

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

MÁRCIO JOSÉ KLOSTER

SÍNTESE DE PÓS DE ALUMINA DOPADOS COM MgO OBTIDOS PELO MÉTODO
DE EMULSIFICAÇÃO COM ÁCIDO OLÉICO.

PONTA GROSSA

2012

MÁRCIO JOSÉ KLOSTER

SÍNTESE DE PÓS DE ALUMINA DOPADOS COM MgO OBTIDOS PELO MÉTODO
DE EMULSIFICAÇÃO COM ÁCIDO OLÉICO.

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre na Universidade Estadual de Ponta Grossa. Área de Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientadora: Prof. Dra. Adriana Scoton
Antonio Chinelatto.

PONTA GROSSA
2012

K66s Kloster, Márcio José
Síntese de pós de alumina com dopados com MgO obtidos pelo método de emulsificação com ácido oléico / Márcio José Kloster
Ponta Grossa, 2012.
73 f.

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

Orientador: Profa. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto.

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

CDD: 666.72

MÁRCIO JOSÉ KLOSTER

SÍNTESE DE PÓS DE ALUMINA DOPADOS COM MgO OBTIDOS PELO MÉTODO
DE EMULSIFICAÇÃO COM ÁCIDO OLÉICO.

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da
Universidade Estadual de Ponta Grossa pela seguinte banca examinadora:

Ponta Grossa, 30 de julho de 2012



Profª Drª Adriana Scotti Antonio Chinelatto - Orientadora
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Profª Drª Marilena Valadares Folgueras
Doutora em Engenharia Mecânica
Universidade do Estado de Santa Catarina



Prof. Dr. Alfredo José Zera
Doutor em Química
Universidade Estadual de Ponta Grossa

O cientista não estuda a natureza por sua utilidade; ele estuda por prazer, que advém do fato de a natureza ser bela. Se ela não fosse bela, não valeria a pena conhecê-la e, se não valesse a pena conhecê-la, não valeria a pena viver.

Henri Poincaré

À meus pais,
à minha esposa Larissa
e à minha filha Laura.

AGRADECIMENTOS

Quero dedicar meus mais sinceros agradecimentos a todos que contribuíram na elaboração deste trabalho. Em especial, agradeço:

✚ A minha orientadora, Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto, pela confiança, estímulo e competente orientação.

✚ Aos meus amigos do mestrado, em especial ao Eleomar Lena, pelo auxílio nos laboratórios e pelas sugestões e discussões.

✚ A todo pessoal de laboratório do campus da UEPG, que gentilmente auxiliaram-me nas análises importantes para este trabalho.

✚ E a todos os colegas pelo apoio e incentivo constantes.

RESUMO

A alumina apresenta uma série de fases cristalográficas até que seja alcançada a sua estrutura mais estável, a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. O desafio tem sido obter a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sem excessivo crescimento de grão com as altas temperaturas de calcinação. Assim, este estudo teve como objetivo verificar a síntese de pós de alumina sem dopante e dopadas com MgO, por meio do método de emulsificação com ácido oléico e verificar a sinterabilidade desses pós. As temperaturas de calcinação para obtenção do pó de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram variadas entre 900° e 1200°C para verificar as transformações de fases, até a total transformação para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Foram feitas análises térmicas e termogravimétricas (ATD / TG) a partir dos pós pré-calcinados a 600°C, para determinar as temperaturas de decomposição dos compostos orgânicos presentes e as transformações de fase. A calcinação dos pós também foi feita com 100% de O_2 , fluxo contínuo para auxiliar na decomposição dos compostos orgânicos. Os pós obtidos após calcinação em diferentes temperaturas e atmosferas foram caracterizados por difração de raios X, espectroscopia no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. Os pós calcinados que apresentaram a fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como fase majoritária foram prensados e sinterizados a 1600°C por 2 horas. Observou-se que a sequência de transformação para o método de síntese estudado foi: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e que o MgO, utilizado como dopante retardou a transformação para a fase estável $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. A atmosfera de O_2 não influenciou significativamente o processo de transformação da alumina, mas alterou a morfologia dos pós obtidos.

Palavras-chave: Alumina. Síntese. Dopagem. Emulsificação.

ABSTRACT

The alumina has a series of crystalline phases until it reached its most stable structure, the α -Al₂O₃. The challenge has been to get the α -Al₂O₃ without excessive grain growth with the high temperature calcination. This study aimed to verify the synthesis of alumina powders pure and doped MgO, by the method of emulsification with oleic acid and verify the sinterability of these powders. The calcination temperature for obtaining α -Al₂O₃ powder was varied between 900° and 1200°C to verify the transformation phase, until complete conversion to α -Al₂O₃. Were made thermal analyzes and thermogravimetric (DTA / TG) from the powders pre calcined at 600°C, to determine the temperature of decomposition of organic compounds and phase transformations. The calcination of the powder was also performed in an atmosphere of flow O₂, to assist in the decomposition of organic compounds. The powders obtained after calcination at different temperatures and atmospheres were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. The calcined powders that showed the phase α -Al₂O₃ as a major phase were pressed and sintered at 1600°C for 2 hours. It was observed that the sequence of processing for synthesis method studied made γ -Al₂O₃, δ -Al₂O₃, θ -Al₂O₃ and α -Al₂O₃ and that MgO used as dopant for delayed processing steady α -Al₂O₃. The atmosphere of O₂ did not significantly influence the process of transformation of alumina, but altered the morphology of the powders.

