

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS**

**SÍNTESE DE PÓS DE α -ALUMINA COM ADIÇÃO DE *SEEDS* ATRAVÉS DO
MÉTODO PECHINI**

RAPHAEL EUCLIDES PRESTES SALEM

**PONTA GROSSA
2012**

RAPHAEL EUCLIDES PRESTES SALEM

**SÍNTESE DE PÓS DE α -ALUMINA COM ADIÇÃO DE *SEEDS* ATRAVÉS DO
MÉTODO PECHINI**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Adriana Scoton Antonio Chinelatto

Agência financiadora: CAPES

PONTA GROSSA

2012

Ficha catalográfica elaborada pelo Setor Tratamento da Informação BICEN/UEPG

S163s Salem, Raphael Euclides Prestes
Síntese de pós de α -alumina com adição de “seeds” através do método Pechini / Raphael Euclides Prestes Salem. Ponta Grossa, 2012. 78 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Profa. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto.

1. Síntese. 2. Pechini. 3. Seeds. 4. Oxigênio. 5. Calcinação. I. Chinelatto, Adriana Scoton Antonio. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais. III. T.

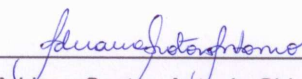
CDD: 666

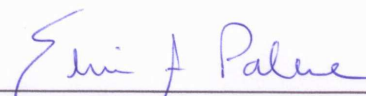
RAPHAEL EUCLIDES PRESTES SALEM

SÍNTESE DE PÓS DE α -ALUMINA COM ADIÇÃO DE SEEDS ATRAVÉS DO
MÉTODO PECHINI

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Engenharia e
Ciência de Materiais na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Setor de Ciências
Agrárias e de Tecnologia, Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais, área de
concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Ponta Grossa, 03 de agosto de 2012.


Prof.^a. Dr.^a. Adriana Scoton Antonio Chinelatto – Orientadora
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG


Prof.^a. Dr.^a. Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone
Doutora em Ciência e Engenharia dos Materiais
Universidade de São Paulo – USP


Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro
Doutor em Química
Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a quem me deu a vida e me forneceu os alicerces para a luta do dia-a-dia. A quem muitas vezes anulou-se e, durante minha vida toda, sacrificou-se para suprir-me com amor e dedicação. A quem me transferiu suas experiências, seus aprendizados e seus princípios. A quem me ensinou seus valores e instruiu-me sobre como exercê-los. A quem se preocupa comigo dia e noite gratuitamente, e diz que se preocupará até o último dia de sua vida.

À minha mãe Cida, e ao meu pai Miguel.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas dádivas da vida, saúde e discernimento;

À Prof^a. Dr^a. Adriana Scoton Antonio Chinelatto, pela sua preciosa orientação e por, a cada dia, fazer-me uma nova pergunta, instigando a reflexão de algo que eu ainda não havia pensado;

Aos meus pais, Cida e Miguel, e ao meu irmão Eduardo, pelo amor, compreensão, paciência e apoio;

A todos os professores do DEMA/MECM, especialmente Prof. Dr. Adilson Chinelatto, Prof. Dr. Alfredo Zara, Prof. Dr. Sérgio Tebcherani e Prof. Dr. Osvaldo Cintho, pelo auxílio na pesquisa e pelo apoio profissional;

À CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior e à Universidade Estadual de Ponta Grossa, pelo auxílio financeiro e de infraestrutura na execução deste projeto;

Aos funcionários e técnicos, Dirceu, Douglas, Milton e Nilson, Selma, Josely, Ana, Amaury e Elias, pela ajuda na realização dos ensaios e nas tarefas diárias;

Às alunas de iniciação científica, Keterine Alves Guilherme e Carolina Kishimoto, pela delicadeza e dedicação com que me ajudaram nos experimentos deste trabalho;

Ao Prof. Dr. André Maurício Brinatti e aos alunos Wellington Luís de Almeida e Wellington Claiton Leite (DEFIS-UEPG), pela ajuda nas análises da difração de raios X e na utilização do ultrassom de ponta;

Aos amigos e colegas de pesquisa e mestrado, Araldo Tisque, Arieny Rodrigues, Christiane Lago, Éderson Pauletti, Edson Silva, Eleomar Lena, George Martins, Guilherme Gralik, Hudson Haskel, Josiane Silvano, Josiane Souza, Juliane Ciórcero, Juliano Ciesielski, Kelly de Castro, Kethlinn Ramos, Leonardo Wendler, Márcio Kloster, Maurício Mazur, Nádia Zurba, Viviane Teleginski e todos os demais, pelos momentos de estudo, diversão e companheirismo compartilhados;

Aos queridos Samanta Mizunuma, Carlos Soares, Eliane Santos, Ricardo Izumi, Lorene Armstrong, Milene Lopes, Erica Mizunuma, Bruno Mizunuma, Thiago Sumikawa, Marco Deitos, William Uczak e Robson Prins, pela amizade de todos os dias.

Ao Prof. Dr. Jun'ichirō Tsubaki (Universidade de Nagoya) e aos colegas do Laboratório Tsubaki, pela orientação nos primeiros passos de pesquisa de pós-graduação.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

“O dado mais importante que separa o ser humano de todos os seus irmãos e primos na escala filogenética é o conhecimento. (...) Só através do conhecimento um homem é livre. E, em sendo livre, ele pode aspirar uma condição melhor de vida para ele e todos os seus semelhantes.

Eu só consigo entender uma sociedade na qual o conhecimento seja a razão de ser precípua que o governo dá para a formação do cidadão.”

(Dr. Enéas Ferreira Carneiro)

RESUMO

A alumina é um material cerâmico de grande importância tecnológica, devido às suas propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e ópticas. Em escala industrial, a alumina é obtida a partir da bauxita, através do processo Bayer. A fase α , a mais estável da alumina, é obtida a temperaturas acima de 1200°C pelos processos tradicionais, através de uma transformação reconstrutiva de sua fase de transição precedente, seguida de nucleação e crescimento das partículas. Com o avanço da tecnologia, métodos químicos de síntese de materiais particulados têm sido muito estudados, devido à necessidade de se obterem materiais com propriedades melhoradas. O método Pechini foi um método desenvolvido na década de 1960 para a obtenção de óxidos cerâmicos através de procedimentos simples e com temperaturas relativamente baixas, permitindo a produção de materiais com tamanho de partícula cada vez menor, propriedades controláveis e elevada pureza. Este trabalho tem como objetivo sintetizar pós de α -alumina através do método Pechini com a adição de *seeds* (ou germens de cristalização) de α -alumina, assim promovendo a formação da fase α em temperatura mais baixa do que os métodos tradicionais. Também se tem como objetivo estudar a influência de um fluxo de oxigênio no processo de calcinação e na eliminação de matéria orgânica da resina precursora. Após o processo de síntese e a formação da resina precursora, as amostras obtidas sem e com adição de *seeds* foram calcinadas a 500°C, 600°C, 900°C, 1000°C e 1100°C. As resinas precursoras foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho e análise térmica diferencial associada a termogravimetria, e os pós calcinados foram caracterizados por análise térmica diferencial associada a termogravimetria, difração de raios X, espectroscopia no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. A adição dos *seeds* na síntese promoveu uma redução significativa na temperatura de formação da fase α , consequentemente permitindo a formação de partículas com menor tamanho de cristalito, porém em forma de aglomerados fortes com formato irregular. Além disso, a incidência de um fluxo de oxigênio no processo de calcinação contribuiu de forma pouco significativa para a eliminação de matéria orgânica residual, presente nas amostras calcinadas ao ar em maior quantidade mesmo após tratamento a altas temperaturas. Observa-se que a adição de *seeds* no meio reacional é um método simples de favorecer a transformação da célula unitária da alumina através de um mecanismo de nucleação difusional, promovendo a formação da fase α a temperaturas mais baixas.

Palavras-chave: síntese, alumina, seeds, Pechini, oxigênio, calcinação.

ABSTRACT

Alumina is a ceramic material of great technological importance, due to its mechanical, electrical, thermal and optical properties. At industrial scale, alumina is obtained from bauxite, by the Bayer process. By this process, α phase, the most stable one, is obtained at temperatures above 1200°C, through a reconstructive transformation of its precedent transition phase, followed by nucleation and growth of particles. With the advance of technology, chemical methods for synthesis of powdered materials have been much studied, due to the need to obtain materials with improved properties. Pechini method was a method developed in the decade of 1960 in order to obtain ceramic oxides through simple procedures and using relatively low temperatures, allowing the production of materials with smaller particle size, controllable properties and high purity. This work aims to synthesize α -alumina powders by Pechini method with addition of α -alumina seeds, thus promoting the formation of α -phase in lower temperature than in the traditional methods. Also, the objective is to study the influence of an oxygen flow in the calcination process and in the elimination of organic matter from the precursor resin. After the synthesis and the formation of precursor resins, the obtained samples with and without the addition of seeds were calcined at temperatures between 500°C and 1100°C. The precursor resins were characterized by infrared spectroscopy and differential thermal analysis associated with thermogravimetry, and the calcined powders were characterized by differential thermal analysis associated with thermogravimetry, X-ray diffraction, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. The seeding process promoted a significant reduction in the temperature of formation of α -phase, consequently allowing to form particles with smaller crystallite size, although as strong agglomerates irregularly shaped. The incidence of an oxygen flow on the calcination process contributed in a less significant way to eliminate the residual organic matter, present in the calcined samples even at high temperatures. It is observed that seeding the reaction medium is a simple method to favor the phase transformation of alumina through a mechanism of diffusional nucleation, promoting the formation of α -phase at lower temperatures.

Keywords: synthesis, alumina, seeds, Pechini, oxygen, calcination.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1	Estrutura do cristal de corundo.....	19
Figura 2.2	Etapas do processo Bayer.....	23
Figura 2.3	Esquema simplificado das etapas ocorrentes durante a síntese pelo método Pechini.....	28
Figura 2.4	Reação entre o ácido cítrico e o etilenoglicol, formando o poliéster.....	29
Figura 3.1	Fluxograma de preparação das resinas Pechini.....	33
Figura 4.1	Difração de raios X da alumina calcinada Alcoa® A3000.....	39
Figura 4.2	Curva de distribuição granulométrica do pó de alumina calcinada Alcoa® A3000.....	39
Figura 4.3	Análise térmica diferencial / termogravimetria da resina Pechini sem adição de <i>seeds</i>	42
Figura 4.4	Análise térmica diferencial / termogravimetria da resina Pechini com adição de 10% em massa de <i>seeds</i>	43
Figura 4.5	Análise térmica diferencial dos pós pré-calcinados a 600°C.....	44
Figura 4.6	Espectro de infravermelho da resina após secagem em placa aquecedora, a 180°C.....	46
Figura 4.7	Possíveis configurações dos complexos formados entre o CO ₂ e a alumina.....	47
Figura 4.8	Espectro de infravermelho da resina sem <i>seeds</i> calcinada a 500°C.....	48
Figura 4.9	Difração de raios X dos pós sem <i>seeds</i> calcinados de 500 a 1100°C.....	49
Figura 4.10	Difração de raios X dos pós com <i>seeds</i> calcinados de 500 a 1100°C.....	50
Figura 4.11	Espectros de infravermelho dos pós sem <i>seeds</i> calcinados de 900 a 1100°C.....	54
Figura 4.12	Espectros de infravermelho dos pós com <i>seeds</i> calcinados de 900 a 1100°C.....	54
Figura 4.13	Destaque da região do espectro de infravermelho das amostras na faixa de número de onda de 400 a 1000 cm ⁻¹	55
Figura 4.14	Micrografia de um aglomerado de formato irregular na amostra calcinada a 1100°C sem adição de <i>seeds</i>	58
Figura 4.15	Micrografias das amostras sem adição de <i>seeds</i> com presença de partículas primárias.....	59
Figura 4.16	Micrografias das amostras com adição de <i>seeds</i> com presença de partículas primárias.....	61
Figura 4.17	Região da superfície de um aglomerado rompido na amostra calcinada com <i>seeds</i> a 1000°C.....	62
Figura 4.18	Difrações de raios X dos pós de alumina calcinados a 900°C....	63
Figura 4.19	Difrações de raios X dos pós de alumina calcinados a 1000°C..	64
Figura 4.20	Difrações de raios X dos pós de alumina calcinados a 1100°C..	65
Figura 4.21	Espectros de infravermelho dos pós sem <i>seeds</i> calcinados em fluxo de O ₂	67
Figura 4.22	Espectros de infravermelho dos pós com <i>seeds</i> calcinados em fluxo de O ₂	69

Figura 4.23	Micrografias das amostras calcinadas com fluxo de O ₂ à temperatura de 1000°C.....	70
Quadro 3.1	Reagentes e componentes utilizados na síntese das resinas Pechini.....	32
Quadro 4.1	Características das resinas preparadas sem adição de <i>seeds</i> ...	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Comparação entre materiais convencionais e nanométricos em termos de fração volumétrica de contorno de grão.....	17
Tabela 2.2	Diferentes denominações e usos da α -alumina monocristalina....	18
Tabela 2.3	Informações cristalográficas da α -alumina.....	19
Tabela 2.4	Dados cristalográficos das aluminas de transição.....	21
Tabela 2.5	Propriedades de cerâmicas de alumina com > 99% de pureza....	25
Tabela 4.1	Características dos picos e tamanhos de cristalito dos pós calcinados ao ar.....	52
Tabela 4.2	Frequências vibracionais dos grupos AlO_4 e AlO_6 da alumina.....	56
Tabela 4.3	Frequências das principais vibrações do espectro de infravermelho das amostras estudadas.....	56
Tabela 4.4	Características dos picos e tamanhos de cristalito dos pós calcinados com fluxo de O_2	66

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	16
2.1	MATERIAIS NANOESTRUTURADOS.....	16
2.2	A ALUMINA.....	17
2.2.1	A α -alumina.....	17
2.2.2	Polimorfos de transição da alumina.....	20
2.2.3	O Processo Bayer.....	22
2.2.4	Propriedades da α -alumina.....	24
2.2.5	Aplicações da alumina.....	26
2.3	SÍNTESE QUÍMICA DE PÓS CERÂMICOS.....	26
2.3.1	Síntese pelo método Pechini.....	27
2.3.1.1	A adição de <i>seeds</i> na síntese pelo método Pechini.....	29
2.3.1.2	Influência da atmosfera de calcinação nos pós sintetizados pelo método Pechini.....	30
3	METODOLOGIA.....	32
3.1	SÍNTESE DOS PÓS DE ALUMINA.....	32
3.1.1	Preparação das resinas Pechini.....	32
3.1.1.1	Síntese sem adição de <i>seeds</i>	33
3.1.1.2	Síntese com adição de <i>seeds</i>	34
3.1.1.2.1	Quantidade de <i>seeds</i> usada na síntese.....	34
3.1.2	Tratamento térmico das resinas Pechini.....	34
3.2	CARACTERIZAÇÕES.....	35
3.2.1	Caracterização das resinas Pechini.....	35
3.2.1.1	Análise térmica diferencial / Termogravimetria.....	35
3.2.1.2	Espectroscopia no infravermelho.....	36
3.2.2	Caracterização dos pós calcinados.....	36
3.2.2.1	Difratometria de raios X.....	36
3.2.2.2	Determinação do tamanho de cristalito pelo método de Scherrer.....	36
3.2.2.3	Espectroscopia no infravermelho.....	37
3.2.2.4	Microscopia eletrônica de varredura.....	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE ALUMINA UTILIZADO COMO <i>SEEDS</i>	38
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA RESINA PRECURSORA.....	40
4.2.1	Análise visual em função da quantidade relativa de componentes da resina.....	40
4.2.2	Análise do comportamento térmico da resina precursora.....	41
4.2.3	Espectroscopia de infravermelho da resina precursora.....	45

4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CALCINADOS AO AR.....	49
4.3.1	Caracterização da estrutura cristalina dos pós através de difração de raios X.....	49
4.3.1.1	Determinação do tamanho de cristalito dos pós calcinados ao ar através da difração de raios X.....	52
4.3.2	Análise qualitativa dos pós calcinados por espectroscopia no infravermelho.....	53
4.3.3	Análise morfológica dos pós calcinados através da microscopia eletrônica de varredura.....	57
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CALCINADOS COM FLUXO DE O ₂	62
4.4.1	Difração de raios X dos pós de alumina calcinados com O ₂ e comparação com pós calcinados ao ar.....	63
4.4.1.1	Determinação do tamanho de cristalito dos pós calcinados com fluxo de O ₂ através da difração de raios X.....	65
4.4.2	Espectroscopia de infravermelho dos pós sem e com <i>seeds</i> calcinados com fluxo de O ₂	66
4.4.3	Análise morfológica dos pós calcinados com fluxo de O ₂	69
5	CONCLUSÕES.....	72
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	73
7	REFERÊNCIAS.....	74

1 INTRODUÇÃO

A alumina é um material cerâmico de grande importância tecnológica, devido ao seu conjunto de propriedades que a permitem ser aplicada em inúmeras situações que exigem elevada resistência mecânica, química e refratariedade, principalmente na sua fase mais estável, denominada α -alumina ou corundo. Com o advento da nanotecnologia, sobretudo na área de engenharia de materiais, muitos esforços têm sido feitos no intuito de aprimorar o domínio das características dos materiais já conhecidos em escala cada vez menor, a fim de se extrair propriedades antes inimagináveis.¹

A alumina ocorre em diversas fases polimórficas, sendo a fase α a mais estável. Devido ao processo de transformação para essa fase, que é reconstrutivo, só se consegue obtê-la a temperaturas em torno de 1200°C quando produzida pelos processos tradicionais.² Devido à alta temperatura de formação, a α -alumina formada a essas temperaturas tem um tamanho de partícula relativamente grande, o que faz com que se necessite de tratamentos subsequentes de moagem para reduzir o tamanho de partícula.

A obtenção de pós cerâmicos em escala nanométrica a partir de métodos de síntese química tem sido uma das alternativas pelas quais se busca obter materiais com propriedades cada vez mais avançadas e controláveis. Esse campo de pesquisa tem sido cenário de incontáveis contribuições científicas no mundo todo; no entanto, ainda constitui um desafio a explicação completa de todos os mecanismos envolvidos nesses processos. Além disso, existem diversos aspectos que diminuem o desempenho dos materiais obtidos, como, por exemplo, a existência de impurezas no meio reacional, ou a inerente aglomeração das partículas finais do pó. Esses problemas ainda restringem as propriedades finais desejadas, e constituem a motivação de cada vez mais os pesquisadores a continuar seus trabalhos nesta área.¹⁻³

O objetivo deste trabalho é sintetizar pós nanométricos de α -alumina através do método de síntese química Pechini, utilizando *seeds* (ou germens de cristalização) de α -alumina calcinada para favorecer a nucleação dessa fase em temperaturas mais baixas, dessa forma permitindo que se obtenham cerâmicas sinterizadas densas com pequeno tamanho de grão. Além disso, tem-se como objetivo verificar a

influência de um fluxo de oxigênio no processo de calcinação do pó de alumina, em relação à eliminação de matéria orgânica residual e à microestrutura do material.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

Materiais com microestruturas ultrafinas que têm um tamanho médio de grão ou de fase na ordem de nanômetros são classificados como materiais nanoestruturados. Com o avanço nessa área da tecnologia, o significado do termo se modificou, passando a considerar um material nanoestruturado qualquer material contendo grãos, camadas ou filamentos menores que 100 nm, ou camadas ou filamentos nessa dimensão.⁴ Materiais com tamanho de grão ou partes constituintes acima de 100 nm, mas abaixo de 1 μm são comumente chamados de submicrométricos.

O interesse nesse tipo de materiais foi estimulado pelo fato de que, devido ao pequeno tamanho das suas partes constituintes (partícula, grão ou fase), e a alta razão entre superfície e volume, esses materiais costumam ter propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e magnéticas peculiares.^{4,5} As propriedades dos materiais nanoestruturados dependem dos seguintes aspectos microestruturais: (1) o tamanho e a distribuição de tamanho de grão finos ($< 100\text{ nm}$); (2) a composição química das fases constituintes; (3) a presença de interfaces, mais especificamente, contornos de grãos, interfaces heterofásicas, ou superfície livre; e (4) interações entre os domínios constituintes. A presença e a interação dessas quatro propriedades normalmente são decisivas para as propriedades desses materiais.⁴

No caso dos materiais cerâmicos, a obtenção de uma microestrutura constituída de grãos uniformes, sejam eles nanométricos ou submicrométricos, resulta em aumento da resistência mecânica, da tenacidade à fratura e da resistência à abrasão, o que possibilita melhor acabamento superficial e ocorrência de superplasticidade.⁶

A tabela 2.1 apresenta uma comparação entre a porcentagem volumétrica de contorno de grão entre materiais nanocristalinos e materiais com tamanho de grão convencional. Pela tabela, pode-se verificar que a porcentagem volumétrica de contorno de grão para um material nanocristalino com tamanho de grão de 20 nm é 100 vezes maior do que o material com tamanho de grão convencional.

