

SÍNTESE DO ESPINÉLIO $MgAl_2O_4$ OBTIDO VIA REAÇÃO DE COMBUSTÃO UTILIZANDO GLICERINA DE BIODIESEL COMO COMBUSTÍVEL PARA A PRODUÇÃO DE CERÂMICAS CELULARES

G.G. Moraes^{1-2*}, A.P. Novaes de Oliveira¹⁻³

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT)

²Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos (VITROCER)

³Departamento de Engenharia Mecânica (EMC)

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Campus Universitário – Trindade, 88040-900 Florianópolis, SC, Brasil

*grazzi.guzzi@gmail.com

RESUMO

Aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$) foi sintetizado, via reação por combustão, utilizando como combustível glicerina proveniente da produção de biodiesel, para a produção de cerâmicas celulares. O pó sintetizado, calcinado e moído por 15 min em moinho de bolas, foi compactado uniaxialmente a 5,4 MPa e, após secagem (110°C/2h), queimado na faixa de temperatura entre 1450 e 1650°C com patamares de 120 min. Suspensões reologicamente estáveis (20% em volume de sólidos) foram preparadas em moinho de bolas. Esponjas de poliuretano impregnadas na suspensão foram, em uma etapa posterior, queimadas a 1600°C tal que espumas cerâmicas contendo $MgAl_2O_4$, como única fase cristalina formada, com porosidade de $88 \pm 0,5\%$ e resistência à compressão de $1,0 \pm 0,1$ MPa, foram obtidas.

Palavras-chave: aluminato de magnésio, síntese por combustão, cerâmicas celulares.

INTRODUÇÃO

Cerâmicas celulares são uma classe de materiais caracterizados por uma rede tridimensional de poros dispostos de forma regular e interconectados entre si através de canais⁽¹⁾. As propriedades intrínsecas às cerâmicas celulares associadas aos métodos de processamento tornam estes materiais viáveis para diversas aplicações tecnológicas, tais como filtros, isolantes, membranas, sensores de gás, suportes de catalisadores, materiais para implantes ósseos e odontológicos, entre

outros ⁽²⁾. Dentre os métodos de processamento conhecidos pode-se mencionar o método da réplica, gelcasting e geração de bolhas ⁽³⁾.

O método da réplica, utilizado neste trabalho, é simples e de baixo custo e largamente utilizado na indústria. Também conhecido como método da esponja polimérica, foi patenteado por Schwartzwalder e Somers em 1963 ⁽⁴⁾. O método consiste na impregnação de uma esponja polimérica ou natural com uma suspensão cerâmica, a qual, em uma etapa subsequente, é submetida a um tratamento térmico, onde ocorrerá a queima (decomposição) do material orgânico (esponja polimérica) e sinterização do material cerâmico, resultando em um corpo cerâmico que consiste em uma réplica da estrutura da esponja precursora utilizada na impregnação ⁽⁵⁾.

Materiais típicos usados para a fabricação de cerâmicas celulares incluem o carbetto de silício, alumina, zircônia, cordierita e mulita ⁽⁶⁾. Uma alternativa, ainda pouco explorada para a produção de cerâmicas celulares, é a utilização de materiais com estrutura tipo espinélio como o aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$). O interesse por estes materiais, em aplicações a elevadas temperaturas, caso de queimadores porosos radiantes, pode ser explicado, já que o aluminato de magnésio tem elevado ponto de fusão (2135°C), elevada resistência mecânica a altas temperaturas, elevada inércia química, elevada resistência ao choque térmico e baixo coeficiente de expansão térmica ($9,17 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, -25 a 1500°C) ⁽⁷⁻⁸⁾. Em consequência de suas interessantes propriedades, estes materiais têm sido aplicados em diversos segmentos de mercado, tais como militar, aeroespacial e lasers, principalmente por causa da facilidade de sua fabricação e durabilidade. Os custos de produção ainda são considerados altos e são um obstáculo para a sua implantação em larga escala ⁽⁹⁾.

O aluminato de magnésio pode ser obtido por reações no estado sólido a partir da mistura de Al_2O_3 e MgO , calcinada em altas temperaturas (1400-1600°C). Todavia, este processo torna dispendiosa a produção de espinélios tipo aluminato de magnésio, pois requer etapas sucessivas de moagem e calcinação para se alcançar a fase com a estequiometria desejada, além dos pós produzidos apresentarem forma e tamanho irregular, e baixa sinterabilidade ⁽¹⁰⁾.