Keywords: Alumina. Synthesis. Doping. Emulsification.

LISTA DE FÍGURAS

FIGURA 2.1 -	Representação esquemática da estrutura cristalina da alumina Al_2O_3	17
FIGURA 2.2 -	Representação da sequência de transição da Alumina estável (α -Alumina)	19
FIGURA 2.3 -	Representação esquemática do processo Bayer para extração de alumina.....	22
FIGURA 2.4 -	Representação da esterificação pelo método de Pechini	24
FIGURA 2.5 -	Representação do esquema pelo método de emulsificação com ácido oléico.....	26
FIGURA 2.6 -	Espectro de infravermelho do pó de alumina sem dopante calcinada na temperatura de 500°C	27
FIGURA 2.7 -	Espectro de Infravermelho do ácido oléico (transmitância).....	27
FIGURA 2.8 -	Representação da Redução da energia superficial das partículas.....	29
FIGURA 2.9 -	Exemplo de fechamento dos poros durante o processo de sinterização.....	30
FIGURA 2.10 -	Caminho para o transporte de matéria nos estágios da sinterização	30
FIGURA 2.11 -	(a) compacto a verde; (b) contornos de grãos são formados nos pontos de contato entre as partículas	32
FIGURA 2.12 -	Caminhos de crescimento de grãos.....	34
FIGURA 4.1 -	Curvas de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica para a alumina sem dopante.....	42
FIGURA 4.2 -	Curvas de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica alumina 500ppm de MgO	43
FIGURA 4.3 -	Curvas de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica alumina 1000ppm de MgO	43

FIGURA 4.4 -	Curvas de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica para a alumina sem dopante, alumina dopada com 500ppm e alumina dopada com 1000ppm de MgO.....	44
FIGURA 4.5 -	Difração de raios X dos pós de alumina sem dopante calcinados nas diferentes temperaturas.....	45
FIGURA 4.6 -	Difração de raios X dos pós de alumina calcinados em atmosfera de O ₂ nas diferentes temperaturas.....	46
FIGURA 4.7 -	Difração de raios X dos pós de alumina com 500ppm MgO calcinados nas diferentes temperaturas ao ar.....	46
FIGURA 4.8 -	Difração de raios X dos pós de alumina 1000ppm calcinados nas diferentes temperaturas ao ar.....	46
FIGURA 4.9 -	Difração de raios X dos pós com MgO calcinados em atmosfera de O ₂ nas diferentes temperaturas.....	47
FIGURA 4.10 -	Difração de raios X dos pós calcinados na temperatura de 1100°C.....	48
FIGURA 4.11 -	Difração de raios-X dos pós calcinados na temperatura de 1200°C.....	49
FIGURA 4.12	Espectro de infravermelho do pó de alumina sem dopante calcinado na temperatura de 500°C.....	51
FIGURA 4.13 -	Espectro de infravermelho dos pós de alumina sem dopante calcinados em diferentes temperaturas.....	53
FIGURA 4.14 -	Espectro de infravermelho dos pós de alumina com 500ppm de MgO calcinados em diferentes temperaturas.....	54
FIGURA 4.15 -	Espectro de infravermelho dos pós de alumina com 1000ppm de MgO calcinados em diferentes temperaturas.....	55
FIGURA 4.16 -	Espectro de infravermelho dos pós de alumina calcinados na temperatura de 1000°C com e sem atmosfera de O ₂	56
FIGURA 4.17 -	Espectro de infravermelho dos pós de alumina calcinados na temperatura de 1100°C com e sem atmosfera de O ₂	56

FIGURA 4.18	Espectro de infravermelho dos pós de alumina calcinados na temperatura de 1200°C com e sem atmosfera de O ₂	57
FIGURA 4.19 -	Micrografias dos pós calcinados a 500°C: (a) Alumina sem dopante, (b) Alumina com 500ppm MgO e (c) Alumina com 1000ppm.....	58
FIGURA 4.20 -	Micrografias dos pós de alumina sem dopante calcinados nas temperaturas de: (a) 1000°C, (b) 1100°C e (c) 1200°C.....	59
FIGURA 4.21 -	Micrografias dos pós de alumina sem dopante calcinados a 1100°C.....	60
FIGURA 4.22 -	Micrografias dos pós de alumina sem dopante calcinados a 1200°C.....	60
FIGURA 4.23 -	Micrografias de três amostras obtidas em microscopia eletrônica de varredura.....	61
FIGURA 4.24 -	Micrografias dos pós de alumina calcinados a 1200°C:.....	62
FIGURA 4.25 -	Micrografias das amostras obtidas em microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas.....	64