Tabela 2.1 – Comparação entre materiais convencionais e nanométricos em termos de fração volumétrica de contorno de grão.⁷

Tipo de material →	Convencional	Nanocristalino			
Tamanho de grão (nm)	2000	20	10	4	2
Espessura do contorno de grão (nm)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Grãos em 2x2x2 μm	1	10^6	$0,8 \times 10^7$	$1,3 \times 10^8$	10^9
Fração volumétrica de contorno de grão	0,09	9,0	18,0	42,6	80,5

Fonte: WEN, S.; YAN, D. Grain boundary in some nano-materials. **Ceramics International**, v. 21, pp. 301-303, 1995.

Essa grande diferença na fração volumétrica de contornos de grão é uma das características mais importantes dos materiais nanocristalinos, e que causa uma melhoria muito significativa nas propriedades, sobretudo nas mecânicas.⁴

Estudos preliminares de Frenkel e Herring^{8,9} indicam que a taxa de densificação é inversamente proporcional ao tamanho de partícula. Baseado nisso, quando uma partícula decresce em tamanho da ordem de micrômetros para nanômetros, pode-se esperar uma grande diminuição no tempo de sinterização, a uma determinada temperatura. Dessa maneira, partículas nanométricas podem oferecer vantagens consideráveis na fabricação de cerâmicas, especialmente porque as temperaturas e tempos de sinterização requeridos podem inibir um crescimento de grão indesejado, o que é muito importante para melhorar as propriedades do material.⁴

2.2 A ALUMINA

A alumina, ou óxido de alumínio, é um óxido anfótero representado pela fórmula Al_2O_3 , possuindo diversas formas polimórficas. A sua principal fonte na natureza é o minério bauxita, do qual se obtém a alumina por meio de um processo químico denominado processo Bayer.¹

2.2.1 A α -alumina

A α -alumina é a fase mais estável da alumina, também sendo denominada corundo (ou coríndon). A α -alumina também ocorre na forma monocristalina,

possuindo diversas denominações, dependendo das impurezas presentes.⁹ A tabela 2.2 mostra as diferentes denominações e usos de aluminas monocristalinas.

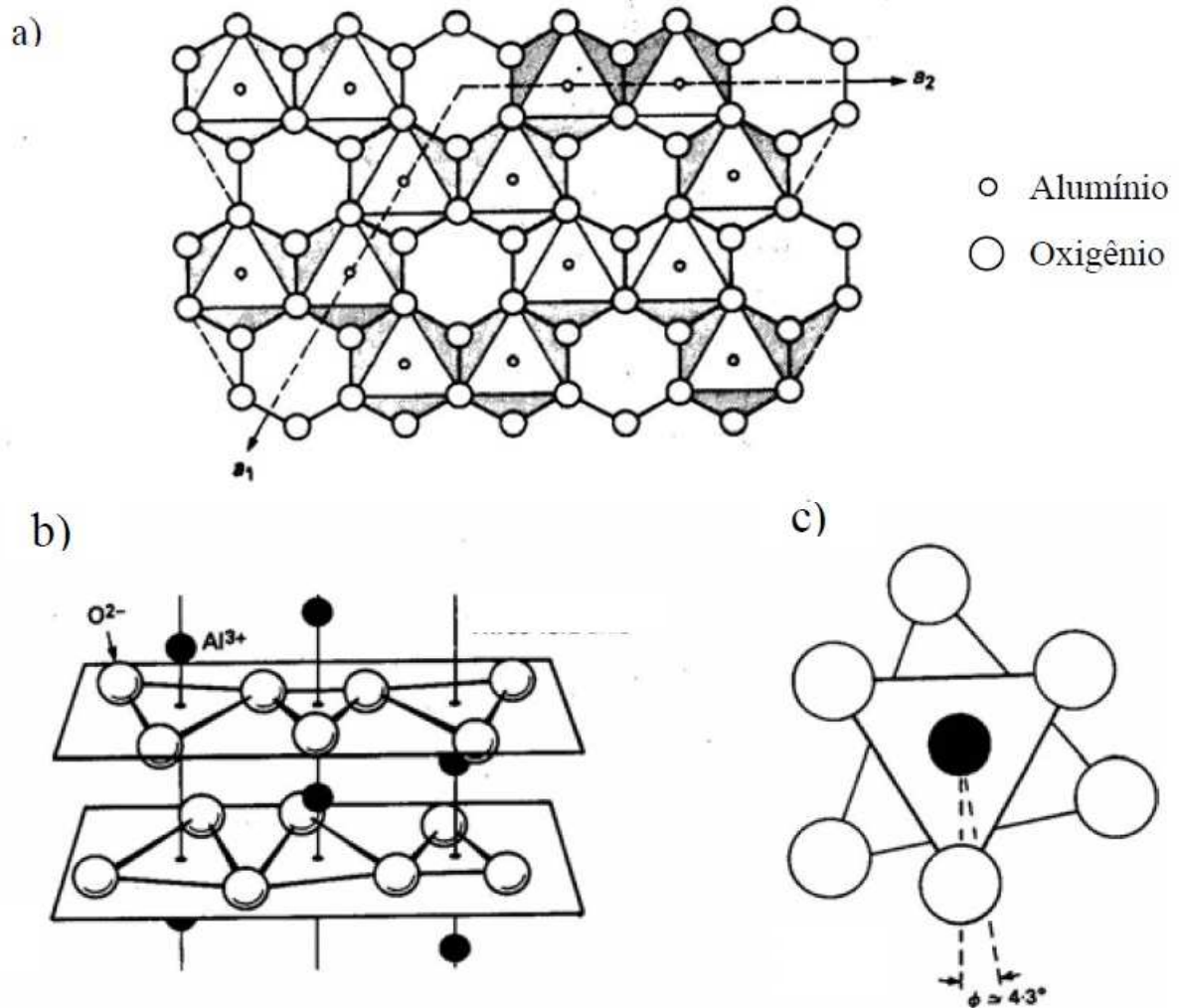
Tabela 2.2 – Diferentes denominações e usos da α -alumina monocristalina.⁹

Cor	Impureza	Nome	Utilização
Azul	Fe^{2+} , Ti^{4+}	Safira	Gema
Incolor	Nenhuma ou Ga^{3+}	Corundo	
Vermelho	Cr^{3+} (0,1%)	Rubi	Gema
Amarelo	Fe^{3+}	Safira amarela	Gema
Amarelo	Ni^{3+} (sintético)		
Vermelho	Ti^{3+} (sintético)	Corundo dopado com titânio	Lêiseres do estado sólido

Fonte: Adaptado de: **Causes of color**. Disponível em: <<http://www.webexhibits.org/causesofcolor>>. Acesso em: 04 ago. 2011.

A estrutura do corundo é mostrada na figura 2.1 e os seus dados cristalográficos são listados na tabela 2.3. Sua estrutura se baseia no retículo hexagonal denso de ânions O^{2-} , no qual dois terços dos sítios octaédricos são ocupados por cátions Al^{3+} .³ Os pares de íons Al^{3+} estão localizados ao longo do eixo c e cada íon Al^{3+} está circundado por um octaedro trigonal distorcido de íons O^{2-} (simetria C_3). Estes pares de íons alumínio trivalentes adjacentes compartilham três oxigênios localizados no vértice de um triângulo equilátero entre os dois cátions e as distâncias Al–O são de 196,9 pm. Os outros três oxigênios do octaedro (AlO_6) que também circundam os sítios octaédricos acima e abaixo dos pares de íons Al^{3+} , paralelos ao eixo c, ficam mais próximos de cada alumínio e estas três distâncias Al–O são de 185,6 pm. Portanto, os cátions alumínio não estão localizados no centro do octaedro. As distâncias entre os pares de Al–Al compartilhados no octaedro são de apenas 265 pm, paralelas ao eixo c. Cada octaedro também compartilha as arestas com três octaedros vizinhos e os íons Al^{3+} se localizam entre os planos aproximadamente normais ao eixo c. As distâncias entre os octaedros de aresta compartilhados são de 279 pm, a cerca de 80° do eixo c.¹⁰

Figura 2.1 – Estrutura do cristal de corundo: a) camadas com octaedros AlO_6 compartilhados pelas arestas com uma vacância octaédrica para cada dois íons Al^{3+} ; b) secção perpendicular ao eixo c mostrando os pares de íons Al^{3+} compartilhados nas faces do octaedro; c) configuração do octaedro AlO_6 distorcido trigonalmente.¹⁰



Fonte: Adaptado de: WELLS, A. F. **Structural organic chemistry**. 5 ed. Oxford Science Publishing: Oxford, 1986. 544 p.

Tabela 2.3 – Informações cristalográficas da α -alumina.¹

Sistema cristalino	Grupo espacial	Parâmetros de rede			Ficha JCPDS n°
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Romboédrico	R3c	4,760	-	12,997	88-0826

Fonte: LEE, W. E., RAINFORTH, W. M. **Ceramic microstructures: property control by processing**. 1 ed. Chapman & Hall: London, 1994.

2.2.2 Polimorfos de transição da alumina

Muitos processos como a oxidação do alumínio metálico e a formação da α -alumina pelo aquecimento da gibbsita ou filmes finos de alumina amorfa depositada por vapor envolvem a formação de fases intermediárias metaestáveis de alumina. Essas fases de transição são denominadas como γ , χ , η , τ , ι , ϵ , δ , θ e κ , e são de particular importância pelo seu uso como catalisadores ou suportes de catalisadores.¹ A sequência de aluminas de transição que se formam é fortemente dependente do material inicial e de como ele é formado. Por exemplo, se o material inicial é a boehmita, $\text{AlO}(\text{OH})$, formada pela solução de alumina amorfa, então a sequência mais provável é $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$. Entretanto, se o material inicial é a gibbsita, $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$, então a sequência pode incluir $\chi \rightarrow \tau \rightarrow \kappa \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$, mesmo que a boehmita seja formada antes da χ . O diásporo, outro polimorfo da $\text{AlO}(\text{OH})$, transforma-se diretamente na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. A formação de aluminas de transição a partir de compostos hidratados é acompanhada pelo desenvolvimento de uma microestrutura de pós altamente porosos.^{1,3}

As aluminas de transição têm estruturas cristalinas parcialmente desordenadas, todas baseadas em uma subrede compacta de oxigênio com configurações do alumínio intersticial variáveis. À medida que se vai chegando ao equilíbrio, as estruturas tornam-se mais ordenadas, formando uma subrede hexagonal de oxigênio até que a α -alumina é formada. A tabela 2.4 lista informações cristalográficas para as aluminas de transição, mas uma vez que poucas dessas aluminas intermediárias foram sujeitas à análise de difração de raios X em monocristal, a tabela é incompleta.³

As estruturas cristalinas das aluminas de transição são caracterizadas pela manutenção de uma subrede de ânions de estrutura próxima à cúbica de face centrada. Enquanto listada como cúbica na tabela 2.4, a τ -alumina tem uma estrutura tipo espinélio com leve distorção tetragonal (razão c/a de cerca de 0,99, a distorção variando com o tratamento térmico). A δ -alumina tem uma superestrutura tetragonal com um parâmetro de célula unitária triplicado com as vacâncias de cátions consideradas como sendo ordenadas nos sítios octaédricos da estrutura espinélio. A θ -alumina é monoclinica, com o grupo de espaçamento $A2/m$, mas ainda similar ao espinélio e muitas vezes duplicada. A η -alumina é um espinélio cúbico.³

Tabela 2.4 – Dados cristalográficos das aluminas de transição.¹³

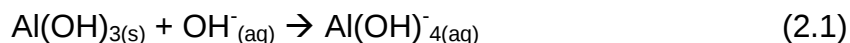
	<i>Gama</i> (γ)	<i>Eta</i> (η)	<i>Chi</i> (χ)	<i>Delta</i> (δ)	<i>Theta</i> (θ)	<i>Kappa</i> (κ)	<i>Iota</i> (i)	<i>Épsilon</i> (ϵ)
Sistema cristalino	Cúbico	Cúbico	Hexagonal	Tetragonal	Monoclínico	Ortorrômbico		Hexagonal
Grupo espacial	Fd3m?				A2/m			P63mc
Parâmetros de rede (Å)								
a	7,9	7,94		7,943	5,62			5,544
b					2,906			
c				23,5	11,79			9,024
α								
β					103,74			
γ								
Ficha JCPDS nº	10-425	4-875	34-4930	16-394	37-1462	4-878	12-539	26-31

Fonte: Adaptado de: RIEDEL, R. CHEN, I. W. *Ceramics Science and Technology – Properties*. Wiley-VCH: Weinheim, 2010.

2.2.3 O Processo Bayer

A refinação da bauxita para a obtenção da alumina ocorre em vários estágios, em um processo químico denominado processo Bayer. A grande maioria da alumina produzida por esse processo é utilizada na indústria para produção do alumínio metálico, através de um processo eletrolítico de redução do óxido, denominado processo de Hall-Héroult.¹¹

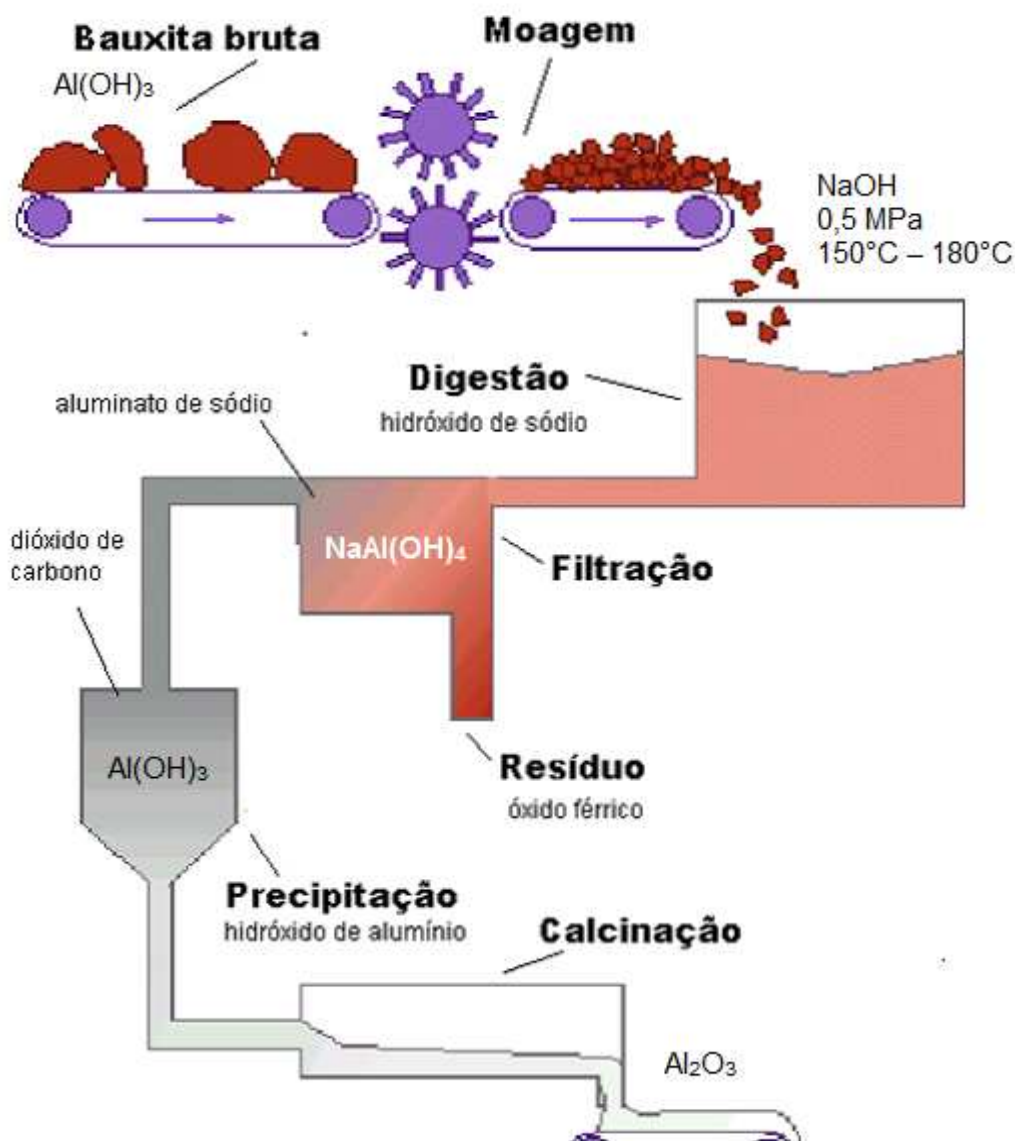
No processo Bayer, o minério é finamente moído e em seguida passa por uma digestão hidrotérmica em autoclave, para liberar os íons em solução, utilizando hidróxido de sódio sob pressão de 0,5 MPa e uma temperatura de 150 a 180°C. Isto forma íons aluminato a partir dos hidróxidos (equações 2.1 e 2.2):



Impurezas sólidas, como SiO_2 , TiO_2 e Fe_2O_3 permanecem insolúveis. Estas são removidas como lama vermelha através da filtração. Após resfriar a solução de aluminato de sódio (NaAl(OH)_4) filtrada, esta recebe *seeds* de gibbsita e, a uma temperatura menor, mais gibbsita nucleia heterogeneamente no *seed*: este é o passo de precipitação. A precipitação é favorecida pelo borbulhamento de CO_2 através da solução e pela temperatura; a supersaturação de alumina e a quantidade de *seeds* afetam o tamanho de partícula resultante. Quando é borbulhado o CO_2 na solução, decompõe-se o aluminato de sódio e se forma carbonato de sódio, aumentando a precipitação do hidróxido de alumínio, Al(OH)_3 .¹² O hidróxido de alumínio é separado por filtração e lavagem, sendo depois calcinado a temperaturas acima de 1000°C, formando a alumina, como descrito pela equação 2.3:



A secagem do precipitado invariavelmente leva à aglomeração. Na calcinação a perda de água começa a cerca de 180°C, levando a fases de transição da alumina, com alta área superficial e porosidade.¹ A figura 2.2 mostra um esquema do processo Bayer e suas etapas.

Figura 2.2 – Etapas do processo Bayer.¹²

Fonte: SILVA F^o, E. B.; ALVES, M. C. M.; MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Matéria**, v. 12, n. 2, 2007.

O processo Bayer produz pós altamente agregados, que devem ser moídos para separar as partículas primárias, as quais são indispensáveis para uma alta densidade de empacotamento e baixa porosidade no corpo a verde. A evolução da morfologia do pó pode ser controlada durante a precipitação e calcinação, de forma que as rugosidades existentes podem contribuir para a quebra dos agregados na moagem. O grau de moagem de uma alumina, geralmente através de moinho de bolas a úmido nos processos convencionais, depende da aplicação e do tipo de alumina. Uma moagem intensa pode reduzir o tamanho das partículas

substancialmente, mas também pode promover a contaminação do material que provém do meio de moagem. Além disso, o sódio residual da etapa de digestão do processo Bayer é indesejável na alumina, mas um controle apurado do processo associado a adequados parâmetros de calcinação pode permitir a produção de aluminas com mais de 99,99% de pureza.¹²

2.2.4 Propriedades da α -alumina

As propriedades das α -aluminas comerciais são fortemente relacionadas com a sua microestrutura. A α -alumina pura é mais densa, dura e rígida e refratária do que a maioria dos silicatos, de modo que ao aumentar a proporção de uma segunda fase em uma cerâmica de alumina, tende-se a diminuir a densidade, o módulo de Young, a resistência mecânica, a dureza e a refratariedade. A alumina sinterizada é produzida a partir de pós de alta pureza, com densidade para gerar uma cerâmica monofásica com um tamanho de grão uniforme.¹³

A tabela 2.5 lista as principais propriedades da alumina sinterizada com pureza acima de 99%.

Tabela 2.5 – Propriedades de cerâmicas de alumina com > 99% de pureza.¹

Grau de pureza (%)	>99,9	>99,7*	>99,7**	99 – 99,7
Densidade (g.cm ⁻³)	3,96 – 3,98	3,6 – 3,89	3,65 – 3,89	3,89 – 3,96
Dureza (GPa), HV 500g	19,3	16,3	15 – 16	15 – 16
Tenacidade à fratura a 25°C, K _{IC} (MPa.m ^{1/2})	3,8 – 4,5			5,6 – 6
Módulo de Young (GPa)	400 – 410	300 – 380	300 – 380	330 – 400
Resistência à compressão (MPa)	>2600	2600	2600	2600
Resistência à flexão a 25°C (MPa)	550 – 600	160 – 300	245 – 412	550
Coefficiente de expansão térmica (10 ⁻⁶ K ⁻¹) 200-1200°C	6,5 – 8,9	5,4 – 8,4	5,4 – 8,4	6,4 – 8,2
Condutividade térmica a 25°C (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	38,9	28 – 30	30	30,4
Faixa de temperatura de sinterização (°C)	1600 – 2000	1750 – 1900	1750 – 1900	1700 – 1750

*Recristalizada sem MgO.

**Com MgO.

Fonte: Adaptado de: LEE, W. E.; RAINFORTH, W. M. Ceramic microstructures: property control by processing. 1 ed. Chapman & Hall: London, 1994.

