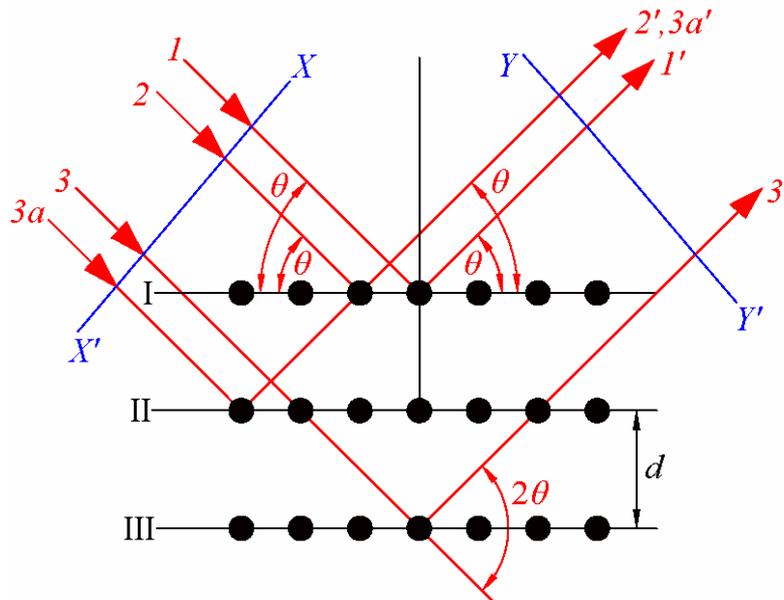


Figura 2.15 - Esquema ilustrando a difração dos feixes de raios X quando este incide sobre um reticulado cristalino [67].

A difração é definida pela lei de *Bragg* ($n\lambda=2d\text{sen}\theta$, onde n é um número inteiro que corresponde a ordem de difração, d é a distância inter-planar e θ o ângulo de incidência do feixe de raios X), fornecendo, assim, informações referentes à distância inter-planar e a intensidade da reflexão, o que possibilita a caracterização das fases sólidas ordenadas reticularmente no cristal (podendo este ser monocristalino ou policristalino) [65,66].

2.12.2 Distribuição do Tamanho de Partículas

A distribuição do tamanho de partículas dos pós cerâmicos pode ser obtida pela técnica baseada na sedimentação de partículas em uma suspensão associada à absorção de raios X, obedecendo às regras estabelecidas por *Stokes*. Essa técnica consiste na determinação da concentração das partículas

na suspensão, em função do tempo e da altura de sedimentação, com a incidência dos feixes de raios X e correlaciona-se com a porcentagem de massa acumulada [16,68].

As curvas de distribuição de tamanho de partículas são obtidas utilizando-se dos resultados fornecidos em termos de massa acumulada (em porcentagem), descritas anteriormente, com relação ao diâmetro esférico equivalente das partículas. Este diâmetro é calculado de acordo com a equação 2.23 formulada por *Stokes*. Vale lembrar que a concentração da suspensão normalmente é determinada a partir da intensidade relativa I/I_0 da luz transmitida ou de raios X [16,68].

$$D_m = 18\eta_v \cdot h_L \cdot (\rho_s - \rho_L) \cdot g \cdot t \quad (2.23)$$

onde,

D_m = Diâmetro Médio das Partículas;

η_v = Viscosidade do Líquido;

h_L = Altura da Coluna do Líquido;

ρ_L = Densidade da Suspensão;

ρ_s = Densidade do Líquido;

g = Aceleração da Gravidade;

t = Tempo de Queda da Partícula.

2.12.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura fornece imagens com grandes aumentos da superfície de um material, fato que torna possível a interpretação e a análise criteriosa sobre informações topográficas e de composição química, por técnicas como o *EDS*, por exemplo [69,70].

Na microscopia eletrônica de varredura, um feixe de elétrons, emitido por um canhão de elétrons dirigido à amostra através de lentes magnéticas percorre a superfície da amostra gerando a emissão de novos elétrons, de modo semelhante à formação de imagem em um cinescópio convencional.

A imagem da amostra possui um efeito tridimensional, uma vez que os elétrons gerados são resultados da interação feixe-matéria em função da profundidade em que ocorre a sua geração. Tal projeção permite a avaliação da geometria, das dimensões dos pós, aglomerados, grãos e das partículas primárias que compõem o material, entre outras características [65,69,70]

Como pode ser observado na Figura 2.16, a incidência de um feixe de elétrons na superfície da amostra promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados (*auger* e absorvidos), assim como os de raios X característicos.

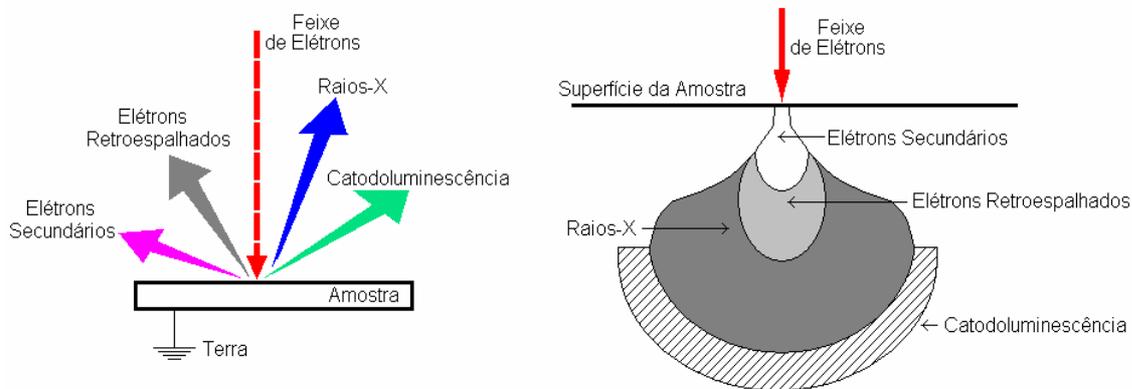


Figura 2.16 - Representação esquemática da região de interação entre a amostra e o feixe de elétrons incidente.

A imagem eletrônica de varredura pode ser resultante da contagem de elétrons secundários (*SE*), que fornece detalhes da superfície do material, ou de elétrons retroespalhados (*BSE*), que fornece informações sobre a composição do material, uma vez que a interação eletrônica se estende desde a superfície até alguns micrômetros no interior do material [69].

2.12.4 Porosidade Aparente e Densidade aparente do Corpo sinterizado

As medidas de porosidade aparente e densidade aparente são normalmente realizadas utilizando-se o método hidrostático, baseada no princípio de *Arquimedes*. Para a realização deste ensaio é importante que as amostras permaneçam submersas em água por 24 horas, à temperatura

ambiente e, em seguida, mede-se massa imersa M_i e a massa úmida M_U . Após a secagem das amostras, em estufa, a 110°C por 24 horas, mede-se a massa seca M_s [71,72].

Por meio das equações 2.24, 2.25 e 2.26 é possível calcular a densidade aparente (DA) e a porosidade aparente (PA), além da densidade relativa (DR) à teórica (DT) das amostras sinterizadas.

$$DA = \frac{M_s}{M_U - M_i} \rho_L \quad (2.24)$$

$$\%PA = \frac{M_U - M_s}{M_U - M_i} \times 100 \quad (2.25)$$

$$\%DR = \frac{DA}{DT} \times 100 \quad (2.26)$$

2.12.5 Caracterização Elétrica via Espectroscopia de Impedância

A impedância (Z) pode ser representada por um ponto ou um vetor sobre um plano cartesiano composto pelos eixos dos números imaginários (complexos) e dos números reais. Pode-se também dizer que a impedância é um conceito mais aprofundado de resistência elétrica, uma vez que envolve a reação elétrica de uma tensão e uma corrente na forma alternada, ou seja, diferentemente da resistência à impedância, considera os efeitos da influência da frequência sobre as respostas indutivas e capacitivas [16].

Dentro deste contexto, as equações de tensão (V) e corrente (I) podem ser expressas pelas equações 2.27 e 2.28, respectivamente. Vale lembrar que j representa a unidade imaginária, ou seja, $j = (-1)^{1/2}$ e $\varphi = 2\pi f$ [16].

$$V_{(t)} = V_m \cdot \exp(j\omega t + j\varphi) \quad (2.27)$$

$$I_{(t)} = I_m \cdot \exp(j\omega t + j\psi) \quad (2.28)$$

Contudo, é sabido que a impedância é dada pela equação 2.29 e, conseqüentemente, tem-se a equação 2.30, onde $\Phi = (\varphi - \psi)$ é o ângulo de fase da impedância [16].

$$Z_{(\omega)} = V_{(t)} / I_{(t)} \quad (2.29)$$

$$Z_{(\omega)} = Z_0 \exp(j\Phi) \quad (2.30)$$

A impedância também pode ser expressa por coordenadas polares, resultando na equação 2.31 onde Z' representa a parte real da impedância (componente resistiva), equação 2.32, e Z'' a parte imaginária da impedância (componente indutiva e capacitiva), equação 2.33, sendo que a representação da impedância no plano é dada pela Figura 2.17 [16].

$$Z_{(\omega)} = Z' + jZ'' \quad (2.31)$$

$$Z' = Z_0 \cos\Phi \quad (2.32)$$

$$Z'' = Z_0 \sin\Phi \quad (2.33)$$

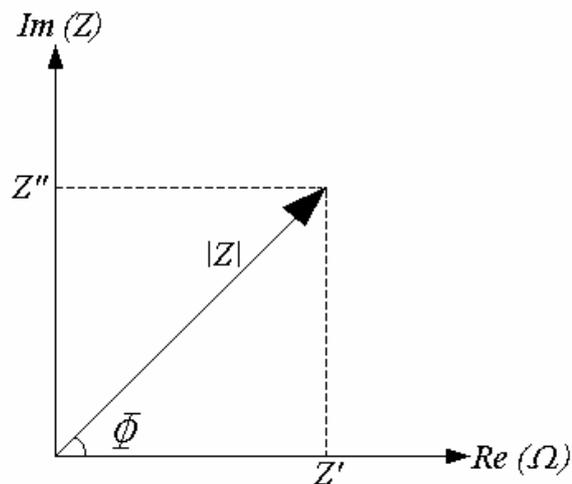


Figura 2.17 - Representação da impedância no plano complexo.

Baseado nesta teoria, a espectroscopia de impedância é uma técnica de caracterização elétrica amplamente utilizada, não somente em sistemas eletroquímicos, mas também para a caracterização de materiais dielétricos e semicondutores. Esta técnica foi utilizada por *Brauerle* no ano de 1969 para o estudo das propriedades da zircônia estabilizada com ítria. A grande vantagem de se medir a impedância está no fato da técnica permitir o estudo do comportamento do material sobre o efeito da variação de frequência. É possível estudar e correlacionar a variação das respostas elétricas com a composição química, assim como, à microestrutura do material e, por fim, possibilitar o projeto de dispositivos e materiais que sejam adequados à faixa de frequência a ser utilizada [73,74].

As medidas de impedância podem ser realizadas em amostras de formato cilíndrico ou paralelepípedo, ligadas a eletrodos metálicos em suas faces opostas, nas quais um sinal alternado é aplicado e a amostra responde na forma de corrente ou tensão [73].

Nos sistemas policristalinos, a condutividade total é a soma das contribuições da condutividade do grão, contorno de grão e das reações do eletrodo com a interface entre o material e o eletrodo. Logo, fica evidente que a condutividade é diretamente influenciada pela homogeneidade da microestrutura, composição química do material, distribuição e volume de poros, inclusões, grau de orientação dos grãos e polarização entre outros fatores. As medidas em corrente contínua avaliam apenas a condutividade total do material. Contudo, devido ao fato da mobilidade dos portadores de cargas possuírem tempos de respostas diferentes nos grãos, nos contornos e nas interfaces eletrodo-material, a avaliação da impedância permite estudar detalhadamente estes fenômenos. De um modo geral, este tempo é maior na interface eletrodo-material quando comparados com as respostas da região de um contorno de grão, sendo que, no interior destes grãos, a resposta se dá em um tempo mais curto [73,74]

3. MATERIAS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento experimental deste trabalho, foram utilizados os materiais e reagentes apresentados na Tabela 3.1. O procedimento experimental seguiu uma série de etapas, cuja seqüência foi caracterizada como: definição de materiais, definição das composições, preparação e caracterização dos pós, conformação, sinterização e caracterização das cerâmicas sinterizadas, montagem de protótipos dos sensores e avaliação final (teste em condições simuladas).

Tabela 3.1 - Procedência e pureza dos reagentes químicos utilizados para a síntese das fases cerâmicas e para a montagem dos protótipos de sensores de β -alumina.

Material	Fórmula Química	Procedência	Pureza
α -Alumina	Al_2O_3	ALCOA	99,8%
Óxido de Lantânio	La_2O_3	NUCLEAR	99,9%
Carbonato de Sódio	Na_2CO_3	Carlo Erba	99,8%
Carbonato de Lítio [#]	Li_2CO_3	Carlo Erba	99,8%
Óxido de Cromo	Cr_2O_3	CERAC	99,6%
Eletrodo Referência [*]	-----**	ECIL Met Tec Ltda	-----
Eletrodo Referência ⁺	-----**	ECIL Met Tec Ltda	-----
Sulfato de Magnésio [#]	$Mg(SO_4)$	Mallinckrodt	99,8%

Fonte de íons Li^{+1} e Mg^{+2} para estabilização da estrutura β e resistência ao choque térmico

* 3 padrões para La- β -alumina;

+ 1 padrão para Na- β -alumina;

** Mistura de pó metálico e óxidos;

Neste trabalho também foram utilizados álcool etílico PA, acetona, aditivos ligantes, plastificantes e lubrificantes para auxílio na conformação de amostras, assim como material para a montagem do sensor que foi composto por um corpo protetor de areia *shell*, fios de molibdênio e porta-amostras padrão *ECIL Met Tec Ltda*.

3.1 - Fluxograma

A Figura 3.1, ilustra o fluxograma geral dos procedimentos adotados para a execução das tarefas descritas anteriormente para o desenvolvimento deste trabalho.

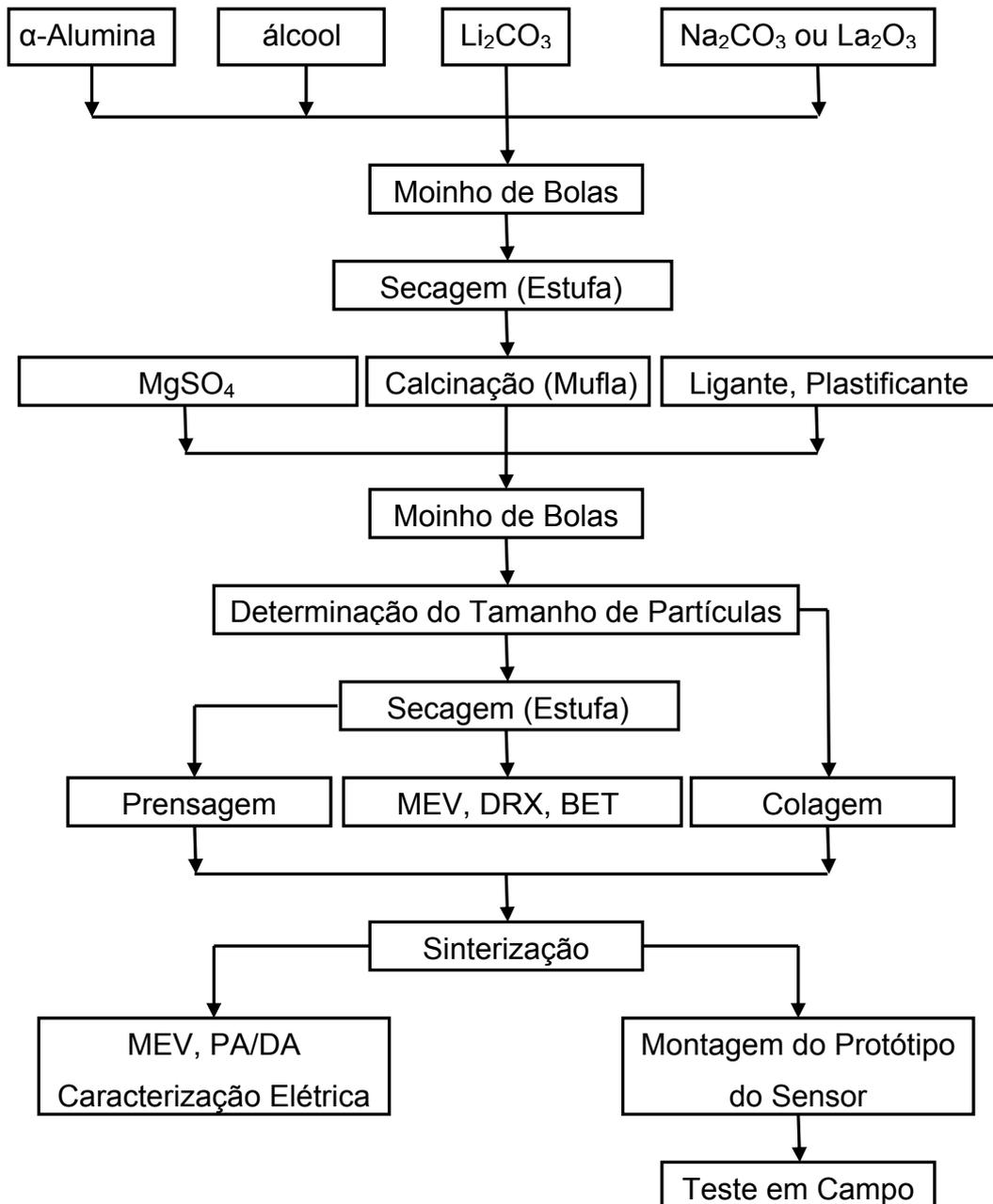


Figura 3.1 - Principais etapas envolvidas no desenvolvimento de sensores de β -alumina.

A Figura 3.2, ilustra as principais etapas envolvidas para a preparação e a aplicação do eletrodo auxiliar sobre o eletrólito sólido.

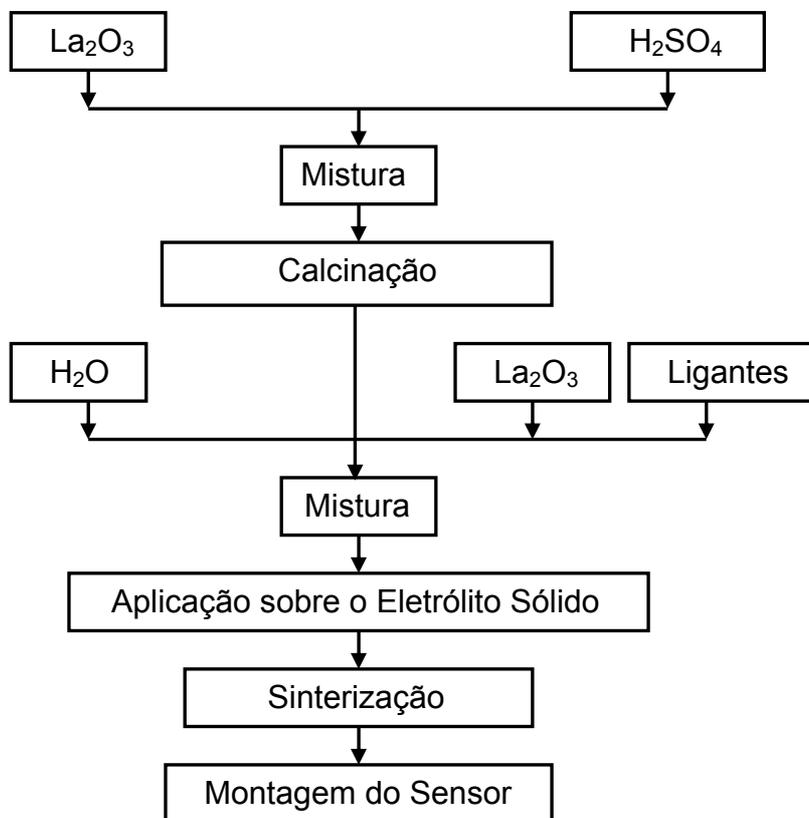


Figura 3.2 - Etapas envolvidas para a preparação do eletrodo auxiliar.

3.2 Obtenção das Fases Na- β -Alumina e La- β -Alumina

Para a preparação da fase Na- β -alumina foram utilizados como materiais de partida pós de α -alumina, carbonato de sódio e carbonato de lítio (equivalente a 0,3% em mol de íons lítio). Estes foram misturados, em meio alcoólico com a densidade da barbotina controlada em $2,0\text{g/cm}^3$, com o auxílio de um moinho de bolas utilizando-se da razão de 6:1 (entre meios de moagem e material), durante um período de 2 horas.

Os meios de moagem foram compostos por esferas de zircônia estabilizada de alta-densidade, com aproximadamente 20 mm de diâmetro. Terminada a etapa de mistura e moagem, a barbotina foi depositada em um

béquer e foi encaminhado para uma estufa, a uma temperatura que variou entre 50°C a 75°C, durante um período de 36 horas para promover a secagem.

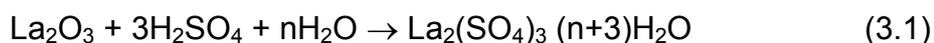
Encerrado o processo de secagem, o material foi submetido ao processo de desaglomeração, com o auxílio de um almofariz e uma peneira polimérica de malha 325 (abertura de 45µm). O pó resultante foi calcinado em ar em forno elétrico, utilizando-se de cadinhos de alumina com tampa, a temperaturas que variaram na faixa de 1150°C a 1350°C com o patamar de 4 horas. Foi utilizado taxa de aquecimento de 3°C/minuto e 30°C/minuto para o resfriamento.

Após esta etapa, o pó foi acrescido de elementos ligante (PVAL) e plastificante (etilenoglicol) e sulfato de magnésio (0,3% em mol de íons magnésio). A composição foi desagregada e homogeneizada com o auxílio de moinho de bolas. Neste processo utilizou-se da razão de 10:1 entre meios de moagem e material em meio aquoso (com a densidade da barbotina controlada em 2,0g/cm³) por um tempo que variou entre 2 horas e 8 horas, seguidos de secagem com fluxo de ar contínuo a 75°C por 24 horas.

Para a preparação do La-β-alumina, empregou-se um procedimento similar ao descrito anteriormente, sendo que no lugar do carbonato de sódio foi adicionado o óxido de lantânio. Para esta composição a temperatura de calcinação utilizada variou entre 1350°C e 1550°C, com um patamar de 4 horas. Foi utilizado taxa de aquecimento de 3°C/minuto e 30°C/minuto para o resfriamento.

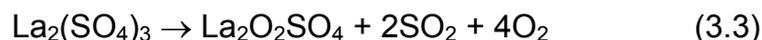
3.3 Preparação do Eletrodo Auxiliar e do Eletrodo de Referência

A preparação da fase La₂O₂SO₄ presente no eletrodo auxiliar (contra-eletrodo) foi realizada pela reação entre La₂O₃ e ácido sulfúrico em meio aquoso, conforme a equação 3.1.



O produto resultante foi dividido em dois lotes, ambos foram calcinados em uma mufla em dois patamares de temperatura. O primeiro foi calcinado a 1000°C e o segundo a 1200°C, ambos com patamar de 4 horas e taxa de

aquecimento de 3°C/minuto e taxa de resfriamento de 40°C/minuto, para que a desidratação fosse completa de acordo com as reações descritas nas equações 3.2 e 3.3:



Com o auxílio de um almofariz de ágata o produto da reação foi misturado juntamente com óxido de lantânio, na proporção de 50% em mol de cada componente. Após esta etapa, o pó foi desaglomerado em uma peneira de malha polimérica, com abertura malha 325 (45µm).

O produto resultante foi misturado com água deionizada e 1% em peso de *dextrina*, em quantidades suficientes até a obtenção de uma pasta com aspecto cremoso. A pasta foi depositada sobre a superfície dos tubos sinterizados e depois secos em estufa a uma temperatura de 50°C, durante 24 horas. Após este período os conjuntos (eletrolito sólido e eletrodo auxiliar) foram sinterizados a uma temperatura de 1300°C por 1 hora (taxa de aquecimento de 5°C/minuto e taxa de resfriamento de 40°C/minuto).

A preparação do eletrodo de referência foi realizada pela mistura de óxido de lantânio e óxido de cromo, na proporção de 50% em mol de cada componente e demais elementos químicos (composição ECIL Met Tec Ltda), com o auxílio de um almofariz de ágata e depois homogeneizados em uma peneira de malha polimérica com abertura malha 325 (45µm). Posteriormente, a mistura foi depositada em estufa a uma temperatura de 75°C durante 12 horas para garantir a total remoção da umidade.