Recentemente, vários métodos químicos por via úmida têm sido utilizados para a preparação de pós com elevada pureza de $MgAl_2O_4$, tais como co-precipitação, sol-gel, liofilização, pirólise por pulverização, síntese mecanoquímica e síntese por

combustão⁽¹¹⁻¹⁵⁾. A síntese por combustão em solução (SCS), têm se revelado uma alternativa interessante na produção de aluminato de magnésio por diminuir a temperatura de sinterização, mantendo as propriedades tecnológicas do espinélio produzido como alta área superficial, menores tamanhos de cristalitos e partículas nanoestruturadas. O método consiste em adicionar um combustível orgânico ou agente de complexação, em uma solução aquosa contendo um sal de metal (oxidante), principalmente nitratos, devido à boa solubilidade em água, em temperaturas moderadas (150-200°C)⁽¹⁶⁾. A adição de um combustível (reduzidor) faz a mistura ferver, e em seguida se inflama, quando uma reação exotérmica redox, autossustentável e muito rápida ocorre, resultando geralmente em um sólido amorfo intermediário denominado de como-sintetizado. Este processo utiliza menos energia que processos convencionais de sinterização⁽¹⁷⁻¹⁸⁾.

Os combustíveis mais utilizados na reação por combustão em solução são a glicina, ureia e sacarose⁽¹⁹⁻²⁰⁾. Todavia, de acordo com MORAES *et al*⁽²¹⁾, foi possível sintetizar o aluminato de magnésio através da síntese por combustão em solução, utilizando como combustível, glicerina proveniente da produção do biodiesel. Este composto é subproduto da rota tecnológica de transesterificação para produção do biodiesel, denominada glicerina bruta (20 a 50% glicerol, sabões, água, álcool, ácidos graxos e sais). Após processos de neutralização, reação de hidrólise dos sabões e destilação do álcool não reagido, este composto é denominado de glicerina loira (80% de glicerol, água, álcool sabão e traço de sais)⁽²²⁾.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo a síntese do espinélio $MgAl_2O_4$, obtido por reação de combustão, utilizando glicerina proveniente do biodiesel como combustível para a produção de cerâmicas celulares, pelo método da réplica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizadas, como matérias-primas, nitrato de alumínio nanohidratado, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, nitrato de magnésio hexahidratado, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, glicerina loira (76,5% glicerol - Biopar - Bioenergia do Paraná) e esponja de poliuretano, 10 ppi (PU - INOAC Corporation - Japão).

O aluminato de magnésio particulado foi sintetizado a partir da mistura de seus precursores ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ e $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), estequiometricamente balanceados numa razão de 2:1 (mol), os quais, em uma etapa subsequente, foram agitados magneticamente em solução aquosa (20% em massa de água destilada),

sob aquecimento a 70°C por 15 min. O combustível, glicerina proveniente da produção do biodiesel, foi adicionada dando início a reação que permaneceu por 1 h. Subsequentemente, a mistura foi inserida em forno mufla, aquecido a 500°C, e então calcinada a 900°C. Informações detalhadas sobre este processo de síntese podem ser obtidas em MORAES *et al*⁽²¹⁾.

O pó calcinado foi moído a seco por 15 min em moinho de bolas. Para identificar as fases cristalinas formadas nas amostras de pós (calcinados), análises difratométricas foram conduzidas em um difratômetro PW-1830 (Philips, modelo X'Pert). A distribuição do tamanho de partículas do pó produzido foi determinada por difração a laser (ZEN-3600, Malvern). O comportamento térmico do pó obtido foi estudado por meio de análise termogravimétrica (TG) em equipamento STD Q600 (TA instruments) a 10°C/min com fluxo de ar sintético de 10 cm³/min.