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - Fases cristalográficas e densidades da Alumina.....	18
TABELA 2.2 - Transformação dos hidróxidos e oxi-hidróxidos de Alumínio.....	19
TABELA 2.3 - Caminhos de transporte de matéria na densificação.....	31
TABELA 3.1 - Condições de calcinação.....	37
TABELA 3.2 - Faixas de absorção para o óxido de alumínio.....	39
TABELA 4.1 - Tamanho médio de cristalitos baseado no método de Scherrer.....	50
TABELA 4.2 - Espectro de Infravermelho da transformação da Boemite para a α -alfa Alumina.....	53
TABELA 4.3 - Densidade aparente (%DT) das aluminas sinterizadas a 1600°C/2horas.....	63

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	16
2.1	ALUMINA.....	16
2.1.1	Estrutura e Propriedades da Alumina.....	16
2.1.2	Polimorfismo – Aluminas de Transição.....	17
2.2	MÉTODO DE OBTENÇÃO DA ALFA- ALUMINA.....	21
2.2.1	Obtenção da alumina pelo processo Bayer.....	21
2.2.2	Processo de obtenção de alumina pelo processo hidrotermal.....	23
2.2.3	Processo de obtenção de alumina pelo método de Pechini.....	24
2.2.4	Processo de obtenção de alumina pelo método de emulsificação com ácido oléico.....	25
2.3	SINTERIZAÇÃO.....	28
2.3.1	Sinterização via estado sólido.....	29
2.3.2	Mecanismos de transporte de matéria.....	30
2.4	ESTÁGIOS DE SINTERIZAÇÃO.....	31
2.4.1	Estagio inicial da sinterização via estado sólido.....	31
2.4.2	Estagio intermediário da sinterização via estado sólido.....	32
2.4.3	Estagio final da sinterização via estado sólido.....	32
2.4.4	Crescimento de grãos.....	33
2.4.5	Uso do óxido de magnésio como dopante na alumina.....	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
3.1	PRECURSORES.....	36
3.1.1	Síntese dos pós de alumina.....	36
3.1.2	Calcinação.....	37
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CALCINADOS.....	37
3.2.1	Análise térmica diferencial e análise termogravimétrica (ADT/TG).....	37

3.2.2	Difração de raiosX.....	38
3.2.3	Espectroscopia no Infravermelho.....	38
3.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	39
3.3	CONFORMAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	39
3.4	SINTERIZAÇÃO.....	40
3.5	CARACTERIZAÇÕES DOS CORPOS DE PROVA SINTERIZADOS.....	40
3.5.1	Densidade aparente.....	40
3.5.2	Microscopia eletrônica de varredura dos materiais sinterizados.....	40
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
4.1	ANÁLISES TÉRMICAS (ADT/TG).....	41
4.2	ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	44
4.3	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PARA OS PÓS CALCINADOS.....	51
4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA OS PÓS CALCINADOS.....	58
4.5	SINTERIZAÇÃO.....	63
5	CONCLUSÕES.....	66
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	67
	REFERÊNCIAS.....	68

1 INTRODUÇÃO

A produção de componentes cerâmicos densos, com grãos sub-micrométricos ou mesmo nanométricos e com uma microestrutura livre de defeitos é ainda um dos grandes desafios no desenvolvimento de materiais cerâmicos. A possibilidade de melhoramento das propriedades mecânicas (resistência mecânica, tenacidade e resistência a abrasão) devido a obtenção dessas cerâmicas e a disponibilidade de diferentes rotas de produção de pós ultra finos ou mesmo nanométricos tem motivado o aumento nas pesquisas desses materiais [1,2,3]

Dentre os materiais cerâmicos, a alumina tem acentuada importância por suas características de resistência e refratariedade, sendo utilizada desde muito tempo. Porém, ainda há possibilidade de melhorar as características desse material, abrindo novas possibilidades de uso como componentes elétricos, peças de alta resistência, etc., usando, por exemplo, novos processos de obtenção dos pós finos de alumina, como métodos sol-gel, emulsificação com diferentes surfactantes ou moagem de alta energia, o que permitiria a obtenção de microestruturas mais refinadas [3,4,5].

A obtenção de pós de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, até a pouco tempo, se restringia a um tamanho definido, devido ao inerente crescimento do cristal resultante da transformação de fase durante o processo de calcinação [6] para a obtenção de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ estável.

A formação de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ocorre, durante o aquecimento, através da série de transformações polimórficas: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, com a formação de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ em temperaturas próximas a 1200°C. As transformações $\gamma \rightarrow \delta$ e $\delta \rightarrow \theta$ são de deslocamento, com energias de ativação relativamente baixas. A transformação $\theta \rightarrow \alpha$ é reconstitutiva e ocorre através de processo de nucleação e crescimento [7]. Visto que a maior parte da energia de ativação é requerida para o processo de nucleação, são necessárias elevadas temperaturas para nuclear $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, normalmente na faixa de 1200°C. Uma alta temperatura de transformação resulta sempre na formação de partículas mais grosseiras e formação de aglomerados fortes no pó [5].