3.4 Caracterização do Pó Cerâmico

A caracterização dos pós de Na-β-alumina e de La-β-alumina foi realizada pelas seguintes técnicas: difratometria de raios X (*DRX*), distribuição do tamanho de partículas (pela técnica de sedimentação baseada na lei de

Stokes), área superficial específica (*BET*) e também por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.4.1 Difração de Raios X

A caracterização dos pós, tanto do Na- β -alumina quanto do La- β -alumina, foi realizada com o uso da técnica de difratometria de raios X. A análise foi realizada utilizando-se o difratômetro *RIGAKU*, modelo *GEIGERFLEX*, com tubo de cobre, filtro de níquel e nas condições de 40kV e 25mA. Os difratogramas de raios X foram obtidos na faixa de 2θ entre 5° e 90° , no modo contínuo com velocidade de progressão de 2° por minuto.

Posteriormente, para ambos os casos, as fases presentes nas amostras foram identificadas com o auxílio do programa computacional *DIFRAC plus - EVA* (base de dados centrada no sistema *JCPDS*).

Antes dos pós serem caracterizados, estes foram desaglomerados com o auxílio de um almofariz de ágata e, posteriormente, passados em peneira com malha de polímero de 325 *mesh* ($45\mu\text{m}$). Em seguida o pó foi levado em estufa a 110°C , durante 24 horas, para evitar ao máximo a interferência da umidade sobre a análise por difratometria de raios X.

3.4.2 Distribuição do Tamanho médio de Partículas

Após as moagens e secagem em estufa dos pós calcinados de Na- β -alumina e La- β -alumina, suspensões em água destilada foram preparadas com amostragens destes pós. Estas suspensões foram então dispersas em ultra-som com amplitude de $15,0\ \mu\text{m}$ (pico-a-pico) durante 2 minutos e, posteriormente, analisadas em um equipamento que determina a distribuição granulométrica das partículas do pó em suspensão, o *Sedigraph 5000D* da *Micrometrics Corporation*. As curvas de distribuição de tamanho de partículas foram obtidas em termos de massa acumulada (em porcentagem) por diâmetro esférico equivalente das partículas.

3.4.3 Área Superficial Específica

A determinação da área superficial específica dos pós de β -alumina e La- β -alumina foram realizadas com o auxílio do equipamento *BET Micromeritics Gemini II 2370*. Inicialmente os pós, após o processo de calcinação, foram moídos em meio aquoso com relação em peso de 10:1 entre meios de moagem (bolas de zircônia de 20mm de diâmetro) e material, durante um período de tempo que variou entre 2h e 8h. Após a secagem do material este foi desaglomerado com o auxílio de um almofariz de ágata e uma peneira com malha de polímero de 325 *mesh* (45 μ m). Para evitar a influência da água adsorvida na superfície da amostra sobre os resultados, o pó resultante foi posto em uma estufa a uma temperatura de 110°C durante 24 horas.

3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização dos pós foi realizada utilizando-se microscópios eletrônicos *Philips FEG XL-30* e *Philips TMP XL-30*, sendo que em ambos os casos os feixes de elétrons incidentes variaram entre 15kV a 30kV.

O pó resultante da análise de área superficial específica foi disperso em acetona com o auxílio de ultra-som com amplitude de 15,0 μ m (pico-a-pico), durante 1 minuto. Com o auxílio de uma pipeta, a suspensão foi depositada sobre um porta amostras de alumínio para MEV. Este conjunto (porta amostra mais partículas do pó dispersos) foi colocado em uma estufa a 75°C durante 30 minutos, para a evaporação da acetona e, em seguida, o mesmo foi recoberto por evaporação de uma fina camada de ouro.

3.5 Conformação e Sinterização dos Eletrólitos Sólidos

Após o processo de moagem das fases cerâmicas calcinadas, os pós secos foram divididos em dois lotes. O primeiro foi acrescido de 5% em peso de água deionizada, 1% em peso de dextrina e homogeneizado e granulado com o auxílio de uma peneira malha 100 (150 μ m). Após esta etapa, o pó foi

conformado por prensagem isostática, por meio da aplicação de uma pressão de 250 MPa, durante um período de aproximadamente 2 minutos. A conformação se deu na forma de tubos com fundo, possuindo aproximadamente 30,0mm de comprimento por 4,0mm de diâmetro externo. As amostras foram sinterizadas em forno elétrico utilizando-se de um sistema que será descrito em detalhes no item 4.4.1.

A sinterização foi realizada a uma temperatura de queima de 1650°C com patamar de 1 hora e 4 horas, sendo que até a temperatura de 950°C foi utilizada uma taxa de 2°C/minuto seguido de 5°C/minuto até 1650°C e determinado a queima a taxa de resfriamento foi de 30°C/minuto

O outro lote foi conformado utilizando-se da técnica da colagem de barbotina. Uma suspensão aquosa, contendo 1% em peso de defloculante (*DREW* - poliacrilato de sódio), com densidade de 2,0 g/cm³ foi preparada com o auxílio de um moinho de bolas, utilizando-se da relação de 4:1 entre meios de moagem e pó cerâmico. As amostras foram coladas em forma de tubos cônicos com aproximadamente 40,0mm de comprimento e 6,0mm de diâmetro externo. Após a secagem das amostras em estufa a 75°C durante 24 horas, as peças coladas foram sinterizadas em forno elétrico com atmosfera controlada, a uma temperatura de queima de 1650°C com patamares de 1 hora e de 4 horas, sendo que as mesmas condições descritas anteriormente foram utilizadas.

Amostras dos eletrólitos sólidos na forma de discos com aproximadamente 10,0mm de diâmetro e 1,5mm de espessura também foram conformadas, por prensagem uniaxial, para a caracterização elétrica via espectroscopia de impedância. Estas amostras também foram sinterizadas a temperatura de 1650°C, com patamar de 1 hora em atmosfera controlada.

3.6 Caracterização das Amostras Sinterizadas

As amostras sinterizadas foram caracterizadas quanto à porosidade aparente e densidade aparente (PA e DA respectivamente). Analisou-se ainda a morfologia das microestruturas do compacto sinterizado por microscopia

eletrônica de varredura (MEV). Foi também realizada a caracterização elétrica das amostras com o uso da técnica de espectroscopia de impedância.

3.6.1 Porosidade Aparente e Densidade Aparente

As amostras tiveram suas respectivas densidades aparentes e porosidades aparentes determinadas utilizando-se método hidrostático, baseada no princípio de *Arquimedes*.

Inicialmente as amostras tiveram seus pesos secos medidos com o auxílio de uma balança analítica, e foram depositadas em um béquer contendo água deionizada. O sistema foi aquecido até a temperatura de ebulição da água, sendo que esta condição foi mantida por 2 horas. Somente após 24 horas as amostras tiveram seus pesos úmido e imerso medidos. A porosidade aparente, assim como a densidade aparente e a densidade relativa foram determinadas utilizando-se das equações descritas no item 2.12.4.

Vale lembrar que, para a composição Na- β -alumina, foi utilizada a densidade teórica de $3,26/\text{cm}^3$ e para La- β -alumina a densidade teórica utilizada foi de $4,17 \text{ g}/\text{cm}^3$.

3.6.2 Microscopia eletrônica de Varredura

A caracterização das amostras cerâmicas foi realizada no microscópio eletrônico de varredura, modelo *Philips FEG XL-30*, com feixes de elétrons incidentes variando entre 15kV a 30kV.

Para a análise microestrutural das amostras sinterizadas, não foram realizados os procedimentos de lixamento e polimento seguido por ataque térmico ou químico para a revelação de grãos na amostra. Estas etapas não foram executadas devido a possível influência destas em afetar os resultados, já que o grande objetivo desta análise foi comparar as microestruturas dos sensores antes e depois da imersão ao banho metálico. Devido a este motivo, as análises microestruturais foram realizadas somente sobre a superfície de fratura das amostras.

A preparação das amostras para a caracterização por MEV teve início com a imersão das amostras em nitrogênio líquido, seguido de fratura por impacto. As amostras fraturadas foram coladas sobre um porta amostras a base de alumínio para MEV e um filete de tinta de prata foi aplicado sob a amostra até a base do porta amostras para criar um caminho de fuga de corrente devido a incidência do feixe de elétrons pelo MEV; uma fina camada de ouro foi depositada por evaporação no conjunto.

3.6.3 Caracterização via Espectroscopia de Impedância

Após as amostras sob a forma de pastilhas (10,0mm de diâmetro e 1,5mm de espessura) serem utilizadas no ensaio para a determinação da porosidade aparente e da densidade relativa, estas foram secas em estufa a 110°C durante um período de pelo menos 24 horas. Após a secagem, foi aplicada nas duas faces paralelas uma fina camada de eletrodo de platina por serigrafia. Em seguida, as amostras foram secas em estufa a uma temperatura de 75°C durante 6 horas. Após a secagem, as amostras receberam tratamento térmico de 900°C, com o auxílio de um forno elétrico, durante um período de 15 minutos para efetuar a adesão do eletrodo à superfície da amostra. Os resultados obtidos são apresentados no APÊNDICE.

3.7 Montagem e Testes dos Protótipos de Sensores

Objetivando analisar e avaliar o desempenho de sensores nas condições próximas às condições reais de uso, foram confeccionados protótipos de sensores de enxofre a partir dos eletrólitos sintetizados, conforme o item 3.5.

A montagem dos sensores foi realizada introduzindo os eletrodos de referência e fazendo-se as conexões conforme normas internas estabelecidas para produção de sensores e sondas da *ECIL Met Tec Ltda.*

Inicialmente, foram fundidos aproximadamente 50 kg de ferro metálico (em forma de grânulos) de alta pureza a uma temperatura superior a 1600°C. Após a completa fusão do material, foi adicionado carbono de alta pureza até a

sua saturação, sendo que a temperatura do forno foi reduzida para aproximadamente 1400°C, a fim de simular as condições de um ferro gusa no estado líquido. É importante comentar que foram realizadas duas adições controladas de enxofre e amostragens foram coletadas para posterior análise química via espectrômetro de emissão ótica via fagulha elétrica *BAIRD* modelo DV6 pertencente a *FUNDITUBA INDÚSTRIA METALURGICA Ltda.*

Os testes dos protótipos foram realizados com os sensores conectados diretamente, com o intermédio de uma lança porta sensores, ao aparelho de calibração, leitura e gerador de sinais *ECIL CAPPO PLUS.*

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.2 Preparação do Pó Cerâmico

4.2.1 Preparação do Pó de Na- β Alumina

Inicialmente, conforme o item 3.2, os óxidos precursores foram misturados com o auxílio de um moinho de bolas, secos e calcinados em forno elétrico em diversas condições de temperatura. A formação da fase de interesse foi monitorada utilizando-se o difratômetro de raios X, sendo que os resultados estão ilustrados na Figura 4.1 As temperaturas de calcinação foram de 1150°C, 1250°C e 1350°C, durante um tempo de 4 horas.

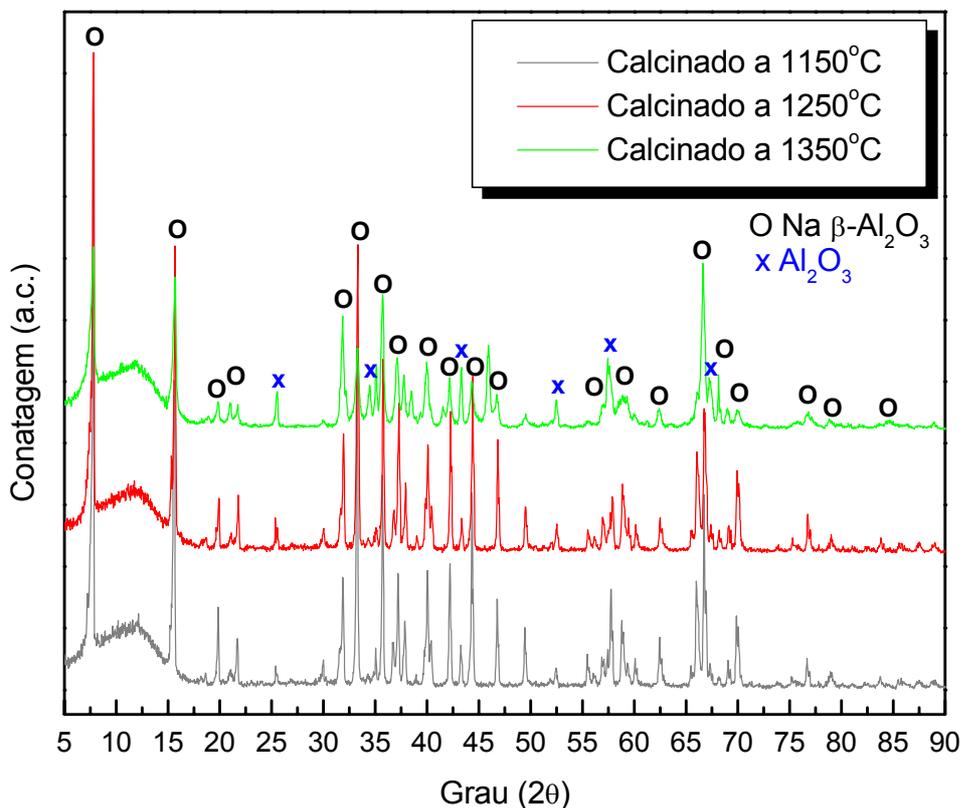


Figura 4.1 - Difratoograma de raios X dos pós de Na- β -alumina calcinados em diferentes condições de temperatura.

A formação da fase Na- β -alumina pode ser alcançada com relativa facilidade, misturando α -alumina com carbonato de sódio e calcinando a

mistura em temperaturas acima de 1200°C. A introdução de íons lítio e/ou magnésio facilita a formação e também aumenta a estabilidade desta fase, minimizando o maior problema enfrentado durante a síntese deste material, que é a alta taxa de evaporação dos íons álcalis (íons Na⁺ e K⁺ principalmente) [76,77].

Por meio da análise dos difratogramas ilustrados na Figura 4.1, é possível observar que as temperaturas de calcinação de 1150°C e 1250°C foram as que apresentaram melhores resultados, uma vez que, na condição de 1350°C, a fase começa a se decompor e os picos de difração da α -alumina começam a se destacar no difratograma. Portanto, para o prosseguimento dos experimentos, a condição de 1150°C foi padronizada, uma vez que, esta também provavelmente apresentou um menor grau de agregação das partículas devido a menor temperatura de calcinação.

A distribuição granulométrica de um pó cerâmico é um fator determinante para se obter uma peça cerâmica coesa e densa. Para tanto, o pó resultante foi submetido a ciclos de moagens como descrito no item 3.4, e sua distribuição granulométrica foi analisada seguindo o procedimento descrito no item 3.4.2. Os principais resultados estão descritos na Tabela 4.1. sendo que nas curvas ilustradas na Figura 4.2 e Figura 4.3 mostram o gráfico da distribuição do tamanho de partículas.

Analisando os resultados, pode-se concluir que a moagem de 8 horas foi a que apresentou a menor distribuição de tamanhos de partículas, conforme a curva de distribuição ilustrada na Figura 4.3.

Tabela 4.1 - Relação da distribuição do tamanho de partículas com a variação do tempo de moagem do pó de Na- β -alumina calcinado a 1150 °C.

Tempo de Moagem	2 horas	4 horas	6 horas	8 horas
d90 (μm)	26,00	25,00	7,00	1,90
d50 (μm) *	3,80	3,50	1,90	1,10
d10 (μm)	0,85	0,81	0,76	0,58

* diâmetro médio

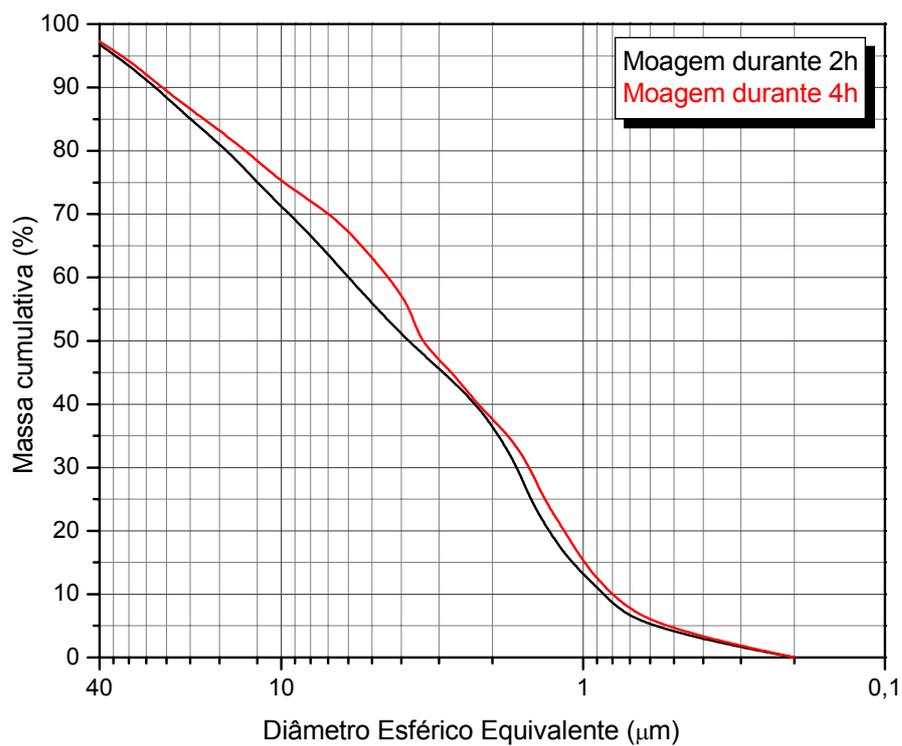


Figura 4.2 - Curvas de distribuição granulométrica dos pós de Na-β-alumina submetidos a ciclos de moagem de 2 horas e 4 horas.

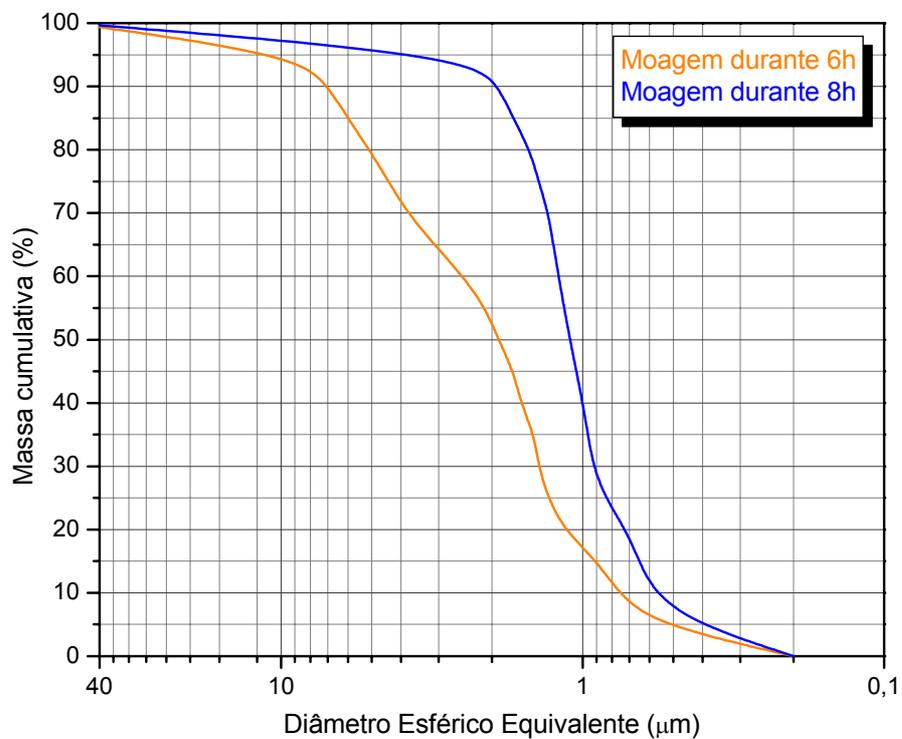


Figura 4.3 - Curvas de distribuição granulométrica do pó de Na-β-alumina submetidas a ciclos de moagem de 6 horas e 8 horas.

A morfologia das partículas, assim como a presença de aglomerados resultantes da calcinação e não eliminados na etapa de moagem, pode ser observada na micrografia do pó, obtida por MEV, ilustrada na Figura 4.4.

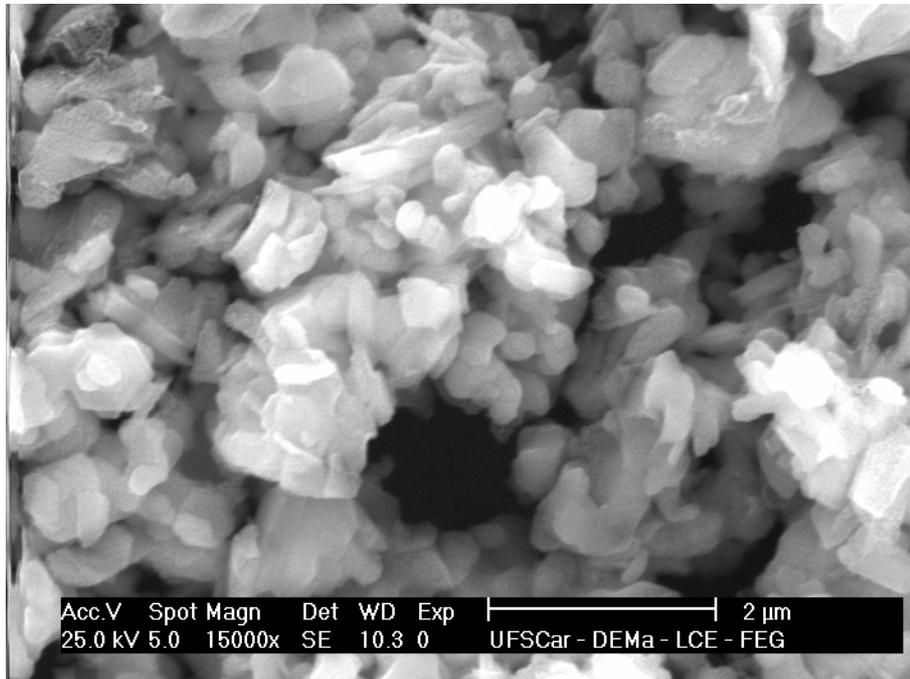


Figura 4.4 - Aspecto geral do pó de Na-β-Alumina após processo de calcinação (1150°C/4horas) seguido de moagem (moinho de bolas com relação de 10:1 entre meios de moagem e material durante 8 horas)

O pó também teve a sua área superficial específica analisada pela técnica do BET, assim como a sua densidade real medida pelo ensaio de picnometria por hélio. Os resultados destas análises estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Resultado da análise de área superficial obtida pelo BET e da densidade por picnometria de Hélio.

Na-β-alumina	
Área Superficial (m ² /g)	15,336
Densidade (g/cm ³)	3,605

4.2.2 - Preparação do Pó de La- β Alumina

Segundo a literatura [53-57] a fase La- β -alumina possui características refratárias, sendo que esta propriedade é explorada em estudos e aplicações para compósitos do tipo cerâmica-cerâmica. Esta fase é reportada como sendo muito difícil de se obter pelo método tradicional de mistura de pós, pois requer inúmeras calcinações da mistura estequiométrica do óxido de lantânio e da α -alumina. Contudo, a adição de pequenas quantidades (geralmente teores entre 0,1% a 0,5% em mol) de íons de lítio ou de magnésio catalisa a reação, favorecendo a formação da fase La- β -alumina e também aumentando a resistência ao choque térmico dos corpos sinterizados.

Para a obtenção desta fase, os óxidos percussores foram preparados conforme o procedimento descrito no item 3.2. Após esta etapa, os pós resultantes foram calcinados em diferentes condições de temperatura, ou seja 1350°C, 1450°C e 1550°, durante um tempo de 4 horas. Os pós calcinados foram analisados pela técnica da difração de raios X para verificação de formação da fase de interesse (La- β -alumina). Os resultados podem ser observados nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7.

Analisando os resultados dos difratogramas, é possível notar que na condição de calcinação com temperaturas de 1350 °C e 1450 °C, com patamar de 4 horas, não foram possíveis obter a fase La- β -alumina, sendo que a mesma foi formada apenas na condição mais severa, ou seja, na de 1550 °C (com patamar de 4 horas) juntamente com a presença da fase LaAlO₃.

A dificuldade para a formação desta fase, utilizando-se do método convencional, ou seja, mistura de óxidos seguidos de calcinação foi descrita nos estudos realizados por *Kato et al.* [53], *Solano et al.* [54] e *Guo et al.* [78]. Eles alegam que a introdução de Fluorita (CaF) ajuda a formar 100% da fase La- β -alumina, contudo para o desenvolvimento desta, essas adições foram evitadas ao máximo para que estes não influenciassem no resultado final da caracterização elétrica assim como no desempenho do protótipo do sensor para medição de teores de enxofre no banho metálico.