2.2.5 Aplicações da alumina

A alumina é amplamente aplicada tanto como um material dielétrico quanto em casos em que são requeridas suas outras propriedades, como tenacidade à fratura e resistência a abrasão e a alta temperatura. Algumas aplicações típicas são em isolantes em equipamentos eletrotécnicos, substratos para componentes eletrônicos e peças de máquinas resistentes à abrasão. Além disso, a alumina é muito utilizada como material refratário em indústrias químicas, em que a resistência química a vapores, escória e produtos fundidos é fator crítico. Devido à sua alta refratariedade, também serve como material isolante em termopares e elementos de aquecimento, e em bicos de maçarico. Devido à sua baixa reatividade, é utilizada na função de biomaterial em implantes médicos.¹³ A alumina, quando sinterizada e com tamanho de grão uniforme e baixa porosidade, torna-se translúcida e se utiliza como cápsula de vapor de sódio em lâmpadas de iluminação pública, permitindo a passagem da luz e com elevada resistência química.¹⁴

2.3 SÍNTESE QUÍMICA DE PÓS CERÂMICOS

Na preparação química de partículas nanométricas com determinadas propriedades, as propriedades estruturais (estrutura cristalina ou amorfa, tamanho, morfologia), e propriedades químicas (composição, reatividade de superfície e de interface) são fatores muito importantes a serem considerados. Por causa das suas vantagens, o papel na química na ciência e engenharia de materiais tem crescido rapidamente, permitindo, neste aspecto, a obtenção de materiais que não se encontram na natureza e de materiais já existentes com propriedades melhoradas.²

A síntese química permite a manipulação da matéria no nível molecular. Por isso, a homogeneidade química dos materiais obtidos dessa maneira é aprimorada. Ao se entender a relação entre como a matéria é em um nível atômico e molecular, e de que forma isso influencia suas propriedades macroscópicas, a síntese de um material pode ser projetada de forma peculiar para a preparação de diversas composições, incluindo materiais com estruturas cristalinas complexas.¹⁵

Na síntese química de partículas cerâmicas, especificamente, pode-se obter um melhor controle do tamanho, forma e distribuição de tamanho de partículas, além de um elevado grau de pureza e a eliminação de impurezas inerentes aos processos

tradicionais de fabricação e muitas vezes de difícil eliminação. Entretanto, para que se obtenham benefícios efetivos das vantagens da síntese química, é necessário um bom entendimento dos princípios da química dos cristais, da termodinâmica, do equilíbrio de fases e da cinética de cristalização.

Há, também, muitas dificuldades inerentes aos processos de síntese química. Em muitos tipos de sínteses, a manipulação de produtos químicos perigosos é necessária e complexa, o que pode dificultar significativamente o processo todo. As impurezas no produto final devem ser evitadas ou minimizadas para se obterem propriedades desejadas. Portanto, a expansão do conceito da síntese química para a produção econômica de uma grande quantidade de material pode ser relativamente fácil para alguns, mas não para todos os sistemas. Outro problema é que a aglomeração indesejável, em qualquer estágio do processo de síntese, pode mudar as propriedades dos pós sintetizados.^{15,16}

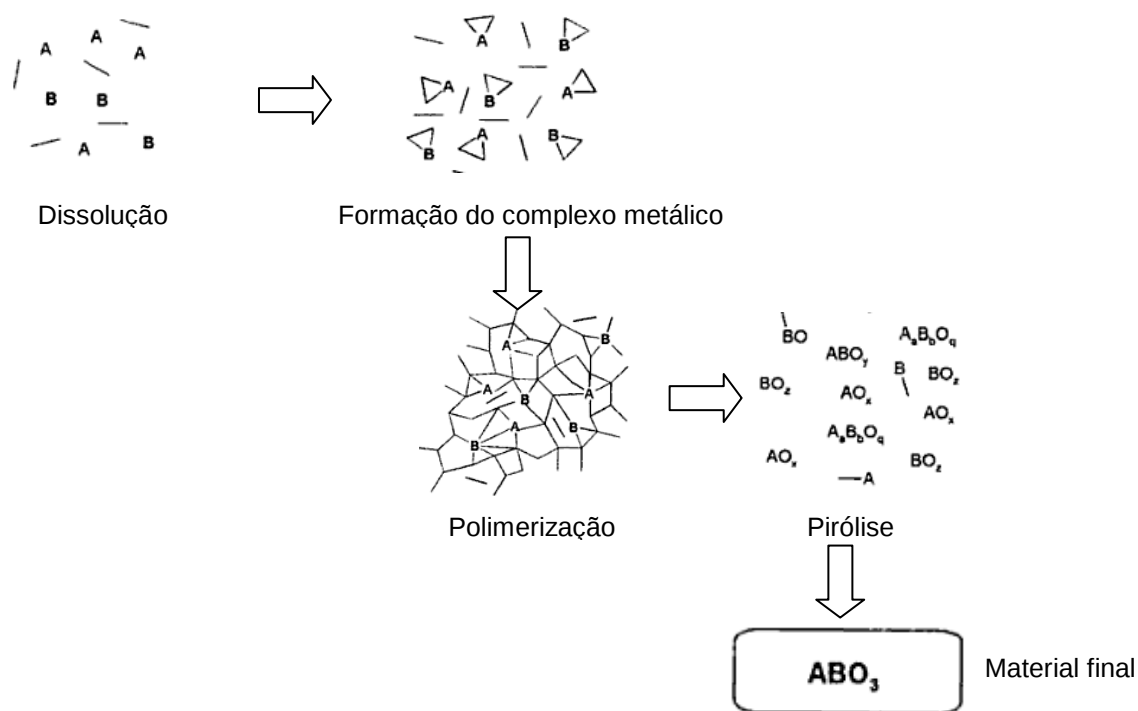
A literatura apresenta uma série de maneiras diferentes de se produzirem pós cerâmicos. O método de coprecipitação é o método de síntese química mais antigo e mais utilizado tanto em escala laboratorial quanto industrial.¹⁷

2.3.1 Síntese pelo método Pechini

Em 1967, Maggio Pechini desenvolveu um método sol-gel para titanatos e niobatos de chumbo e metais alcalinos, materiais que não têm equilíbrios favoráveis de hidrólise. Este método é também conhecido pelo nome Pechini ou pelo método da mistura líquida (do inglês *liquid mix process*).¹⁸ Pechini trabalhou para a Sprague Electric Company em Massachusetts, nos Estados Unidos, que estava interessada em fabricar capacitores cerâmicos. No método Pechini, os cátions são quelados e então, com a ajuda de polialcoóis, o quelato é cruzado para criar um gel através de esterificação. Isto tem a vantagem distinta de permitir o uso de metais que não têm espécies hidroxó estáveis. O agente quelante precisa ter múltiplos grupos carboxilato. Inicialmente, Pechini utilizou o ácido cítrico. Este tem sido frequentemente substituído com o EDTA (tetracetato de etilenodiamina), que tem a vantagem de quelar a maioria dos metais e, com quatro grupos carboxilato, é facilmente cruzado para formar o gel. É também possível utilizar alcoóis polivinílicos que facilitam a formação de uma rede tridimensional durante a formação do gel. O composto gelificado é calcinado, pirolisando a matéria orgânica e deixando

nanopartículas, que são produzidas pelo gel pirolisado.¹⁵ A figura 2.3 mostra um esquema exemplificando as etapas ocorrentes durante a síntese pelo método Pechini de um óxido binário genérico ABO_3 .

Figura 2.3 – Esquema simplificado das etapas ocorrentes durante a síntese pelo método Pechini.¹⁷

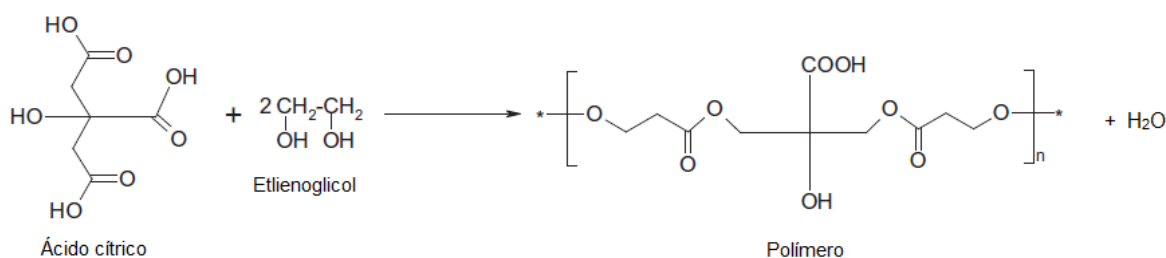


Fonte: Adaptado de: PETRYKIN, V., KAKIHANA, M. Chemistry and applications of polymeric gel precursors. In: SAKKA, S. **Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization and applications**. Kluwer: Norwell, 2004. p. 77-79.

As limitações do método Pechini, como de muitas técnicas, residem na falta de controle morfológico e de tamanho dos materiais obtidos. Com métodos sol-gel tradicionais, as partículas fazem parte da estrutura do gel, sendo que no método Pechini os cátions metálicos estão “presos” no gel polimérico. Isso reduz a habilidade de crescerem formas controladas. O tamanho é controlado, até certo ponto, pelo processo de calcinação e pela concentração inicial de metais no gel.¹⁵

A figura 2.4 mostra como ocorre a reação entre o ácido cítrico e o etilenoglicol para formar o poliéster. É necessária uma molécula de ácido cítrico para reagir com duas moléculas de etilenoglicol, formando assim um mero do poliéster.

Figura 2.4 – Reação entre o ácido cítrico e o etilenoglicol, formando o poliéster.¹⁹



Fonte: Adaptado de: ZAKI, T.; KABEL, K. I.; HASSAN, H. Preparation of high pure $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles at low temperatures using Pechini method. **Ceramics International**, v. 38, pp. 2021-2026, 2012.

Apesar de o método ter sido desenvolvido inicialmente para titanatos, zirconatos e niobatos de metais alcalinos e suas combinações, atualmente ele tem sido utilizado para uma infinidade de óxidos cerâmicos.¹² Muitas pesquisas têm tentado modificar detalhes do método Pechini original a fim de aprimorá-lo, o que inclui a utilização de outros tipos de reagentes,^{20,21} a modificação de etapas de tratamento térmico^{22,23} e a adição de *seeds* (germens de cristalização) na solução precursora.²⁴⁻²⁷

2.3.1.1 A adição de *seeds* na síntese pelo método Pechini

A transformação polimórfica das aluminas de transição para a α -alumina é do tipo reconstrutiva, isto é, que envolve quebra e rearranjo de ligações, requer um tempo relativamente maior e ocorre apenas em temperaturas mais altas. Devido à necessidade de atingirem-se temperaturas altas para a formação da α -alumina, é difícil evitar a agregação das partículas. Diversas pesquisas têm utilizado alguns aditivos para diminuir a temperatura de formação da α -alumina, a fim de evitar a agregação.²⁴⁻²⁷ Reporta-se que géis e soluções que receberam pós finos de α -alumina ou $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ proporcionaram a formação de múltiplos sítios para a transformação de θ -alumina para α -alumina.²⁸⁻³¹ Dessa forma, ocorre a nucleação e crescimento de partículas de α -alumina sobre as partículas de *seeds* e isso leva a um aumento na cinética de transformação de fase, bem como a uma redução significativa da temperatura necessária para a ocorrência de tal fenômeno..

Baseado nesses fatos, a adição de *seeds* na síntese pelo método Pechini tem atraído muita atenção. No processo de mistura, costuma-se utilizar de 5 a 10% de

massa de *seeds* de pós puros de α -alumina, em relação à quantidade prevista de pó a ser obtida após a calcinação. Shiao e colaboradores³¹, utilizando o método Pechini com adição de 5% em massa de *seeds* ultrafinos de α -alumina, obteve a transformação de fase para α -alumina na faixa de temperatura de 900°C, sendo que os *seeds*, nesse caso, contribuíram especificamente para a transformação da γ -alumina para α -alumina.

2.3.1.2 Influência da atmosfera de calcinação nos pós sintetizados pelo método Pechini

A quantidade de material orgânico utilizada na síntese pelo método Pechini geralmente é muito maior do que a quantidade de material resultante após a sua eliminação. Além disso, a natureza do material polimérico da resina precursora e a presença de álcool residual quando este é utilizado em excesso tornam a mistura um poderoso combustível, que a altas temperaturas, em contato com uma atmosfera oxidante, sofre ignição e provoca uma reação exotérmica muito violenta e difícil de controlar.^{32,33}

A utilização de atmosferas ricas em oxigênio tem como objetivo não somente assegurar uma eliminação mais significativa de matéria orgânica, mas também aumentar o teor de uma fase cristalina a uma temperatura mais baixa. Por outro lado, os pós calcinados em atmosferas ricas em oxigênio mostram uma dramática aglomeração de cristalitos e empescoçamento na superfície das partículas. Isso pode ser atribuído normalmente à difusão superficial ou à evaporação-condensação ocorrente ainda no processo de calcinação, que pode ser aumentada por uma atmosfera oxidante.³²

Trabalhos de Di Cosimo e colaboradores^{34,35} na síntese de catalisadores ternários pelo método do citrato amorfo (um método de síntese química semelhante ao método Pechini), compararam as propriedades dos pós em relação à atmosfera de calcinação e concluíram que, uma atmosfera menos oxidante no pré-tratamento térmico diminui a possibilidade de uma decomposição descontrolada do precursor, enquanto uma atmosfera mais oxidante deve ser utilizada na calcinação a temperaturas mais altas, para contribuir com a eliminação do carbono residual normalmente presente nos pós. Yu e colaboradores³⁶, na utilização do método Pechini de aluminatos de lantânio, obtiveram pós com elevado grau de pureza e alta

sinterabilidade ao calciná-los com uma atmosfera de oxigênio, devido ao favorecimento da decomposição térmica do precursor, em relação ao mesmo processo feito ao ar. Sinha e colaboradores³⁷, através de estudos com espectroscopia de massa de gases evoluídos durante a decomposição térmica de uma resina Pechini, mostraram que a maior parte do carbono liberada nessa etapa sai na forma de CO₂. Isto proporciona uma deficiência de oxigênio para a completa decomposição do carbono, portanto a calcinação a temperaturas mais elevadas com uma atmosfera mais oxidante é interessante, promovendo um melhor controle das propriedades na síntese pelo método Pechini.

3 METODOLOGIA

3.1 SÍNTESE DOS PÓS DE ALUMINA

Os reagentes e componentes das resinas utilizados em todas as sínteses pelo método Pechini estão listados no quadro 3.1:

Quadro 3.1 - Reagentes e componentes utilizados na síntese das resinas Pechini

Componentes	Fórmula molecular	Função	Marca
Nitrato de alumínio nona-hidratado	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Fonte de alumínio	Vetec
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	Componente da resina polimérica	Synth
Ácido cítrico (anidro)	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Componente da resina polimérica	Vetec
Alumina calcinada, tipo A3000	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Seeds	Alcoa
Água destilada	H_2O	Solvente	-

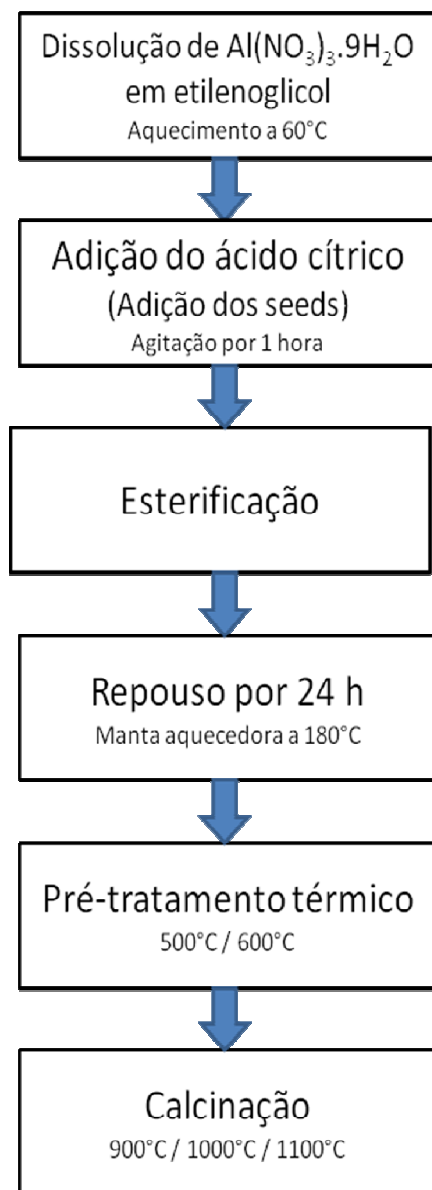
De acordo com os trabalhos de Rautio e colaboradores³⁸, as proporções molares entre os componentes principais de todas as resinas, descritas abaixo, mostraram-se com maior rendimento. Portanto, utilizaram-se estas proporções:

- Nitrato de alumínio : ácido cítrico $\rightarrow 0,5 : 1$ (mol)
- Ácido cítrico : etilenoglicol $\rightarrow 0,25 : 1$ (mol)

3.1.1 Preparação das resinas Pechini

A preparação das resinas Pechini ocorreu como mostra o fluxograma na figura 3.1 e o detalhamento nos itens 3.1.1.1 e 3.1.1.2.

Figura 3.1 – Fluxograma de preparação das resinas Pechini.



3.1.1.1 Síntese sem adição de *seeds*

Dissolveu-se nitrato de alumínio nona-hidratado em etilenoglicol sob agitação magnética em manta aquecedora à temperatura de 60°C. Após completa dissolução, acrescentou-se o ácido cítrico anidro à mistura, utilizando a mínima quantidade possível de água para auxiliar a sua dissolução. Manteve-se a mistura sob agitação por mais 1 hora à temperatura de média de 80°C, ocorrendo a liberação de gás castanho (derivados do nitrato de alumínio).

3.1.1.2 Síntese com adição de *seeds*

Dissolveu-se nitrato de alumínio nona-hidratado em etilenoglicol sob agitação magnética em manta aquecedora à temperatura de 60°C. Após completa dissolução, acrescentou-se o ácido cítrico anidro à mistura utilizando a mínima quantidade possível de água para auxiliar a sua dissolução. Após a dissolução do ácido cítrico, colocaram-se os *seeds* de alumina calcinada. Manteve-se a mistura sob agitação por mais 1 hora à temperatura média de 80°C, ocorrendo a liberação de gás castanho (derivados do nitrato de alumínio).

3.1.1.2.1 Quantidade de *seeds* usada na síntese

A porcentagem em massa de *seeds* usada na síntese foi calculada em relação à quantidade prevista a ser obtida de pó de alumina a partir da quantidade de nitrato de alumínio utilizado em cada resina.

Inicialmente foram adicionados 5%, 10% e 15% em massa de *seeds* para verificar a influência da quantidade de *seeds* nas temperaturas de transformação de fase.

3.1.2 Tratamento térmico das resinas Pechini

Imediatamente após a preparação, as resinas foram secas no mesmo béquer em que foram sintetizadas, sobre placa aquecedora à temperatura aproximada de 180°C por 24 horas, para eliminação de água e gases residuais e conclusão do processo de poliesterificação.

Após essa etapa, as resinas foram submetidas a um pré-tratamento (com a finalidade de decompor o material orgânico) às temperaturas de 500°C e 600°C por 90 minutos, com taxa de aquecimento de 4°C/minuto em mufla ao ar. As amostras tratadas, após desaglomeração em almofariz de ágata, foram submetidas a uma calcinação às temperaturas de 900°C, 1000°C e 1100°C, por 90 minutos, com taxa de aquecimento de 4°C/minuto. A calcinação foi realizada de duas formas, com diferentes amostras: (a) em mufla ao ar; (b) em forno tubular com fluxo de O₂.

No caso das amostras calcinadas em forno tubular com fluxo de O_2 , Cada amostra, em pequena quantidade, foi alojada em um pedaço de tubo de sílica no interior do tubo principal dentro do forno, de forma que o fluxo de gás a atravessasse. Em testes realizados previamente, observou-se uma influência muito grande da posição da amostra no tubo: quando havia uma quantidade muito grande de amostra, era eliminada a matéria orgânica apenas de parte da amostra, sendo o restante um pó escuro exatamente igual àquele inserido no início do tratamento.

Após as calcinações, os pós obtidos foram novamente desaglomerados em almofariz de ágata e peneirados em malha de náilon, sendo então caracterizados.

Para complementar as confrontações dos resultados de algumas caracterizações, amostras dos precursores sem *seeds* e com adição de 10% de *seeds* foram também calcinadas às temperaturas de 700°C e 800°C nas mesmas condições descritas acima.

3.2 CARACTERIZAÇÕES

3.2.1 Caracterização das resinas Pechini

3.2.1.1 Análise térmica diferencial / Termogravimetria

As decomposições térmicas, reações e perdas de massa das resinas após secagem em placa aquecedora foram analisadas através de análise térmica diferencial associada a termogravimetria, na faixa de temperatura de 25°C a 1300°C, com uma taxa de aquecimento de 4°C/minuto, em um equipamento de análise térmica da marca TA Instruments, modelo SDT 2960.

A análise térmica diferencial associada à termogravimetria dos pós foi feita nos precursores pré-tratados termicamente a 600°C, originados das resinas sem adição de *seeds* e das resinas com diferentes porcentagens em massa de *seeds*: 5%, 10% e 15%. O objetivo da variação da quantidade foi verificar a influência da quantidade de *seeds* nas temperaturas de transformação de fase. As demais caracterizações foram realizadas apenas com a resina sem adição de *seeds* e com adição de 10% em massa de *seeds*, razão pela qual, neste capítulo, a partir deste ponto, todas as referências à amostra “com *seeds*” correspondem à amostra com adição de 10% em massa de *seeds*.