Atualmente várias rotas de síntese de pós de alumina estão sendo propostas de forma a se alcançar a fase estável da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sem crescimento dos cristais.

Dentre estes métodos relatados na literatura tem-se, a síntese via sol-gel, pirólise spray, tratamento hidrotérmico, dentre outros.

Desta forma, este trabalho teve como objetivo estudar a síntese de pós de alumina sem dopante e dopadas com MgO a partir do método de emulsificação com ácido oléico e verificar a sinterabilidade desses pós. O MgO foi escolhido como dopante, pois é um aditivo efetivo para controlar a sinterização de pós de alumina.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ALUMINA

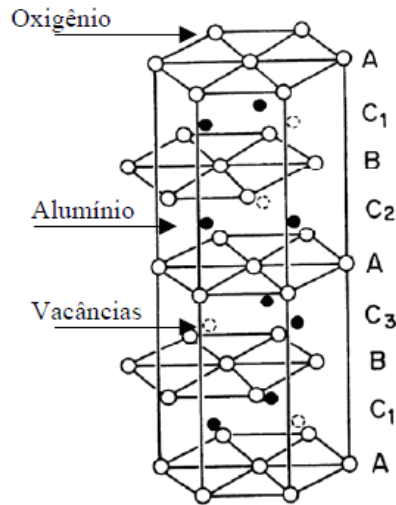
O emprego de materiais cerâmicos como componentes estruturais de engenharia, iniciou-se a partir dos anos trinta, do século passado, em todo o mundo, devido à necessidade de materiais que garantissem um melhor isolamento elétrico e melhores propriedades mecânicas. Como exemplo pode-se citar o emprego de cerâmicas a base de alumina (Al_2O_3), utilizadas como isoladores de velas de ignição, em substituição à porcelana, e o uso da alumina na produção de ferramentas de corte em substituição ao tungstênio. Essas substituições causaram evoluções tanto no processo produtivo quanto na indústria de automotores que se consolidaram na época da segunda guerra mundial, e continuam evoluindo até os dias de hoje. [3-6]

2.1.1 Estrutura e Propriedades da Alumina

A alumina é o nome comum como é conhecido o óxido de alumínio (Al_2O_3). Suas principais formas polimórficas encontradas são a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e a $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, sendo que a fase conhecida como beta não é um óxido puro, mas sim um aluminato, com fórmula $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$. A forma mais comum e estável encontrada é a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, também conhecida como coríndon. Essa fase do óxido de alumínio destaca-se pela elevada dureza e apresenta uma estrutura do tipo A_2X_3 . [3,5,6]

A estrutura cristalina da α -alumina caracteriza-se por três eixos horizontais, separados entre si por ângulos de 120° e todos com mesmo comprimento. Além deles, há um eixo vertical, perpendicular aos demais, diferente deles no comprimento e com simetria senária, o que significa que, num giro completo do cristal, a mesma imagem repete-se seis vezes [2]. Sua estequiometria 2:3 (cátion-ânion) faz com que apenas $2/3$ das posições octaédricas sejam preenchidas pelos cátions Al^{3+} formando um arranjo hexagonal, conforme a figura 2.1.[4,6]

Figura 2.1 - Representação esquemática da estrutura cristalina da alumina Al_2O_3



Adaptado de HART, L. D., **History of alumina chemicals.**, In: Alumina Chemicals: science and technology handbook., Columbus: American Ceramic Society, 1990.

A $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é bastante inerte e resistente à maioria dos ácidos e álcalis aquosos enquanto que a $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, por ser mais reativa, pode ser dissolvida por ácidos concentrados quentes [6].

A alumina é um dos cerâmicos mais utilizados como material estrutural, entre suas propriedades está o módulo de elasticidade elevado, alta refratariedade, alta dureza, resistência ao ataque químico, alta resistência em altas e baixas temperaturas e rigidez dielétrica alta. Entretanto, algumas propriedades, tais como a tenacidade a fratura é baixa, limitando sua gama de aplicações estruturais. Por isso, com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas, tem sido muito estudado maneiras de se obter uma microestrutura homogênea e refinada, controlando-se tanto o tamanho e a distribuição de tamanho dos pós iniciais quanto ao seu processamento. [7-11]

2.1.2 Polimorfismo – Aluminas de Transição

Existem aproximadamente quinze diferentes formas polimórficas da alumina, que são formas transitórias até a formação da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estas fases de transição são indicadas como γ , χ , η , τ , ϵ , δ , θ e κ e são de particular importância para o uso como catalizadores. A tabela 2.1 apresenta algumas das diferentes fases cristalográficas da alumina e suas respectivas densidades. [10]