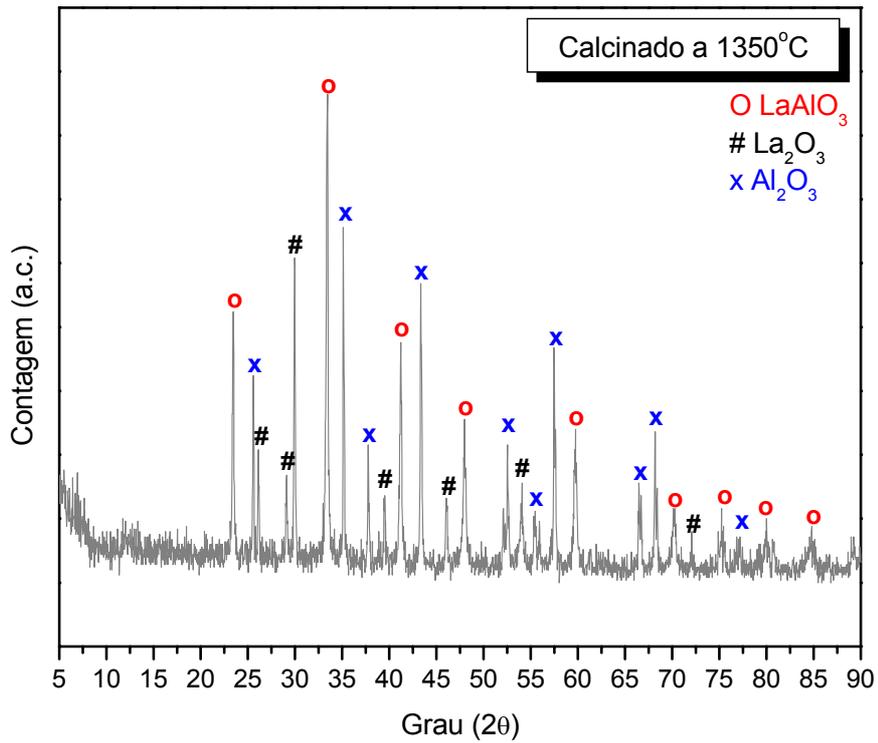


Figura 4.5 - Difratoograma de raios X do pó de La- β -alumina calcinado à temperatura de 1350°C.

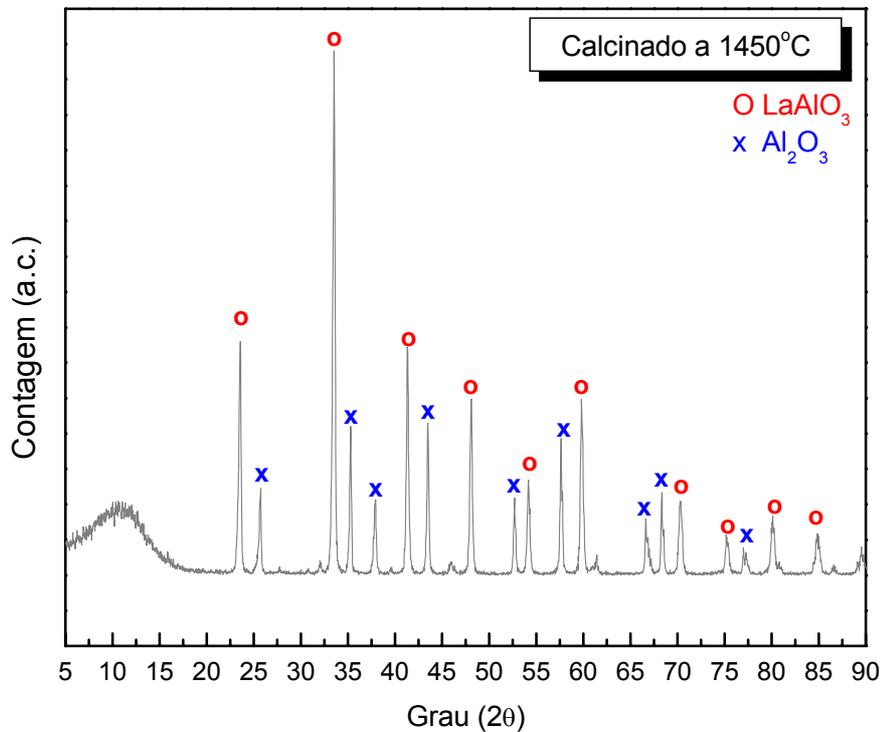


Figura 4.6 - Difratoograma de raios X do pó de La- β -alumina calcinado à temperatura de 1450°C.

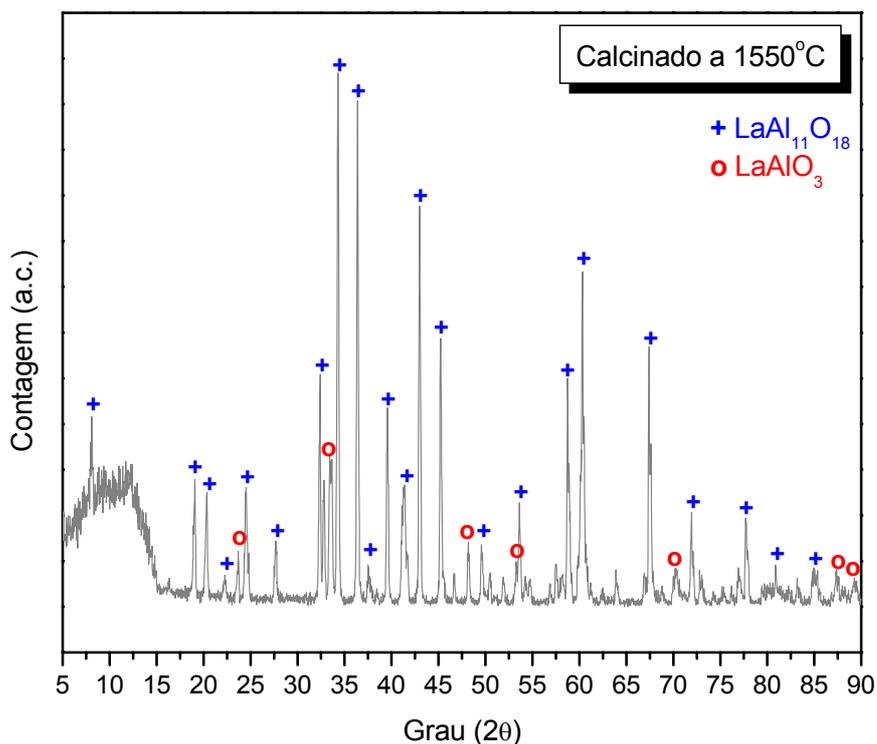


Figura 4.7 - Difratoograma de raios X do pó de La- β -alumina calcinado à temperatura de 1550°C.

Após a etapa de calcinação, tomando-se como base os dados de moagem da Na- β -alumina, o pó de La- β -alumina calcinado na condição de 1550 °C durante 4 horas foi moído durante o período de 8 horas, sendo que o resultado está ilustrado pela Tabela 4.3 e Figura 4.8.

Tabela 4.3 - Relação da distribuição do tamanho de partículas após ciclo de 8 horas de moagem do pó de La- β -alumina calcinado a 1550 °C.

Tempo de moagem	8 horas
d90 (μm)	5,00
d50 (μm) *	1,85
d10 (μm)	0,56

* diâmetro médio

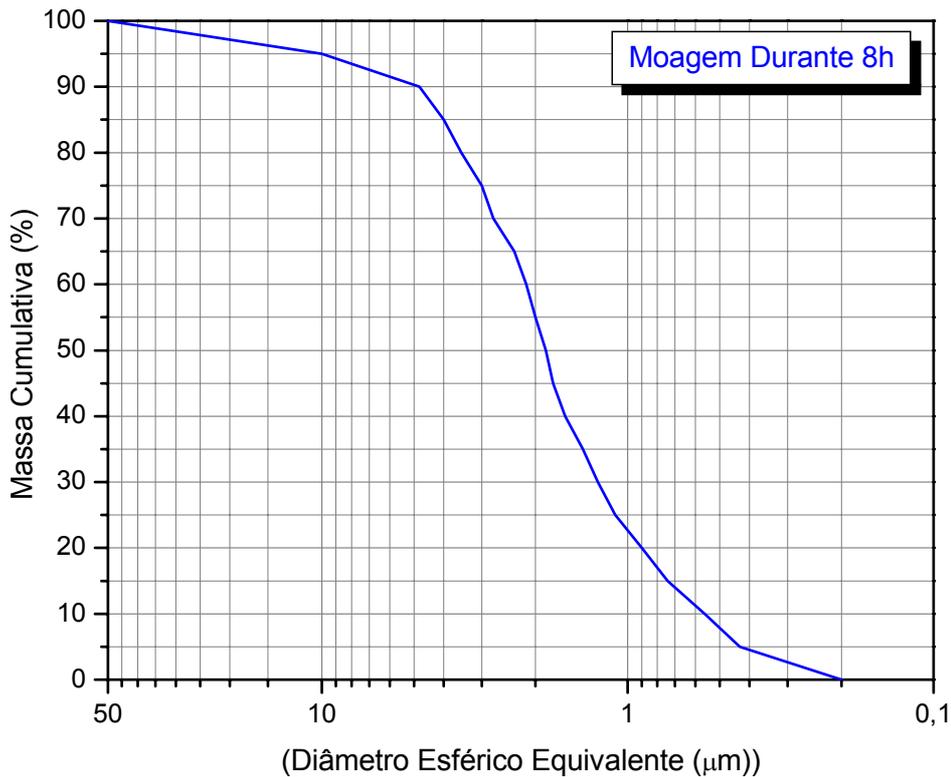


Figura 4.8 - Curva de distribuição granulométrica do pó de La- β -alumina calcinado a 1550 °C submetidas a ciclo de moagem de 8 horas.

A área superficial específica do pó foi analisada pela técnica do BET e a densidade real foi medida pelo ensaio de picnometria por hélio, sendo que os resultados destas análises estão ilustrados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Resultado da análise de área superficial obtida pela técnica de BET e densidade obtida por picnometria de Hélio.

La- β -alumina	
Área Superficial (m ² /g)	15,104
Densidade (g/cm ³)	4,059

A morfologia das partículas, assim como a presença de aglomerados resultantes da calcinação e não eliminados na etapa de moagem, podem ser observadas na micrografia do pó, obtida por MEV, ilustrada na Figura 4.9.

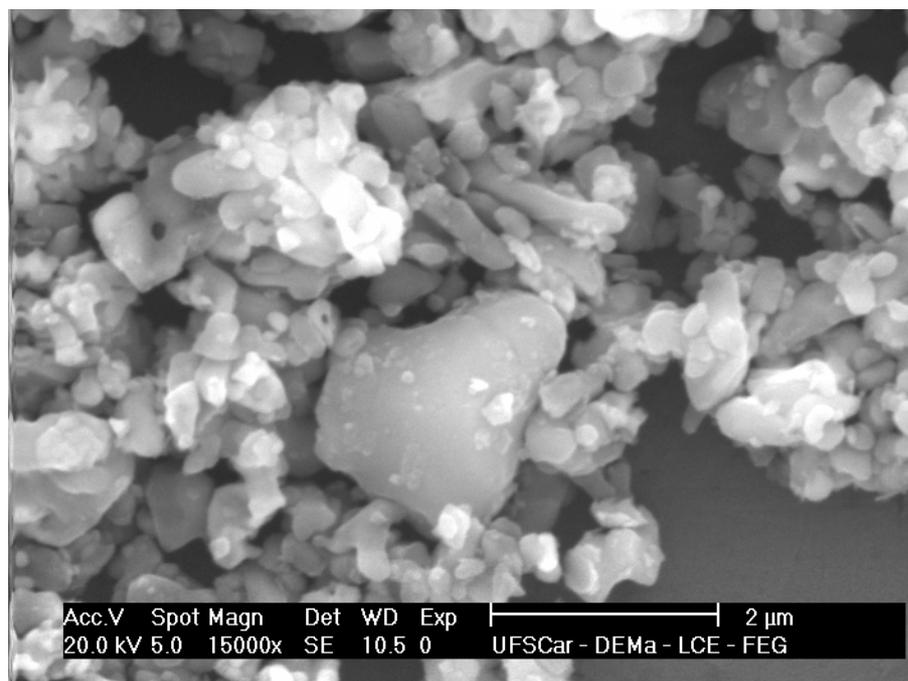


Figura 4.9 - Aspecto geral do pó de La-β-Alumina após processo de calcinação (1550°C/4horas) seguido de moagem (moinho de bolas com relação de 10:1 entre meios de moagem e material durante 8 horas)

Apesar de ter sido utilizadas condições de moagem semelhantes em ambos os materiais, o pó de La-β-alumina, apresentou um tamanho médio de partícula maior e uma área superficial específica levemente inferior, quando comparado com o pó de Na-β-alumina.

Uma das prováveis explicações para este fato deve-se à formação de maiores quantidades de agregados no pó de La-β-alumina, uma vez que o mesmo foi calcinado à temperatura de 1550°C, enquanto que o pó de Na-β-alumina foi calcinado a 1150°C. Apesar destas diferenças, ambos os pós apresentaram tamanho médio de partículas adequadas para serem conformadas, sendo que as características finais dos compactos sinterizados serão discutidas posteriormente.

4.3 Conformação dos Eletrólitos Sólidos Cerâmicos

Tendo como material de partida os pós cerâmicos de Na- β -alumina e La- β -alumina, os eletrólitos sólidos foram conformados pela técnica de prensagem isostática e colagem de barbotina.

A obtenção de um produto cerâmico denso e com baixo índice de retração pós-queima depende, basicamente, do grau de empacotamento das partículas no compacto verde. Por meio da aproximação das partículas, supõe-se, um maior número de pontos de contato, resultando em uma menor quantidade de energia necessária para que ocorram processos de difusão e transporte de massa [62,63].

O grau de empacotamento de partículas consiste basicamente na seleção de tamanhos adequados de partículas e também na proporção destas. Um empacotamento denso, basicamente, se resume a uma estrutura contendo partículas grandes com seus interstícios preenchidos por partículas menores. Portanto, é possível afirmar que os pós cerâmicos, tanto de La- β -alumina quanto o de Na- β -alumina, possuem características adequadas para que apresentem um elevado grau de empacotamento e, conseqüentemente, uma peça densa e coesa após o processo de sinterização [79].

Para a conformação, via prensagem isostática a frio, foi construído um molde em latão e borracha de silicone conforme ilustra a Figura 4.10.

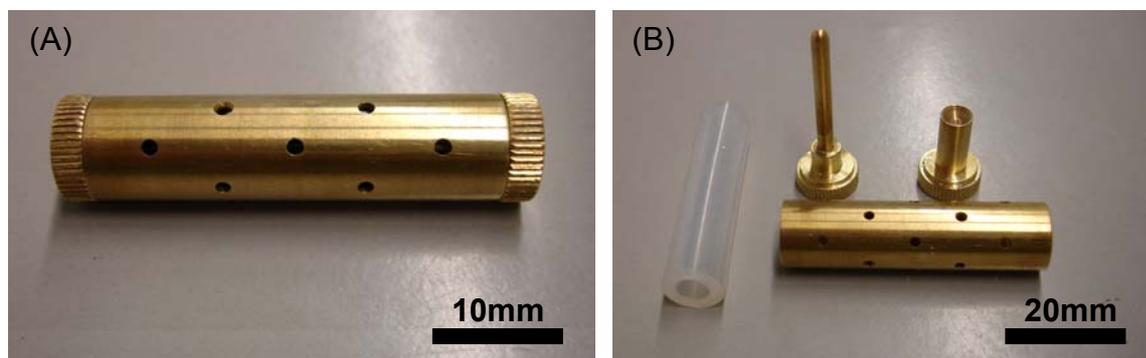


Figura 4.10 - Molde utilizado para a conformação de amostras pela técnica da prensagem isostática a frio. (A) Molde montado, (B) Molde desmontado mostrando as peças que constituem o mesmo.

O molde foi projetado com uma construção relativamente simples, possuindo uma camisa externa perfurada, uma borracha de silicone em formato cilíndrico, um núcleo e uma tampa côncava, sendo que o mesmo apresentou uma configuração muito semelhante à utilizada por *Biz* [20].

Para a compactação na forma de tubos, preencheu-se com o pó a cavidade formada entre o núcleo e o tubo de silicone. A alimentação do pó foi feita sobre uma mesa vibratória de forma contínua e utilizando-se de um funil colocado na extremidade aberta do molde, sendo este levemente socado durante o processo de preenchimento. Após esta etapa, retirou-se o funil e a tampa foi colocada para selar o sistema.

Antes de o molde ser submetido à prensagem, ambas as extremidades foram seladas com cola de silicone para evitar que este se desmontasse ou que o fluido penetrasse no molde ao longo do processo de prensagem. Este processo foi realizado conforme o procedimento descrito no item 3.5. Os tubos desmoldados foram secos em estufa a 75 °C durante 24 horas.

A Figura 4.11 mostra o aspecto geral das amostras a verde conformadas pela técnica da prensagem isostática a frio.



Figura 4.11 - Detalhe do protótipo do sensor a verde conformado por prensagem isostática.

Para a conformação de amostras utilizando-se da técnica de colagem de barbotina, foram utilizados moldes de gesso bipartidos, com consistência 70 (100 partes de gesso para 70 partes de água), conformados na empresa *CHR Cerâmica Técnica*. A Figura 4.12 mostra o aspecto geral do molde.

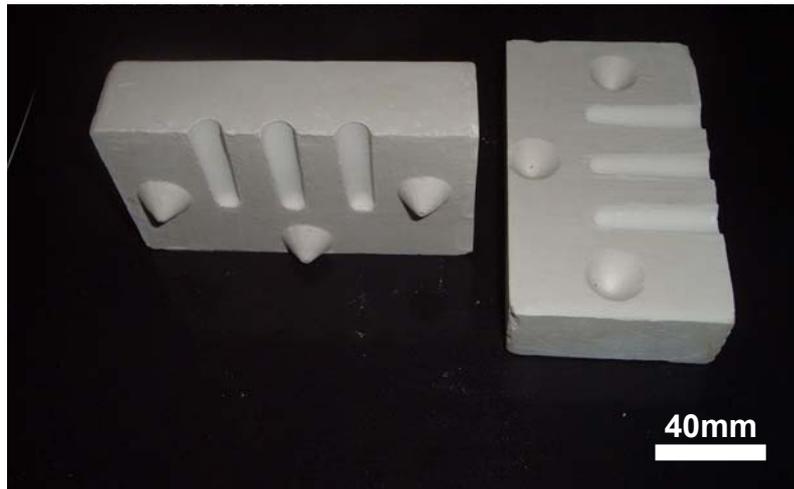


Figura 4.12 - Molde de gesso bipartido, com consistência 70, utilizado para conformação de amostras pela técnica da colagem de barbotina.

A técnica de colagem de barbotina é consagrada e extensamente utilizada para a produção de peças tradicionais. Contudo, existem trabalhos comprovando e mostrando que a técnica também é perfeitamente aplicável para produção de dispositivos de alta tecnologia como, por exemplo, refratários avançados, cerâmicas técnicas e até mesmo cerâmicas com propriedades eletrônicas, elétricas e magnéticas [16,19,80]

Antes de se iniciar o processo de colagem, o molde foi levemente umedecido para evitar a adesão da peça colada sobre a parede do molde e, também, facilitar a operação de remoção da peça conformada. É importante comentar que neste processo não foi utilizado nenhum tipo de desmoldante (talco, por exemplo) para evitar qualquer tipo de contaminação na superfície das amostras.

A barbotina foi preparada de acordo com o procedimento descrito no item 3.5. Antes de depositar a suspensão sobre o molde, o béquer contendo a mesma passou por um processo de remoção de gases, com o uso de uma bomba a vácuo. Passadas duas horas após o processo de colagem, os tubos foram desmoldados e secos ao ambiente por 12 horas. Em seguida os mesmos foram encaminhados para uma estufa onde completaram o ciclo de secagem a uma temperatura de 75°C durante 24 horas.

A Figura 4.13 mostra a homogeneidade da espessura de parede do compacto colado a verde.

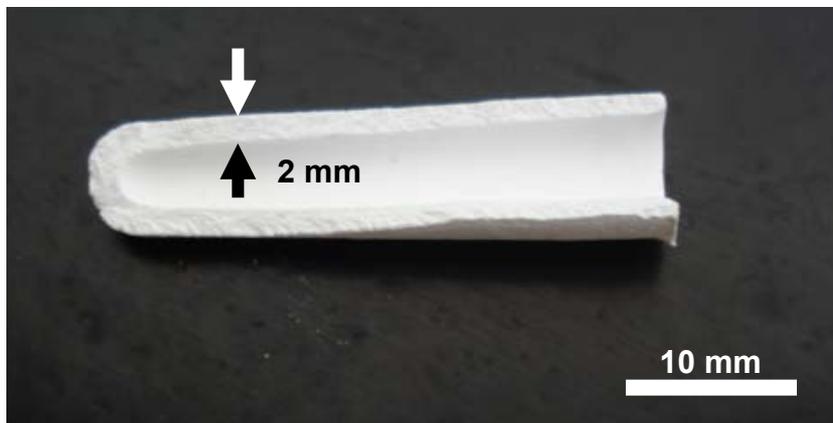


Figura 4.13 - Detalhe da parte interna do protótipo de sensor a verde conformado pela técnica da colagem de barbotina.

Os compactos conformados por prensagem isostática a frio e colagem de barbotina apresentaram boas características a verde, ou seja, homogeneidade da parede formada, elevado grau de acabamento superficial e resistência mecânica suficiente para serem manipulados e receberem acabamento externo com lixa de malha 1200.

4.4 Sinterização dos Compactos Verdes

O processo de sinterização dos compactos verdes de Na- β -alumina e La- β -alumina foram distintos, uma vez que o primeiro necessita de um cuidado maior para evitar a degradação da fase devido à evaporação de íons sódio.

4.4.1 Sinterização da Na- β -Alumina

A grande dificuldade em sinterizar os eletrólitos de Na- β -alumina é a minimização das perdas de íons álcalis por evaporação (o sódio evapora a aproximadamente 892°C). A utilização de uma atmosfera rica em vapores álcalis muitas vezes não é suficiente para garantir um bom resultado devido a

presença de componentes voláteis, uma vez que a conformação de amostras cerâmicas envolve a utilização de aditivos ligante, plastificante, e em alguns casos, agente lubrificante.

Estes aditivos necessitam ser eliminados durante o processo de sinterização (*burn out*) e caso exista a formação de uma pressão parcial de gases álcalis ao redor da amostra, esta acaba por dificultar a saída dos gases resultantes da decomposição dos aditivos gerando porosidade excessiva e, conseqüentemente, diminuindo a densidade aparente do eletrólito.

Para diminuir este efeito foi montado um sistema para sinterização das amostras de Na- β -alumina, baseado nas patentes de *Kato* [40] e *Virkar et al* [81], conforme mostra a Figura 4,14.

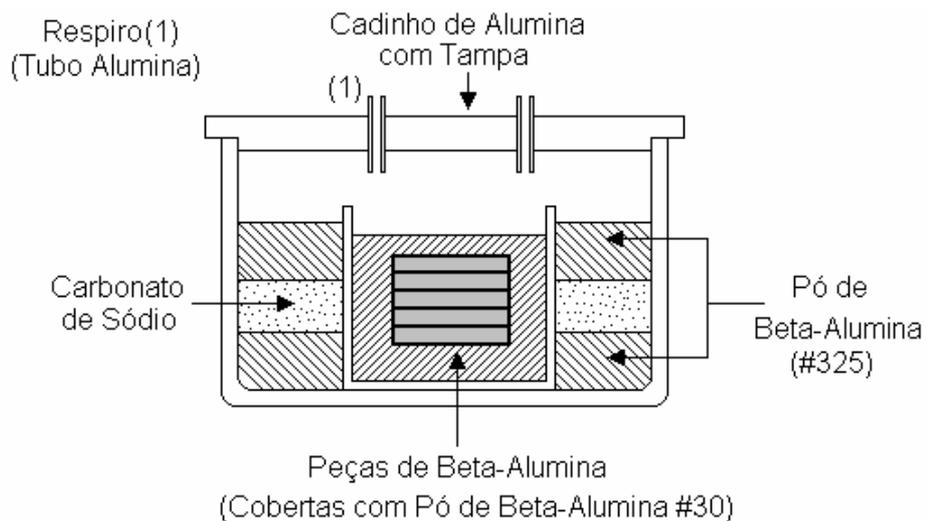


Figura 4.14 - Esquema ilustrando o sistema para sinterização de amostras preparadas a partir da compactação de Na- β -alumina.

O sistema consiste em dois cadinhos de alumina com tampa na qual as peças a serem sinterizadas foram cobertas por um pó de beta-alumina com granulometria malha 30 (abertura de 590 μ m) permitindo assim a troca gasosa durante o processo de *burn-out*, pelos respiros (1). Acima de 1000°C a atmosfera estará saturada com vapor álcali proveniente da beta-alumina de granulometria de malha 325 (abertura de 45 μ m) e do carbonato de sódio.