3.2.1.2 Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção que utiliza a região do infravermelho do espectro eletromagnético. É utilizada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. A técnica baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, que correspondem a níveis de energia da molécula.³⁹ A espectroscopia no infravermelho de amostras da resina polimerizada a 180°C e pré-tratada a 500°C sem *seeds* foi realizada em um espectrofotômetro de marca Nicolet, modelo 4700 FT-IR, na faixa de número de onda de 400 a 4000 cm⁻¹. Para preparação das amostras, utilizou-se o método da pastilha de KBr, na proporção de 1% em peso de amostra em relação à quantidade de KBr.

3.2.2 Caracterização dos pós calcinados

3.2.2.1 Difratometria de raios X

A difração de raios X é uma técnica experimental que visa analisar a estrutura cristalina dos materiais, através das interações construtivas que as ondas possuem com as direções cristalográficas da amostra. Essa técnica baseia-se na relação de Bragg, mostrada na equação 3.1:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

Em que: n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda dos raios X, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência dos raios X.^{40,41}

Com o objetivo de analisar a estrutura cristalina dos pós calcinados, cada amostra (inclusive as pré-tratadas a 500°C e 600°C) foi analisada em um difratômetro de raios X da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação $K_{\alpha}(\text{Cu}) = 1,54060 \text{ \AA}$, operando com tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. A velocidade do goniômetro utilizada foi de $d(2\theta)/dt = 2^\circ/\text{minuto}$, variando 2θ de 5° a 90° .

3.2.2.2 Determinação do tamanho de cristalito pelo método de Scherrer⁴¹

O tamanho médio de cristalito também pode ser determinado por meio de medidas de difração de raios X. A informação sobre o tamanho médio de cristalitos $D(hkl)$ numa dada direção cristalográfica hkl , pode ser obtido da largura a meia-altura do pico de difração. O tamanho de cristalito em uma dada direção (hkl) pode ser determinado pela equação de Scherrer⁴¹:

$$D_{(hkl)} = \frac{0,89\lambda}{(\beta_{(hkl)} \cos \theta_{(hkl)})} \quad (3.2)$$

Na equação 3.2, D é o tamanho do cristalito, λ é o comprimento de onda dos raios X, β é a largura à meia-altura do pico mais intenso da fase analisada e θ é o ângulo de difração desse pico.

O tamanho de cristalito foi calculado para todos os pós calcinados ao ar e com fluxo de O_2 a 900°C, 1000°C e 1100°C, sem e com *seeds*.

3.2.2.3 Espectroscopia no infravermelho

A análise química dos pós calcinados através da espectroscopia no infravermelho foi realizada em espectrofotômetro de marca Nicolet, modelo 4700 FT-IR, na faixa de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} . Para preparação das amostras, utilizou-se o método da pastilha de KBr, na proporção de 1% em peso de amostra em relação à quantidade de KBr.

3.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

Preparação das amostras

Pequenas amostras de cada pó calcinado foram dispersas em acetona em um equipamento de ultrassom de ponta por um ciclo de 5 minutos alternando pulsos do ultrassom de 20 segundos de duração e intervalo de 10 segundos, tendo sido em seguida coletada uma pequena amostra dessa mistura com uma pipeta. Uma gota

do líquido contendo as partículas foi depositada em uma região predeterminada de um porta-amostra de alumínio devidamente polido. Após a evaporação da acetona, o procedimento foi repetido para as demais amostras. Foi feito o recobrimento do porta-amostra com uma fina película de ouro pelo método de *sputtering* em equipamento de recobrimento a plasma, marca Shimadzu, modelo *Ion Coater* IC-50.

Microscopia das amostras

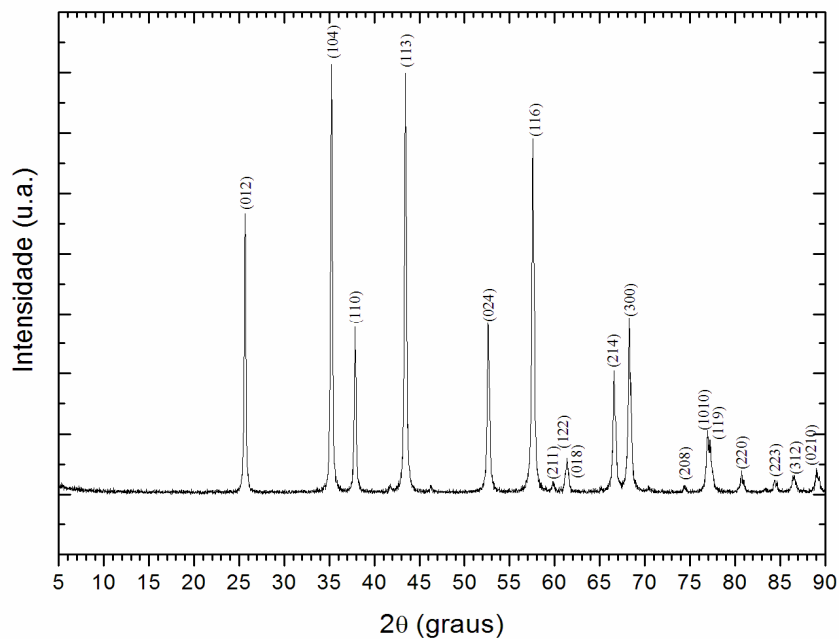
As amostras foram visualizadas em microscópio de marca Shimadzu, modelo SSX-550. As visualizações foram realizadas através da detecção de elétrons secundários, pela incidência de um feixe de elétrons gerados por um filamento de tungstênio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE ALUMINA UTILIZADO COMO *SEEDS*

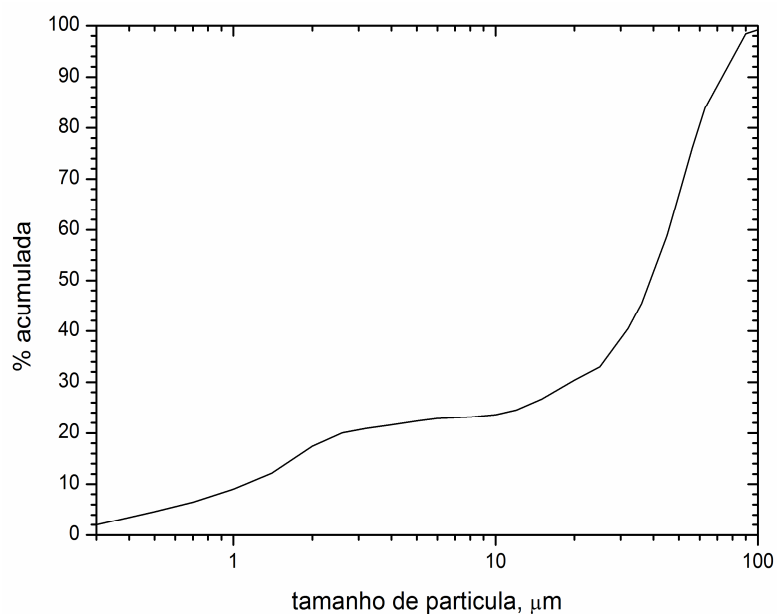
A alumina utilizada na função de *seeds* em parte das amostras estudadas é uma alumina calcinada de marca Alcoa®, modelo A3000. A figura 4.1 mostra a difração de raios X do pó de alumina.

Figura 4.1 – Difração de raios X da alumina calcinada Alcoa® A3000.



Os picos deste difratograma mostram os planos cristalográficos identificados de acordo com a ficha JCPDS 88-0826, relativa à fase corundo ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). De acordo com informações do fabricante, o pó tem tamanho de partícula médio de 0,2 μm . A figura 4.2 mostra a distribuição granulométrica (acumulada) desse pó.

Figura 4.2 – Curva de distribuição granulométrica do pó de alumina calcinada Alcoa® A3000.



De acordo com a curva de distribuição granulométrica, esta é log-normal, e o diâmetro médio de partícula é 37,29 μm . Trata-se de um pó de elevada pureza, porém com certo grau de aglomeração, e foi utilizado nas resinas sem nenhum outro tratamento, após o peneiramento.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA RESINA PRECURSORA

4.2.1 Análise visual em função da quantidade relativa de componentes da resina

Além do estudo de Rautio e colaboradores³⁸ utilizado como base para as quantidades relativas de reagentes da síntese neste trabalho, Banerjee e colaboradores⁴² fizeram um estudo da variação de componentes precursores na síntese de alumina pelo método de combustão. Além de analisar os parâmetros que influenciam as características do pó sintetizado, nos trabalhos citados ressalta-se a busca de maior facilidade operacional da resina no próprio processo de síntese, avaliando-se qualitativamente aspectos como:

- a) Facilidade de saída da resina do béquer após secagem;
- b) Facilidade de cominuição da resina para posterior tratamento;
- c) Quantidade relativa de matéria orgânica;
- d) Aspecto visual.

Devido às grandes quantidades de matéria orgânica necessárias para compor a resina, o método Pechini tende a ser um método caro e de baixo rendimento. Tal iniciativa, portanto, visa à redução do impacto desses pontos negativos, ainda que característicos do processo. O quadro 4.1 mostra alguns aspectos visuais observados nas resinas preparadas sem adição de *seeds*.

Quadro 4.1 – Características das resinas preparadas sem adição de *seeds*.

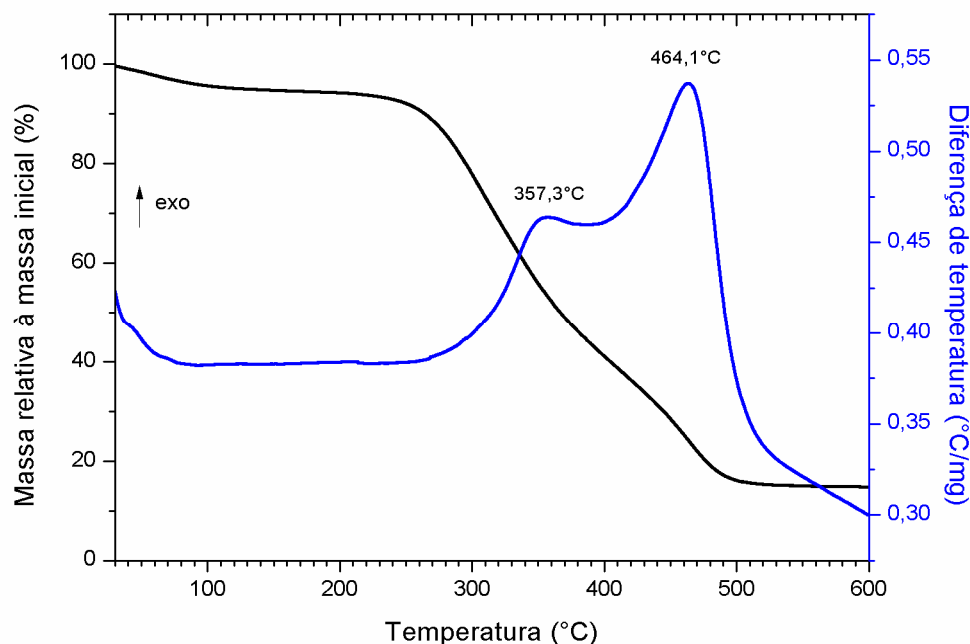
Aspecto analisado	Descrição
Coloração da resina	Castanho-avermelhado
Aspecto visual	Translúcido

A coloração castanho-avermelhada indica a presença de nitratos residuais que ficaram presos na resina, apesar da sua liberação em grande parte durante o processo de mistura.

4.2.2 Análise do comportamento térmico da resina precursora

A figura 4.3 mostra a análise térmica diferencial / termogravimetria da resina Pechini sem adição de *seeds*. Na termogravimetria, observa-se uma perda de massa contínua que se estabiliza em torno de 15% da massa inicial e à temperatura de 490°C. A primeira etapa dessa perda de massa corresponde a cerca de 10% e ocorre na faixa de temperatura de 30 a 270°C.

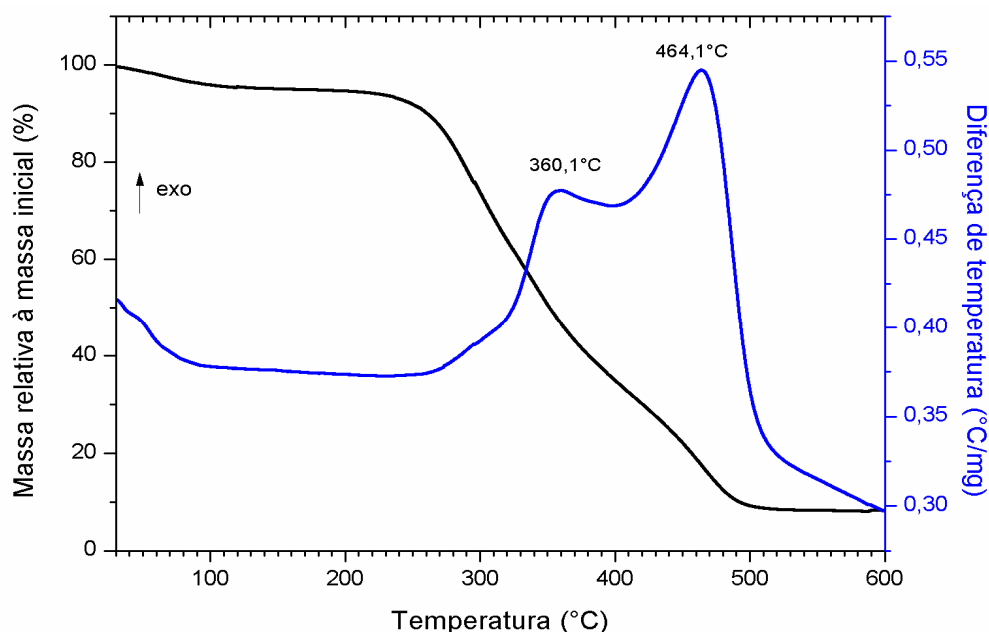
Figura 4.3 – Análise térmica diferencial / termogravimetria da resina Pechini sem adição de *seeds*.



Não se observam picos ou outras alterações relevantes no perfil de ATD nessa faixa de temperatura. Tal perda de massa refere-se à eliminação da água utilizada na síntese e à água adsorvida à resina precursora, que possui um caráter bastante higroscópico.³³ Após a temperatura de 300°C, altera-se a inclinação da curva de TG, denotando uma perda de massa mais vigorosa. Acompanhando tal perda de massa, observam-se duas bandas exotérmicas com seus máximos a 357,3°C e a 464,1°C. A principal reação de decomposição se assemelha a uma reação de auto-ignição, com grande perda de massa, seguida de uma forte reação exotérmica.

O comportamento térmico das resinas calcinadas com adição de 10% em massa de *seeds*, nesta mesma faixa de temperatura, foi similar ao da amostra sem adição de *seeds*, com as reações exotérmicas ocorrendo na mesma temperatura, com uma variação nas temperaturas dos picos de ATD dentro de um intervalo de $\pm 5\%$.

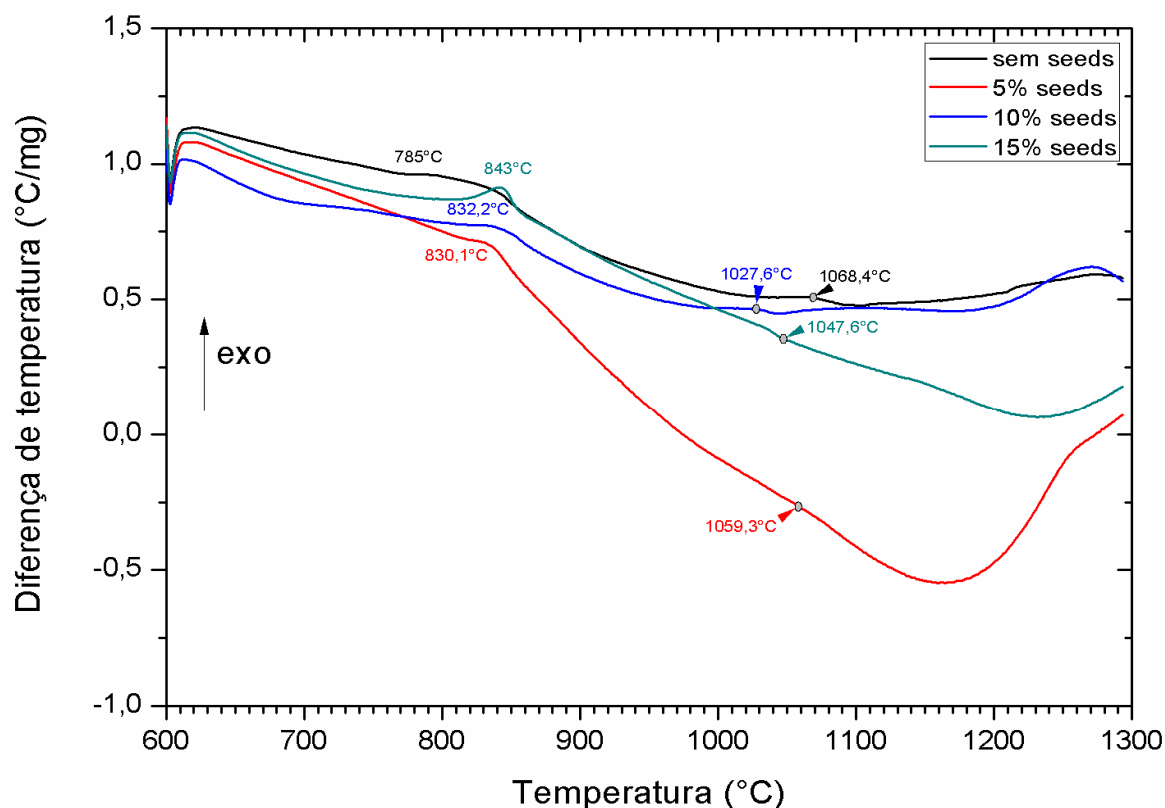
Figura 4.4 – Análise térmica diferencial / termogravimetria da resina Pechini com adição de 10% em massa de *seeds*.



De acordo com resultados encontrados na literatura³³, o processo de decomposição térmica das resinas Pechini comumente é composto por duas etapas, no qual uma etapa intermediária de decomposição ocorre devido à formação de um precursor estável semidecomposto consistindo de um sal citrato complexo. Esse comportamento térmico não é relacionado com o mecanismo da reação, mas com a estabilidade do composto intermediário produzido quando os nitratos são eliminados.⁴³ Pelo mecanismo de reação de formação da resina precursora, a concentração de etilenoglicol é diretamente proporcional à estabilidade dos compostos intermediários, bem como ao comprimento das cadeias poliméricas. Uma vez que neste trabalho foi utilizado etilenoglicol em excesso¹⁹, o comportamento térmico do precursor está de acordo com o que é esperado, pois a decomposição ocorreu em duas etapas facilmente distinguíveis.

A figura 4.5 mostra a análise térmica diferencial (entre 600 e 1300°C) das resinas sem e com adição de 5%, 10% e 15% em massa de *seeds* pré-tratadas à temperatura de 600°C em mufla ao ar.

Figura 4.5 – Análise térmica diferencial dos pós pré-calcinados a 600°C.



Após a temperatura de 600°C, não se observam picos muito proeminentes na análise térmica diferencial, mas sim bandas contínuas a partir da faixa de temperatura entre 785°C e 843°C, que se estendem até a temperatura final do ensaio (1300°C). O início dessas bandas pode ser atribuído ao início da cristalização dos pós de alumina amorfa. A partir de então, a cristalização continua, ao mesmo tempo em que ocorre a evolução das fases de transição até a fase α da alumina.