Suspensões cerâmicas, em meio aquoso (5 a 20% de sólidos), foram preparadas em um moinho de bolas, CT 242 (SERVITECH) por períodos de homogeneização de 15 min a 1720 rpm. A reologia de cada suspensão foi avaliada por meio de um viscosímetro rotacional com geometria de cilindros concêntricos, modelo System/52p Rheomex (HAAKE) com taxas de cisalhamento de 1 a 1000 s⁻¹. A dependência da viscosidade relativa com a fração volumétrica de sólidos da suspensão foi avaliada por meio da equação A de Krieger-Dougherty.

$$n_r = \left(1 - \frac{V_s}{V_{smax}}\right)^{-k_H V_{smax}} \quad (A)$$

Onde n_r é a viscosidade relativa, V_s é a fração volumétrica de sólidos da suspensão, V_{smax} é a máxima fração volumétrica de sólidos que a suspensão pode suportar e k_H é o fator de forma hidrodinâmico aparente das partículas. A determinação do ponto isoelétrico das suspensões (PIE) é fundamental para determinar se o caráter da suspensão é aniônico ou catiônico, ou seja, em quais valores de pH as partículas tendem a um equilíbrio. Assim, foram realizadas medidas de potencial zeta (ZEN-3600, Malvern) do pó (0,1%) obtido dissolvido em água. O ponto isoelétrico foi avaliado para diferentes valores de pH, usando soluções de HCl nas concentrações de 0,1 e 0,25 molar e de NaOH de 0,1 e 0,25 molar.

Esponjas de poliuretano (PU) foram impregnadas por imersão na suspensão e posterior retirada de excesso, pesadas e secas por 24 h a temperatura ambiente. Devido a secagem rápida as espumas foram impregnadas somente uma vez. Para

avaliar a reprodutibilidade das réplicas cerâmicas foi utilizado o parâmetro mínimo de cobertura (ω), que expressa a quantidade de suspensão por unidade de volume da cada amostra, conforme equação B.

$$\omega = \frac{\text{massa de suspensão depositada na esponja}}{\text{Volume da esponja}} \left(\frac{\text{g}}{\text{mL}} \right) \quad (\text{B})$$

As quantidades de cobertura (ω) para um recobrimento ideal devem estar *entre* > 0,47 g/mL e < 0,75 g/mL. Abaixo da quantidade ideal ocorre diminuição da resistência mecânica da espuma recoberta e acima pode ocorrer diminuição da permeabilidade e da porosidade ⁽²³⁾.

Visando definir um ciclo de queima que resultasse em espumas cerâmicas com arestas/filamentos com elevadas densidades, os pós sintetizados e calcinados foram compactados uniaxialmente a 5,4 MPa em matriz (cilíndrica) de aço por meio de uma prensa hidráulica (Bovenau P10 ST). Os compactos de pós obtidos (10 x 10 mm) foram secos (110°C/120 min) e queimados a 1450, 1500°C, 1550°C, 1600°C e 1650°C com patamares de 120 min e suas densidades (real e aparente) e retração linear determinadas. A densidade real do pó foi determinada por picnometria ao gás hélio (AccuPyc 1340, Micromeritics, USA). A densidade aparente das amostras queimadas foi determinada relacionando as suas medidas geométricas, obtidas por meio de um paquímetro (Mitotoyo, precisão de $\pm 0,01$ mm), e as suas massas (Shimadzu Ax200 com precisão de 0,001 g). As densidades relativas foram determinadas, relacionando-se as densidades aparentes e as densidades reais das amostras. Para calcular a retração térmica linear, foram realizadas medidas dos diâmetros dos corpos-de-prova antes e depois do processo de queima, utilizando-se um paquímetro (Mitotoyo, precisão de $\pm 0,01$ mm).

Após secagem por 24 h a temperatura ambiente, amostras de esponjas impregnadas foram queimadas em duas etapas. Aquecimento a 0,5°C/min até 600°C/120min e a 5°C/min até 1600°C/120 min (ciclo térmico otimizado). A partir de medidas de densidade geométrica e real, a porosidade das espumas queimadas foi calculada.

Para determinar a resistência mecânica das espumas cerâmicas produzidas, ensaios de compressão (EMIC, modelo DL 2000) foram realizados em 30 amostras (2,5 X 2,5 x 2,5 mm) com velocidade de carregamento de 1 mm/min. A microestrutura de poros pôde ser visualizada a partir de imagens das superfícies de

fratura das amostras queimadas, obtidas em microscópio eletrônico de varredura, MEV (JEOL JSM-6390LV).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra um difratograma de raios X do pó calcinado a 900°C por 120 min, obtido por reação de combustão utilizando glicerina proveniente do biodiesel como combustível. A fase cristalina formada foi o aluminato de magnésio, $MgAl_2O_4$ (JCPDS-21-1152).