O processo de queima, em forno elétrico, foi realizado em três etapas: inicialmente o sistema foi aquecido até 700°C, com uma taxa de 5°C/minuto e foi mantido durante 2 horas para a remoção dos aditivos ligantes e plastificantes. Em seguida, a temperatura foi elevada para 1000°C, com taxa de aquecimento de 5°C/minuto, sendo que esta temperatura foi mantida durante 4 horas para permitir a completa eliminação de elementos orgânicos provenientes dos aditivos de conformação. Por fim, a temperatura do sistema foi elevada até a temperatura de sinterização das amostras (1650°C) e mantida por 1 hora para um lote e 4 horas para um outro lote, com resfriamento a uma taxa de 25°C/minuto.

Após a queima as amostras foram submetidas à análise de difração de raios X. O resultado da análise pode ser observado na Figura 4.15

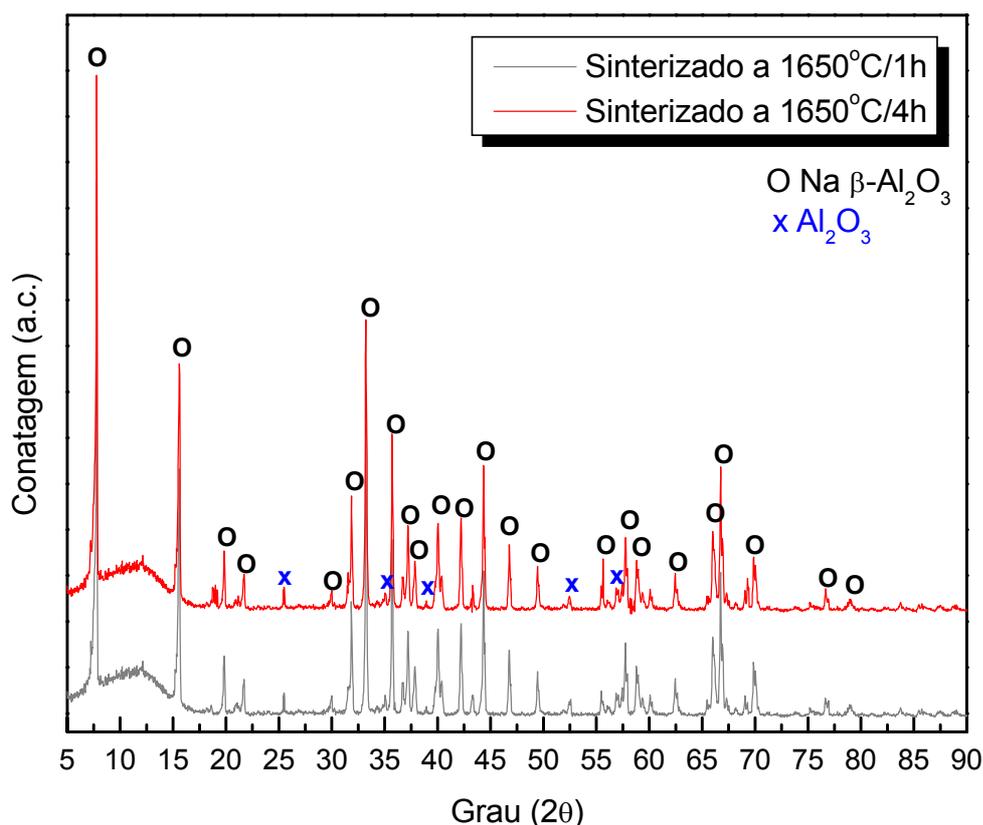


Figura 4.15 - Difração de raios X das amostras de Na-β-alumina após sinterização à condição de 1650°C com períodos de 1 hora e 4 horas.

Observando o difratograma apresentado pela Figura 4.15 e comparando este com os apresentados na Figura 4.1 é possível concluir que em ambos os casos, ou seja, nas amostras sinterizadas a 1650°C com patamar de 1 hora e 4 horas, não foram observados a perda de sódio por evaporação assim como a formação acentuada da fase α -alumina.

Segundo as patentes de *Nichelson et al.* [41] e *Virkar et al.* [81] é perfeitamente possível a produção de monocristais baseados em Na- β -alumina, utilizando-se de α -alumina monocristalina e expondo esta à vapores de sódio. Pelo uso deste conceito, é possível supor o motivo pelo qual o material não se deteriorou, mesmo tendo sido sinterizado em condições severas de temperaturas (1650°C). Contudo, vale ressaltar que para se chegar a conclusões concretas devem ser realizadas análises mais criteriosas, do próprio difratograma de raios X (através do método de *Rietveld*), somadas a análises químicas mais refinadas (Fluorescência de raios X, por exemplo), para determinar a composição estequiométrica das amostras antes e depois de serem sinterizadas.

As figuras 4.16 e 4.17 mostram, respectivamente, a micrografia de fratura obtida via MEV (Microscópio eletrônico de Varredura) das amostras conformadas via prensagem isostática a frio e por colagem de barbotina, sinterizadas a 1650°C com patamares de 1 hora e 4 horas. Mesmo fazendo uso de métodos distintos de conformação, nota-se que as microestruturas são muito semelhantes e apresentam grãos de tamanho inferiores a 5 μ m.

Observando as micrografias somadas à análise de densidade relativa, obtidas pelo método hidrostático baseado no princípio de Arquimedes e descritos na Tabela 4.5, é possível notar que ambos os tipos de processamento apresentaram resultados semelhantes em termos de densificação das amostras, sendo que a densidade relativa não foi superior a 90%.

É importante comentar que as condições diferentes do patamar do tempo utilizado no processo de sinterização não foram suficientes para promover o aumento exagerado do tamanho efetivo de grãos na microestrutura.

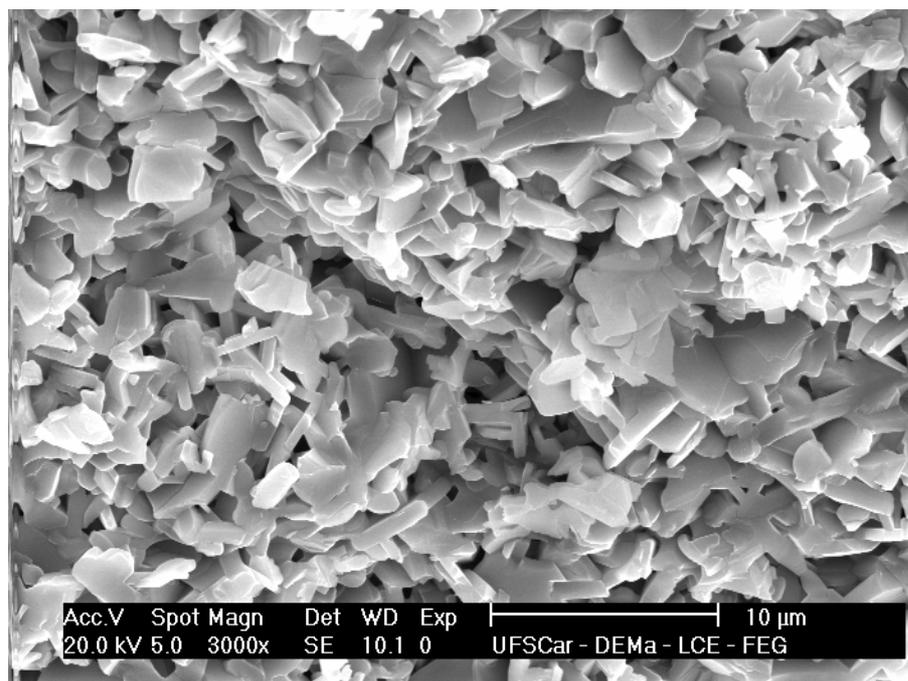


Figura 4.16 - Micrografia de fratura da amostra de Na-β-Alumina conformada por prensagem isostática a frio e sinterizado na condição de 1650°C com patamar de 4 horas.

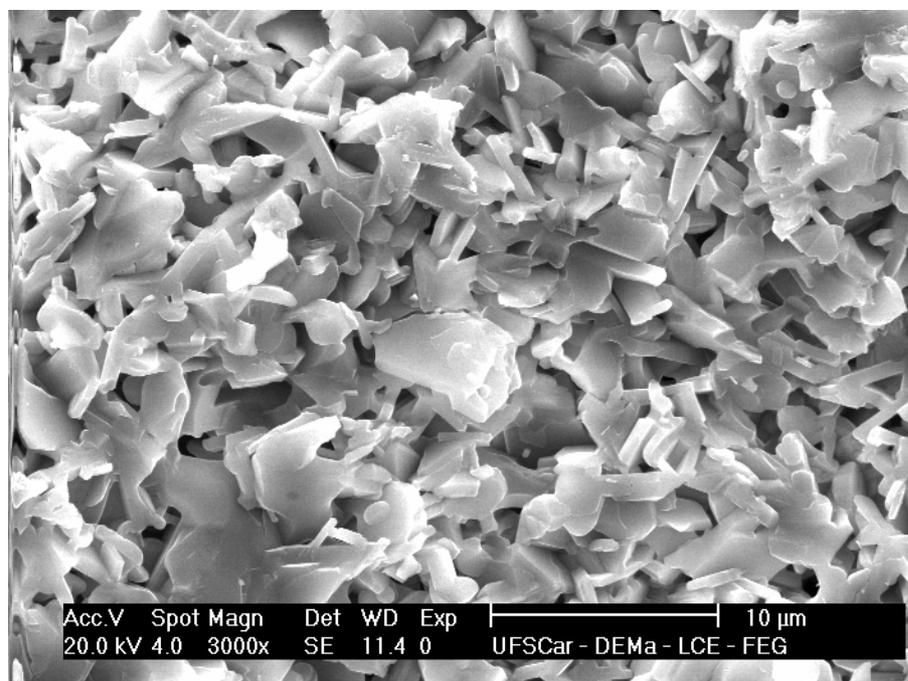


Figura 4.17 - Micrografia de fratura da amostra de Na-β-Alumina conformada por colagem de barbotina e sinterizado na condição de 1650°C com patamar de 4 horas.

Tabela 4.5 - Comparação entre a densidade relativa (DR), obtidas pelo método de *Arquimedes*, das amostras de Na- β -alumina conformadas por prensagem isostática a frio e por colagem de barbotina após processo de queima a 1650°C com patamares de sinterização de 1 hora e 4 horas.

1650°C Patamar	Prensagem Isostática		Colagem de Barbotina	
	DR	Desvio Padrão	DR	Desvio Padrão
1 hora	86,21%	± 0,32	88,15%	± 0,22
4 horas	86,96%	± 0,30	88,62%	± 0,19

4.4.2 Sinterização da La- β -Alumina

Segundo alguns autores [53-57,78] a fase La- β -alumina possui características refratárias, além de ser extremamente estável. Durante a sinterização desta fase, ao contrário de Na- β -alumina, não ocorre volatilização de elementos químicos presentes em sua formulação (o lantânio evapora a aproximadamente 3464°C).

A sinterização dos compactos foi realizada a uma temperatura de 1650°C, com patamares de 1 hora e 4 horas, depositando-se as amostras verdes em uma caixa de alumina e estas foram cobertas por uma camada de pó de La- β -alumina.

Após esta etapa, foi realizada também uma análise via difração de raios X. Conforme Figura 4.18, é possível observar que não foram encontradas diferenças nítidas em comparação ao pó calcinado.

Concluído o processo de sinterização, as amostras de La- β -alumina também tiveram a sua fratura analisadas por microscopia eletrônica de varredura. Ao contrário de Na- β -alumina, esta fase apresentou diferenças significativas, principalmente com relação ao tipo de conformação cerâmica.

A amostra processada por prensagem isostática, mesmo sinterizada a 1650°C durante 4 horas, apresentou baixa densidade relativa, em torno de 81%, conforme pode ser observado na Tabela 4.6, sendo que os aspectos da sua microestrutura estão ilustrados na micrografia da Figura 4.19.

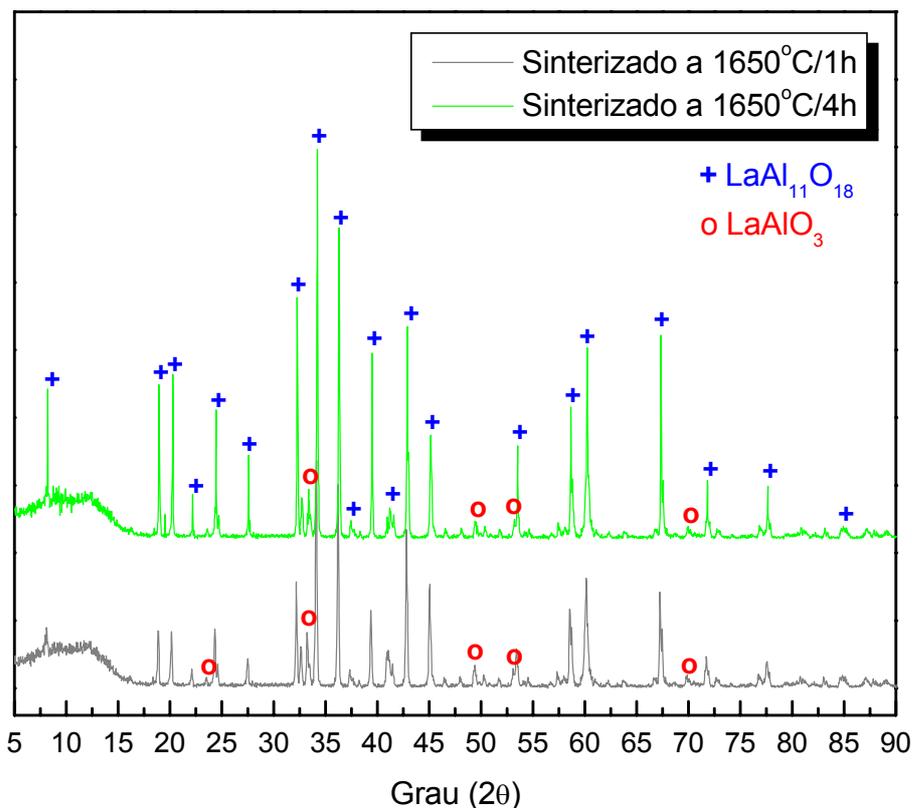


Figura 4.18 - Difração de raios X das amostras de La- β -alumina após sinterização a 1650°C com patamares de 1 hora e 4 horas.

Já a amostra conformada por colagem de barbotina, conforme pode se observar na Figura 4.20, apresentou uma densidade relativa de em torno de 91%. Para a La- β -alumina, assim como a exemplo de Na- β -alumina, não houve diferenças significativas de microestrutura, onde o tamanho médio de grãos também é inferior a 5,0 μm . Os resultados de densidade relativa mostram que as amostras de La- β -alumina apresentaram-se um pouco mais densas quando comparadas com as de Na- β -alumina, que para uma mesma condição de queima obtiveram 88% de densidade relativa. Tal fato pode ser explicado por um melhor empacotamento do pó de La- β -alumina durante o processo de colagem de barbotina, uma vez que esta composição apresentou uma distribuição mais larga de tamanho de partículas, e conseqüentemente maior densidade a verde.

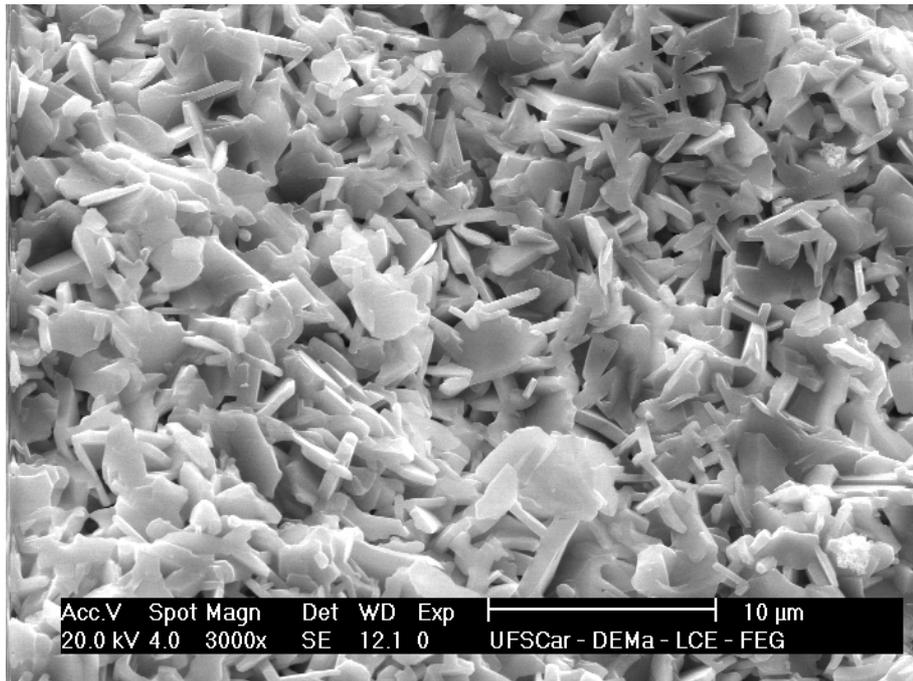


Figura 4.19 - Micrografia de fratura da amostra de La-β-Alumina conformada por prensagem isostática a frio e sinterizado na condição de 1650°C com patamar de 4 horas.

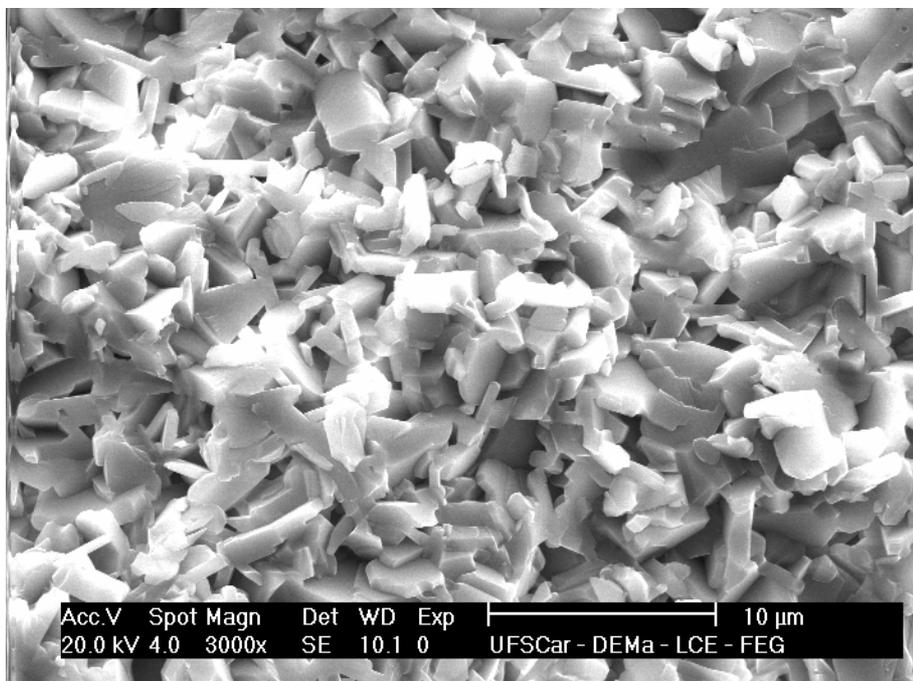


Figura 4.20 - Micrografia de fratura da amostra de La-β-Alumina conformada por colagem de barbotina e sinterizado na condição de 1650°C com patamar de 4 horas.

Tabela 4.6 - Comparação entre a densidade relativa (DR), obtidas pelo método de *Arquimedes*, das amostras de La- β -alumina conformadas por prensagem isostática a frio e por colagem de barbotina após processo de queima a 1650°C com patamares de sinterização de 1 hora e 4 horas.

1650°C Patamar	Prensagem Isostática		Colagem de Barbotina	
	DR	Desvio Padrão	DR	Desvio Padrão
1 hora	80,91%	± 0,45	90,97%	± 0,24
4 horas	81,04%	± 0,41	91,04%	± 0,21

Com o objetivo de identificar a fase LaAlO₃ sobre a microestrutura, as imagens foram analisadas utilizando a diferença de contraste entre os modos *SE* (*Secondary Electron*) e pelo modo *BSE* (*Back Scattering Electron*) do microscópio eletrônico de varredura. Os resultados desta análise estão ilustrados pela Figura 4.21 e 4.22.

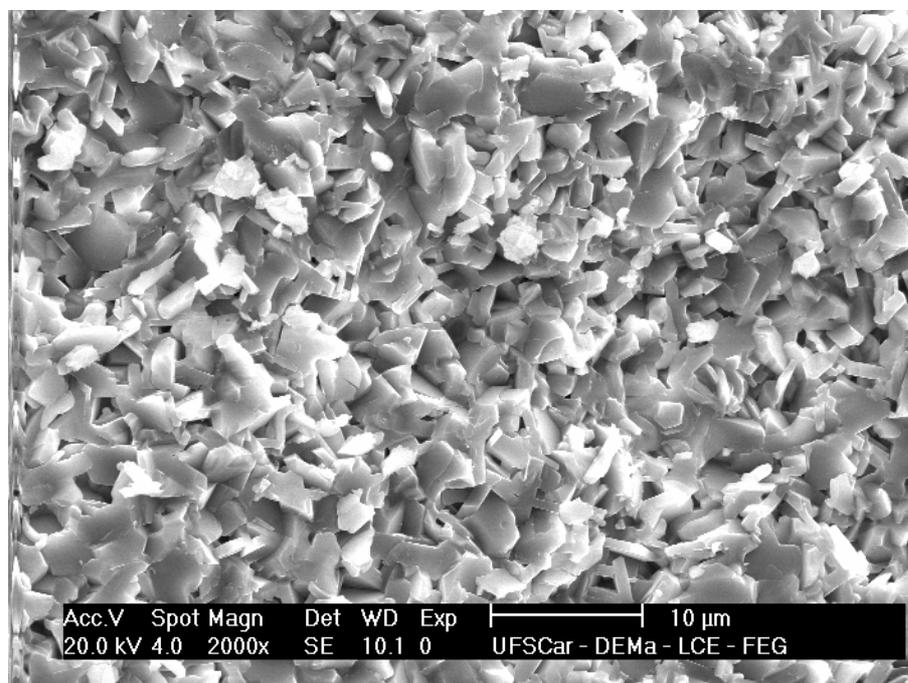


Figura 4.21 - Micrografia (modo SE) da fratura da amostra de La- β -alumina conformado por colagem de barbotina e sinterizado a 1650°C durante 4 horas.

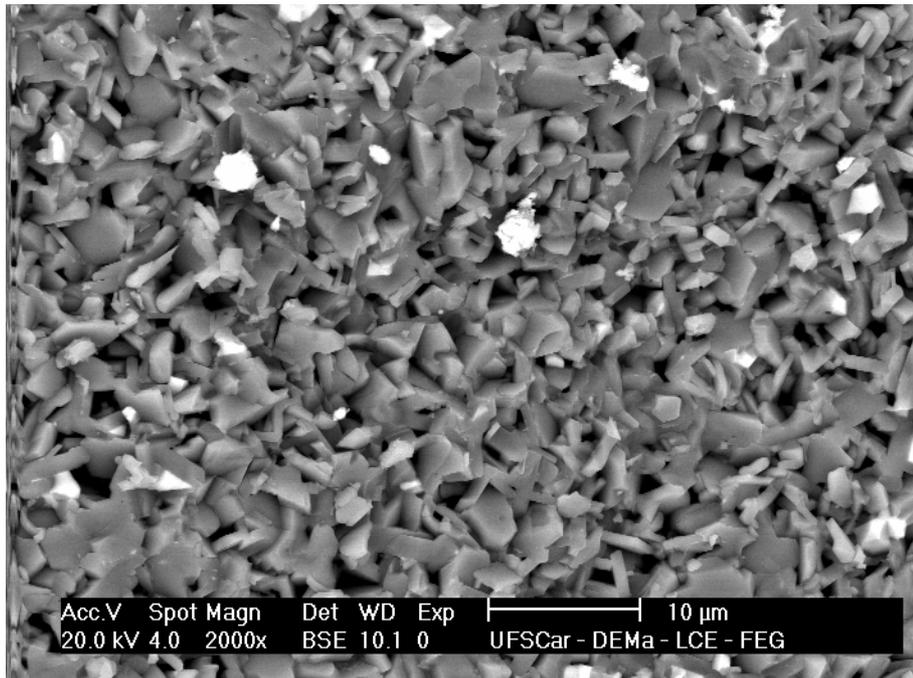


Figura 4.22 - Micrografia (modo BSE) da fratura da amostra de La-β-alumina conformado por colagem de barbotina e sinterizado a 1650°C durante 4 horas.