As aluminas de transição têm estrutura cristalina parcialmente desordenada com base em uma sub-rede compacta de oxigênio com variações nas configurações do alumínio intersticial. Quando se aproximam do equilíbrio, as estruturas tornam-se mais ordenadas formando uma sub-rede hexagonal de oxigênio até que a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ seja formada. Entretanto as transições de fase que ocorrem são fortemente dependente do material inicial e da técnica de síntese utilizada. [2,11]

Tabela 2.1 - Fases cristalográficas e densidades da Alumina

	Sistema Cristalino	Densidade (g/cm ³)
α	Hexagonal	3,98
δ	Ortorrômico/Tetragonal	3,2
η	Cúbico	2,5-3,6
γ	Tetragonal	3,2
κ	Hexagonal	3,1-3,3
θ	Monoclínico	3,56
χ	Cúbico/Hexagonal	3,0

FONTE: WORRAL, W.E. **Clays and ceramics raw materials**. 2 ed., Elsevier Applied Science, 1986.

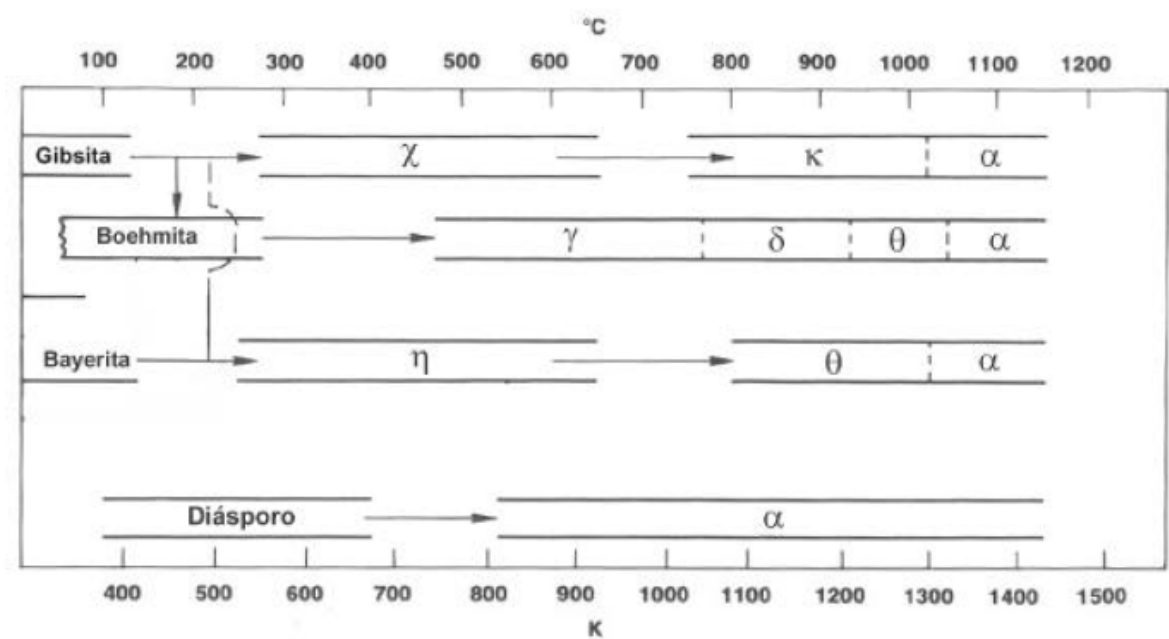
A sequência das aluminas de transição que se formam depende fortemente do material inicial e de como foi formado. Por exemplo, se o material inicial é a boehmita $\text{AlO}(\text{OH})$, formada a partir de solução de alumina amorfa, então a sequência mais provável é $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$. No entanto, se o material inicial é gibbsita $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$, então a sequência pode incluir $\chi \rightarrow \tau \rightarrow \kappa \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ mesmo que seja formada boehmita antes da fase χ . A diáspora, outro polimorfismo do $\text{AlO}(\text{OH})$ transforma-se diretamente em α -alumina. A tabela 2.2 e a figura 2.2 apresentam a sequência de transformação dos hidróxidos e dos oxi-hidróxidos de alumínio precursores e suas respectivas temperaturas para a fase cristalina da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:

Tabela 2.2 - Transformação dos Hidróxidos e Oxi-hidróxidos de Alumínio.

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (gibbsite)	$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (280°C)	$\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ (800°C)	Al_2O_3 (1000°C)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (baierita)	$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (280°C)	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (830°C)	Al_2O_3 (1000°C)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (boemita grossa)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tetragonal (450°C)	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (920°C)	Al_2O_3 (1000°C)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (boemita fina)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cúbica (400°C)	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (920°C)	Al_2O_3 (1050°C)
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (gibbsite ou baierita ou boemita)	$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (250°C)	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (830°C)	Al_2O_3 (1000°C)
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (diaspora)			Al_2O_3 (500°C)

fonte: WEFERS, K. **Nomenclature, preparation and properties of oxides, oxides hydroxides and trihydroxides.** In Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook, American Ceramic Society.