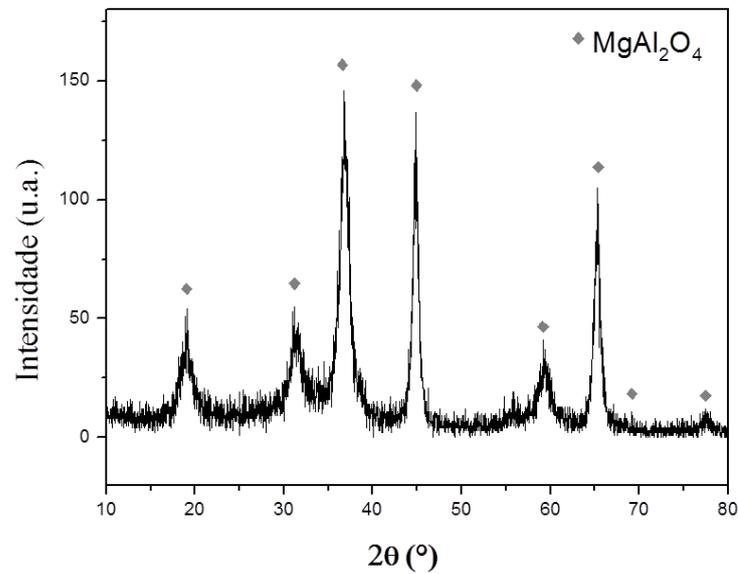


Figura 1: Difratograma de raios X de amostra de pó calcinado a 900°C por 120 min.

A Figura 2 apresenta a distribuição de tamanhos de partículas do pó calcinado.

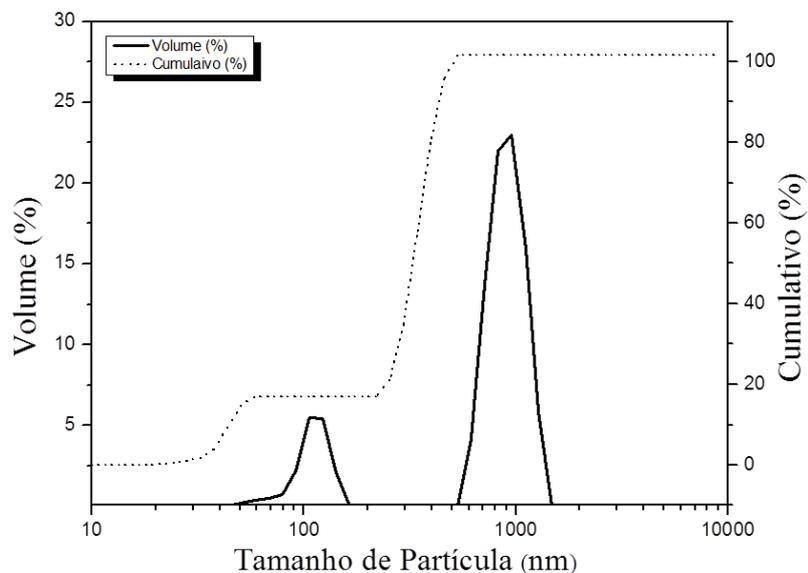


Figura 2: Distribuição de tamanho de partículas do pó calcinado a 900°C/120 min.

O pó apresentou uma distribuição de tamanhos de partículas bimodal. A curva de distribuição cumulativa indica, para frações acumuladas de 10, 50 e 90%, tamanhos de partículas de 0,04 μm , 0,33 μm e 0,45 μm , respectivamente.

A Figura 3 mostra a curva termogravimétrica (TG/DTG) do pó calcinado. Pôde-se verificar que até 170°C, houve uma perda de massa de 1,8%; entre 170°C e 270°C a perda de massa foi de 0,8% e entre 270°C e 350°C, a perda foi de 0,4%.