Alterações nas curvas iniciam-se a partir de sutis picos ocorrentes na faixa de temperatura entre 1027,6°C e 1068,4°C, que podem ser atribuídos a uma conversão de fase para α -alumina. Entretanto, através da figura 4.4, não fica bem definida a temperatura exata dessas transformações para cada composição do material precursor, além do fato de que se estima já haver uma pequena quantidade de α -alumina abaixo dessas temperaturas citadas, principalmente nas amostras com *seeds*. A razão da diferença na proeminência das bandas, o que pode ser comparado qualitativamente pela sua profundidade, também não é muito clara. Ela pode ser atribuída ao processo contínuo de transformação em α -alumina, que diferentemente das transformações entre fases de transição, é do tipo reconstitutiva,

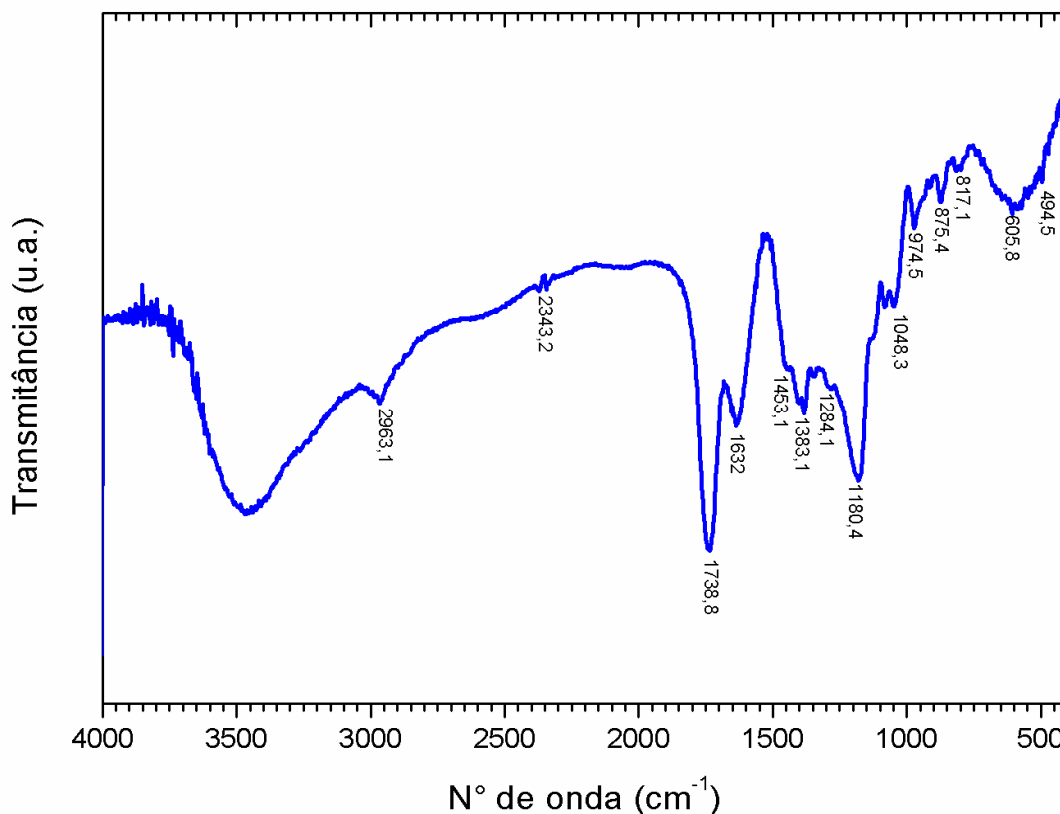
através de quebra e rearranjo de ligações, seguida de nucleação e crescimento dos cristais. Este é um processo lento, contínuo e de bastante demanda de energia, que acontece gradualmente, sendo identificado em uma curva de análise térmica diferencial com mais dificuldade do que transformações deslocativas (topotáticas), que contemplam apenas mudanças de ângulos e variações nos parâmetros de rede nas fases envolvidas.

Entre as amostras sem *seeds* e com diferentes porcentagens de *seeds* (5, 10 e 15% em massa do pó), é pouco diferente a temperatura em que ocorre o início dessa alteração na curva de análise térmica diferencial. Em relação à variação da porcentagem em massa de *seeds* entre 5 e 15%, não se verificou uma influência significativa da variação dessas quantidades no comportamento térmico do material. Dessa forma, baseado em diversos dados encontrados na literatura^{29,44-47}, selecionou-se o valor médio de 10% como sendo a porcentagem em massa para dar continuidade à investigação da influência dos *seeds* na formação da fase α . Portanto, a partir deste ponto, a resina com adição de 10% em massa de *seeds* será referenciada apenas como “com *seeds*”.

4.2.3 Espectroscopia de infravermelho da resina precursora

A figura 4.6 mostra a espectroscopia no infravermelho da resina precursora após secagem em placa aquecedora a 180°C. Podem ser identificadas algumas ligações características do polímero formado pela poliesterificação do ácido cítrico com o etilenoglicol.

Figura 4.6 – Espectro de infravermelho da resina após secagem em placa aquecedora, a 180°C.

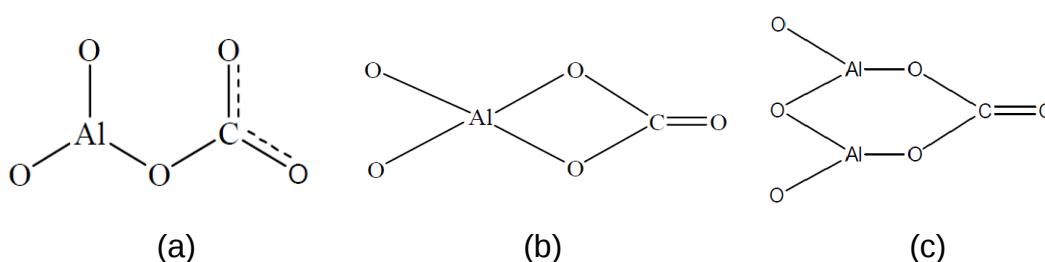


A banda larga observada na ordem de 3400 cm^{-1} é referente ao estiramento O–H, indicando especialmente a presença de água na estrutura da resina e também adsorvida na sua superfície. Os grupos —CH_2 e —CH_3 presentes nos derivados orgânicos são identificados por sua banda de estiramento antissimétrico com número de onda em torno de 2960 cm^{-1} , bem como pela sua deformação angular localizada no espectro em 1453 cm^{-1} . O trabalho de Hernández e colaboradores³³, que estudou o espectro de infravermelho de resinas Pechini com diferentes sais de alumínio, mostra que a banda em torno de 1740 cm^{-1} é relacionada ao ânion carboxilato (COO^-), no seu modo de estiramento, que também pode ser caracterizado por uma ligação covalente de carbonila. Tal ânion carboxilato é relacionado com a presença de complexos.

O CO_2 presente na atmosfera é capaz de formar quelantes bidentados, cuja ligação implica em uma transferência de carga do substrato (complexo) para o adsorbato (CO_2), orientada por uma fraca doação do adsorbato para o substrato. A interação do CO_2 com a alumina, que recebeu um par de elétrons, promove a redução do adsorbato ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$) e, ao mesmo tempo, o substrato reoxida. O grau

de hidratação da alumina, uma vez que esta tem forte afinidade com a água, é fator influenciador nas interações do CO_2 com sua superfície. Uma superfície altamente hidroxilada favorece a formação de carbonatos monodentados, e carbonatos bidentados se formam a partir de amostras anidras.⁴⁸ A figura 4.7 mostra essas possíveis configurações dos complexos formados a partir da interação do CO_2 com a superfície da alumina.

Figura 4.7 – Possíveis configurações dos complexos formados entre o CO_2 e a alumina: (a) monodentado; (b) bidentado; (c) bidentado do tipo “ponte”.⁴⁸



Fonte: MONTEIRO, M. A. F. **Investigação fotoluminescente de sistemas contendo alumina dopada com íons terras raras: Preparados pelos métodos cerâmico, combustão e Pechini.** 2005, 131 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2005.

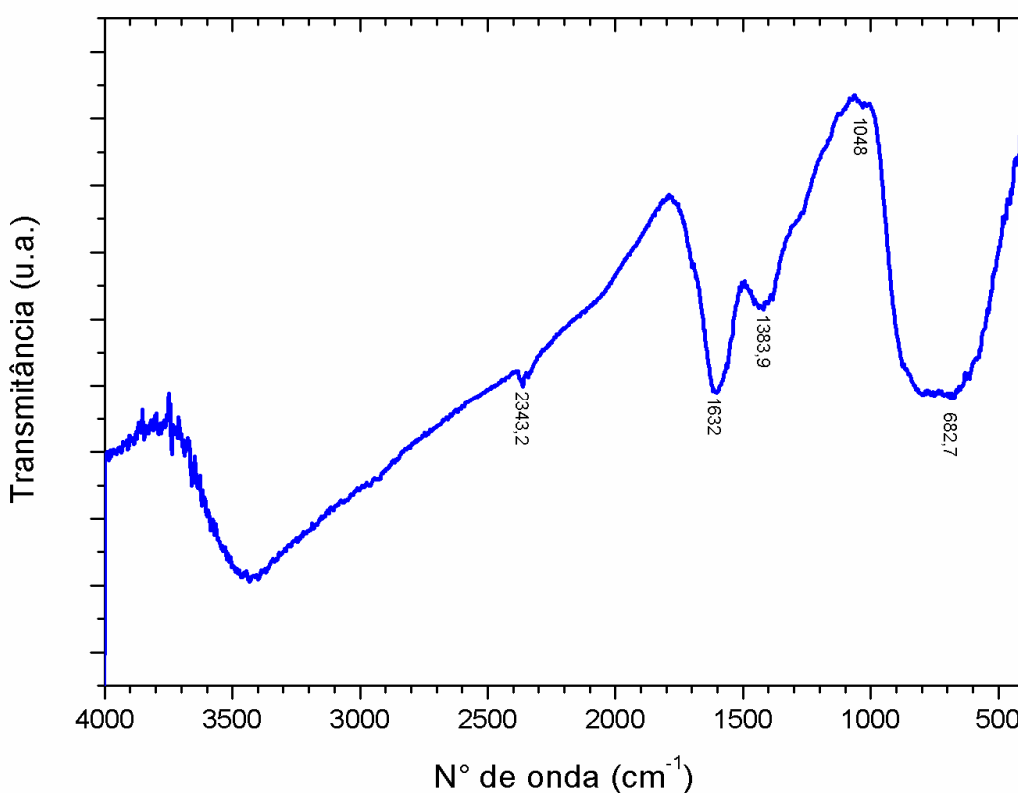
A última banda claramente observada está localizada a cerca de 1630 cm^{-1} e pode ser associada ao modo de estiramento antissimétrico do ânion carboxilato para um complexo do tipo “ponte” (figura 4.7(c)), conforme elucidado em trabalho de Cho e colaboradores.⁴⁹ A banda localizada a 1180 cm^{-1} é relacionada ao tipo de ligações éster, caracterizando a existência de um éster originado da reação inicial entre os componentes da resina. As bandas localizadas em número de onda abaixo de 1000 cm^{-1} correspondem às ligações primitivas de Al–O das aluminas de transição que estão começando a se formar na amostra.

De acordo com pesquisas de Wu e colaboradores⁵⁰, o processo de formação da resina Pechini tem a provável sequência: em uma primeira etapa, formam-se os quelatos, distribuindo-se aí os íons metálicos (neste caso, de alumínio) uniformemente. Ao longo do tempo, ocorre a esterificação dos quelatos com o etilenoglicol para crescer em forma de uma rede polimérica. Com o aumento da temperatura, a estrutura polimérica é decomposta e libera o alumínio na forma de óxido no processo de queima. A existência dos grupos –OH e –COOH nos reagentes utilizados na resina é importante para a formação dos quelatos, pois esta

depende da existência de pontes de hidrogênio que ocorrem entre esses grupos ($-O-H \cdots O=C$), devido à fácil passagem dos grupos $-COOH$ para $-COO^-$.

Quando calcinada a $500^{\circ}C$, a resina tem eliminada grande parte da matéria orgânica, porém ainda é constituída de um pó negro, indicando que parte do material orgânico ainda está presente. A figura 4.8 mostra o espectro de infravermelho da resina sem *seeds* calcinada a $500^{\circ}C$ em mufla ao ar.

Figura 4.8 – Espectro de infravermelho da resina sem *seeds* calcinada a $500^{\circ}C$.



As bandas presentes na resina calcinada a $500^{\circ}C$ permanecem ocorrendo na faixa de 3400 cm^{-1} , correspondentes à existência de estiramentos das hidroxilas ainda presentes no material. As bandas remanescentes de maior intensidade, em relação à amostra antes desse tratamento, são referentes à presença dos complexos, tendo sido eliminadas as ligações referentes ao polímero. Espera-se que, para o poliéster formado através da síntese pelo método Pechini, ocorra a sua degradação em temperaturas próximas de $400^{\circ}C$, o que pôde ser confirmado pela análise térmica. Assim como na amostra antes da pré-calcinação, entre 400 e 1000

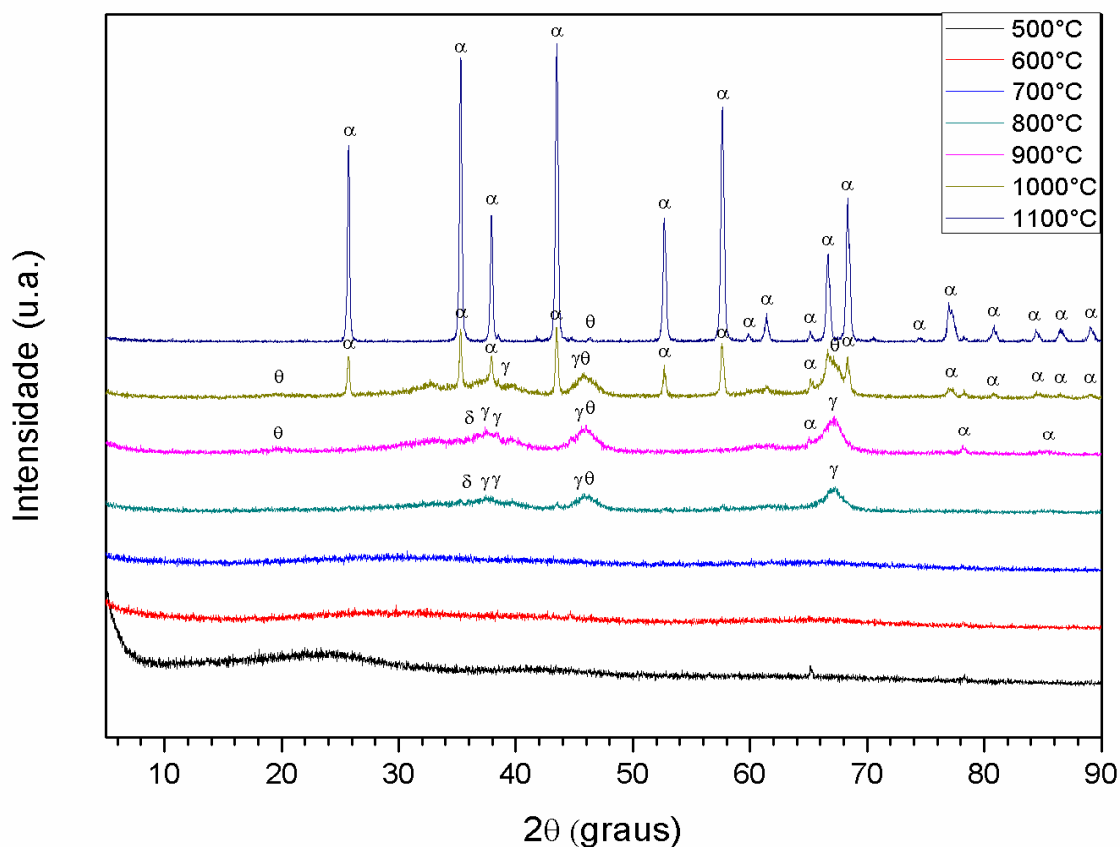
cm^{-1} existem algumas vibrações ainda não distinguíveis, podendo ser atribuídas também às ligações Al–O primitivas existentes.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CALCINADOS AO AR

4.3.1 Caracterização da estrutura cristalina dos pós através de difração de raios X

A figura 4.9 mostra a evolução das fases do material formado com a variação da temperatura de calcinação entre 500 e 1100°C nas amostras sem *seeds*.

Figura 4.9 – Difração de raios X dos pós sem *seeds* calcinados de 500 a 1100°C.

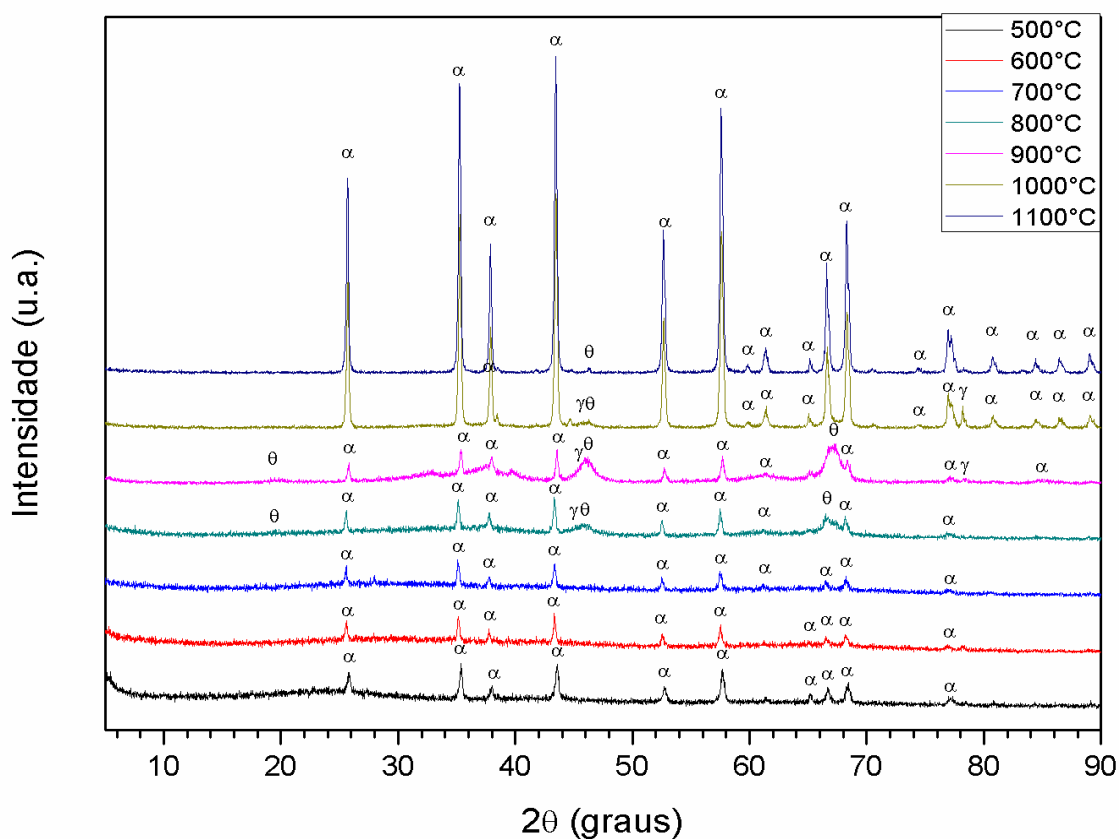


Os pós calcinados de 500 a 700°C são praticamente amorfos, mas de 800°C a 900°C os pós já apresentam algumas aluminas de transição, principalmente a fase γ . Nessa amostra também foram identificados picos menos significativos referentes às fases δ e θ , com um início de cristalização da fase α na amostra calcinada a 900°C. Na temperatura de 1000°C, o perfil de difração se torna bastante diferente,

com a maioria dos picos da fase α com intensidade relativamente alta, bem como ainda permanecem alguns picos das fases de transição. Também se observa uma intensidade maior nos picos da fase θ , indicando que está ocorrendo uma transição $\gamma \rightarrow \theta$ na fração de alumina que ainda não se estabilizou na fase α . A 1100°C, os picos referentes à fase α aumentam mais ainda sua intensidade e ficam mais estreitos, indicando que a maior parte da alumina de transição residual se transformou em fase α , assim como ocorreu o crescimento das partículas.

A figura 4.10 mostra as difrações de raios X dos pós com *seeds* de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Figura 4.10 – Difração de raios X dos pós com *seeds* calcinados de 500 a 1100°C.



As difrações dos pós calcinados a 500, 600 e 700°C, em particular, mostram alguns picos de baixa intensidade referentes apenas à fase α , sendo esses picos correspondentes aos próprios *seeds* adicionados na resina. O mesmo acontece em relação aos picos de fase α das amostras calcinadas a 800 e 900°C, mas já começam a surgir alguns picos de baixa intensidade da fase α que não havia na amostra sem *seeds*, além de picos das fases de transição (γ e θ) que são mais

largos, o que é característico de pós mais finos, inerentes a essas fases. As amostras calcinadas a 1000 e 1100°C têm picos de fase α mais bem definidos do que nas amostras sem *seeds* calcinadas às mesmas temperaturas, sobretudo na amostra de 1000°C, demonstrando que houve uma redução na temperatura de formação de parte da fase α . Na amostra de 1100°C, quase não se observa nenhum pico de difração que não corresponda ao arranjo atômico dessa fase, indicando uma transformação praticamente completa.

Através das sequências de transformações observadas para todas as amostras, independente da adição de *seeds*, a sequência de transformação de fases destes pós obtidos pelo método Pechini é semelhante àquela de quando o precursor é a boehmita: $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. As transformações $\gamma \rightarrow \delta$ e $\delta \rightarrow \theta$ são de natureza topotática (deslocativa) e a transformação $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é de natureza reconstrutiva, com quebra e rearranjo de ligações.⁵¹

Existem duas teorias relativas ao mecanismo de nucleação da fase α a partir da fase θ . A primeira é a teoria da nucleação por cisalhamento. Nesta teoria, sugere-se que os cristalitos de α -alumina são “sinterizados” até um tamanho crítico, e depois o “*cluster*” se transforma em α -alumina por deslocamento por cisalhamento das camadas de oxigênio. Segundo estudos de Zhang e colaboradores⁵², o tamanho crítico da θ -alumina pode variar de 17 nm até várias dezenas de nm. A segunda teoria é chamada de teoria da nucleação difusional. Tal teoria é baseada principalmente no efeito da adição de *seeds*, que trabalham efetivamente como “germens de cristalização”. A principal função dos *seeds* é atuar como um “catalisador” da transformação de fase, diminuindo a temperatura de formação da α -alumina ao prover sítios de baixa energia para nucleação e crescimento por difusão.