Figura 2.2 - Representação da sequência de transição da Alumina estável (α -Alumina)



Adaptado de WEFERS, K. **Nomenclature, preparation and properties of oxides, oxides hydroxides and trihydroxides.** In Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook, American Ceramic Society

Portanto qualquer hidróxido de alumínio pode ser transformada em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, apenas com o aquecimento a temperatura aproximada de 1200°C. [5,12]

Essas transformações que ocorrem nas estruturas cristalinas podem variar em função do precursor, do tamanho de partículas do material original, da presença de impurezas, da história e condições de temperatura de calcinação (tempo e temperatura) na qual ocorre cada transformação do estado de aglomeração e/ou

agregação das partículas e seus tamanhos [10,11]. Como exemplo, sob aquecimento, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ submete-se a uma série de transformações polimórficas a partir de uma estrutura cúbica altamente desordenada para uma estrutura cúbica mais ordenada, da $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Em temperaturas mais altas, a $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ passa por uma transformação reconstrutiva para formar a estrutura hexagonal da fase alfa termodinamicamente estável. Essa transformação ocorre pelo processo de nucleação e crescimento de cristais. [13,14,15]

Em relação às transformações de fase, Lippens e Boer [49] explicam as mudanças nas transformações de fase da alumina a partir de diferentes hidróxidos de alumínio com precursores. Devido às diferenças nos comprimentos das ligações O-H e de estrutura, diferentes precursores produzem rotas variadas de transformação de fase durante o tratamento térmico, entre elas, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Eles acreditam que as fases formadas a altas temperaturas seguem certa regra durante a transformação.

Os núcleos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se formam no interior da matriz ultrafina de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, mas crescem rapidamente produzindo colônias de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Como resultado da baixa densidade de nucleação intrínseca, e da redução de volume que acompanha a transformação de fase, devido ao menor volume específico da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,251 e 0,276 cm³/g para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectivamente), as colônias de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ recuam a partir da matriz e assim formam uma microestrutura vermicular com poros grandes e intragranulares. O pó de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ resultante é grosseiro e severamente agregado e requer temperatura maior que 1600°C para obter altas densidades. [15]

Para a diminuição da temperatura de transformação, uma técnica aplicada com êxito é a utilização de sementes (“seeds”) de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ no processo de síntese, o que aumenta drasticamente a cinética de transformação melhorando a microestrutura da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtida. A introdução das sementes de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode ser obtida por várias rotas, tais como $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na forma de pó, moagem de alta energia, moagem prolongada com esferas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como fonte de sementes. [16,17,18]

2.2 MÉTODO DE OBTENÇÃO DA ALFA- ALUMINA

A alumina é um dos materiais mais abundantes na crosta terrestre, na forma de aluminossilicato, ou seja, alumina combinada com oxigênio e silício. Ela é normalmente encontrada como bauxita, que é formada pelos minerais: gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$, boehmita e diáspora, que tem a mesma fórmula HAIO_2 . [14]

Na forma de aluminossilicato, a alumina é extraída através do processo Bayer, visto que a gibbsita, a boehmita e a diáspora são solúveis em solução de soda cáustica, sob condições específicas de pressão e temperatura. [6,12]

Para a obtenção da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, normalmente utiliza-se como material base os hidróxidos e os tri-hidróxidos de alumínio. A união dos compostos alumínio, oxigênio e o hidrogênio, após as reações químicas formam três compostos cristalinos distintos: Al_2O_3 , AlOOH e $\text{Al}(\text{OH})_3$. São apenas duas as formas cristalinas de hidróxidos de alumínio, o diásporo ($\alpha\text{-AlOOH}$) e a boehmita ($\gamma\text{-AlOOH}$), e três formas cristalinas de tri-hidróxidos, bayerita ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$), gibbsita ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$) e a nordstrandita ($\text{Al}(\text{OH})_3$). [11]