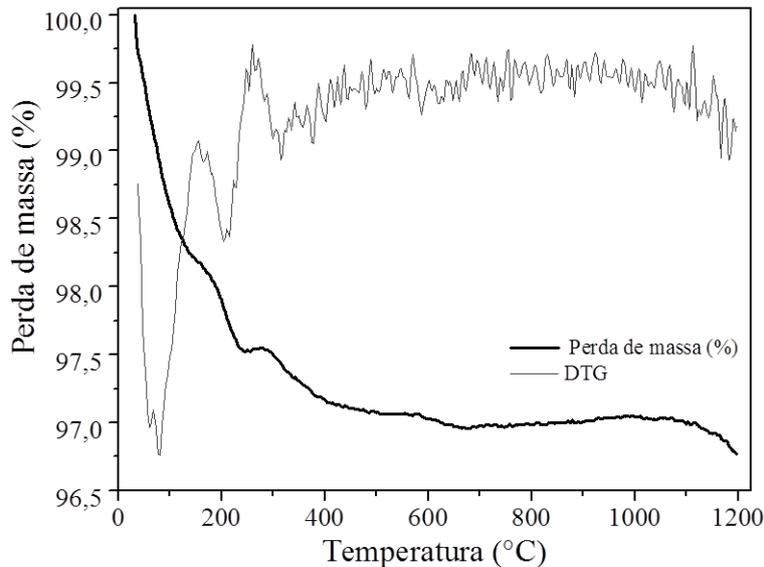


Figura 3: Análise termogravimétrica do pó calcinado.

A caracterização reológica iniciou com o estudo do ponto isoelétrico da suspensão, que é o ponto onde as cargas superficiais das partículas tendem a um equilíbrio. Quando as cargas são neutralizadas, as suspensões tendem ao estado de floculação. Na Figura 4, observa-se que o ponto isoelétrico (PIE) das partículas de aluminato de magnésio corresponde a um $\text{pH} = 11$, indicando um caráter aniônico do pó. O pH da solução foi de aproximadamente 9,2. Estudos confirmam que suspensões eletrostaticamente estáveis são observadas para valores de potencial zeta (ζ) de $\sim 30 \text{ mV}$ ⁽¹⁴⁾. Neste caso, uma suspensão estável foi obtida com o potencial zeta positivo de valor igual a 18 mV.

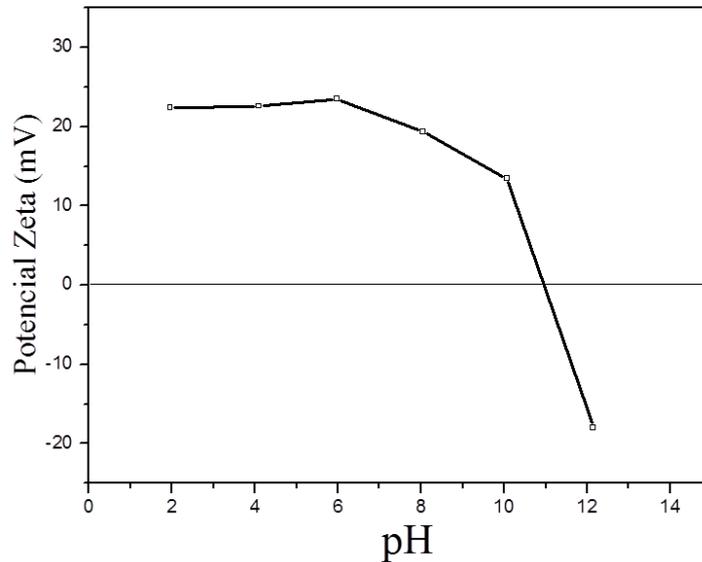


Figura 4: Curva de potencial zeta do pó calcinado em solução aquosa (1% massa).

A Figura 5 mostra a viscosidade aparente em função da fração volumétrica de $MgAl_2O_4$, para uma taxa de cisalhamento de 1000 s^{-1} .

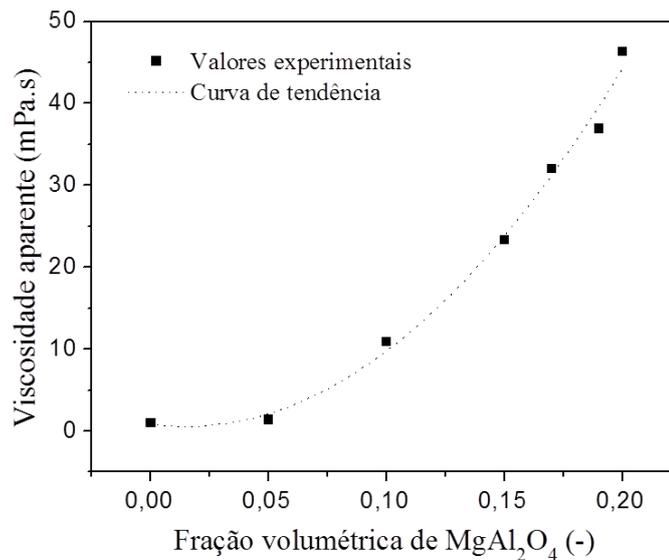


Figura 5: Viscosidade aparente em função da fração volumétrica de $MgAl_2O_4$.