Comparando as micrografias fica evidente a presença de duas fases. Desse modo, então foi também foi realizado uma análise química via EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*), sendo que os resultados estão descritos na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Resultado da análise via EDS das regiões brancas e escuras na microestrutura apresentada na Figura 4.22.

	Al ₂ O ₃	La ₂ O ₃
Região Branca (BSE)	26,22% ± 0,21	73,16% ± 0,25
Região Escura (BSE)	80,11% ± 0,36	19,90% ± 0,19

A difração de raios X sobre as amostras sinterizadas detectou tanto porções de LaAlO₃ quanto de LaAl₁₁O₁₈. Com os resultados da análise via EDS ficou comprovado a presença de ambas as fases uma vez que realizando os

cálculos sobre as quantidades estequiométricas dos elementos temos os resultados descritos na Tabela 4.8. Os resultados da tabela levam a supor que dentre as diferentes fases detectadas por BSE, a mais clara, que se encontra em menor quantidade, representa a fase LaAlO_3 enquanto que a mais escura a fase $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$.

Tabela 4.8 - Porcentagem em peso de óxidos presentes nas fases estequiométricas de LaAlO_3 e $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$.

	Al_2O_3	La_2O_3
LaAlO_3	23,832%	76,168%
$\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$	77,486%	22,514%

Segundo *Solano et al.* [54] o mecanismo de formação do hexaluminato de lantânio ocorre de acordo com as reações descritas pela equação 4.1 e equação 4.2:



Portando somadas as análises de difração de raios X, e os resultados das Tabelas 4.7 e 4.8 ficam comprovados de que possivelmente mesmo aumentando o tempo e a temperatura de sinterização será praticamente impossível eliminar a fase LaAlO_3 .

Vale lembrar que o processo de sinterização utiliza o calor como fonte de energia para converter o pó cerâmico em um sólido policristalino por meio de reações ativadas termicamente.

Durante a sinterização via fase sólida, como é o caso do Na- β -alumina e La- β -alumina, é necessário que o pó possua elevada relação área/massa. A força motriz para a sinterização origina-se da redução do excesso de energia livre superficial do pó. Em altas temperaturas, o material é transportado de

regiões de alto potencial químico para aquelas com potencial mais baixo. Microscopicamente, o processo de transporte de material durante a sinterização se baseia na diferença de pressão entre as superfícies côncavas e convexas das partículas, que levam à formação dos contornos de grãos em direção ao centro da curvatura e resultam na eliminação dos poros e no crescimento de grãos [62,63].

A cinética da velocidade de crescimento do grão dD/dt (onde D é o diâmetro do grão e t o tempo) está relacionada com o raio de curvatura $2/D$ e é expressa pela relação descrita na equação 4.3, onde k é uma constante de proporcionalidade [82]

$$\frac{dD}{dt} = k \cdot \frac{1}{D} \quad (4.3)$$

Como pode ser observado esquematicamente na Figura 4.23 os grãos possuem formas irregulares e para efeito de cálculos, aproxima-se a forma do grão a um círculo de diâmetro (D) conhecido [82].

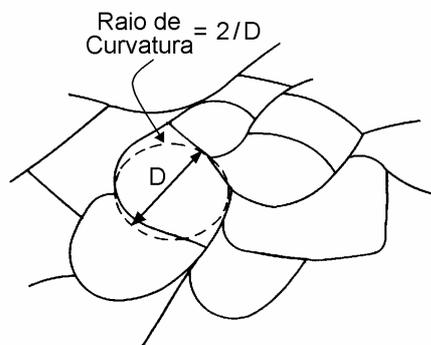


Figura 4.23 - Relação entre o tamanho de grão e diâmetro D .

Supondo que em $t=0$ tem-se $D=D_0$, logo temos que o tamanho final é dado por $(D-D_0)$. Aplicando estas relações na equação 4.3 e integrando a equação resultante com as condições de $t=0$, $D-D_0=0$ para $t=t$, $D-D_0 = D-D_0$, tem-se como resultado a equação 4.4, onde $k_a = \sqrt{2k}$ [82].

$$D - D_0 = k_a \cdot t^{1/2} \quad (4.4)$$

Dentre os mecanismos de sinterização propostos por *Kingery* [62] existem aqueles que apenas promovem o transporte de massa e os que transportam massa e promovem a densificação. Os mecanismos de difusão pela superfície e a condensação e evaporação pertencem ao primeiro grupo, e a difusão pela rede e a difusão pelo contorno são responsáveis pela densificação do corpo cerâmico e eliminação da porosidade.

Durante o processo de sinterização, o sistema procura fechar ou eliminar os poros pela tendência das partículas em migrar para os interstícios. Este fenômeno é conhecido como densificação, este mecanismo depende fortemente do grau inicial de empacotamento das partículas e da quantidade de energia fornecida ao sistema na forma de calor e do tempo de queima do material.

O aumento da taxa de temperatura de sinterização aumenta a cinética da reação. Contudo, proporciona um crescimento mais rápido dos grãos, fazendo com que os poros não sejam eliminados e sim incorporados no interior dos grãos, pois o equilíbrio energético entre o contorno de grão e o grão, ocorre antes que seja fornecida energia suficiente para expulsar o poro de dentro do mesmo.

Dos resultados dos ensaios de picnometria de hélio e BET realizados sobre os pós cerâmicos, conforme Tabela 4.2 e 4.4 somados aos resultados de distribuição granulométrica (Tabela 4.1 e 4.3) juntamente com a teoria de densificação apresentada anteriormente, é muito provável que a relação temperatura/tempo de queima utilizada tenha sido responsável pela baixa densificação, tanto para a composição Na- β -alumina como também para La- β -alumina. Embora os pós apresentassem granulometria adequada para o processamento, às condições de queima em si (temperatura/tempo) não favoreceram a densificação dos materiais durante o processo de sinterização.

A adição de fase líquida foi evitada ao máximo para estes sistemas, uma vez que a introdução desta pode elevar a resistividade elétrica do material e também pode aumentar a probabilidade de prejudicar a condutividade iônica.

4.5 Montagem e Testes dos Protótipos de Sensores

Após a conformação e sinterização dos eletrólitos sólidos, estes foram preenchidos com diferentes tipos de eletrodo de referência (referencial) e finalmente montadas na forma de protótipos seguindo os padrões estabelecidos pela ECIL Met Tec Ltda.

Para a realização dos testes em condições simuladas de ferro gusa, foram preparados lotes de eletrólitos sólidos de La- β -alumina e também de Na- β -alumina, utilizando-se diferentes técnicas de conformação cerâmica e também de diferentes tipos de condições de queima. Para a montagem dos protótipos de sensores, foram preparados três lotes com diferentes tipos de eletrodos de referência (A, B e C) para os dispositivos de La- β -alumina e um único lote (eletrodo de referência D) para os dispositivos baseados em Na- β -alumina, conforme indica a Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Relação dos eletrólitos sólidos separados pelo tipo, método de conformação, condições de sinterização e eletrodo de referência.

Tipo do Eletrólito	Método de Conformação	Condições de sinterização	Eletrodo de Referência
La- β -alumina	Colagem	1650°C / 1hora	A, B e C
La- β -alumina	Colagem	1650°C / 4horas	A, B e C
La- β -alumina	Prensagem Isostática	1650°C / 1hora	A, B e C
Na- β -alumina	Colagem	1600°C / 1hora	D
Na- β -alumina	Colagem	1600°C / 4horas	D
Na- β -alumina	Prensagem Isostática	1600°C / 1hora	D

A primeira etapa para a montagem dos protótipos foi a aplicação de um eletrodo auxiliar sobre os eletrólitos sólidos de La- β -alumina. O eletrodo auxiliar, conhecido também como contra-eletrodo, é utilizado para permitir a

conexão elétrica de forma que uma corrente possa ser aplicada ao eletrodo de trabalho em uma célula com 3 eletrodos.

Não existem eletrólitos sólidos que possibilitem a leitura direta dos teores de diversos elementos químicos dissolvidos em ligas ferrosas e também de outros metais. Portanto, a utilização do eletrólito de La- β -alumina para monitoramento de teores de enxofre necessita de um contra-eletrodo [14,43].

Os pós de eletrodo auxiliar, após a calcinação foram submetidos à análise por difração de raios X, sendo que o resultado está ilustrado na Figura 4.24.

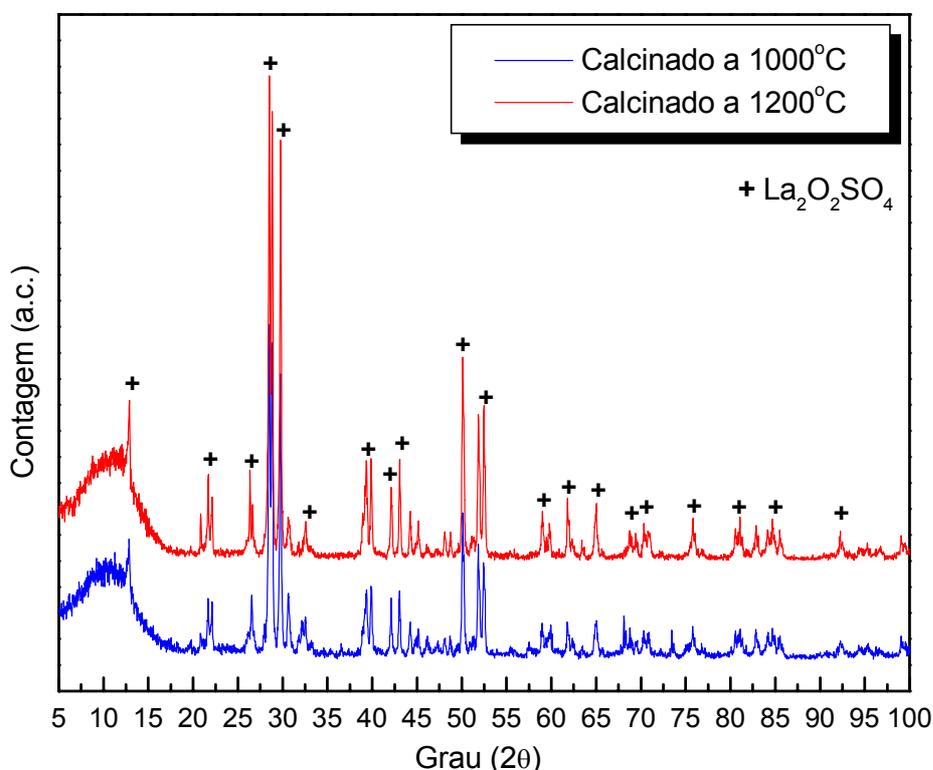


Figura 4.24 - Resultados do ensaio de difração de raios X para o pó de eletrodo auxiliar, calcinados a temperaturas de 1000 °C e 1200 °C.

Como o pó calcinado a 1200 °C apresentou picos de difrações mais intensos e com uma definição melhor, este foi escolhido como a condição padrão para a preparação do eletrodo auxiliar.

O pó foi misturado com La₂O₃ e foi submetido a uma análise via MEV onde a sua morfologia foi analisada, sendo que a mesma está mostrada na micrografia da Figura 2.25.

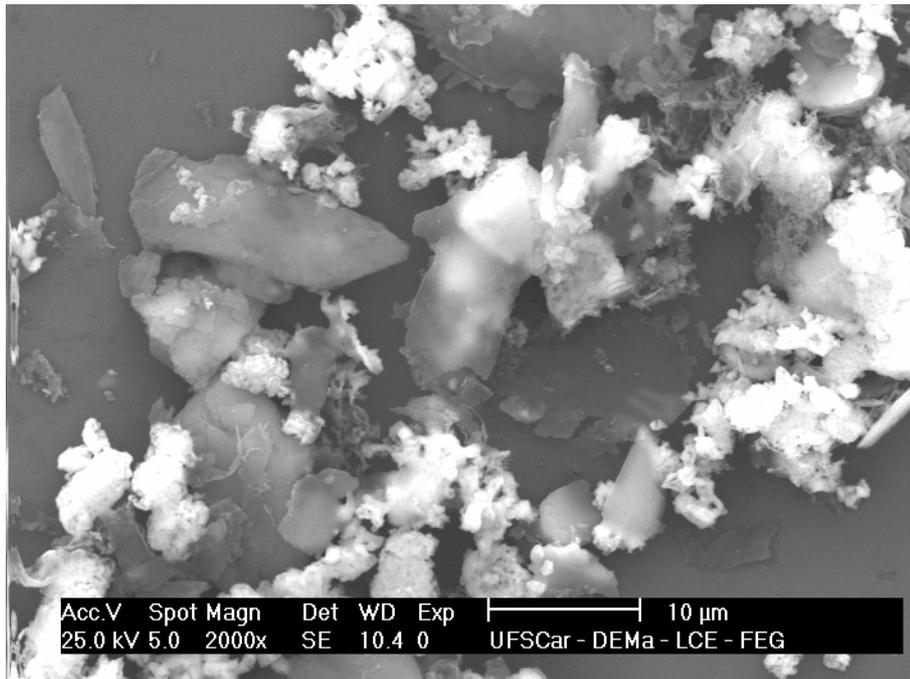


Figura 4.25 - Aspecto geral da Morfologia do pó de eletrodo auxiliar.

Observando a micrografia é possível notar a presença de partículas de $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ apresentando tamanhos superiores a $10\mu\text{m}$ juntamente com porções mais finas de partículas de La_2O_3 (este segundo especificação do fabricante o tamanho médio de partículas é menor do que $1\mu\text{m}$).

Para a montagem da meia célula com eletrólitos de Na- β -alumina, uma configuração semelhante com a apresentada na Figura 2.8 do item 2.8 foi utilizada. Para a meia célula do La- β -alumina foi utilizada a montagem apresentada na Figura 4.26.

As meia células foram soldadas com as conexões e encaixes, e encapsuladas em um suporte produzido em areia *shell*, sendo que em seguida o mesmo recebeu um recobrimento de suspensão de alumina para evitar que a areia acabasse por contaminar o banho metálico. Após a secagem o conjunto foi cravado em um tubo de papelão.

A montagem final do protótipo está ilustrada na Figura 4.27.

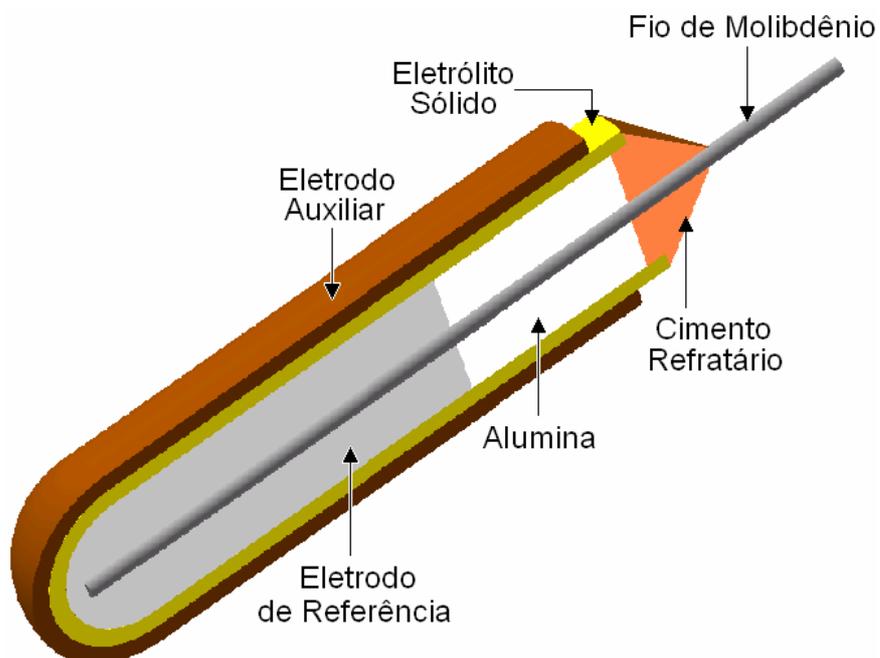


Figura 4.26 - Esquema ilustrando a montagem de uma meia célula com eletrodo de La-β-alumina.

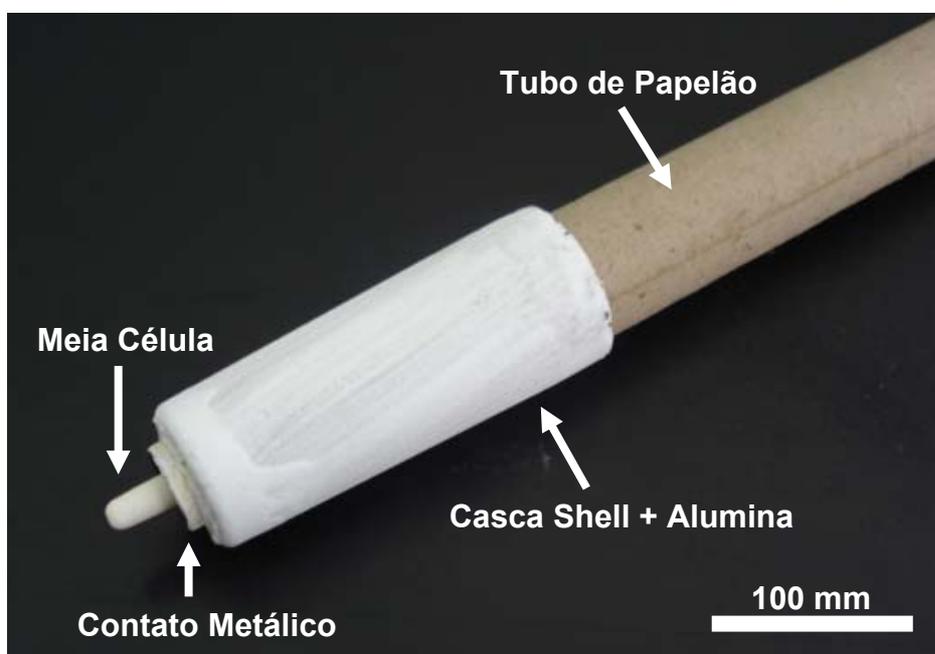


Figura 4.27 - Esquema do protótipo de sensor de imersão para monitoramento de elementos químicos dissolvidos em banhos metálicos.

Pela micrografia apresentada na Figura 4.28 pode se observar os detalhes da interface entre a camada depositada e sinterizada de eletrodo auxiliar ($\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$) e o eletrólito sólido de La- β -alumina. O eletrodo auxiliar teve uma perfeita adesão à superfície dos eletrólitos e também nota-se a presença de uma camada delgada e uniforme, sendo que este detalhe é extremamente importante para que a condução iônica ocorra uniformemente ao longo do corpo do sensor.

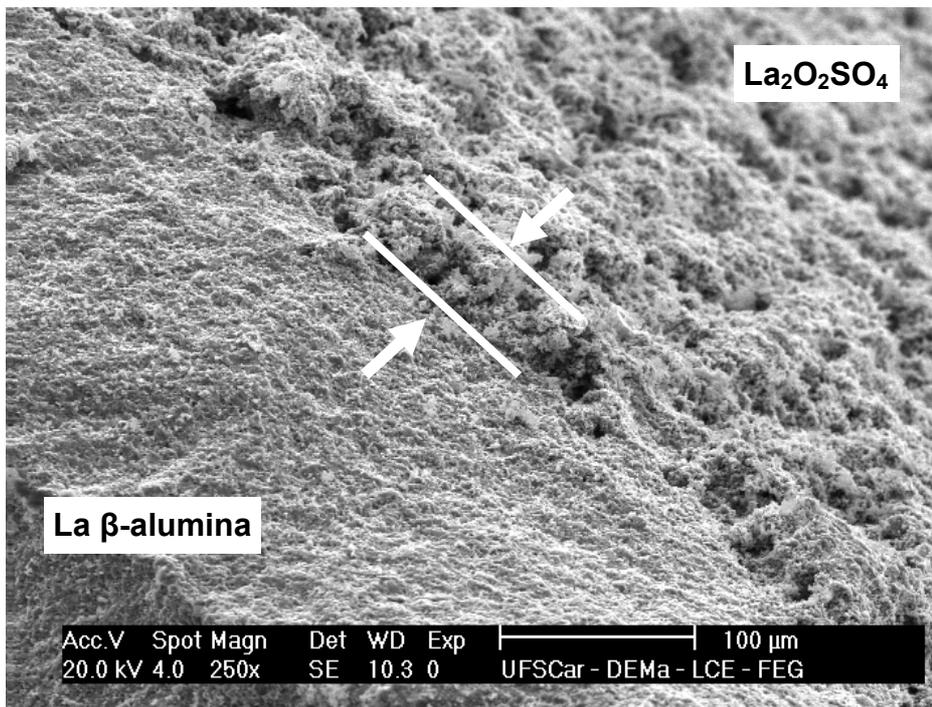


Figura 4.28 - Interface entre o eletrólito de La- β -alumina e o eletrodo auxiliar ($\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$) após sinterização a 1300°C com patamar de queima de 1 hora.

4.5.1 Testes dos Sensores em Condições Simuladas

Terminado a montagem dos protótipos preparou-se ferro gusa com aproximadamente 50 kg de ferro de alta pureza, sendo que este foi fundido a uma temperatura de aproximadamente 1650°C com o auxílio de um forno de fusão. Após a completa fusão do ferro foi adicionado grafite de alta pureza até a completa saturação, ou seja, até aproximadamente 6% em peso. A mistura foi homogeneizada com o auxílio de uma barra de ferro e um jato de argônio.

A temperatura foi ajustada para aproximadamente 1400 °C simulando as condições de um ferro gusa.

Com o objetivo de evitar a falha do sensor por choque térmico, antes de cada imersão foi realizado um pré-aquecimento de pelo menos 15 segundos utilizando-se do calor do topo do forno. Os protótipos dos sensores foram analisados em 3 condições distintas: sem adição de enxofre, após uma adição de enxofre e após segunda adição de enxofre.

Vale lembrar que o teor de oxigênio, assim como a temperatura, foi monitorado sistematicamente ao longo do teste e amostras foram retiradas diretamente do banho metálico com o uso do amostrador de sucção, conforme pode ser observado na Figura 4.29.

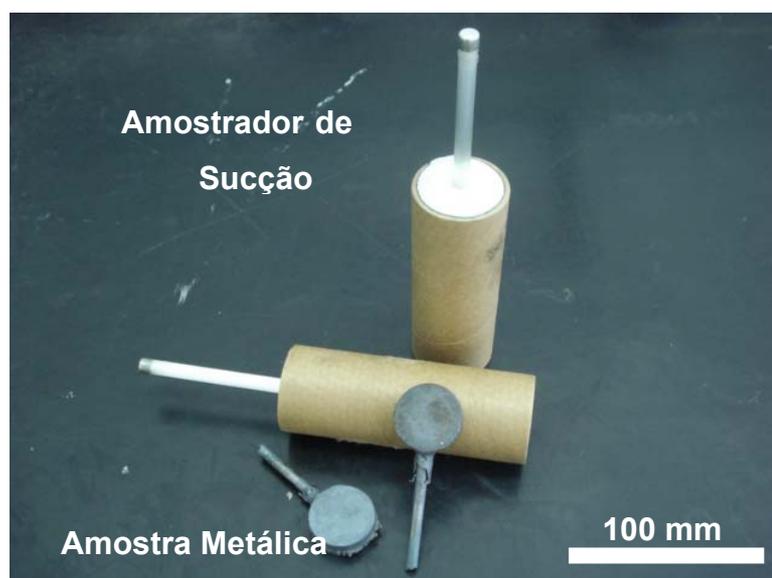


Figura 4.29 - Amostrador de sucção padrão ECIL Met Tec e amostra (resfriada) retirada diretamente do banho metálico.

A Tabela 4.10 apresenta os resultados obtidos através da análise química das amostras extraídas diretamente do banho metálico antes e após duas adições de teores de enxofre, assim como a de uma amostra padrão (material comercial) utilizada para calibração do equipamento. Estes resultados foram obtidos pela técnica de espectroscopia, com o auxílio do espectrofotômetro de

emissão ótica via fagulha elétrica *BAIRD* modelo DV6 pertencente a *FUNDITUBA INDÚSTRIA METALURGICA Ltda.*

Tabela 4.10 - Resultados da análise química realizadas nas amostras extraídas diretamente do banho metálico durante os testes dos protótipos de sensores de estrutura β -alumina (% em peso).

Amostra	Carbono	Manganês	Silício	Enxofre	Fósforo	Ferro	Total
Padrão	3,10	0,0795	1,800	0,021	0,150	94,180	99,331
1	5,890	0,0912	0,118	0,003	0,000	93,680	99,782
2	4,950	0,0830	0,110	0,029	0,000	94,720	99,892
3	5,160	0,0809	0,106	0,043	0,000	94,520	99,910

É importante comentar que a amostra 1 é a análise do metal antes da adição do enxofre sendo que as amostras correspondentes aos números 2 e 3 representam análises após a primeira e a segunda adição respectivamente. A tabela ainda indica apenas os principais elementos de ligas encontrados neste tipo de material.