2.2.1 Obtenção da alumina pelo processo Bayer

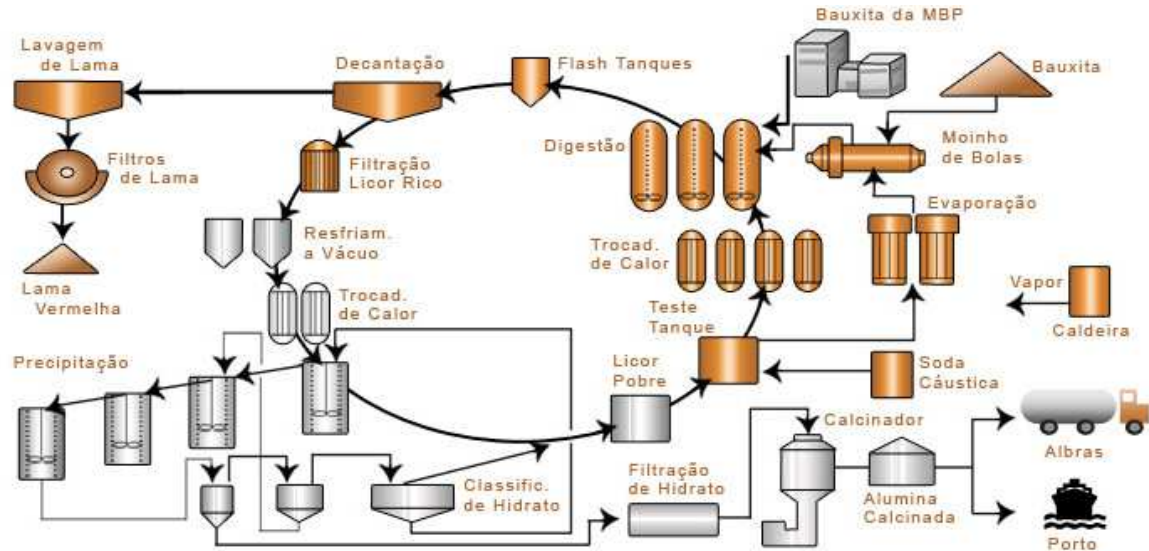
O processo Bayer é o principal método de obtenção de alumina Al_2O_3 , e foi desenvolvido por Karl Josef Bayer em 1888. O processo envolve a digestão de bauxitas em uma solução de hidróxido de sódio a temperaturas que variam de 145°C , gerando predominantemente a gipsita, e a 270°C , gerando predominantemente a boemita ou diásporo. Nestas condições a bauxita é dissolvida formando uma lama vermelha, que é um resíduo insolúvel e é removida através dos processos de sedimentação e filtragem. [11,14,19]

Essa lama de cor avermelhada é composta basicamente de óxidos de ferro, quartzo, aluminossilicatos de sódio, carbonato de cálcio, dióxido de titânio entre outros elementos que estão em menor quantidade. Depois da separação do tri-hidróxido aluminato da lama vermelha, este é precipitado. [11,14,19]

Essa precipitação é feita através do resfriamento da solução, e a indução da cristalização da alumina se dá pela saturação da solução com a adição de sementes ("seeds") de gibbsita. Desta forma, o processo de dissolução provocado na etapa anterior de digestão é revertido. A gibbsita precipitada é então removida e lavada

sendo conduzida posteriormente para a etapa de calcinação onde é convertida em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, conforme Figura 2.3. [11,14,19]

Figura 2.3 - Representação esquemática do processo Bayer para extração de alumina



Adaptado de:

<http://www.alunorte.net/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?UserActiveTemplate=alunorte&sid=17> acessado em 11/04/2011.

Aluminas comerciais típicas são calcinadas a 1300-1400°C. A calcinação a alta temperatura produz quase 100% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ visto que uma menor temperatura leva a um menor tamanho de cristalito, mas ainda pode reter algumas fases de transição, normalmente $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Isto pode causar dificuldades no subsequente processamento do pó. Enquanto a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é insolúvel em soluções aquosas, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é facilmente dissolvida em soluções ácidas fracas. Isto leva a formação de aglomerados na secagem, pois a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dissolvida precipita-se nos contatos entre as partículas quando a água é evaporada. [20]

O processo Bayer produz pós altamente agregados, os quais devem ser moídos para libertar as partículas individuais e assim possibilitar atingir altas densidades de empacotamento e porosidade reduzida no corpo à verde. A evolução da morfologia do pó pode ser controlada durante a precipitação e calcinação de modo que as rugosidades podem ser usadas para facilitar a quebra dos agregados na moagem. [20]

A rota de preparação dos pós para fabricação de cerâmica de alumina mais comum é a moagem em moinho de bolas a úmido seguido podendo passar por secagem em spray dryer. O grau de moagem necessário depende da aplicação e da

alumina. Uma moagem intensa pode produzir partículas finas, mas também pode introduzir substancial quantidade de contaminação proveniente do meio de moagem. Um controle cuidadoso do processo Bayer e das condições de calcinação pode resultar em aluminas de mais de 99,99% de pureza. [20]

2.2.2 Processo de obtenção de alumina pelo processo hidrotermal

Alguns estudos têm sido dedicados a sínteses hidrotermais de Al_2O_3 com ênfase no tamanho e no controle de morfologia, especialmente em escalas nanométricas. [15]

O processo hidrotermal é um processo que envolve o transporte e a deposição de elementos dissolvidos pela água a temperaturas e pressão elevadas, permitindo acelerar a cinética das reações químicas, estimulando a nucleação e o crescimento dos cristalitos de Al_2O_3 [12]. Essa técnica pode ser usada no estado gasoso ou em reações de estado sólido. [21]

No processo por síntese hidrotérmica, o principal objetivo é a formação de partículas nanométricas, ou sub-micrométricas através da agitação térmica, normalmente feita em autoclave com tempos relativamente grandes de até 12 horas de processo. [13,21]