Pelo ajuste, a fração volumétrica máxima de sólidos foi determinada como sendo de 20% em volume. As suspensões apresentaram comportamento estável, sem a adição de ligante e dispersante.

A densidade relativa, ρ_{rel} (%), e a retração linear dos compactos de pós queimados em diferentes temperaturas (1450°C , 1500°C , 1550°C , 1600°C e 1650°C por 120 min) foram calculadas e relacionadas na Figura 6. A densidade relativa, ρ_{rel} (%), e a retração térmica aumentam à medida que aumenta a temperatura de queima, atingindo a máxima densificação (78%) a 1600°C e permanecendo constante até 1650°C . Para a

produção das espumas cerâmicas, esta temperatura foi considerada a mais adequada já que resulta em arestas mais densas e resistentes mecanicamente.

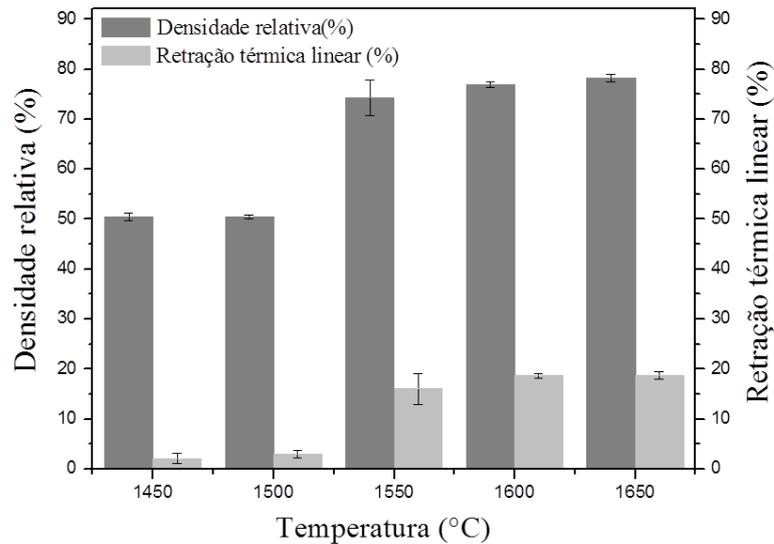


Figura 6: Retração linear e densidade relativa dos compactos de pós de $MgAl_2O_4$ sinterizados em diferentes temperaturas.

As Figuras 7 (a-b), mostram a micrografias da espuma de $MgAl_2O_4$ queimada a $1600^\circ C$ por 120 min. No detalhe da Figura 7 (b), pode-se observar a presença de fissuras, originadas na etapa de queima do material, quando ocorre a decomposição da esponja de poliuretano (PU). Neste experimento, o uso de ligante e dispersante foi suprimido de maneira a se produzir impregnação e recobrimento adequados para a obtenção de espumas cerâmicas com propriedades otimizadas para uma aplicação específica.