As teorias existentes são antagônicas, e a teoria da difusão por cisalhamento é fortemente rebatida em trabalhos de Bagwell.⁵³ Bagwell estudou o papel do “tamanho crítico” na nucleação difusional e concluiu que o “tamanho crítico” não é um pré-requisito para a nucleação da α -alumina, mas em primeiro lugar um resultado do tempo de incubação requerido para produzir núcleos de α -alumina por nucleação difusional. O mesmo autor também sugere que os núcleos grandes de α -alumina reportados não são devidos ao cisalhamento de cristalitos grandes de θ -alumina, e sim às dificuldades de se detectarem núcleos pequenos e ao rápido crescimento da α -alumina após a sua nucleação.

No entanto, observa-se que, nas amostras em que foram adicionados *seeds*, mesmo antes da nucleação da fase α , observaram-se reflexões de fases de transição sendo formadas. Isto mostra que a fase α se desenvolve de duas formas independentes: a partir das fases de transição e a partir dos sítios de baixa energia formados pelas partículas de *seeds* previamente adicionadas ao meio, tornando-se muito mais significativa a nucleação e crescimento das partículas mesmo com uma quantidade menor de energia, isto é, a uma temperatura mais baixa.

4.3.1.1 Determinação do tamanho de cristalito dos pós calcinados ao ar através da difração de raios X

As características dos picos e os tamanhos de cristalito da fase α nos pós calcinados ao ar, calculados através da equação de Scherrer, estão listados na tabela 4.1. Tais valores foram calculados baseando-se no pico mais intenso do difratograma, correspondente ao plano (113). Na tabela, T_c corresponde à temperatura de calcinação, $2\theta_{(113)}$ corresponde à posição do pico mais intenso no difratograma, FWHM é a medida da largura à meia-altura (obtidos através de ajuste do pico com função gaussiana) e D é o tamanho de cristalito calculado.

Tabela 4.1 – Características dos picos e tamanhos de cristalito dos pós calcinados ao ar.

Amostra / T_c	$2\theta_{(113)}$ (graus)	FWHM (graus)	D (nm)
Sem <i>seeds</i> 900°C	n/d*	n/d*	n/d*
Sem <i>seeds</i> 1000°C	43,49737	0,26312	32,1
Sem <i>seeds</i> 1100°C	43,50162	0,26997	31,3
Com <i>seeds</i> 900°C	43,56049	0,27263	31,0
Com <i>seeds</i> 1000°C	43,48595	0,27438	30,8
Com <i>seeds</i> 1100°C	43,4604	0,25843	32,7

*n/d = não disponível porque não havia tal pico no difratograma.

Notou-se que, para os pós calcinados (exceto a amostra de 900°C sem *seeds* calcinada ao ar, que não possuía a fase α em quantidade significativa), ao variar-se a temperatura de calcinação de 900 a 1100°C, houve uma variação muito pequena no tamanho de cristalito. Entretanto, a intensidade dos picos aumenta com o aumento da temperatura, mantendo-se os parâmetros de análise.

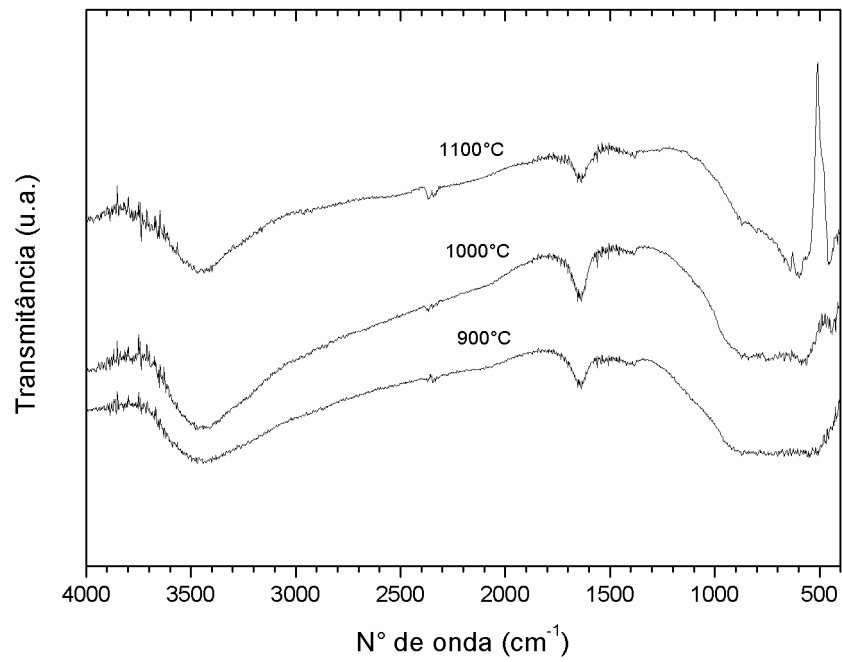
4.3.2 Análise qualitativa dos pós calcinados por espectroscopia no infravermelho

A caracterização da alumina através de espectroscopia no infravermelho auxilia na distinção entre a α -alumina, cuja estrutura apresenta ligações Al–O em coordenação octaédrica (AlO_6), e as aluminas de transição, que apresentam ligações Al–O em coordenação tetraédrica (AlO_4). O número de coordenação é o fator determinante das frequências de vibração de grupos coordenados AlO_n . Quanto menor o número de coordenação, menor o comprimento de ligação, e consequentemente maior é a frequência vibracional.⁵⁴

Uma vez que as frequências de estiramento de grupos condensados (interligados por um átomo de oxigênio comum para formar cadeias ou redes tridimensionais) são mais altas que aquelas dos grupos isolados, as frequências dos octaedros AlO_6 condensados podem ser tão altas quanto as dos tetraedros AlO_4 isolados, podendo gerar erros de interpretação dos espectros. Além disso, o histórico de condições térmicas no processamento da α -alumina influencia o seu espectro de infravermelho, portanto tal análise não é significativamente reprodutível.⁵⁴

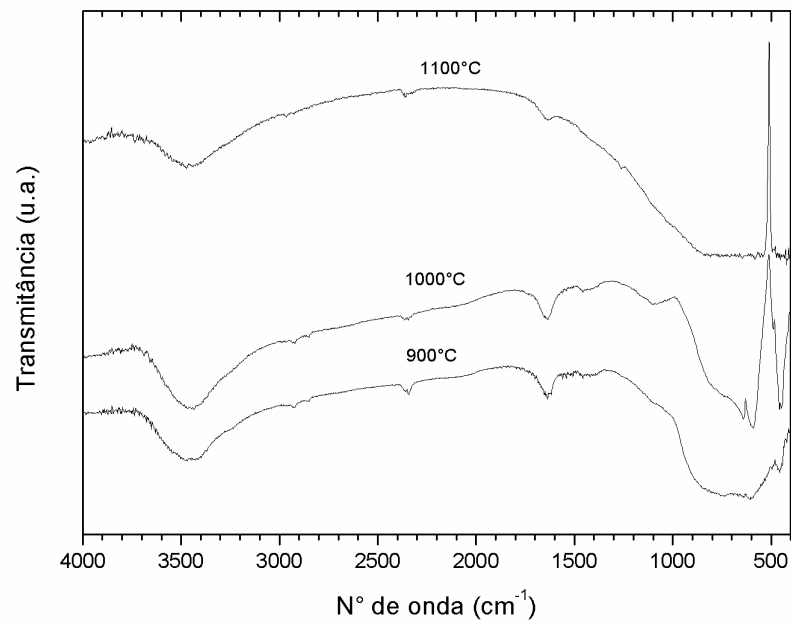
A figura 4.11 mostra os espectros de infravermelho dos pós de alumina sem *seeds* tratados a 900, 1000 e 1100°C. Todos os espectros apresentam bandas largas na ordem de 3400 cm^{-1} que são relacionadas ao estiramento da água residual adsorvida ou das ligações Al–OH na superfície das aluminas. A deformação angular de grupos –OH na faixa de $1650\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ também se atribui à presença de água nas amostras. Independentemente da temperatura em que o material foi tratado, encontram-se tais bandas nos espectros, apesar de sua intensidade diminuir com o aumento da temperatura de calcinação.

Figura 4.11 – Espectros de infravermelho dos pós sem *seeds* calcinados de 900 a 1100°C.



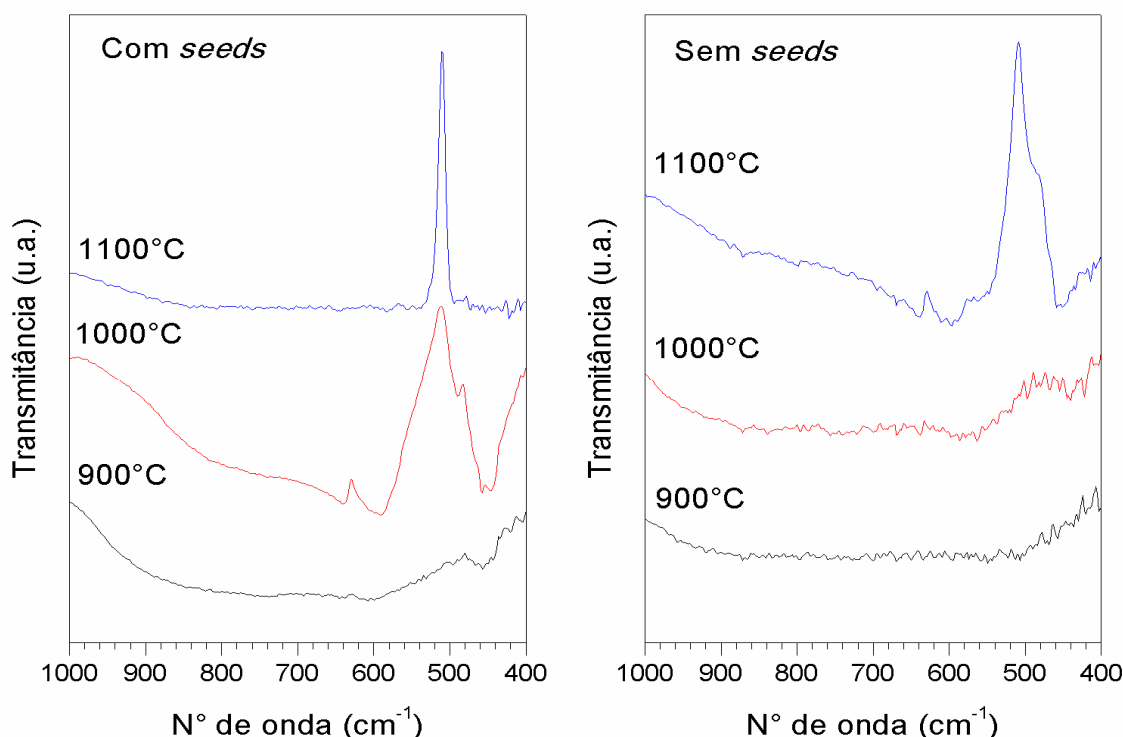
A figura 4.12 mostra os espectros de infravermelho dos pós calcinados com adição de *seeds*.

Figura 4.12 – Espectros de infravermelho dos pós com *seeds* calcinados de 900 a 1100°C.



Observando os espectros de todas as amostras, na faixa de número de onda de 400-1000 cm^{-1} , observam-se diferenças significativas nos espectros variando-se a temperatura de calcinação. A figura 4.13 mostra a região destacada dos espectros das figuras 4.11 e 4.12, na faixa de número de onda de 400 a 1000 cm^{-1} .

Figura 4.13 – Destaque da região do espectro de infravermelho das amostras na faixa de número de onda de 400 a 1000 cm^{-1} .



Nestes espectros pode-se observar um aumento na intensidade das bandas referentes às ligações octaédrais Al–O já a partir da amostra calcinada a 1000°C, principalmente para a amostras com adição de *seeds*. Apesar de esta tratar-se de uma análise qualitativa, pode-se dizer que isto indica que tais reflexões já acontecem em quantidade mais significativa mesmo com uma temperatura mais baixa de calcinação, confirmando que uma porção maior dessa amostra já é composta pela fase α em relação à amostra sem adição de *seeds*.

Entre os diversos resultados de Tarte no seu trabalho pioneiro com espectroscopia no infravermelho de aluminas e aluminatos⁵⁴, a fase α -alumina é representada em um espectro de infravermelho principalmente pela presença de

bandas de octaedros AlO_6 “condensados”*, pois estes são predominantes nesta fase, uma vez que ela, quando pura, é constituída basicamente por esse tipo de arranjo atômico. A tabela 4.2 apresenta as principais frequências vibracionais de estiramento dos grupos AlO_4 e AlO_6 , representadas em número de onda (cm^{-1}) conforme demonstradas no trabalho de Tarte.⁵⁴

Tabela 4.2 – Frequências vibracionais dos grupos AlO_4 e AlO_6 da alumina.⁵⁴

Grupos	Faixa de nº de onda (cm^{-1})	Tipo de vibração
AlO_4 condensados	900-700	Estiramento (u)
AlO_4 isolados	800-650	Estiramento (u)
AlO_6 condensados	680-500	Estiramento (u)
AlO_6 isolados	530-400	Estiramento (u)

Fonte: TARTE, P. Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO_4 tetrahedra and AlO_6 octahedra. **Spectrochimica Acta**, v. 23A, pp. 2127-2143, 1967.

A tabela 4.3 apresenta os valores aproximados das principais frequências vibracionais das amostras estudadas, consistentes com os dados espectrais divulgados por Tarte na tabela 4.2:

Tabela 4.3. – Frequências das principais vibrações do espectro de infravermelho das amostras estudadas.

Amostra	Temperatura de calcinação (°C)	U- AlO_4	U- AlO_6	U- AlO_6
		Condensadas e isoladas	Condensadas	Isoladas
Sem seeds	900	669(?) - 872	507(?) - 549-594-635-669(?)	421-457-475-507(?)
	1000	669(?) - 872	538-563-638-669(?)	421-439-467-497
	1100	670(?) - 800-872	562-597-638-670(?)	415-459-490
Com seeds	900	-	555-583-646	422-453-473-490
	1000	-	588-607-639	444-457-490
	1100	-	547-608-638	419-444-456-496

* O termo “condensados” refere-se a grupos coordenados interconectados por átomos comuns de oxigênio, formando cadeias, folhas ou redes tridimensionais.

Devido a intervalos comuns nas faixas de números de onda de diferentes tipos de vibração, alguns valores de vibração foram inseridos nas duas possibilidades e indicados com um ponto de interrogação (?). A inexistência de vibrações de alguns tipos nos espectros não significa que não haja aquele tipo de vibração na amostra, mas devido à sua força, pode não ter sido identificada no espectro.

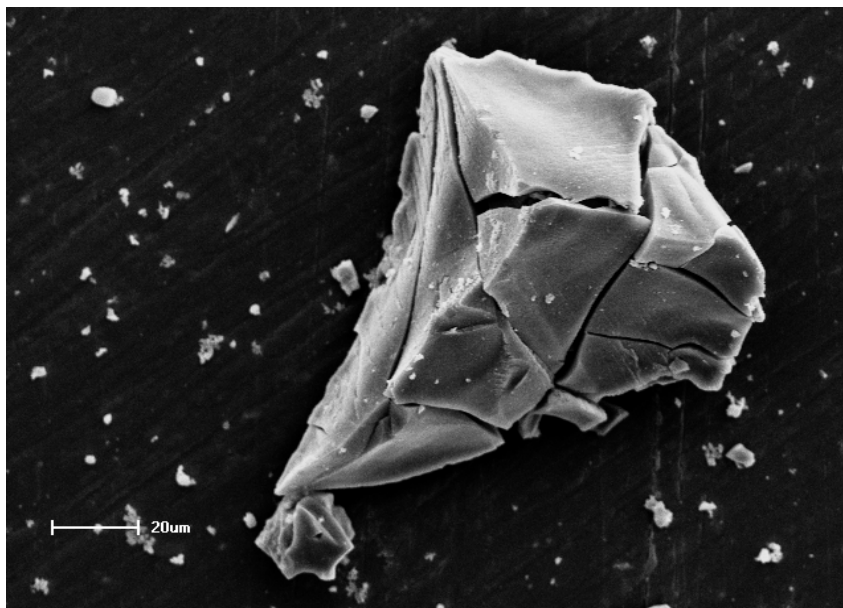
Através dos valores demonstrados na tabela 4.3, que foram baseados nas faixas de espectros da figura 4.13 observa-se que há ligações Al–O octaédrais presentes em todas as amostras em que houve adição de *seeds*. Nas amostras calcinadas a 1100°C sem adição de *seeds*, ainda existem algumas vibrações referentes a ligações Al–O tetraédrais. Apesar de ter sido identificada no infravermelho a presença de aluminas de transição nessas amostras, não foi possível identificar os picos dessas fases através da difração de raios X.

4.3.3 Análise morfológica dos pós calcinados através da microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos pós calcinados obtidos para todas as temperaturas de calcinação, sem e com adição de *seeds*, é muito semelhante. Os pós têm majoritariamente partículas grandes, que na realidade são aglomerados fortes de partículas primárias. Além disso, tentativas de sinterização desses pós mostraram que não houve densificação, evidenciando de forma direta a formação de aglomerados fortes.

A figura 4.14 mostra uma micrografia desses aglomerados fortes na amostra calcinada a 1100°C sem adição de *seeds*.

Figura 4.14 – Micrografia de um aglomerado de formato irregular na amostra calcinada a 1100°C sem adição de *seeds*.

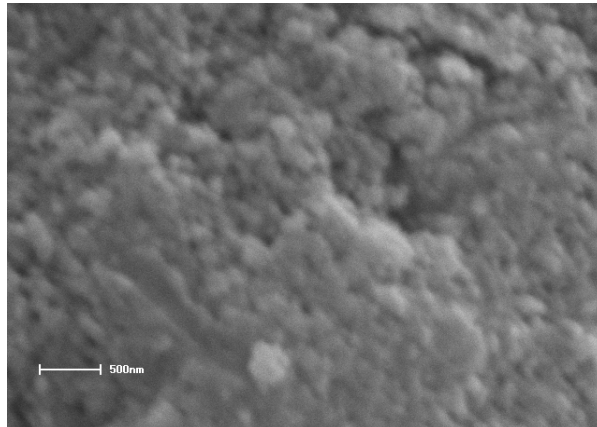


Esses aglomerados têm formatos irregulares e uma superfície aparentemente lisa. Quando rompidos, tenha sido no próprio processo de síntese, ou na preparação da amostra com ultrassom, o interior desses aglomerados de superfície lisa revela a presença de partículas primárias de formato regular, arredondadas, e de tamanho submicrométrico, em alguns casos chegando a ser menores do que 100 nm.

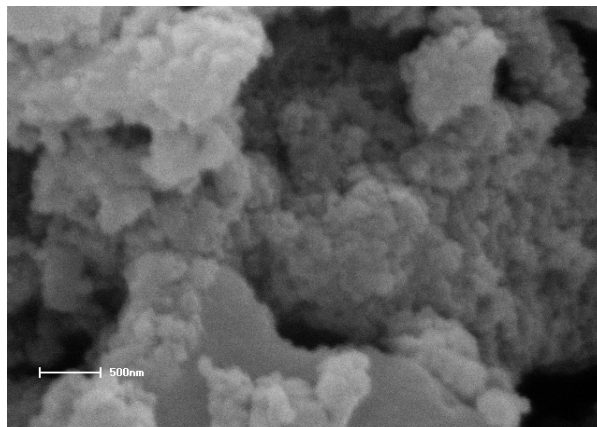
A figura 4.15 mostra regiões com presença dessas partículas em interiores de aglomerados irregulares nas amostras calcinadas a 900°C, 1000°C e 1100°C sem adição de *seeds*.

Figura 4.15 – Micrografias das amostras sem adição de *seeds* com presença de partículas primárias: (a) amostra calcinada a 900°C; (b) amostra calcinada a 1000°C; (c) amostra calcinada a 1100°C.