Observando o resultado da análise química do banho metálico, a baixa quantidade de silício assim como a ausência de fósforo foram os únicos diferenciais com relação a um ferro gusa líquido em condições reais.

Ao longo do teste, a temperatura e os teores de oxigênio dissolvido foram monitorados utilizando-se de termopares tipo "S" e sensores de oxigênio, sendo ambos os padrões da *ECIL Met Tec Ltda.* Os resultados podem ser observados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Resultados da análise de temperatura e teor de oxigênio dissolvido no banho metálico ao longo dos testes dos protótipos de sensores de estrutura β -alumina.

	Média	Mínima	Máxima	Desvio Padrão
Temperatura	1445,9 °C	1439,0°C	1458,0 °C	±5,5 °C
Oxigênio	2,42 ppm	2,29 ppm	2,64 ppm	±0,12 ppm

A variação de temperatura do banho é resultante da baixa inércia térmica do conjunto formado pelo banho metálico (50 kg) e o forno de indução. Em condições reais, o ferro gusa é depositado sobre um carro torpedo pode manter a sua temperatura estável durante horas, porém o resultado mais importante desta análise é a estabilidade da quantidade de oxigênio dissolvido. O teor se manteve na faixa de 2,2 ppm a 2,6 ppm ao longo dos testes, portanto é possível afirmar que o oxigênio pouco influenciou no resultado dos protótipos dos sensores de enxofre.

4.5.2 Resultados dos Testes dos Protótipos

Como as variantes e a quantidade de peças testadas foram numerosas (cada lote teve 4 protótipos totalizando 48), os protótipos foram classificados conforme a Tabela 4.12.

Tabela 4.12 - Legenda correlacionando os códigos aos protótipos de sensores de estrutura β -alumina.

Lote	Descrição do Protótipo
LC1A	La- β -alumina, colagem, sinterizada a 1650°C/1 hora com referencial A
LC1B	La- β -alumina, colagem, sinterizada a 1650°C/1 hora com referencial B
LC1C	La- β -alumina, colagem, sinterizada a 1650°C/1 hora com referencial C
LC4A	La- β -alumina, colagem, sinterizada a 1650°C/4 horas com referencial A
LC4B	La- β -alumina, colagem, sinterizada a 1650°C/4 horas com referencial B
LC4C	La- β -alumina, colagem, sinterizada a 1650°C/4 horas com referencial C
LP1A	La- β -alumina, prensagem, sinterizada a 1650°C/1 hora com referencial A
LP1B	La- β -alumina, prensagem, sinterizada a 1650°C/1 hora com referencial B
LP1C	La- β -alumina, prensagem, sinterizada a 1650°C/1 hora com referencial C
NC1D	Na- β -alumina, colagem, sinterizada a 1600°C/1 hora com referencial D
NC4D	Na- β -alumina, colagem, sinterizada a 1600°C/1 hora com referencial D
NP1D	Na- β -alumina, prensagem, sinterizada a 1600°C/1 hora com referencial D

Após a realização dos testes, as amostras foram classificadas segundo a qualidade do sinal elétrico (FEM) apresentado, conforme ilustra a Tabela 4,13. Todos os protótipos de sensores produzidos com eletrólitos de Na- β -alumina, assim como os dispositivos produzidos como os eletrólitos conformados por prensagem isostática, apresentaram algum tipo de falha. A hipótese mais provável destes resultados é o rompimento do eletrólito influenciado pela baixa resistência mecânica devido à baixa densificação.

Quase em todos os casos os sensores, após 5 ou 6 segundos, apresentaram sinal elétrico estável na faixa entre -17 mV a -19mV. Esta FEM corresponde exatamente a uma pilha galvânica formada entre o ferro contido no banho metálico com o fio de molibdênio utilizado para a montagem do sensor a temperaturas que variam ente 1440°C a 1460°C.

Tabela 4.13 - Resultados dos testes com relação à qualidade do sinal (FEM) gerado pela célula durante os testes de sensores de estrutura β -alumina.

Amostra	Sem Adição de Enxofre	1ª Adição de Enxofre	2ª Adição de Enxofre
LC1A	Sinal Instável	Sinal Estável	Sinal Estável
LC1B	Falha	Sinal Estável	Sinal Estável
LC1C	Sinal Instável	Sinal Estável	Sinal Estável
LC4A	Sinal Instável	Sinal Estável	Sinal Estável
LC4B	Sinal Instável	Sinal Estável	Sinal Estável
LC4C	Sinal Instável	Sinal Estável	Sinal Estável
LP1A	Sinal Instável/Falha	Falha	Falha
LP1B	Falha	Sinal Instável/Falha	Falha
LP1C	Sinal Instável/Falha	Falha	Falha
NC1D	Sinal Instável/Falha	Sinal Instável/Falha	Falha
NC4D	Sinal Instável/Falha	Falha	Falha
NP1D	Falha	Falha	Sinal Instável / Falha

A fotografia da Figura 4.30 (A) ilustra um sensor que não se rompeu após a imersão no banho metálico, enquanto que a Figura 4.30 (B) mostra o aspecto de um sensor que se rompeu durante o uso. É possível notar que é nítida a

diferença entre os sensores. No sensor que se rompeu, pode se observar à incrustação de ferro gusa junto à base do eletrólito sólido.

Para tentar evitar a falha, todos os protótipos receberam um pré-aquecimento de aproximadamente 15 segundos, antes de serem imersas no banho metálico. Este procedimento foi realizado na boca do forno onde as temperaturas podem atingir valores superiores a 250°C.

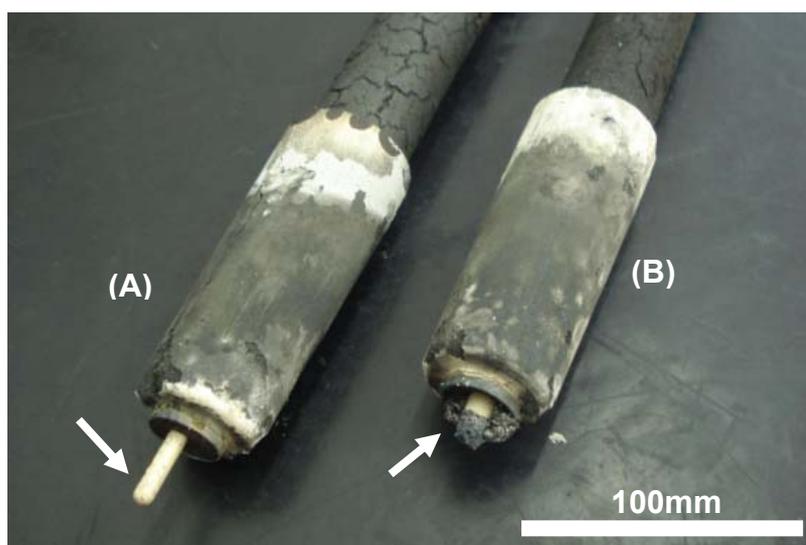


Figura 4.30 - Exemplo de sensor que (A) resistiu imersão e (B) não resistiu a imersão ao banho metálico.

No caso das amostras conformadas pela técnica da prensagem isostática, outro fato que pode ter contribuído para a falha mecânica do sensor deve-se à fina espessura da parede do eletrólito, que foi de aproximadamente 0,5mm de espessura ante aos 2mm de espessura das amostras coladas.

A literatura [32] reporta que a fase Na- β -alumina é pouco resistente ao efeito do choque térmico, logo para estas amostras tomou-se o cuidado de adicionar elementos que aumentasse a resistência como, por exemplo, íons de lítio e magnésio, contudo estas adições não se mostraram suficientes.

A célula eletroquímica, baseada em La- β -alumina, utilizada no desenvolvimento deste estudo pode ser representada pela equação 4.5:



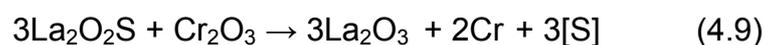
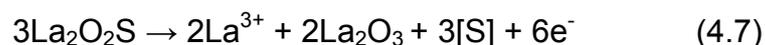
Esta representação descreve da direita para a esquerda uma pilha eletroquímica formada pelo contato de ferro e o enxofre dissolvido no banho metálico, o eletrodo auxiliar (mistura entre $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ e La_2O_3), o eletrólito sólido (La- β -alumina), o eletrodo de referência (basicamente uma mistura entre pó de La_2O_3 , Cr e Cr_2O_3) e o contato de molibdênio para fechar o circuito.

O Ferro gusa apresenta uma grande quantidade de carbono livre dissolvido, o qual foi utilizado como elemento redutor do eletrodo auxiliar fazendo uso da reação descrita pela equação 4.6:



No trabalho publicado por *Hong et al.* [43] o eletrodo auxiliar utilizado foi pré-reduzido com tratamento em mufla em atmosfera de hidrogênio. No ferro gusa existe teores de hidrogênio dissolvido, podendo alcançar teores máximos de 10ppm, sendo que valores na faixa de 2ppm e 5ppm são mais comuns. Portanto é pouco provável que o hidrogênio dissolvido seja responsável para a reação de redução do eletrodo auxiliar [83].

Após a redução do $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ dá-se início as reações sobre o anodo e o catodo como pode ser observado na equação 4.7 e na equação 4.8. A reação global da célula é dada pela equação 4.9:



Pelas equações de reação anódica e catódica, associada à termodinâmica tem-se as equações 4.10 e 4.11. Vale lembrar que a atividade do enxofre ($a_{[\text{S}]}$) corresponde a atividade no estado fundamental (em equilíbrio) do enxofre dissolvido no aço líquido [43].

$$\Delta G^0 = 3\Delta G_{La_2O_3}^0 + 3\Delta G_{[S]}^0 - 3\Delta G_{La_2O_2S}^0 - \Delta G_{Cr_2O_3}^0 \quad (4.10)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln a_{[S]}^3 \quad (4.11)$$

Aplicando-se os dados da equação 4.10 na equação 4.11 (*Nernst*), lembrando que $\Delta G = -z.F.\varepsilon$, temos a equação 4.12 representada abaixo:

$$\varepsilon = \frac{-(\Delta G^0 + RT \ln a_{[S]}^3)}{zF} \quad (4.12)$$

$$\text{onde: } \Delta G^0 = 3\Delta G_{La_2O_3}^0 + 3\Delta G_{[S]}^0 - 3\Delta G_{La_2O_2S}^0 - \Delta G_{Cr_2O_3}^0$$

Normalmente, os valores de ΔG^0 de formação de compostos químicos e também de algumas reações químicas podem ser encontrados na literatura, sendo que, estes se encontram na forma de ábacos ou tabelas apresentando a representação conforme a equação 4.13 onde A_1 e B_1 são constantes correlacionados com a entalpia (H) e entropia (S) da reação e T a temperatura em escala *Kelvin* [84].

$$\Delta G^0 = A_1 - B_1T \quad (4.13)$$

Segundo *Hong et al.* [43] o valor de ΔG^0 para a reação expressa pela equação 4.8 pode ser expressa pela função 4.14.

$$\Delta G^0 = 471080 - 131,63T \quad (4.14)$$

Portanto substituindo a relação 4.14 em função da equação 4.12 temos a equação 4.15:

$$\varepsilon = \frac{(-471080 + 131,63T) - RT \ln a_{[S]}^3}{6F} \quad (4.15)$$

A relação descrita pela equação 4.15 foi utilizada para efeito de cálculo da atividade do enxofre assim como de base para a discussão dos resultados elétricos obtidos pelos sensores após a imersão no banho metálico.

Vale comentar que os demais elementos presentes no referencial são utilizados para melhorar a estabilidade e qualidade do sinal elétrico.

Apesar das amostras de La- β -alumina apresentarem trincas em sua superfície, estas geraram FEM relativamente estáveis. Os valores da FEM em milivolts estão plotados em módulo na Figura 4.31 e 4.32, para facilitar a visualização do gráfico.

Através destes resultados é possível concluir que os sensores apresentaram um bom desempenho. Uma vez que, a FEM gerada atingiu valores significativos, contudo o início da estabilização se deu em tempos que variaram entre 5 segundos a 9 segundos, tempos demasiadamente longos e muito dispersos. Este efeito pode ser atribuído à presença de porosidade nas amostras e também da baixa compatibilidade do referencial com o banho metálico.

Para efeito de comparação, tem-se que um sensor de oxigênio fabricado em zircônia estabilizada com densidade relativa próxima a 100% apresenta respostas em intervalos de tempo entre 1,5 segundos a 2 segundos.

A partir da equação 4.15 e fixando a temperatura média do banho em 1719,05K (1445,9°C) referente ao teste, foi plotado um gráfico com a linha teórica da relação entre a milivoltagem obtida com a atividade do enxofre.

Para estas amostras de La- β -alumina os pontos foram calculados levando-se em conta a FEM estabilizada com relação à temperatura, que foi medida com o auxílio de um termopar descartável tipo "S", momentos antes de imergir o sensor ao banho metálico.

Considerando-se a relação termodinâmica descrita pela equação 4.15, todas as medidas, mesmo realizadas a diferentes temperaturas, devem apresentar valores próximos ou semelhantes quando comparado com o dos teóricos. A tabela 4.14 mostra os valores de atividade do enxofre calculados pela equação 4.15, assim como as temperaturas utilizadas para tal. A Figura 4.33 ilustra a correlação entre as FEM geradas pelos três tipos de sensores com o logaritmo da atividade do enxofre.

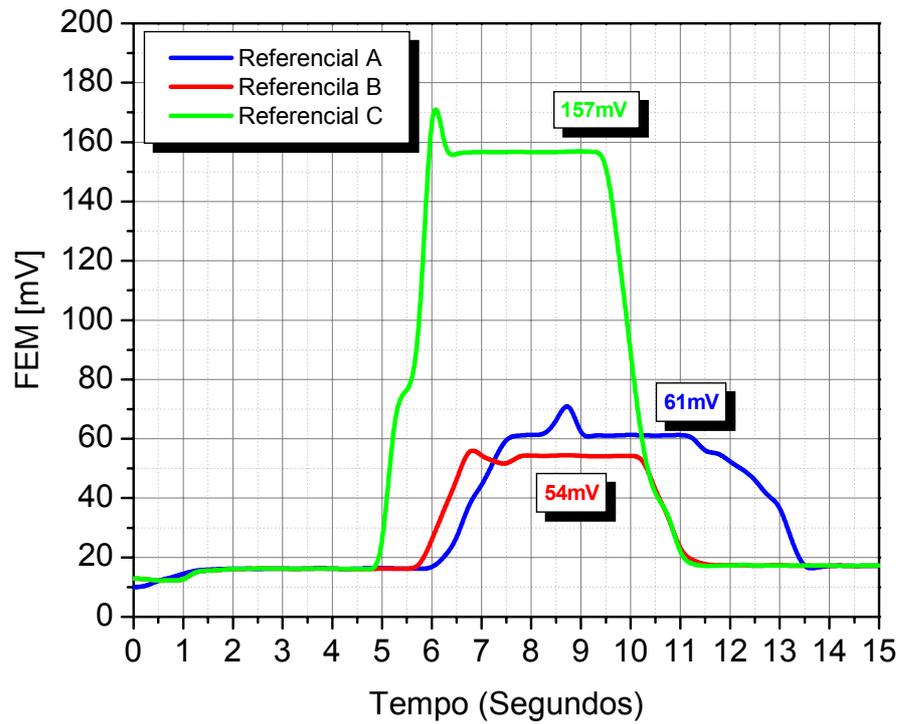


Figura 4.31 - Resultados das FEM geradas pelos protótipos de sensores de La-β-alumina após a primeira adição de enxofre ao banho metálico.

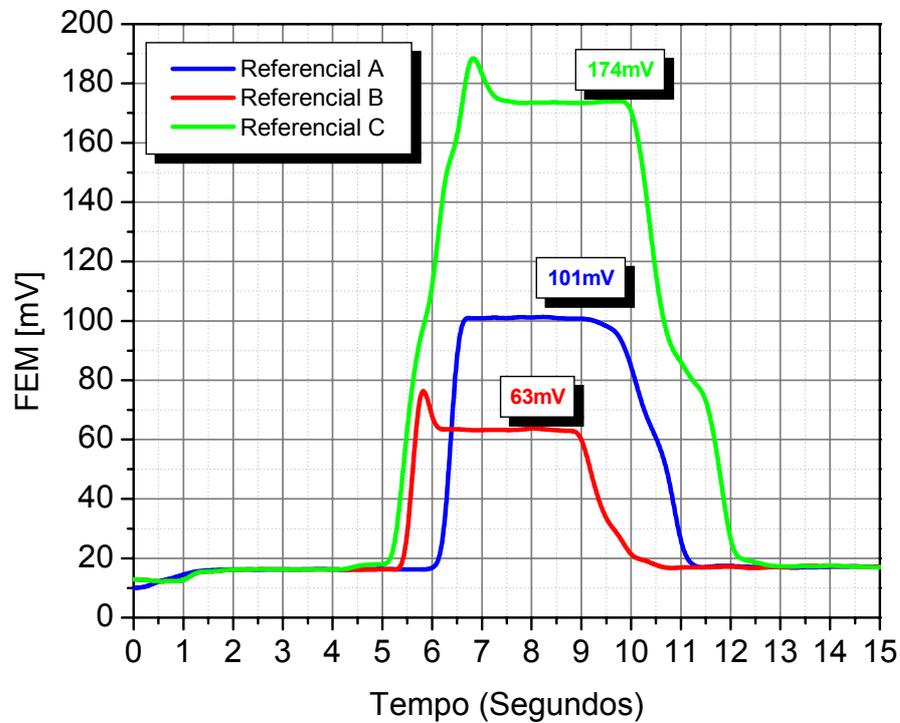


Figura 4.32 - Resultados das FEM geradas pelos protótipos de sensores de La-β-alumina após a segunda adição de enxofre ao banho metálico.

Tabela 4.14- Relação das atividades do enxofre com suas respectivas temperaturas em graus Kelvin para protótipos de sensores de La- β -alumina.

	32ppm de Enxofre	208ppm de Enxofre	432ppm de Enxofre
LC4A	$4,9 \times 10^{-3}$ (1721,15K)	$7,4 \times 10^{-3}$ (1723,15K)	$1,4 \times 10^{-2}$ (1712,15K)
LC4B	$8,3 \times 10^{-3}$ (1726,15K)	$6,7 \times 10^{-3}$ (1715,15K)	$7,3 \times 10^{-3}$ (1730,15K)
LC4C	$4,8 \times 10^{-3}$ (1719,15K)	$2,7 \times 10^{-3}$ (1715,15K)	$3,4 \times 10^{-2}$ (1718,15K)

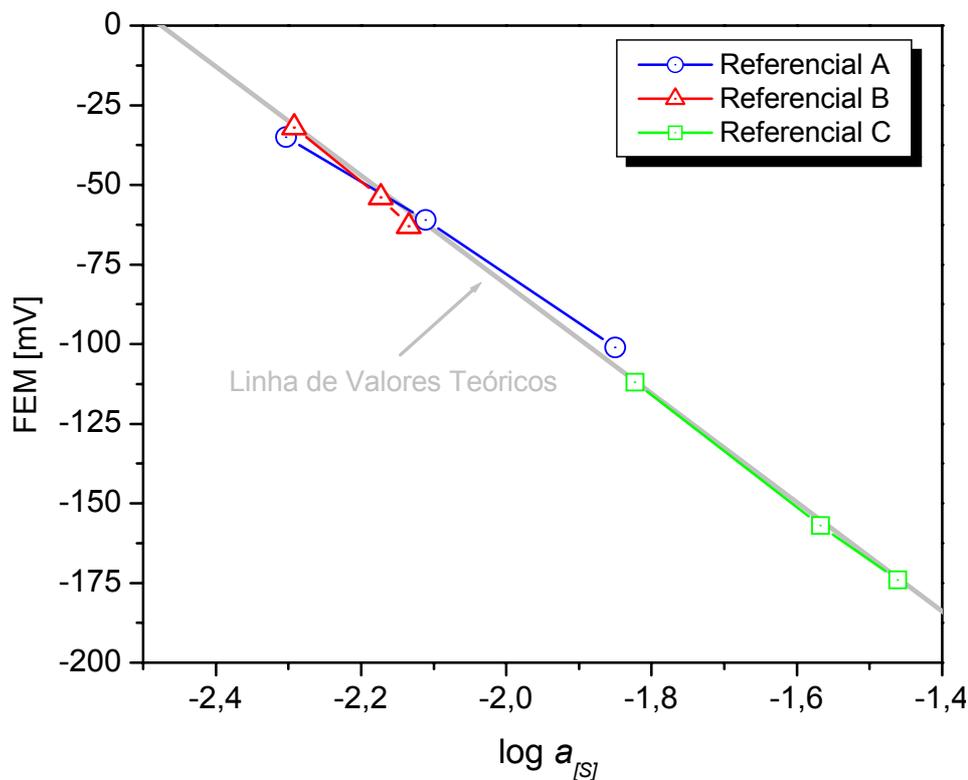


Figura 4.33 - Correlação entre a FEM gerada pelo sensor La- β -alumina com relação ao logaritmo da atividade do enxofre (a_{S}).

É importante também comentar que a principal função do eletrodo de referência é manter uma densidade de carga constante entre o eletrólito sólido e o sistema de referência (fio de molibdênio no caso). Para tanto é importante que o eletrodo de referência forneça uma FEM estável e que a reação eletroquímica seja compatível com o elemento químico a ser medido pela célula [32].

Por meio destes resultados, é possível concluir que os sensores de La- β -alumina tiveram um bom desempenho. Apesar de ter medido apenas três teores diferentes de enxofre, os protótipos mostraram-se bastante eficientes, uma vez que os resultados experimentais apresentam uma boa correlação com o resultado teórico, como pode ser observado na Figura 4.33.

Os sensores munidos dos referenciais “A” (Mistura em % de peso entre de 100-X%.Cr/Cr₂O₃ + X% do elemento A) e “B” (Mistura em % de peso entre de 100-X%.Cr/Cr₂O₃ + X% do elemento B) apresentaram um ligeiro desvio em relação à curva teórica. Este fato pode ser creditado a incompatibilidade dos referenciais com o eletrodo auxiliar, uma vez que pela própria definição o eletrodo de referência é um dispositivo responsável para a manutenção de uma tensão estável e compatível com as reações eletroquímicas.

Os sensores que utilizaram o referencial “C” (Mistura em % de peso entre de 100-X%.Cr/Cr₂O₃ + X% do elemento C) apresentaram perfeita harmonia com a curva teórica, apesar de o eletrólito cerâmico apresentar elevado nível de porosidade. Provavelmente, este resultado foi possível devido à boa adaptação do referencial com o eletrodo auxiliar e conseqüentemente com o banho metálico.

O uso de pelo menos cinco concentrações diferentes de enxofre dissolvidos no banho poderá confirmar o comportamento desses sensores.

Estes resultados foram obtidos em condições de baixas concentrações dos demais elementos químicos, comumente presentes no ferro gusa. Futuros estudos serão necessários para verificar o funcionamento dos sensores em condições reais pela utilização de ferro gusa comercial ou a simulação de sua composição adicionando-se principalmente silício e fósforo ao banho metálico.

Após a imersão no banho metálico os eletrólitos sólidos de La- β -alumina tiveram a sua fratura analisada por microscopia eletrônica de varredura, objetivando comparar a microestrutura antes e após a realização do teste conforme ilustrado nas Figuras 4.34 e 4.35.

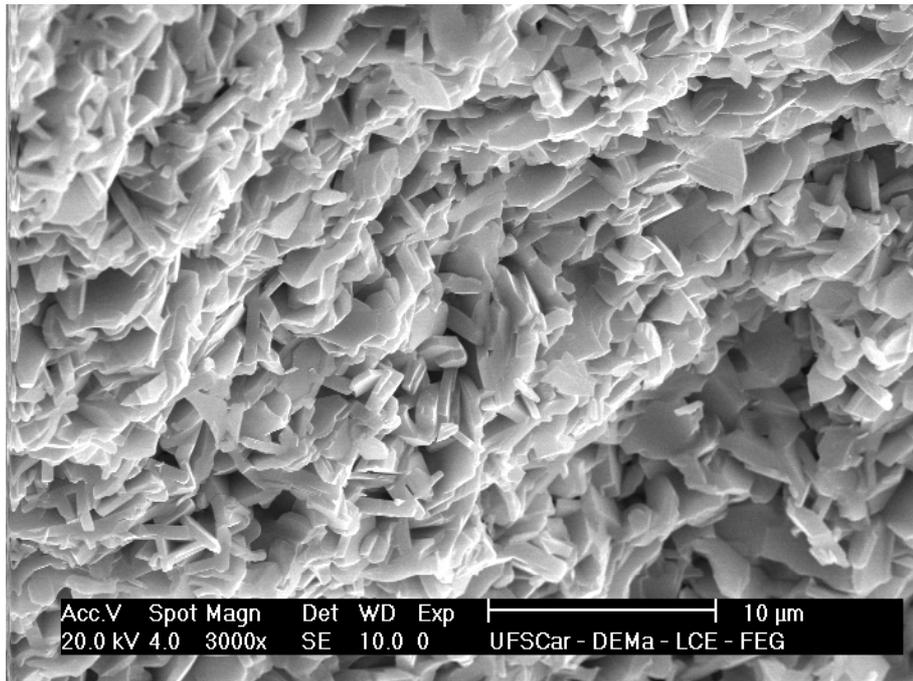


Figura 4.34 - Micrografia da fratura (modo SE) de La-β-alumina após a imersão no banho metálico.