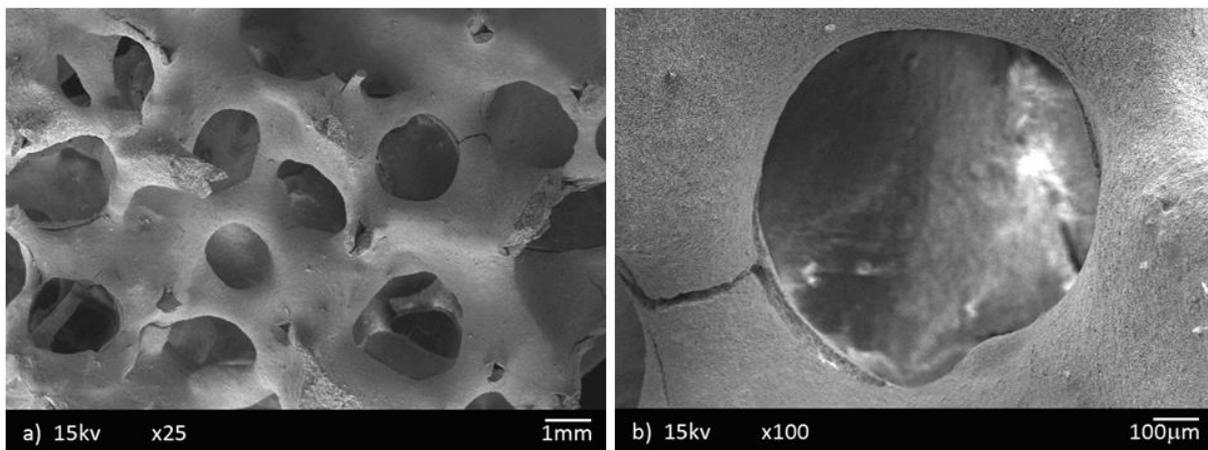


Figura 7: Micrografias (MEV) de espuma de $MgAl_2O_4$ queimada a $1600^\circ C$ por 120 min mostrando o aspecto geral da sua estrutura celular (a) e, em detalhe (b) fissuras desenvolvidas nas arestas de uma célula.

As espumas produzidas, queimadas a 1600°C por 120 min, apresentaram resistência à compressão de $1,0 \pm 0,1$ MPa e densidade relativa de 12%, isto é, porosidade de $88 \pm 0,5$ %.

CONCLUSÃO

Os resultados de difração de raios X mostraram que apenas uma fase cristalina foi formada após o processo de síntese (reação de combustão, utilizando glicerina proveniente do biodiesel como combustível) e calcinação, isto é, aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$). Suspensões cerâmicas estáveis foram obtidas com fração máxima de sólidos correspondente a 20% em vol. sem a adição de dispersante e ligante. As amostras das espumas cerâmicas queimadas a 1600°C por 120 min apresentaram resistência à compressão de $1,0 \pm$ MPa e densidade relativa de 12%, isto é, porosidade de $88 \pm 0,5$ %.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESC/CNPq (PRONEX T.O. nº17431/2011-9) e LCME/UFSC.

REFERÊNCIAS

- (1) SHEPPARD, L.M. Porous Ceramics: Processing and Applications, J. Am. Ceram. Soc., v. 31, p. 3–25, 1993.
- (2) SAGGIO-WOYANSKY, J.; SCOTT, C. E.; MINNEAR, W. P. Processing of porous ceramics, Am. Ceram. Soc. Bull., v. 71, p. 1674–82, 1992.
- (3) SCHEFFLER, M.; COLOMBO, P. Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2004, 645 p.
- (4) SCHWARTZWALDER, K.; SOMERS, A. V. Method of Making Porous Ceramic Articles, US Pat. N°. 3090094, 1963.
- (5) SEPULVEDA, P. Gelcasting foam for porous ceramics, Am. Ceram. Soc. Bull., v. 76, n. 10, p. 61-65, 1997.
- (6) COLOMBO, P. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. Phil. Trans. R. Soc., v. 364, n. 1838, p. 109-124, 2006.
- (7) DUNG, T.W.; PING, L.R.; AZAD, A.M. Magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel produced via self-heat-sustained (SHS) technique. Mater. Res. Bull., v. 36, p.1417-30, 2001.
- (8) GANESH, I.; BHATTACHARJEE, S.; SAHA, B.P.; JOHNSON, R.; RAJESHWARI, K.; SENGUPTA, R.; RAMANA RAO, M.V.; MAHAJAN, Y.R. An efficient

MgAl₂O₄ spinel additive for improved slag erosion and penetration resistance of high-Al₂O₃ and MgO-C refractories. *Ceram. Int.*, v. 28, p. 245-53, 2002.

(9) RAMISETTY, M.; SASTRI, S.; KASHALIKAR, U; GOLDMAN, L.M.; NAG, N. Transparent polycrystalline cubic spinels protect and defend. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 92, n. 2, p. 20-25, 2013.

(10) KIMINAMI, R.H.G.A. Microwave synthesis of powders. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 79, p. 63-67, 2000.