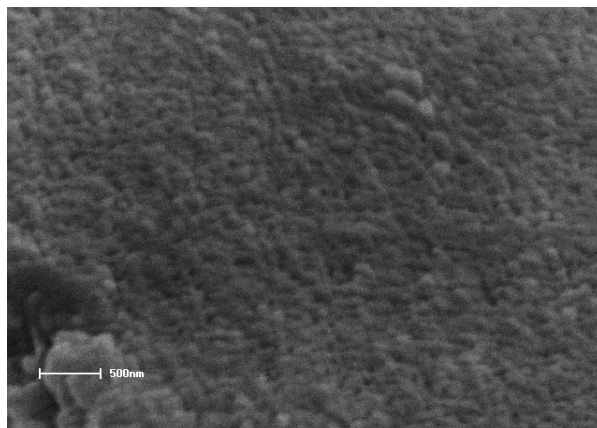
(a)



(b)



(c)

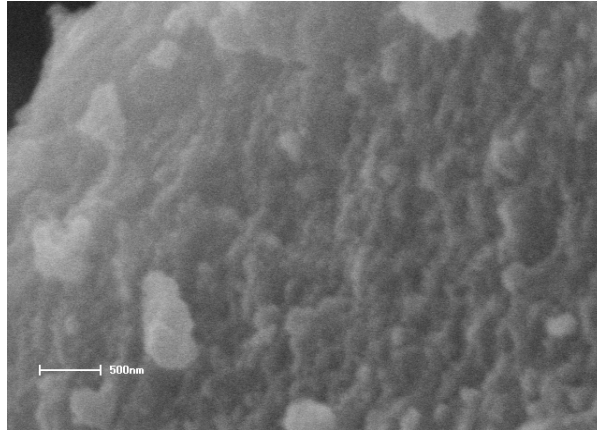


Em um aspecto geral, através da microscopia eletrônica de varredura, as amostras com adição de *seeds* não apresentam muita diferença morfológica em

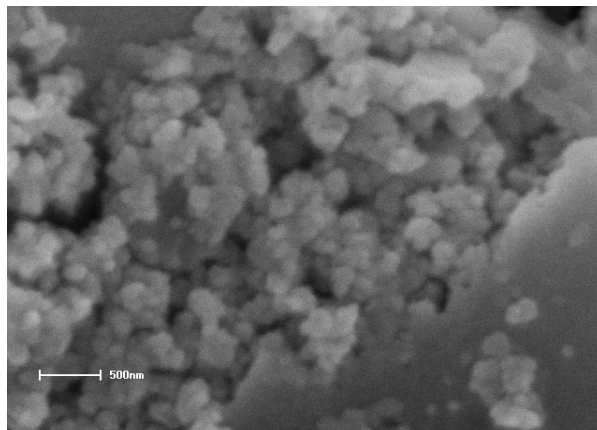
relação às amostras sem *seeds*. Da mesma maneira, são compostas por agregados grandes, que ao se romperem apresentam uma microestrutura de partículas submicrométricas bastante agrupadas. A figura 4.16 mostra as micrografias de regiões dos agregados dos pós calcinados com *seeds* que apresentam essas partículas primárias.

Figura 4.16 - Micrografias das amostras com adição de *seeds* com presença de partículas primárias:
(a) amostra calcinada a 900°C; (b) amostra calcinada a 1000°C; (c) amostra calcinada a 1100°C.

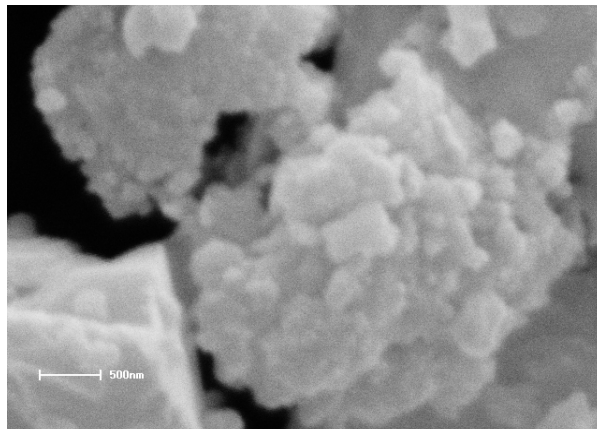
(a)



(b)

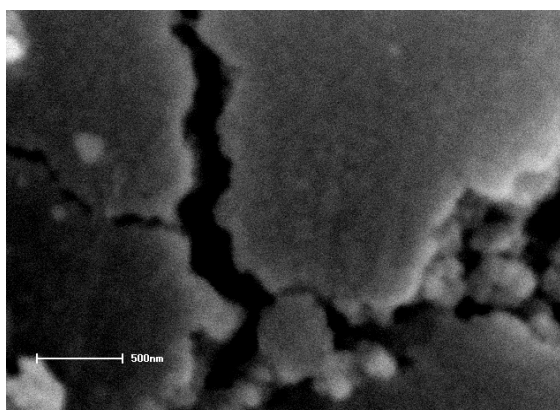


(c)



É interessante ressaltar que as regiões lisas nas superfícies dos agregados, presentes em todas as amostras, aparentam ser formadas também por nanopartículas de alumina, mesmo não sendo visíveis a grandes ampliações no microscópio. Um indício disso é que, nos agregados que apresentaram rompimentos provocados pela incidência de ultrassom, observa-se que estas ocorreram nas regiões entre as partículas primárias, como se pode interpretar pelo seu formato. A figura 4.17 mostra uma região do rompimento na amostra calcinada a 1000°C com adição de *seeds*. Através dessa imagem é fácil visualizar como as rachaduras se formaram. Isso indica que as partículas na superfície dos agregados estão fortemente sinterizadas devido à sua maior área superficial, ao seu tamanho nanométrico e à temperatura de calcinação já ter sido suficiente para iniciar a difusão e consequentemente o empescoçamento.

Figura 4.17 – Região da superfície de um aglomerado rompido na amostra calcinada com *seeds* a 1000°C.



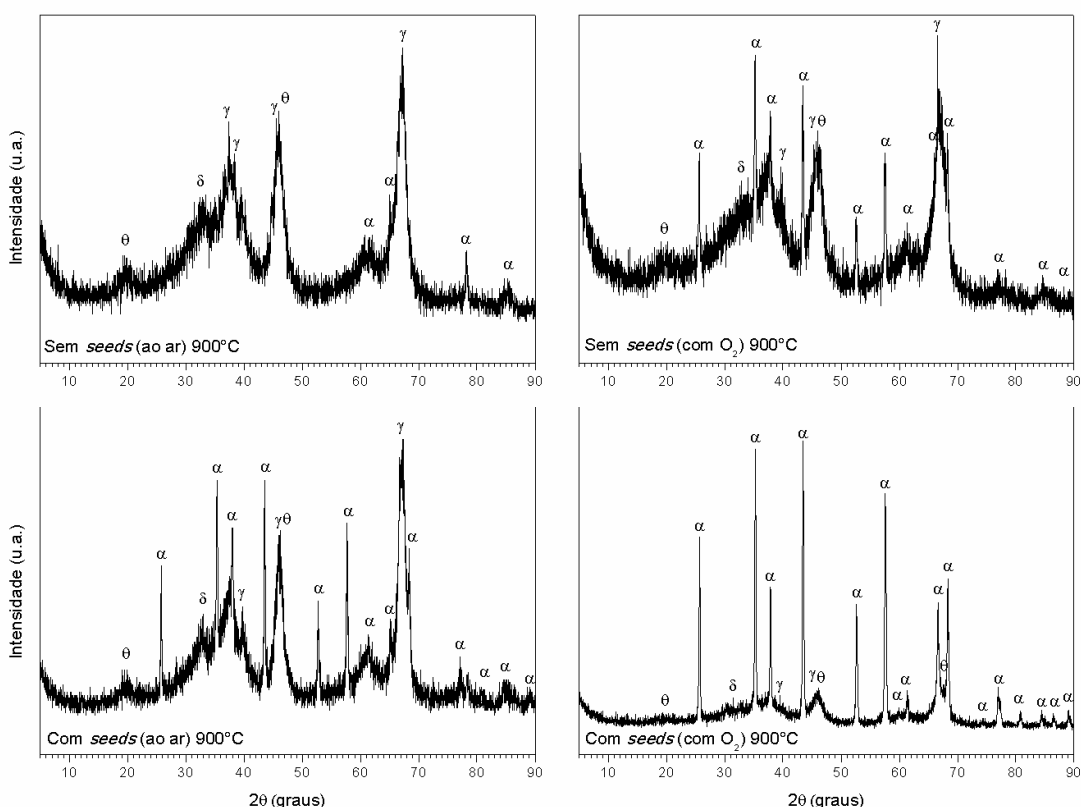
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CALCINADOS COM FLUXO DE O₂

Os pós calcinados em atmosfera de oxigênio foram primeiramente tratados em mufla ao ar, à temperatura de 500°C por 90 minutos, devido à grande quantidade de matéria orgânica e às reações fortemente exotérmicas ocorrentes nessa etapa da decomposição da resina.

4.4.1 Difração de raios X dos pós de alumina calcinados com O_2 e comparação com pós calcinados ao ar

A figura 4.18 compara as difrações de raios X dos pós de alumina calcinados em ar e em fluxo de oxigênio à temperatura de 900°C com e sem adição de *seeds*.

Figura 4.18 – Difrações de raios X dos pós de alumina calcinados a 900°C.

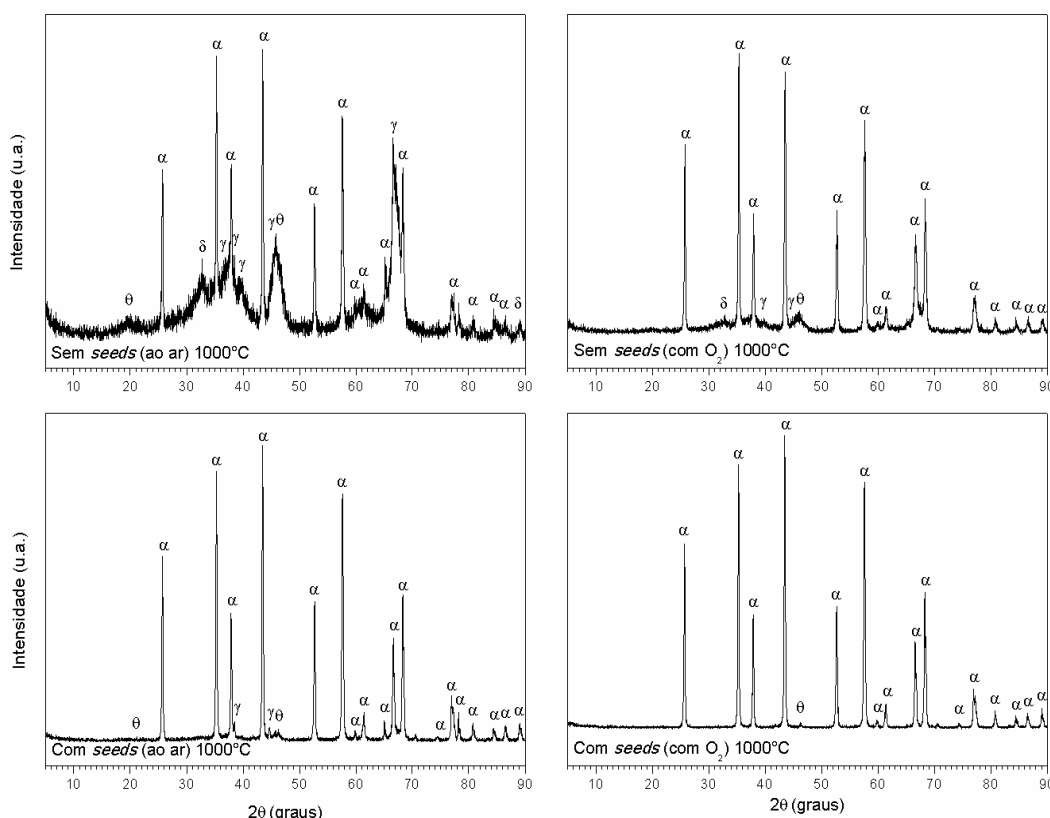


Na temperatura de calcinação de 900°C, os pós calcinados ao ar sem *seeds* e com *seeds* mostraram um ruído bastante significativo, e os picos de maior intensidade são referentes à fase γ -alumina, largos e de baixa intensidade, o que denota a presença de pós com pequeno tamanho de partícula e baixo grau de cristalinidade. No entanto, na amostra calcinada ao ar com *seeds* também se observam os picos de α -alumina que são provenientes dos próprios *seeds*. O perfil de difração de raios X do pó calcinado sem *seeds* em fluxo de O_2 é muito semelhante ao do pó calcinado com *seeds* ao ar, mostrando, além dos picos da fase γ -alumina, os principais picos de difração da fase α , indicando que essa fase está presente. Apesar de não ter sido feita uma análise quantitativa da difração de raios X,

observa-se que a intensidade desses picos é semelhante à dos picos de fase γ , e pode-se estimar que uma porção significativa do pó já se transformou em fase α -alumina. a 900°C sob um fluxo de oxigênio.

A figura 4.19 mostra as difrações de raios X dos pós de alumina calcinados em ar e em fluxo de oxigênio à temperatura de 1000°C com e sem adição de *seeds*.

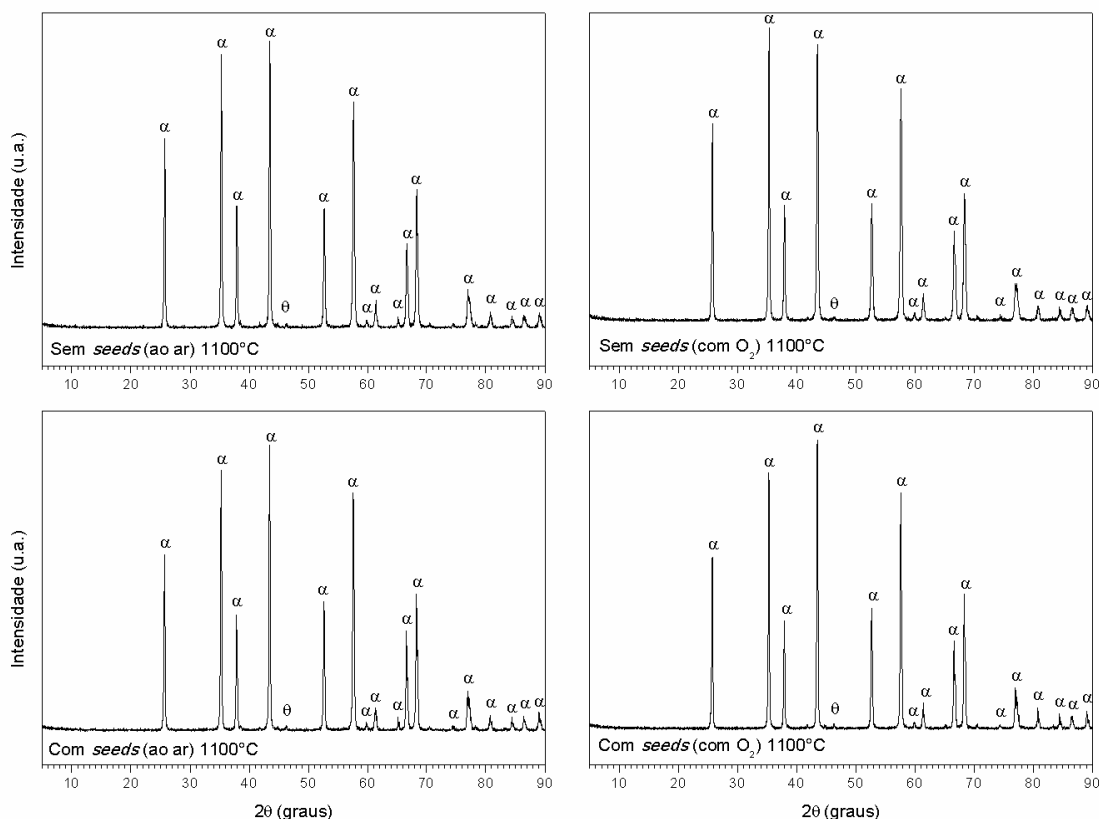
Figura 4.19 – Difrações de raios X dos pós de alumina calcinados a 1000°C.



Pode-se observar que, nesta temperatura de calcinação, também foi muito forte a influência de uma atmosfera mais oxidante na consolidação da fase α , bem como no aumento do grau de cristalinidade, sobretudo na amostra sem adição de *seeds* com fluxo de oxigênio. Comparando-se os pós sem adição de *seeds* calcinados ao ar e com fluxo de O_2 , observa-se claramente essa diminuição do ruído e o aumento da intensidade dos picos de fase α , bem como a diminuição da intensidade dos picos das fases de transição γ e θ remanescentes. Entretanto, entre as amostras com *seeds*, foi pequena a diferença qualitativa dos perfis de difração, embora na amostra em que houve adição de O_2 se observe um desaparecimento quase completo dos picos das aluminas de transição.

Finalmente, nas amostras de 1100°C, devido à alta temperatura de calcinação, as diferenças ficam ainda menos perceptíveis, como mostra a figura 4.20:

Figura 4.20 – Difrações de raios X dos pós de alumina calcinados a 1100°C.



A temperatura de 1100°C foi suficiente para atingir uma transformação quase completa na fase α em todas as amostras, com um significativo grau de cristalinidade, o que pode ser determinado pela intensidade dos picos. Neste caso, o fluxo de O_2 não se destacou em relação ao favorecimento da formação da fase α , pois esta já aconteceu em temperatura menor.

4.4.1.1 Determinação do tamanho de cristalito dos pós calcinados com fluxo de O_2 através da difração de raios X

O tamanho dos cristalitos de todas as amostras de pós calcinados com fluxo de O_2 também foi calculado com base na equação de Scherrer. A tabela 4.4 mostra as características dos picos e os tamanhos de cristalito da fase α calculados. Assim como para as amostras calcinadas ao ar, esses valores foram calculados baseando-

se no pico mais intenso do difratograma, correspondente ao plano (113). Na tabela, T_c corresponde à temperatura de calcinação, $2\theta_{(113)}$ corresponde à posição do pico mais intenso no difratograma, FWHM é a medida da largura à meia-altura (obtidos através de ajuste do pico com função gaussiana) e D é o tamanho de cristalito calculado.

Tabela 4.4 – Características dos picos e tamanhos de cristalito dos pós calcinados com fluxo de O_2 .

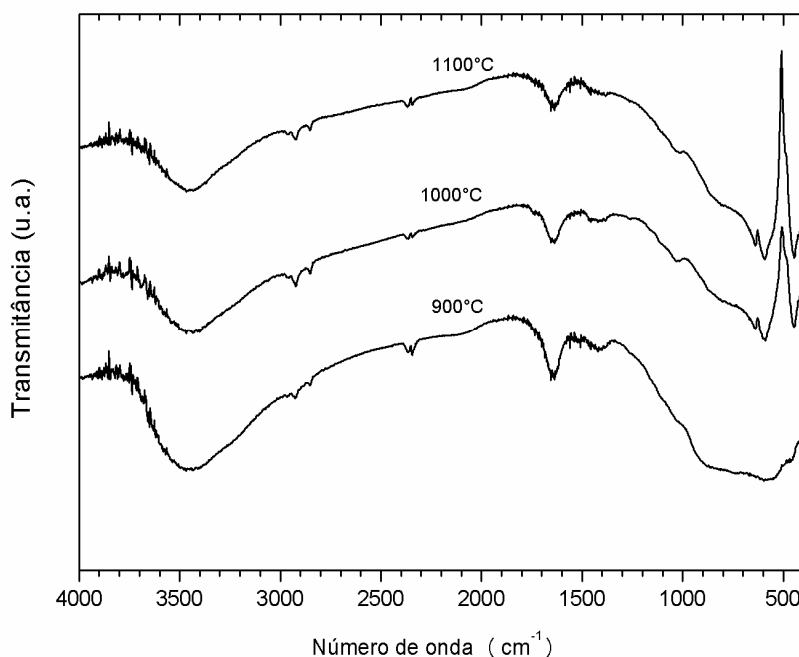
Amostra / T_c	$2\theta_{(113)}$ (graus)	FWHM (graus)	D (nm)
Sem seeds 900°C	43,4162	0,30636	27,6
Sem seeds 1000°C	43,5347	0,29745	28,4
Sem seeds 1100°C	43,52888	0,29507	28,7
Com seeds 900°C	43,46453	0,26862	31,5
Com seeds 1000°C	43,47187	0,2599	32,5
Com seeds 1100°C	43,50702	0,24836	34,0

Em comparação com os pós sem seeds calcinados ao ar, cujo tamanho médio de cristalito foi de 31,7 nm, os pós calcinados com atmosfera de O_2 tiveram uma redução no tamanho de cristalito (em média 28,2 nm). Os pós calcinados em fluxo de O_2 com adição de seeds não apresentaram diferenças significativas no tamanho de cristalito, sendo um pouco maiores do que os mesmos pós calcinados ao ar (média de 32,67 nm para pós calcinados em fluxo de O_2 contra 31,5 nm para pós calcinados ao ar).

4.4.2 Espectroscopia de infravermelho dos pós sem e com seeds calcinados com fluxo de O_2

A figura 4.21 mostra os espectros de infravermelho dos pós sem seeds, calcinados com fluxo de O_2 .

Figura 4.21 – Espectros de infravermelho dos pós sem *seeds* calcinados em fluxo de O₂.



Embora na difração de raios X tenham sido identificados picos característicos da fase α na amostra calcinada a 900°C, no espectro de infravermelho (entre 400 e 1000 cm^{-1}) as vibrações características dessa fase não são facilmente identificadas. Entretanto, essas bandas são facilmente visíveis nas amostras de 1000 e 1100°C, aumentando sua intensidade com o aumento da temperatura de calcinação. Observam-se ainda as largas bandas referentes à presença de hidroxilas (em torno de 3400 cm^{-1}) em todas as amostras.