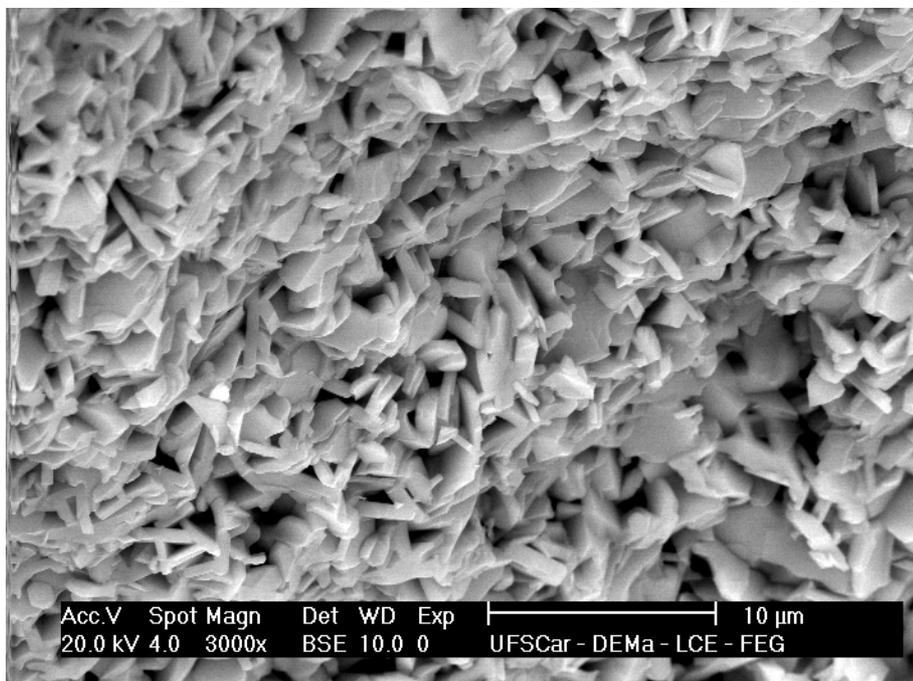


Figura 4.34 - Micrografia da fratura (modo BSE) de La-β-alumina após a imersão no banho metálico.

Não foi observada a presença de outras fases na Figura 4.33. Uma análise por EDS foi realizada sobre a mesma microestrutura apresentada na Figura 4.34, os resultados apontaram a presença da fase hexaaluminato de lantânio ($\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$) e de teores dos elementos pertencentes ao eletrodo de referência. Assim, não houve uma degradação microestrutural, nem decomposição de fase que pudesse interferir nas medidas.

4.6 Considerações Finais

As análises químicas são ferramentas extremamente importantes para o monitoramento da qualidade de inúmeros tipos de materiais durante a etapa de processamento. As indústrias siderúrgicas e metalúrgicas, em especial, vêm buscando soluções que possam simplificar esta operação, sendo que é desejável o monitoramento dos teores de elementos químicos em tempo real e diretamente do banho, utilizando-se de uma sonda ou um sensor.

Dentro deste contexto, devido a sua natureza refratária, os materiais cerâmicos condutores de íons são alternativas interessantes para a montagem deste tipo de dispositivos.

Com exceção do sensor de oxigênio e do sensor de alumínio, sendo que o primeiro é baseado em eletrólito sólido cerâmico de zircônia, e o segundo utiliza-se do eletrólito sólido de zircônia recoberto com um eletrodo auxiliar baseado em alumina (Al_2O_3), não existem outros tipos de sensores com funcionamento suficientemente adequados ao monitoramento de outros componentes dissolvidos, particularmente em ligas ferrosas.

A grande barreira para o desenvolvimento destes sensores está no fato de não existirem materiais cerâmicos que sejam condutores de íons de fósforo, silício, nitrogênio, níquel, manganês, enxofre entre outros elementos; que suportem as condições severas de um banho metálico e ofereçam resistência ao choque térmico [14].

Normalmente, os componentes indesejados são retirados do banho metálico na forma de escória, por meio da adição de metais alcalinos e alcalinos terrosos seguidos de oxidação por sopro de oxigênio durante a etapa

do refino primário no conversor. Esta operação demanda de um tempo extremamente longo sendo que, dependendo da quantidade dos elementos indesejáveis, a operação de sopro pode durar até 45 minutos [14,15].

Antes da etapa do refino primário, o ferro gusa sofre tratamento de dessulfuração (remoção do excesso de enxofre) desfosforização (remoção do excesso de fósforo) e desiliciação (remoção do excesso de silício). Portanto, conhecendo-se os níveis destes elementos, principalmente o fósforo e o enxofre, contidos no ferro gusa de uma maneira rápida e prática, é possível otimizar a produção do aço e, conseqüentemente, diminuir o impacto ao meio ambiente pela redução de gastos energéticos [85,86].

Para tanto, a obtenção de um sensor de enxofre é um desafio que vem durando décadas e, até hoje, não foi descoberto um sistema que reúna as condições suficientemente favoráveis para a produção e comercialização deste tipo de artefato em grande escala. Inúmeros estudos foram realizados sobre o tema. Contudo, apesar de terem demonstrado um elevado potencial em escala laboratorial, nenhum destes conseguiu apresentar desempenho satisfatório em condições reais de uso [14,15,85-87].

Os protótipos de sensores de La β -alumina conformados pelo método de colagem de barbotina apresentaram desempenho satisfatório, pois conseguiram efetuar a leitura de teores de enxofre apresentando FEM com patamares estáveis, respondendo bem a diferença de teores de enxofre dissolvidos no banho metálico.

A pequena discrepância dos resultados obtidos comparado a dos valores teóricos, no caso dos eletrólitos com o eletrodo de referência "A" e "B" podem ser creditadas a não compatibilidade dos referenciais com o eletrodo auxiliar, o que não ocorreu com o eletrodo de referência "C" que apresentou um desempenho semelhante e próximo aos valores teóricos.

Devido a boa correlação entre a curva teórica e a obtida experimentalmente, vale a pena prosseguir os experimentos utilizando-se de um eletrodo auxiliar na forma de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ somado a uma microestrutura densa com pelo menos 95% de densidade relativa; estas condições, provavelmente, devem resultar em uma maior sensibilidade ao sensor.

5 CONCLUSÕES

O sensor baseado no eletrólito sólido de La- β -alumina utilizado em conjunto com o eletrodo auxiliar de $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ e somado a um eletrodo de referência adequado é uma ferramenta promissora para o desenvolvimento de dispositivos com ampla utilidade científica e comercial.

A pequena discrepância dos resultados obtidos experimentalmente com os valores teóricos calculados, no caso dos eletrólitos La- β -alumina com os eletrodos de referência “A” e “B”, podem ser creditadas a não compatibilidade dos referenciais com o eletrodo auxiliar, o que não ocorreu com o eletrodo de referência “C” que apresentou um desempenho semelhante e próximo aos valores teóricos.

Os protótipos de sensores de La- β -alumina conformados pelo método de colagem de barbotina apresentaram um bom desempenho, pois conseguiram efetuar a leitura de teores de enxofre apresentando FEM com patamares estáveis e respondendo bem a diferença de teores de enxofre dissolvidos no banho metálico.

Os protótipos de sensores de La- β -alumina conformados pelo método de colagem de barbotina apresentaram estabilidade de fase, sem degradação, após utilização em testes com ferro gusa.

A reação para formação das fases Na- β -alumina e La- β -alumina não foi completa pelo método de síntese por mistura de óxidos, mesmo com a utilização de íons lítio e magnésio e diferentes temperaturas de calcinação.

Após conformação e sinterização, as características cerâmicas e microestruturais das composições Na- β -alumina e La- β -alumina foram muito semelhantes, independentemente do processo de conformação ter sido prensagem isostática ou colagem de barbotinas.

Os protótipos montados com eletrólitos sólidos de Na- β -alumina, tanto as peças conformadas por colagem quanto às peças conformadas por prensagem isostática não apresentaram um desempenho satisfatório, provavelmente devido à baixa densidade e resistência ao choque térmico.

Os protótipos de sensores montados com eletrólitos sólidos de La- β -alumina conformados por prensagem isostática, não apresentaram desempenho similar aos protótipos conformados por colagem de barbotina, provavelmente devido à baixa densidade e resistência ao choque térmico, uma vez que a composição utilizada foi a mesma para ambas as configurações.

A falha dos vários protótipos de sensores de Na- β -alumina e de La- β -alumina, durante aplicação em ferro gusa líquido, não pode ser creditada à composição química dos materiais, e sim às características físicas (baixa densidade e resistência). Uma vez que, após um determinado tempo, os sensores passaram a exibir uma FEM estável entre -17mV a -19mV, a qual corresponde à pilha galvânica formada entre o contato do ferro com o fio de molibdênio.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Analisar a adição de outros elementos como, por exemplo, CaF para promover a formação de 100% da fase La- β -alumina.

Síntese de pó de Na- β -alumina e La- β -alumina utilizando-se de métodos químicos (precipitação, sol-gel, entre outros).

Realizar um processo de moagem mais eficiente (através da utilização de moinho vibratório, por exemplo) para preparação de pós com tamanho médio de partículas inferiores a 0,5 μ m para serem conformados por prensagem isostática a frio, objetivando a melhora na densificação durante o processo de sinterização.

Desenvolver protótipos de sensores utilizando-se de compósitos de zircônio/La- β -alumina e zircônio/Na- β -alumina e estudar suas propriedades.

Avaliar o efeito de maiores teores de elementos químicos como o magnésio e o lítio para aumentar a resistência ao choque térmico.

Avaliar o efeito de sensores com paredes de espessuras superiores as utilizadas neste estudo, por exemplo, maiores que 1,5mm de espessura.

Estudar com a técnica de espectroscopia de impedância as propriedades elétricas de Na- β -alumina e La- β -alumina em temperaturas elevadas (acima de 1000°C).

Analisar a utilização de um arrefecedor, ou seja, uma capa de alumínio para cobrir os sensores para amenizar o efeito do choque térmico.

Realizar testes utilizando-se de adições de enxofre em faixas mais estreitas para os eletrólitos de La- β -alumina.

Estudar o comportamento do sensor de La- β -alumina simulando condições reais de ferro gusa comercial, ou seja, que contenha teores apreciáveis de fósforo e silício, e a interferência de impurezas.

Realizar de testes em condições de alto teor de oxigênio (acima de 50ppm) dissolvidos no banho metálico, simulando condições de refino primário (baixo teor de carbono em temperaturas da ordem de 1650°C).

Avaliar a utilização do sensor La- β -alumina para monitoramento do teor de enxofre em sistemas gasosos, simulando condições de exaustão industrial.

7 REFERÊNCIAS

1. ARAUJO L. A., **Manual de Siderurgia**, v.1, São Paulo, DISCRUBA-Distribuidora Cultural Brasileira Ltda, 1998, 171p.
2. MOURÃO M. B. et al, **Siderurgia para Não Siderurgistas**, São Paulo, ABM: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005, 251p.
3. MILAN M. T., MALUF O., SPINELLI D., BOSE W. W., **Metais: Uma visão Objetiva**, v.1, Suprema, São Carlos Brasil, 2004, 264p.
4. **IBS: Instituto Brasileiro de Siderurgia**. Disponível em <<http://www.ibs.org.br>>. Acesso em 03 set. 2007.
5. TAKANO C., ABM: Visão Geral dos Processos Siderúrgicos. In: SIDERURGIA PARA NÃO SIDERURGISTAS, 2005, São Paulo. **Anais**. São Paulo: ABM, 2005. 1-CD-ROM
6. LARSSON M., WANG C., DAHL J., Development of a method for analyzing energy, environmental and economic efficiency for an integrated steel plant, **Applied Thermal Engineering**, 26, p.1353-1361, 2006.
7. FASH R. et al. Hot metal process improvement at mittal steel sparrows point via technology implementation including a sensor-based sulphur samplig system. In: AISTECH, 2006, Cleveland. **Anais**. Cleveland: Cleveland Convention Center, 2006, 1 CD-ROM.
8. **IISI:INTERNATIONAL IRON AND STEEL INSTITUTE**. Disponível em: <<http://www.worldsteel.org>>. Acesso em 16 mai. 2007.

9. CROSSETTI, P.A., FERNANDES, P.,D., Para onde vai a China? O impacto do crescimento chinês na siderurgia brasileira, **BNDES Setorial**, 22, p.151-204, 2005.
10. BARBOSA C.A. Desenvolvimento de aços especiais na *Villares metal*: importância do P&D, In: PPG-CEM, 2006, São Carlos. **Anais**. UFSCar: PPG-CEM, 2006 1 CD-ROM.
11. **DIFERRO**. Disponível em: <http://www.diferro.com.br/saiba_tipos.asp>. Acesso em 26 fev. 2007.
12. ECIL Met Tec. **Catálogo de Produtos**. Piedade, 2005, 47p.
13. GRECCO, B.B., DAMICO, C.R.P., VERONEZ, J.M., Processo de amostras de gusa de panela por espectroscopia de emissão ótica à vácuo: O caso CST. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHEIROS DE PRODUÇÃO, XXIII, 2003, Ouro Preto. **Anais**. Ouro Preto, 2003.
14. FRAY, D. J., The use of solid electrolytes as sensors for applications in molten metals, **Solid State Ionics**, 86-88, p.1045-1054, 1996.
15. FRAY, D., J. The use of solid electrolytes in the determination of activities and the development of sensors. **Metallurgical and Materials Transactions**, 34B-October, p.589-594, 2003.
16. Evaluation methods for ceramics. **Ceramic Association of Japan**, Tokyo-Japan, 2001, 424p.
17. YAMAZOE N., Toward innovations of gas sensor technology, **Sensor And Actuators B: Chemical**, B108, p.2-14, 2005.

18. info-Shop.com by Global Information, Inc. Disponível em <http://www.the-infoshop.com/study/bc24733_industrial_sensor.html>. Acesso em 16 fev. 2007.

19. NAKASIGE, H., HAYAKAWA, S., *Ceramics for electronic materials*, v.1, Tokyo OHM-Publishing Co. Ltd, 1986, 215p.

20. BIZ, H., *Processamento e caracterização de condutores de íons O²⁻ a partir de cerâmicas BIMEVOX*, 2005. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

21. AMADO, R.S., MALTA, L.F.B., GARRIDO, F.M.S., MEDEIROS, M.E., Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações, *Química Nova*, Vol. 30, n1, 189-197, 2007.

22. SHIMADA, M., et al., Perovskite-related compounds: storage of functions, v.2, Japan, **Japan Scientific Societies Press**, 2002, 223p.

23. STEIL, M.C., FONSECA, F.C., FRANÇA, Y.V., REY, J.Q.F., MUCCILLO, E.N.S., MUCCILLO R., Montagem calibração e teste de um sistema de medidas elétricas em função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio, *Cerâmica*, v.48, n.307, p.146-152, 2002.

24. DENARO A.R., *Fundamentos da Eletroquímica*, Edgard Blucher Ltda, v.1, São Paulo SP, 1974, 160p. 1 -8.

25. M. KUWBARA, MIKI S., Electricity and electronic behaviour, v.1, **Natsume Publishing Ltda**, Tokyo-Japan, 2001, 221p.

26. CERAMIC INDUSTRY ASSOCIATION OF JAPAN, *Ceramic Science: From Theory to Phenomenon*, 1983, 182p.

- 27. NAKAYAMA S., Studies of the development of rare-earth silicates based on new solid state electrolytes and their application to concentration cell type gas sensor**, 1997, Tese (Doutorado em Engenharia), Niigata University, Niigata Japan, 2005.
- 28. Metaltech Sorocaba Equipamentos e Serviços Ltda.** Disponível em <<http://www.metaltec.com.br>>. Acesso em 25 mai. 2007.
- 29. ATKINS, P.W., Physical Chemistry**, 5th Edition, Oxford University Press, Oxford, 1994, 1031p.
- 30. TSUCHIDA Y., MUGITA M., NAKANO Y., et al.** Sensor for measuring density of oxygen in molten metal, US. Pat. 4451350, 29 May 1984, 10p.
- 31. KIM J.H., Electrochemical measurement and thermodynamic properties of alkali fullides**, 1997, Tese (PhD em Ciência e Engenharia dos Materiais), McMaster University, Ontário, Canada, 1997.
- 32. VANGRUNDERBEEK J., VANDECRUYS F., KUMAR R.V.** Important aspects for sensors based on Na- β -alumina, **Solid State Ionics**, 136-137, p.567-571, 2000.
- 33. VANDECRUYS F., BRANS E., ENGELEN W., DE SCHUTTER F., VANGRUNDERBEEK J.** A H₂S-sensor for on-line measurements in a coal gasification system, **Solid State Ionics**, 112 (1-2), p.95-102, 1998.
- 34. KOIZUMI, M., YANAGIDA, H., Fine Ceramics**, v.2, Tokyo: Ohm Publishing Co., 1999, p.81-104.
- 35. SHQAU K., Characterization of the electronic conduction parameter of cation conducting electrolyte**, 2003, Dissertação (Mestre em Engenharia), Max-Planck Institute for Metal Research Universitat Stuttgart Germany, 2003.

36. VANDECRUYS F., STEPHEN R., DE SCHUTTER F., VANGRUNDERBEEK J., A H₂S sensor based on Na-β-alumina as solid electrolyte and Na₂S auxiliary electrode, **Sensor and Actuator**, B43, p. 230-234, 1997.
37. CROSBIE G.M., TENNEHOUSE G.J., Potassium beta-alumina membranes, **Journal of American Ceramic Society**, 65(4), p.187-190, 1982.
38. VANDECRUYS F., VANGRUNDERBEEK J., BRAUNS E., KUMAR R.V., Thermodynamic activity of Na₂O in Na-β-alumina, **Materials Research Bulletin**, 35, p.1153-1166, 2000.
39. NAFE H., KALE G.M., On the thermodynamic activity of Na₂O in Na-β-alumina, **Materials Research Bulletin**, 37, p.1063-1069, 2002.
40. KATO M., Method for firing β-alumina tube, JP. Pat. 200125378, 18 Sep., 2001, 4p.
41. NICHELSON P A., TAN A.D., KUO C.K., Method of forming a single crystal film of sodium-beta alumina, US Pat. 005415127, 16 May.1995, 19p.
42. FELSCHE, J., The alkali problem in the crystal structure of beta alumina, **Zeitschrift fur Kristallographie**, 127, p.94-100, 1968.
43. HONG Y.R., JIN C.J., LI L.S., SUN J.L., An application of the electrochemical sulfur sensor in steelmaking, **Sensors and Actuators B**, 87, p. 13-17, 2002.
44. PARK J.S., PARK C.O., KIM H.J., MIURA N., Low temperature oxygen sensor using YSZ/β β"- alumina bi-electrolyte, **Solid State Ionics**, 176, p. 1371-1375, 2005.

45. JASINSKI P., Solid state electrochemical gas sensor, **Materials Science Poland**, V24, n1, p. 269-278, 2006.
46. TULLIANI J.M., DESSEMON D.L., ESNOUF C., Role of sodium glassy binder on microstructure and electrical conductivity of beta-alumina-based gas sensor, **Ceramics International**, 30, p.525-532, 2004.
47. ITOH M., KOZUKA Z., Thermodynamic stability of K^+ - β -alumina, **Journal of American Ceramic Society**, 71, 1, C36-C39, 1988.
48. SWETNAM M. A., FRAY D.J., KUMAR, Synthesis and Properties of Strontium β - Alumina, **Journal of American Ceramic Society**, 89, 4, 1388-1394, 2006.
49. BOUCHARD D., BALE C.W., Phosphine and phosphorous concentration measurement with Ag^+ - β - alumina, **Sensors and Actuators B**, 23, 93-98, 1995.
50. HUANG FOEN CHUNG R.W.J.M., LEEUW S.W., Influence of dipolar interaction on the conduction mechanism of Li^+ - β -alumina: molecular dynamic study, **Solid State Ionics**, 176,599-611, 2005.
51. DJAMBAZOV S., YOLEVA A., Synthesis and properties of lanthanum hexaaluminate ceramic $La_{1-x}Ca_xAl_{11-y-z}Mg_yTi_2O_{18}$, **Ceramics International**, 27, 899-901, 2001.
52. JIN C., LI L., HONG Y., Properties of La β - Al_2O_3 , **Solid State Ionics**, 113-115, 521-525, 1998.
53. KATO A., YAMASHITA H., KAWAGOSHI H., MATSUDA S., Preparation of lanthanum β -alumina with high surface area by co precipitation, **Journal of American Ceramic Society**, 70,7, C157-C159, 1987.

54. SOLANO C. B., ESQUIVIAS L., Effect of preparation conditions on phase formation, densification, and microstructure evolution in La β -Al₂O₃/Al₂O₃ composites, **Journal of American Ceramic Society**, 82, 5, 1318-1324, 1999.
55. WU Y., ZHANG Y., HUANG X., GUO J., In-situ growth of needelike LaAl₁₁O₁₈ for reinforcement of alumina composites, **Ceramics International**, 27, 903-906, 2001.
56. YAMAMOTO S., Exhaust gas-purifying catalyst, JP. Pat. 9248462, 22 Sep., 1997, 10p.
57. FRIEDRICH C., Inlet coating for gas turbines, US. Pat. 2006213435, 28 Sep. 2006, 5p.
58. REED, J. S., **Principles of ceramics processing**, v.2, New York, John Willey & Sons, 1995, 658p.
59. CANTO, R. B., **Projeto e caracterização de moldes para prensagem isostática utilizando tecnologias Cad/Cae e prototipagem rápida**, 2002, Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)-Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
60. CERAMIC INDUSTRY ASSOCIATION OF JAPAN, **Ceramic processing: powder preparation and forming**, 1984, 235p.
61. NORTON, F. H., **Introdução a tecnologia cerâmica**, Ed. Edgard Blucher Ltda., 1973.
62. KINGERY, W., D., **Introduction to ceramics**, v.2, New York, John Wiley & Sons, 1976, p. 449-515.

- 63.** IKUHARA Y., Physics for ceramic materials, v.1, Tokyo, **Journal of Industries Association of Japan**, 1999, 343p.
- 64.** SANTOS, P. S., **Ciência e tecnologia de argilas – volume 1**, São Paulo, Editora Edgar Blucher Ltda, 1989, 499p.
- 65.** PADILHA, A. F., AMBROZIO FILHO, F., **Técnicas de análise microestrutural**, São Paulo, Hemus Editora, 1985, 190p.
- 66.** Albers A. P. F., Melchiades F. G., Machado R., Baldo J. B., Boschi A., O., A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction, **Cerâmica** 38, 34-37 (2002).
- 67.** WASEDA, Y., MATSUBARA, E., **X-Ray Diffraction Techniques**, Tokyo, Uchida Rokakuho Publishing, 1999, 293p.
- 68.** IUPAC. **Physical chemistry division commission on colloid and surface chemistry. recommendations for the characterization of porous solids. (technical report)**, Pure & Applied Chemistry, v. 66, n.8, p. 1739-1758, 1994.
- 69.** CERAMIC INDUSTRY ASSOCIATION OF JAPAN, **Ceramic materials characterization technology**, 1984, 287p.
- 70.** MANNHEIMER, W., A., **Microscopia dos materiais: uma introdução**, Rio de Janeiro, E-Papers Serviços Editoriais, 2002, 221p.
- 71.** GERMAN, R. M., **Sintering - theory and practice**. New York, John Willey & Sons, 1996. 550p.
- 72.** OKAZAKI, K. **Ceramic engineering for dielectrics (supplement, exercise on ferroelectric physics)** v.4 Tokyo, Gakken Publishing Co. Ltd, 1992, p. 37-490.

73. McDONALD, J.R., JOHNSON, W.B., **Fundamentals of impedance spectroscopy**, John-Wiley & Sons, 1987.

74. GODOI, G. S., **Condutividade elétrica de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSM) e $\text{Ce}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_2$ (CY) e de compósito LSY-CY**, 2004, Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programada de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

75. SONG, S., PLACIDO, F., The influence of phase probability distributions on impedance spectroscopy, **Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment**, p.1-14, 2004.