(11) KATANIC-POPOVIC, J.; MILJEVIC, N.; ZEC, S. Spinal formation from coprecipitated gel. *Ceram. Int.*, v.17, p. 49-52, 1991.(12) BICKMORE, C.R.; WALDNER, K.F.; TREADWELL, D.R.; LAINE, R.M. Ultrafine Spinel Powders by Flame Spray Pyrolysis of a Magnesium Aluminum Double Alkoxide. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 79, n. 5, p. 1419-23, 1996.

(13) YE, G.; TROCZYNSKI, T. Synthesis of MgAl₂O₄ Spinel Powder by Combination of Sol-Gel and Precipitation Processes. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 88, p. 3241- 44, 2005.

(14) GANESH, I; TEJA, K.A.; THIYAGARAJAN, N.; JOHNSON, R.; REDDY, B.M. Formation and Densification Behavior of Magnesium Aluminate Spinel: The Influence of CaO and Moisture in the Precursors. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 88, p. 2752-61, 2005.

(15) SABERI, A.; GOLESTANI-FARD, F.; SARPOOLAKY, H.; WILLERT-PORADA, M.; GERDES, T.; SIMON, R. Chemical synthesis of nanocrystalline magnesium aluminate spinel (MgAl₂O₄) via nitrate-citrate combustion. *J. Alloys Compd.*, v. 462, p. 142-46, 2008.

(16) MCKITTRICK, J.; SHEA, L.E.; BACALSKI, C.F.; BOSZE, E.J. The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis. *Displays*, v.19, p. 169-172, 1999.

(17) BIAMINO, S.; BADINI, C. Combustion synthesis of lanthanum chromite starting from water solutions: Investigation of process mechanism by DTA-TGA-MS. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 24, p. 3021-34, 2004.

(18) MUKASYAN, A.S.; EPSTEIN, P.; DINKA, P. Solution combustion synthesis of nanomaterials. *P. Combust. Inst.*, v. 31, p. 1789-95, 2007.

(19) IANOS, R.; BARVINSCHI, P. Characterization of Mg_(1-x)Ni_xAl₂O₄ solid solutions prepared by combustion synthesis. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 31, p. 739-43, 2011.

(20) NUERNBERG, G.D.B.; FOLETTO, E.L.; PROBST, L.F.D.; CAMPOS, C.E.M.; CARREÑO, N.L.V.; MOREIRA, M.A. A novel synthetic route for magnesium

aluminate ($MgAl_2O_4$) particles using metal-chitosan complexation method. Chem. Eng. J., v. 193-194, p. 211-214, 2012.

(21) MORAES, G.G.; BONIN, L.; MORAES, E.G.; DONADEL, K., BARP, K.; OLIVEIRA, A.P.N. Combustion synthesis of the $MgAl_2O_4$ using glycerin from the production of biodiesel. Mater. Sci. Forum, v.775 - 76, p. 682-86, 2014.

(22) CUBAS, L.J.; FERREIRA, F.A.; DELFINO, D.L. Neutralização da glicerina bruta obtida pela transesterificação dos óleos. Expominas, 2010.

(23) INNOCENTINI, M.D.M.; PANDOLFELLI, V.C. Permeability of porous ceramics considering the Klinkenberg and inertial effects. J. Am. Ceram. Soc., v. 84, n.5, p. 941-44, 2001.

SYNTHESIS OF THE $MgAl_2O_4$ SPINEL OBTAINED VIA COMBUSTION REACTION USING GLYCERIN FROM THE BIODIESEL AS A FUEL FOR PRODUCING CELLULAR CERAMICS

ABSTRACT

Magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) was synthesized via combustion reaction, using as fuel glycerine from biodiesel, for the production of cellular ceramics. The synthesized powder was uniaxially pressed at 5.4 MPa, and after drying (110°C/2h), fired in the temperature range between 1450 and 1650°C for 120 min. Rheologically stable suspension (20% volume solids) were prepared in a ball mill and polyurethane sponges were impregnated in the suspension. Thus, ceramic foams containing $MgAl_2O_4$ as the only formed crystalline phase with a porosity of $88 \pm 0.5\%$ and compressive strength of 1.0 ± 0.1 MPa were obtained.

Keywords: magnesium aluminate, combustion synthesis, cellular ceramics.