Mesmo com a atmosfera de O₂, os pós apresentam carbono residual em todas as temperaturas de calcinação (faixa de 1400-1600 cm^{-1}), embora a intensidade dessas bandas tenha diminuído levemente com o aumento da temperatura. Essas bandas são atribuídas ao complexo tipo “ponte”, que permanece nos pós, segundo trabalhos de Di Cosimo³⁵ e Galwey⁵⁵, devido a uma forte ligação em nível atômico das espécies carbonáceas com o óxido metálico. O nível de carbono é maior nas amostras em que há mais átomos de alumínio, pois a formação de alumina diminui a mobilidade e a difusão dos ligantes e radicais que fazem parte da reação e levam à formação de gases liberados ao longo do tratamento térmico.

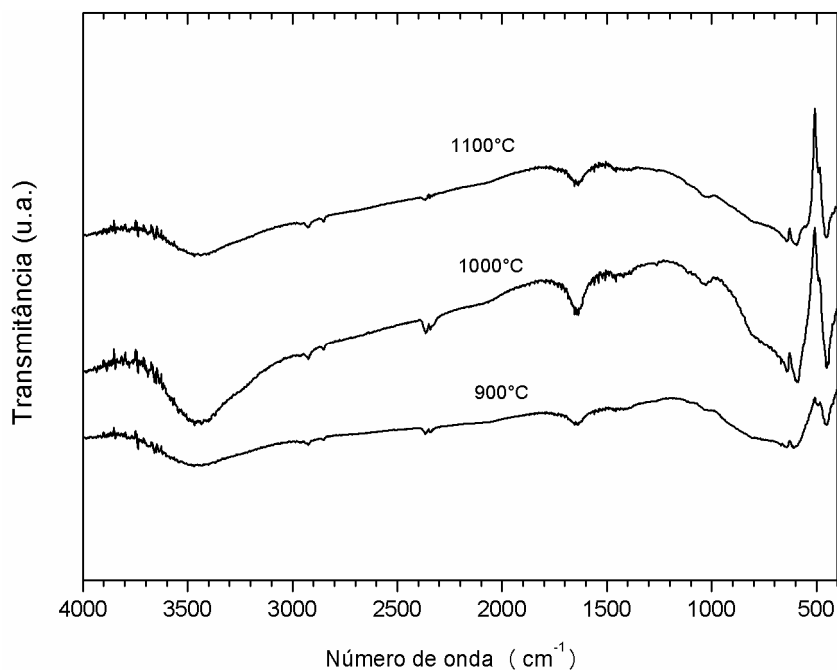
Um mecanismo de decomposição a altas temperaturas similar, que implica em ruptura de ligações covalentes na matriz homogênea reativa (i.e., o pó calcinado),

foi proposto por Galwey para a decomposição térmica *in vacuo* de melitatos de alumínio⁵⁶, que são minerais secundários derivados da lignita.⁵⁷ Neste caso, a reação ocorre em um processo bimolecular, envolvendo dois radicais citrato, que estão com a liberdade de movimento limitada na fase vítrea do mineral. À medida que a quantidade de alumina aumenta nessa fase vítrea, a mobilidade dos ligantes diminui. Quando uma quantidade suficiente de alumina está presente, o complexo de transição a ser decomposto é preservado e a reação cessa. Por extensão, esses conceitos podem ser trazidos para o caso da alumina sintética para explicar porque, mesmo a temperaturas muito altas de calcinação, uma quantidade significativa de carbono é encontrada nas amostras, mesmo com um fluxo de O₂ passando através do forno.

Além disso, o fato de ocorrer uma reação fortemente exotérmica na decomposição da resina, com a rápida formação de partículas de óxido, impede que todo o carbono presente no meio seja liberado na forma de CO₂, ocorrendo assim o aprisionamento de CO₂ no interior dos agregados formados. Este também é um motivo para a presença de carbono residual nas amostras mesmo às altas temperaturas de calcinação.

Em relação às amostras com adição de *seeds* calcinadas em O₂, cujos espectros de infravermelho são apresentados na figura 4.22, o pó calcinado a 900°C já apresenta algumas bandas características da fase α -alumina abaixo de 1000 cm⁻¹, o que é confirmado pelos picos intensos dessa fase na difração de raios X. O mesmo ocorre para as amostras de 1000 e 1100°C. Da mesma forma que nas amostras sem *seeds*, pode-se observar as bandas referentes às hidroxilas e à presença de complexos remanescentes no material calcinado.

Figura 4.22 – Espectros de infravermelho dos pós com *seeds* calcinados em fluxo de O₂.

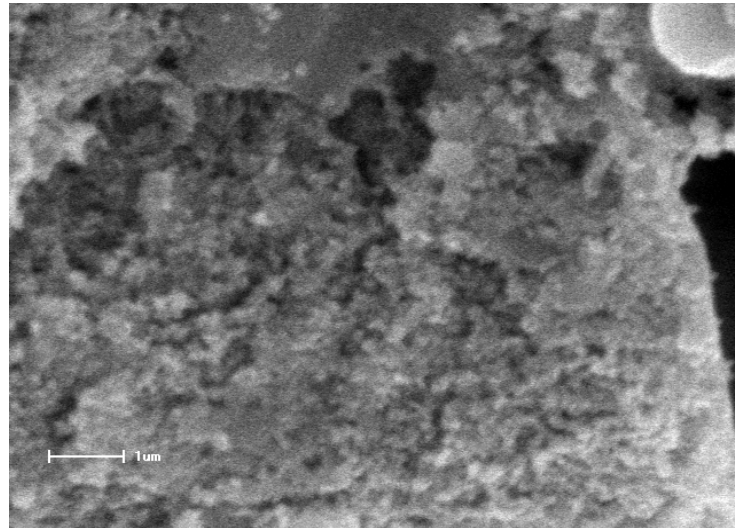


4.4.3 Análise morfológica dos pós calcinados com fluxo de O₂

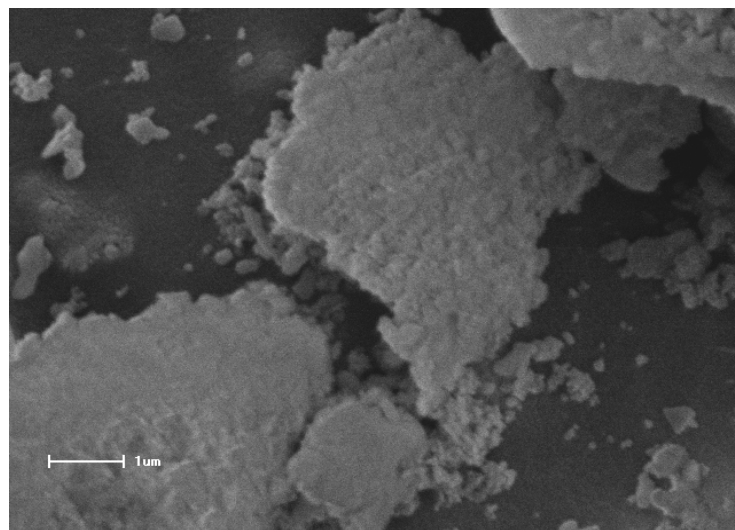
A morfologia dos pós calcinados a 1000°C com fluxo de O₂ visualizados por microscopia eletrônica de varredura é apresentada na figura 4.23. Observa-se que o formato, tampouco a característica dos pós não são muito diferentes das micrografias apresentadas dos pós calcinados ao ar.

Figura 4.23 – Micrografias das amostras calcinadas com fluxo de O_2 à temperatura de $1000^\circ C$: (a) sem *seeds*; (b) com *seeds*.

(a)



(b)



Observa-se que os pós são compostos por aglomerados fortes (agregados) de partículas primárias inferiores a 100 nm de diâmetro, não havendo uma diferença significativa entre os pós sem e com adição de *seeds*.

Com base nos resultados expostos acima, pode-se concluir que o oxigênio contribui positivamente para a evolução das fases da alumina, formando a fase α a temperaturas mais baixas de calcinação mesmo sem a adição de *seeds*, pelo fato de contribuir para a eliminação de material orgânico. Por outro lado, a temperaturas mais altas de calcinação, a ação de uma atmosfera mais oxidante do que o ar é

menos percebida, pois a existência dos *seeds* por si só já é suficiente para a transformação quase completa em α -alumina. No caso em que os pós foram calcinados ao ar, os *seeds* exerceram um papel fundamental na redução da temperatura da fase α .

A análise morfológica dos pós não demonstrou diferenças significativas em função da variação na temperatura ou atmosfera de calcinação, sendo todas as amostras aglomerados fortes (agregados) de partículas primárias com a superfície bem consolidada, assemelhando-se uma superfície lisa.

O formato irregular dos aglomerados fortes das partículas é prejudicial ao processo de conformação, devido à dificuldade de compactação em função do formato e distribuição de tamanho. Dessa forma, é necessário estudar tratamentos subsequentes para a modificação da morfologia destes pós, mantendo as partículas primárias em tamanho nanométrico e sua consequente alta reatividade, a fim de se obter cerâmicas densas com pequeno tamanho de grão.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados, conclui-se que:

- A adição de *seeds* permitiu que a formação de α -alumina fosse detectada a partir da temperatura de 800°C através da difração de raios X.
- A sequência das fases de transição da alumina com o aumento da temperatura é semelhante à sequência quando o hidróxido precursor é a boehmita;
- O tratamento térmico da resina precursora ao ar proporciona uma reação de decomposição térmica fortemente exotérmica, provocando a sua pirólise e diminuindo a possibilidade de controle dessa etapa do tratamento térmico;
- Uma atmosfera oxidante na calcinação dos pós às temperaturas de 900°C e 1000°C contribuiu para a eliminação da matéria orgânica residual, possibilitando a formação da fase α em quantidade significativa a 900°C;
- A morfologia dos pós não foi significativamente afetada pelos parâmetros de tratamento térmico, sendo estes aglomerados fortes de partículas primárias nanocristalinas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar de forma sistemática a influência da razão entre reagentes no processo de síntese pelo método Pechini;
- Estudar o efeito da variação de pH no grau de aglomeração dos pós calcinados;
- Realizar moagem de alta energia com o objetivo de romper os aglomerados fortes formados inerentemente no processo de síntese;
- Utilizar outros tipos de espectroscopia para definir com maior exatidão as fases de transição presentes;
- Realizar tentativas de sinterização dos pós obtidos, após tratamentos subsequentes para quebra dos agregados;
- Promover a desaglomeração da alumina utilizada como *seeds*, com o objetivo de reduzir a temperatura de transformação para fase α em relação aos resultados alcançados.

7 REFERÊNCIAS

- [1] LEE, W. E.; RAINFORTH, W. M. **Ceramic microstructures: property control by processing**. 1 ed. Chapman & Hall: London, 1994.
- [2] CHOW, G. M.; GONSALVES, K. E. Particle synthesis by chemical routes. In: EDELSTEIN, A. S.; CAMMARATA, R. C. **Nanomaterials: synthesis, properties and applications**. Bristol: Institute of Physics Publishing, 2002. cap. 7. p. 55-56.
- [3] KINGERY, W. D.; LEE, BIRNIE III, D.; CHIANG, Y. M. **Physical Ceramics: Principles for ceramic science and engineering**. John Wiley and Sons: New York, 1997.
- [4] NALWA, H. S. **Nanostructured materials and nanotechnology**. 2 ed. Academic Press: London, 2002.
- [5] HAMPDEN-SMITH, M. J.; KLEMPERER, W. G.; BRINKER, C. J. **Better ceramics through chemistry V**. Vol. 271. Materials Research Society: Pittsburgh, 1992.
- [6] CHINELATTO, A. S. A. **Sinterização de pós ultra finos de alumina para a obtenção de cerâmicas densas e com pequenos tamanhos de grãos**. 2002, 195 f. Tese de doutorado (Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.
- [7] WEN, S.; YAN, D. Grain boundary in some nano-materials. **Ceramics International**, v. 21, pp. 109-112, 1995.
- [8] FRENKEL, J. Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension. **Journal of Physics (USSR)**, v. 8, p. 386, 1945.
- [9] **Causes of color**. Disponível em: <<http://www.webexhibits.org/causesofcolor>>. Acesso em: 04 ago. 2011.
- [10] WELLS, A. F. **Structural organic chemistry**. 5 ed. Oxford Science Publishing: Oxford, 1986.
- [11] PRASAD, S. Studies on the Hall-Heroult aluminum electrowinning process. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol.11, n.3, pp. 245-251, 2000.
- [12] SILVA Fº, E. B.; ALVES, M. C. M.; MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Matéria**, v. 12, n. 2, 2007.

[13] RIEDEL, R.; CHEN, I. W. **Ceramics Science and Technology – Properties**. Wiley-VCH: Weinheim, 2010.

[14] **Lucalox X-tra Output** – High Pressure Sodium Lamps. Disponível em: <http://www.gelighting.com/eu/resources/literature_library/product_brochures/downloads/lucalox.pdf>. Acesso em: 24 ago 2011.

[15] PETRYKIN, V.; KAKIHANA, M. Chemistry and applications of polymeric gel precursors. In: SAKKA, S. **Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization and applications**. Kluwer: Norwell, 2004.

[16] HABERKO, K. Characteristics and sintering behaviour of zirconia ultrafine powders. **Ceramurgia International**, v. 5, pp. 148-154, 1979.

[17] GRZEBIELUCKA, E. C. **Obtenção e sinterização de nanopartículas de ZrO_2 – 4,5% Y_2O_3** . 2009, 89 f. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais) – Setor de Ciências Agrárias e de Tecnologia, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2009.

[18] PECHINI, M. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same form a capacitor**. US Patent 3.330.697, 1967.

[19] LI, J. G.; SUN, X. Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline α -alumina powder. **Acta Materialia**, v. 48, pp. 3103-3112, 2000.

[20] GOCMEZ, H.; ÖZCAN, O. Low temperature synthesis of nanocrystalline α - Al_2O_3 by a tartaric gel method. **Materials Science and Engineering A**, v. 475, pp. 20-22, 2008.

[21] WANG, X. H. et al. Two-step sintering of ceramics with constant grain size, II: $BaTiO_3$ and Ni-Cu-Zn ferrite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 2, pp. 438-443, 2006.

[22] HESABI, Z. R. et al. Suppression of grain growth in sub-micrometer alumina via two-step sintering method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, pp. 1371-1377, 2009.

[23] DYNYS, F. W.; HALLORAN, J. W. α -alumina formation in alum-derived gamma alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 65, n. 9, pp. 442-448, 1982.

[24] KUMAGAI, M.; MESSING, G. L. Enhanced densification of boehmite sol-gels by α -alumina seeding. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 67, n. 11, pp. 230-231, 1984.

- [25] McARDLE, J. L.; MESSING, G. L. Transformation, microstructure development and densification in α -Fe₂O₃-seeded boehmite-derived alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, n.1, pp. 214-222, 1993.
- [26] KAN, H. C.; WEI, W. J.; HUANG, C. Y. Two stage densification of ultrafine transition alumina seeded with α -phase particulates. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 4, n. 1, pp. 34-41, 2003.
- [27] KUMAGAI, M.; MESSING, G. L. Controlled transformation and sintering of a boehmite sol-gel by α -alumina seeding. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 68, n. 9, pp. 500-505, 1985.
- [28] ODAKA, A. et al. Densification of Ca-doped alumina nanopowders prepares by a new sol-gel route with seeding. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, pp. 2479-2485, 2008.
- [29] SHELLEMAN, R. A.; MESSING, G. L.; KUMAGAI, M. α -alumina transformations in seeded boehmite gels. **Journal of Non-crystalline Solids**, v. 82, pp. 277-285, 1986.
- [30] SHIAU, F. S.; FANG, T. T. Low temperature synthesis of α -alumina using citrate process with α -alumina seeding. **Materials Chemistry and Physics**, v. 60, p. 91-94, 1999.
- [31] WANG, Z. L.; LIU, Y.; ZHANG, Z. **Handbook of nanophase and nanostructured materials – Synthesis**. Kluwer Academic Publishers: New York, 2003.
- [32] HERNÁNDEZ, M. F.; GONZÁLEZ, M. Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating. **Journal of the European Ceramic Society**, v.22, pp.2861-2868, 2002.
- [33] DI COSIMO, J. I.; APESTEGUÍA, C. R. Preparation of ternary Cu/Co/Al catalysts by the amorphous citrate process: I – Decomposition of solid amorphous precursors. **Journal of Catalysis**, v. 116, pp. 71-81, 1989.
- [34] DI COSIMO, J. I.; APESTEGUÍA, C. R. Preparation of ternary Cu/Co/Al catalysts by the amorphous citrate process: II – The effect of decomposition – calcination atmosphere. **Journal of Catalysis**, v. 134, pp. 594-607, 1992.
- [35] YU, H. F.; GUO, Y. M. Effects of heating atmosphere on formation of crystalline citrate-derived LaAlO₃ nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, pp. 1984-1988, 2011.

- [36] SINHA, A.; SHARMA, B. P.; NÄFE, H.; GOPALAN, P. Synthesis of gadolinium aluminate powder through citrate gel route. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 502, pp. 396-400, 2010.
- [37] RAUTIO, J.; PERÄMÄKI, P.; HONKAMO, J.; JANTUNEN, H. Effect of synthesis method variables on particle size in the preparation of homogeneous doped nano ZnO material. **Microchemical Journal**, v.91, pp.272-276, 2009.
- [38] SILVERSTEIN, R. M. et al. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. New York: John Wiley & Sons, 1994.
- [39] CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5 ed. LTC: São Paulo, 2002.
- [40] CULLITY, B.D., **Elements of X-ray diffraction**. 2 ed. Addison-Wesley: Massachusetts, 1978
- [41] BANERJEE, S.; DEVI, S. Effect of citrate to nitrate ratio on the decomposition characteristics and phase formation of alumina. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 90, pp. 699-706, 2007.
- [42] BAYTHOUN, M. S. G.; SALE, F. R. **Production of strontium-substituted lanthanum manganite perovskite powder by the amorphous citrate process**. Journal of Materials Science, v. 17, pp. 2757-2769, 1982.
- [43] ZAKI, T.; KABEL, K. I.; HASSAN, H. Preparation of high pure α -Al₂O₃ nanoparticles at low temperatures using Pechini method. **Ceramics International**, v. 38, pp. 2021-2026, 2012.
- [44] YOSHIZAWA, Y.; HIRAO, K.; KANZAKI, S. Fabrication of low cost fine-grained alumina powders by seeding for high performance sintered bodies. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, pp. 325-330.
- [45] YOUN, H. J.; JANG, J. W.; KIM, I. T., HONG, K. S. Low-temperature formation of α -alumina by doping of an alumina sol. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 211, pp. 110-113, 1999.
- [46] NORDAHL, C. S.; MESSING, G. L. Thermal analysis of phase transformation kinetics in α -Al₂O₃ seeded boehmite and γ -Al₂O₃. **Thermochimica Acta**, v. 318, pp. 187-199, 1998.
- [47] KIM, H. J.; KIM, T. G.; KIM, J. J.; PARK, S. S.; HONG, S. S.; LEE, G. D. Influences of precursor and additive on the morphology of nanocrystalline α -alumina. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, pp. 1521-1524, 2008.

[48] MONTEIRO, M. A. F. **Investigação fotoluminescente de sistemas contendo alumina dopada com íons terras raras: Preparados pelos métodos cerâmico, combustão e Pechini**. 2005, 131 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2005.

[49] CHO, S. G.; JOHNSON, P. F.; CONDRATE, R. A. S. Thermal decomposition of (Sr,Ti) organic precursors during the Pechini process. **Journal of Materials Science**, v. 25, pp. 4738-4744, 1990.

[50] WU, Y.; WANG, X. Preparation and characterization of single phase α -Fe₂O₃ nano-powders by Pechini sol-gel method. **Materials Letters**, v. 65, pp. 2082-2085, 2011.

[51] VAN ZYL, A.; THACKERAY, M. M.; DUNCAN, G. K.; KINGON, A. I. The synthesis of beta alumina from aluminium hydroxide and oxyhydroxide precursors. **Materials Research Bulletin**, v. 28, pp. 145-157, 1993.

[52] ZHANG, X. GE, Y.; HANNULA, S.; LEVÄNEN, E.; MÄNTYLÄ, T. Process study on the formation of nanocrystalline α -alumina with novel morphology at 1000°C. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, pp. 1915-1922, 2009.

[53] BAGWELL, R. B.; MESSING, G. L.; HOWELL, P. R. The formation of α -Al₂O₃ from θ -Al₂O₃. The relevance of a “critical size” and: Diffusional nucleation or “syncro-shear”? **Journal of Materials Science**, v. 36, pp. 1833-1841, 2001.

[54] TARTE, P. Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO₄ tetrahedra and AlO₆ octahedra. **Spectrochimica Acta**, v. 23A, pp. 2127-2143, 1967.

[55] GALWEY, A. K. The thermal decomposition of salts of mellitic acid. Part II: Ferric, cobalt and nickel salts of mellitic acid. **Journal of Chemical Society (A)**, pp. 87-90, 1966.

[56] GALWEY, A. K. The thermal decomposition of salts of mellitic acid. Part I: Aluminium mellitate and natural mellite. **Journal of Chemical Society**, pp. 5433-5438, 1965.

[57] **Aluminium Mellitate**. Disponível em: <<http://www.mindat.org/min-2638.html>>. Acesso em: 11 jul. 2012.