76. CROSBIE G.M., TENNEHOUSE G.J., Potassium beta-alumina membranes, **Journal of American Ceramic Society**, 65(4), p.187-190, 1982.

77. TAN A., KUO C.K., NICHOLSON P.S., Formation and characterization of Na β '- alumina single crystal films, **Solid State Ionics**, 67 p. 131-136, 1993.

78. GUO R., GUO D., CHEN Y., YANG Z., YUAN Q., In situ formation of $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ rodlike particles in ZTA ceramics and effect on the mechanical properties, **Ceramics International**, 28, p. 699-704, 2002.

79. ORTEGA F.S., PILEGGI R.G., SEPÚLVEDA P., PANDOLFELLI V.C., Influência dos modelos de alfred e andreasen sobre a microestrutura e densidade a verde de compactos cerâmicos obtidos por colagem ou prensagem, **Cerâmica**, v.43, 283-384, p 185-191, 1997.

80. SAKKA Y., HONDA A.,SUZUKI T.S., MORIYOSHI Y., Fabrication of oriented β -alumina from porous body by slip casting in a high magnetic field, **Solid State Ionics**,172, p.341-347, 2004.

81. VIRKAR A. V., **Alkali-metal-beta and beta"-alumina and gallate polycrystalline ceramics and fabrication by a vapor phase method**, US Pat. 20030087752, 8 May. 2003, 19p.
82. MAKINO, K., Project and science of electronic ceramics, v.1 **Japan, Journal of Industries Association of Japan**, 1991, 217p.
83. BROTZMANN K., **Process for producing steel with low hydrogen content in a trough-blowing oxygen converter**, US Pat. 4.348.227, 7 Set.1982, 5p.
84. CARVALHO J.R., ASSIS P.S., CAMILO R.D., FIGUEIRA R.M., CAMPOS V.F., **Dados Termodinâmicos para Metalurgistas**, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1977, p. 189-216.
85. HOLT L., SWETNAM, WIFEK, S.R., Sensor para medição de elementos de traço em metais ou ligas em fusão, PI. 9406416-4, 19. Dezembro. 1995, 16p.
86. LIU, Q., WORREL, W.L., Development of solid state electrochemical sensors for high temperature applications, **Solid State Ionics**, 28-30, p. 1668-1672, 1988.
87. EGAMI, A., ONOYE, T., NARITA, K., Solid electrolyte for the determination of sulphur in liquid iron, **Solid State Ionics**, 3-4, p. 617-620, 1981.

APÊNDICE

Amostras de Na- β -alumina e La- β -alumina preparadas conforme o item 3.5.3 tiveram suas características elétricas analisadas utilizando-se da técnica de espectroscopia de impedância.

As medidas foram realizadas em uma atmosfera rica em argônio na faixa de frequência entre 1,0Hz a 10MHz. Para a composição Na- β -alumina o intervalo de temperatura utilizado foi entre 175°C a 380°C e para La- β -alumina a temperatura variou na faixa entre 500°C a 755°C.

As Figuras A.1, A.2, A.3, A.4 e A.5 mostram os resultados das análises realizadas nas amostras de Na- β -alumina.

A Figura A.6 mostra o resultado da análise para a composição La- β -alumina entre as temperaturas de 504°C a 698°C, enquanto que a Figura A.7 mostra o resultado da análise a 755 °C.

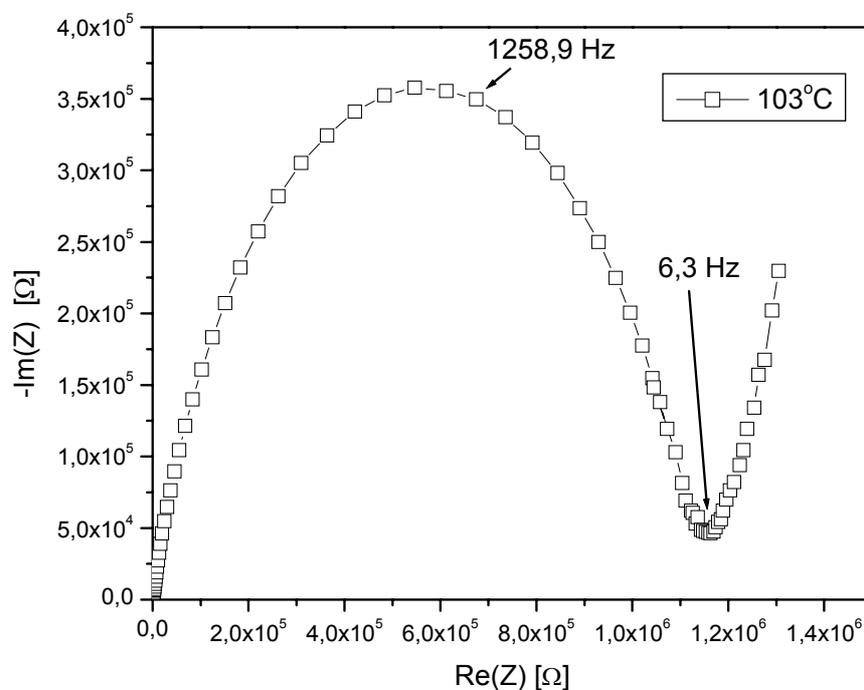


Figura A.1 - Espectro de impedância da amostra de Na- β -alumina.

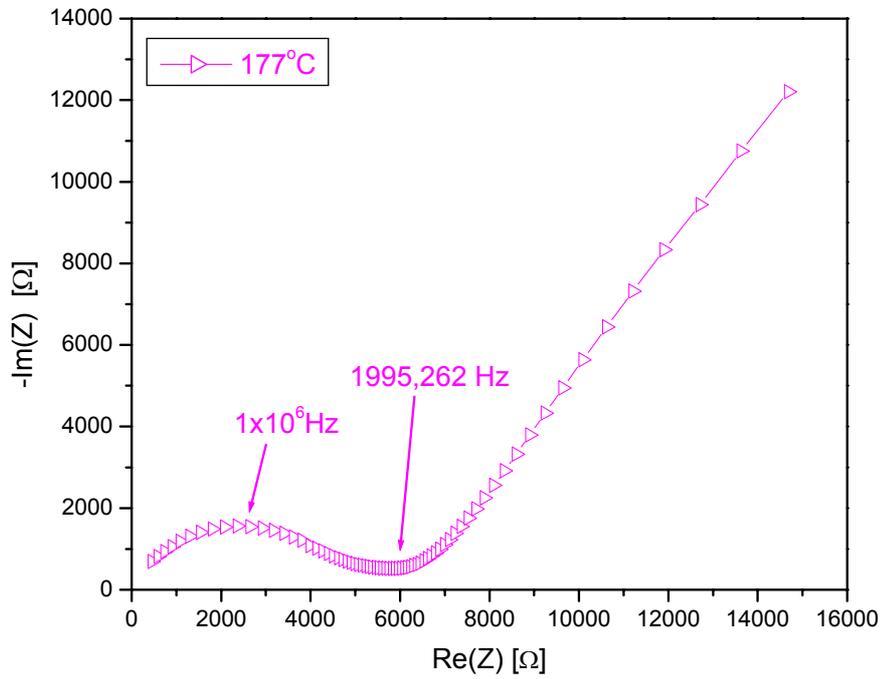


Figura A.2 - Espectro de impedância da amostra de Na-β-alumina.

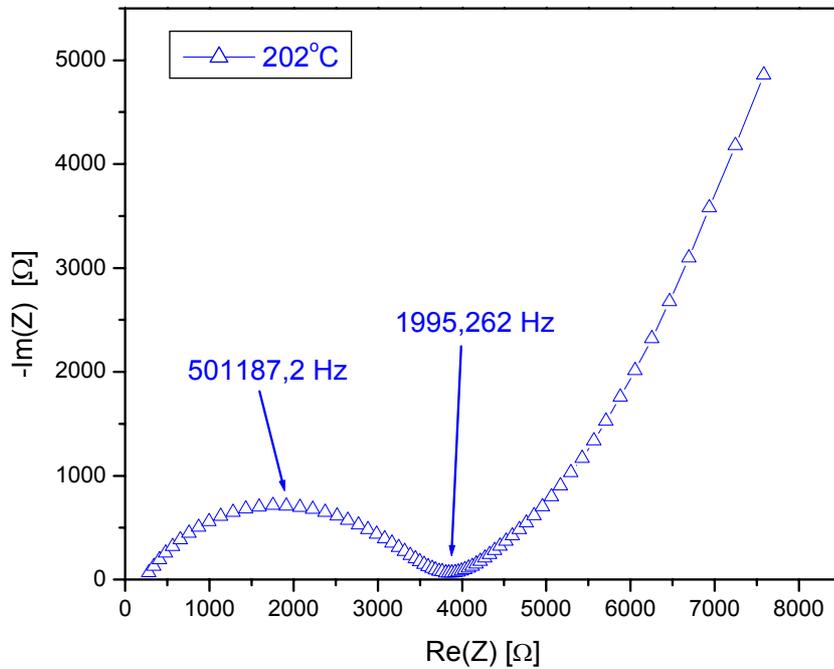


Figura A.3 - Espectro de impedância da amostra de Na β-alumina.

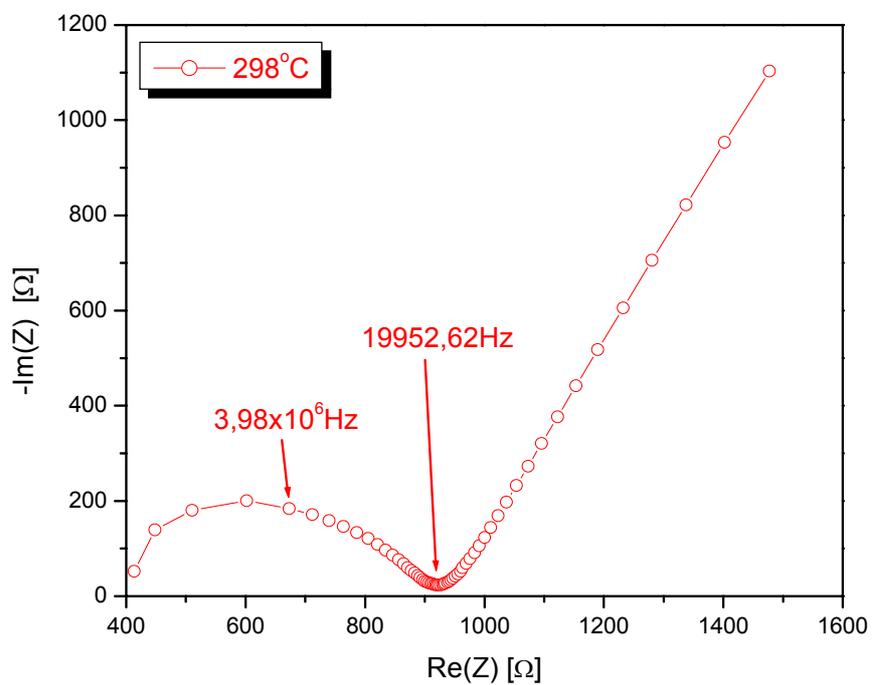


Figura A.4 - Espectro de impedância da amostra de Na-β-alumina.

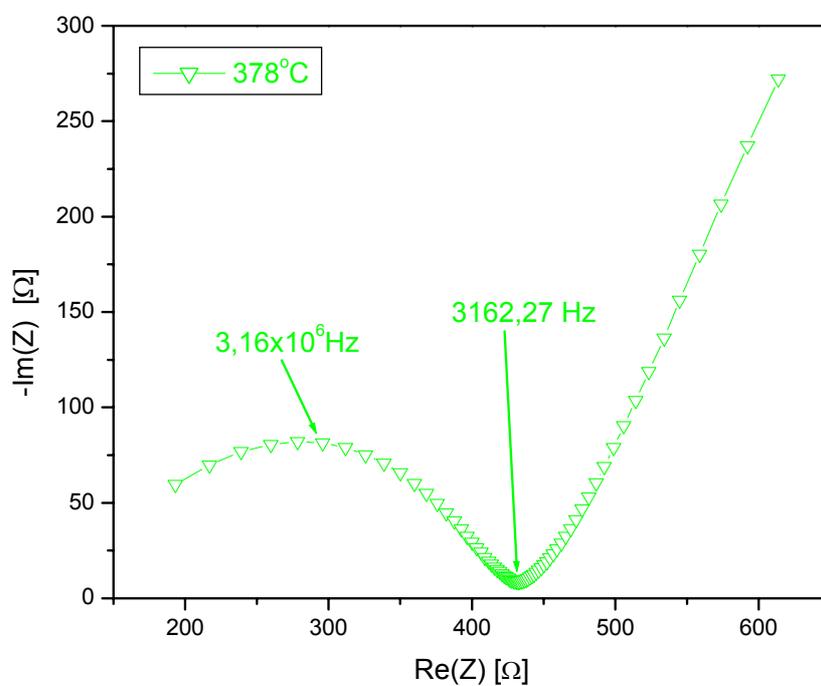


Figura A.5 - Espectro de impedância da amostra de Na-β-alumina.

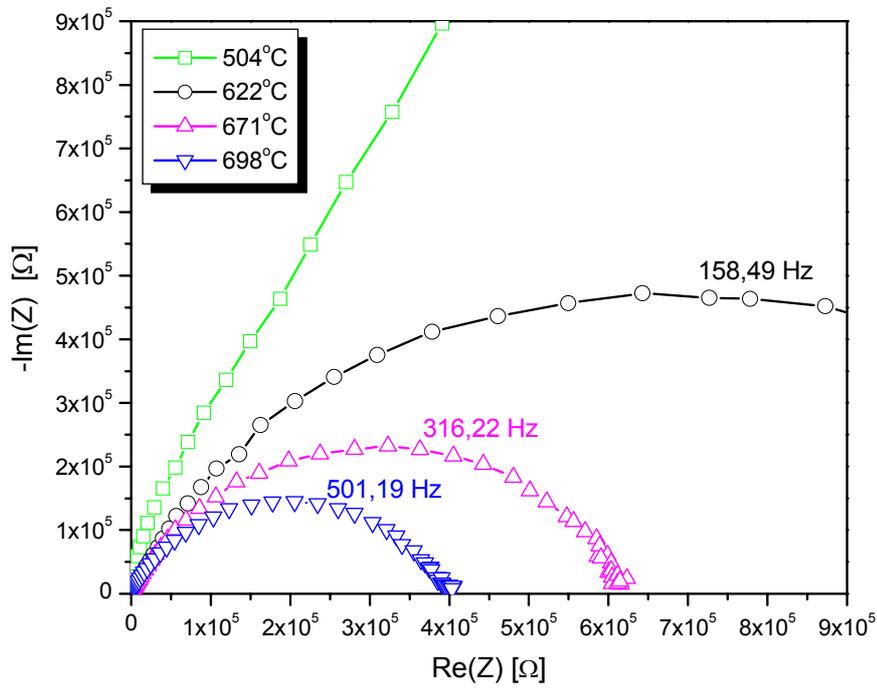


Figura A.6 - Espectro de impedância da amostra de La-β-alumina.

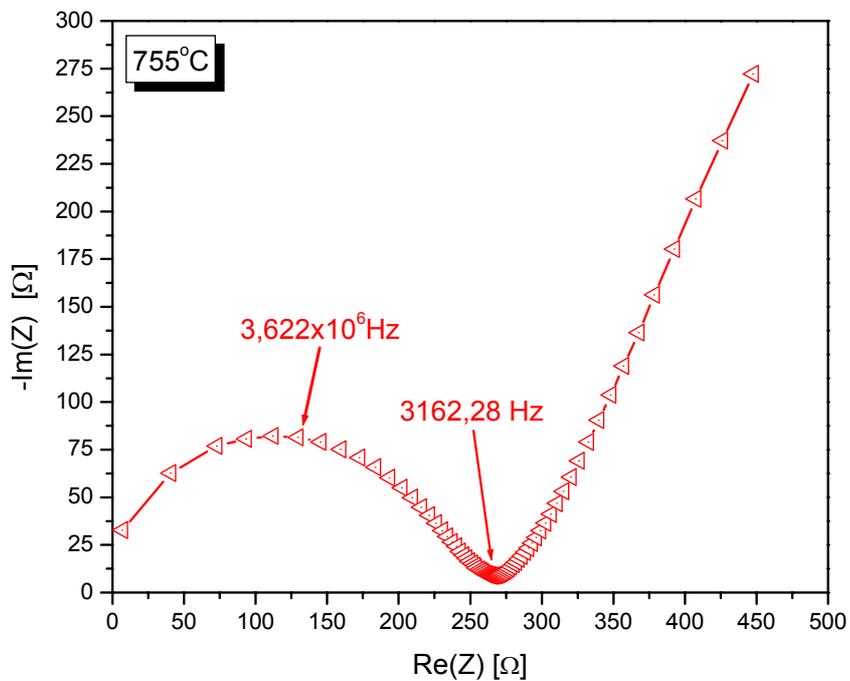


Figura A.7 - Espectro de impedância da amostra de La-β-alumina.

Os valores de resistência elétrica do grão (r_g) medidos diretamente do gráfico fornecido pelo impedancímetro, foram utilizados para calcular a condutividade do grão (σ_g) em cada composição estudada (Na- β -alumina e La- β -alumina) Para tanto foi calculado o fator geométrico das amostras ($F_g=h_1/a_1$, onde h_1 e a_1 são a espessura e a área da amostra, respectivamente). A condutividade foi então calculada utilizando-se da equação A.1.

$$\sigma_g = \frac{F_g}{r_g} \quad (\text{A.1})$$

A energia de ativação para a condutividade total foi obtida por meio de um gráfico da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura, com os dados das Tabelas A.1 e A.2.

Uma vez que todo o processo obedece à relação de *Arrhenius*, temos a seguinte equação A.2:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-E_{at}}{k_b.T}\right) \quad (\text{A.2})$$

Tabela A.1 - Variáveis extraídas e calculadas pelo gráfico de impedância para a composição Na- β -alumina.

Na- β -alumina				
Temperatura	1000/T	R (Ω)	σ (S.cm ⁻¹)	Ln $\sigma.T$
177 °C (450,15K)	2,2215	5,966 x10 ³	2,757 x10 ⁻⁵	-4,389
202 °C (475,15K)	2,1046	3,805 x10 ³	4,323 x10 ⁻⁵	-3,885
298 °C (571,15K)	1,7508	0,926 x10 ³	1,776 x10 ⁻⁴	-2,882
378 °C (651,15K)	1,5357	0,432 x10 ³	3,806 x10 ⁻⁴	-1,3951

Tabela A.2 - Variáveis extraídas e calculadas pelo gráfico de impedância para a composição La- β -alumina.

La- β -alumina				
Temperatura	1000/T	R (Ω)	σ ($S.cm^{-1}$)	$Ln \sigma.T$
622 °C (895,15K)	1,1171	12,935 x10 ⁴	1,166 x10 ⁻⁶	-6,865
671 °C (944,15K)	1,0591	6,4581 x10 ⁴	2,449 x10 ⁻⁶	-6,069
698 °C (971,15K)	1,0297	4,1049 x10 ⁴	3,674 x10 ⁻⁶	-5,636
755 °C (1028,15K)	0,9726	0,2435 x10 ⁴	6,192 x10 ⁻⁶	-5,057

A dependência da temperatura sobre a condutividade elétrica das amostras de Na- β -alumina e La- β -alumina foi obtida utilizando-se dos gráficos de Arrhenius, conforme mostrados nas Figuras A.8 e A.9.

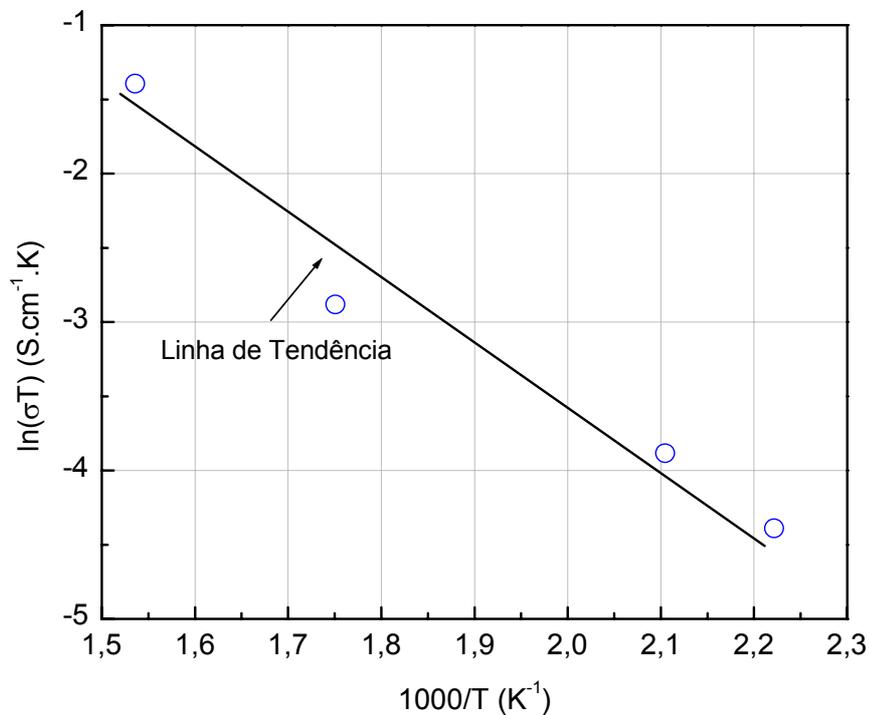


Figura A.8 - Gráfico de *Arrhenius* para a condutividade do Na- β -alumina em função do inverso da temperatura.

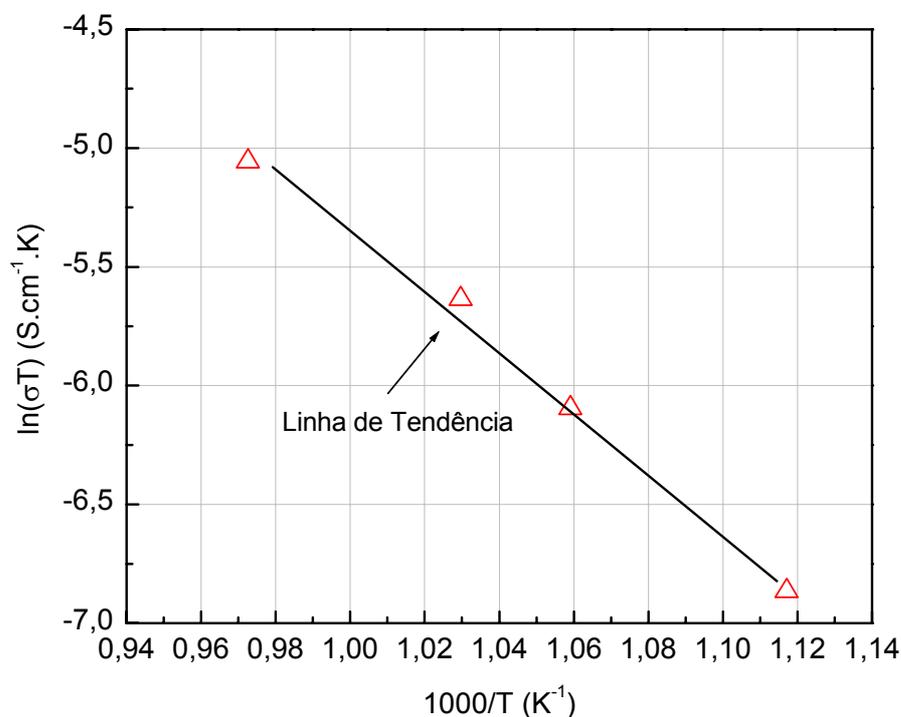


Figura A.9 - Gráfico de *Arrhenius* para a condutividade do La- β -alumina em função do inverso da temperatura.

A energia de ativação (E_{at}) calculada foi de 1,09 eV para o La- β -alumina e 0,35 eV para o Na- β -alumina. Embora esses valores necessitam ser analisados com mais cuidado, uma vez que as amostras apresentaram elevada porosidade (o ideal seria densidade relativa acima de 95%), a E_{at} do La- β -alumina foi muito semelhante aos valores obtidos por *Jin et al.* [52] enquanto que a E_{at} do Na- β -alumina apresentou valores menores quando comparados com os resultados descritos na literatura (0,50 eV a 0,99 eV) [46,60].

Por meio destes resultados é possível afirmar que ambas as amostras apresentaram condutividade em temperaturas elevadas sendo que a temperaturas acima de 200°C a composição Na- β -alumina começa a apresentar boas respostas elétricas. Porém, vale comentar que em condições de temperaturas acima de 600 °C este material já começa a apresentar instabilidade [19,60].

A amostra de La- β -alumina também apresentou resultados satisfatórios. O ensaio ficou limitado ao desempenho do forno tubular utilizado (800 °C), e seria interessante a realização de estudos futuros em condições de temperaturas acima de 1000°C.