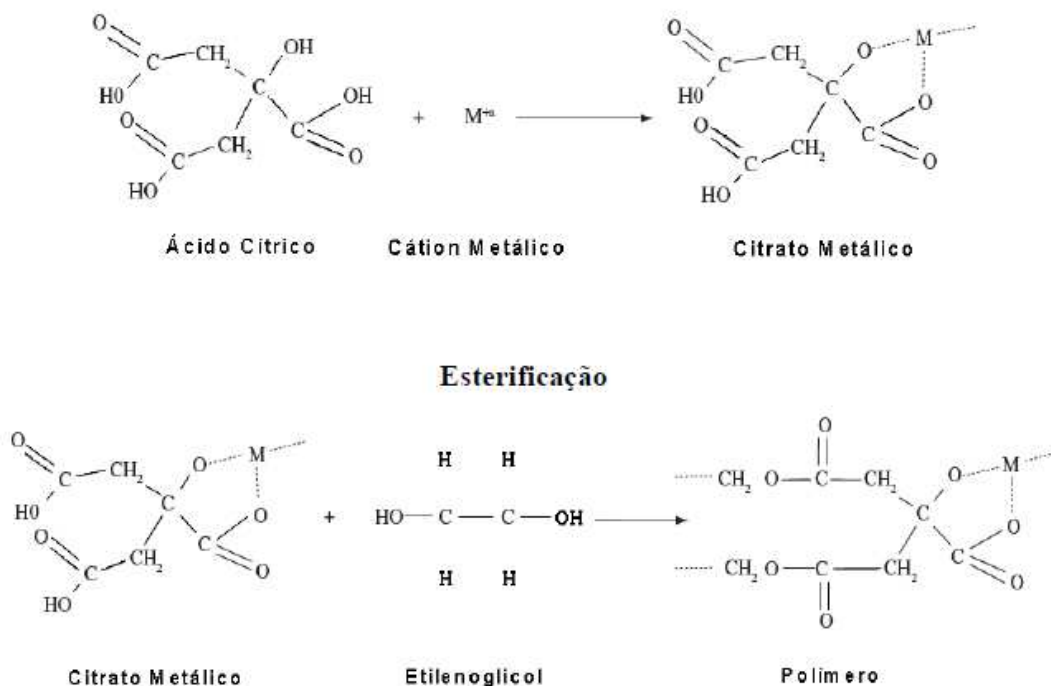
Conforme relatado por Kimet al [22], essa técnica permite uma nova gama de aplicações para a alumina, que neste processo tem como característica a alta área superficial.

2.2.3 Processo de obtenção de alumina pelo método de Pechini

Outra estratégia para a síntese de partículas é a síntese pelo método PECHINI [25], que foi desenvolvida na década de 1960. Esse método de obtenção de partículas de cerâmica consiste na formação de um quelato entre o ácido cítrico e o cátion metálico, através da adição de etilenoglicol. No processo ocorre uma reação entre o ácido cítrico e o agente quelante, nesse caso o agente polimerizante é o etilenoglicol. Normalmente os processos de produção de pós cerâmicos micrométricos ou mesmo nanométricos, inicia-se a partir de uma solução aquosa de sal metálico, por meio da diluição do sal em ácido e adição do agente quelante. Após a mistura o gel passa por um processo de poliesterificação. Esse processo consiste no aquecimento do gel até a formação de uma resina viscosa, a solução é ainda mais aquecida até a formação de um pó fino do óxido. Essa técnica permite que a síntese tenha uma boa homogeneidade do óxido formado[23-26].

O método de Pechini é utilizado em diversos óxidos policatiônicos e na obtenção de filmes finos de cerâmicas [27]. Na figura 2.4 pode-se identificar a formação da esterificação.

Figura 2.4 – Representação da esterificação pelo método de Pechini



Adaptado da Dissertação de Mestrado **Obtenção de nanopartículas de hexaferita de bário pelo método pechini** Sheila Bernhard Galvão dissertação nº060/PPGCEM mai o de 2010- Natal-RN. [27]

2.2.4 Processo de obtenção de alumina pelo método de emulsificação com ácido oléico

Emulsão é um processo de mistura de dois líquidos imiscíveis, onde um deles forma finos glóbulos quando agitado. As emulsões não são estáveis termodinamicamente, sendo necessário fornecer energia ao sistema para formar uma mistura homogênea, com o passar do tempo essa reação tende a voltar ao estado inicial de separação entre os compostos. [28]

O processo por emulsão em ácido oléico consiste em uma solução aquosa do precursor cerâmico a ser emulsificado com um fluido orgânico que contém um surfactante, que recobre a superfície do precursor. Essa mistura homogênea é aquecida a temperaturas elevadas para retirada da parte orgânica, como carbono, hidrogênio e outros elementos orgânicos que são extraídos, sobrando somente a alumina.

A razão ácido oléico/nitrato de alumínio e o tempo de permanência na temperatura de calcinação são fatores importantes para o controle do tamanho das partículas. [29]

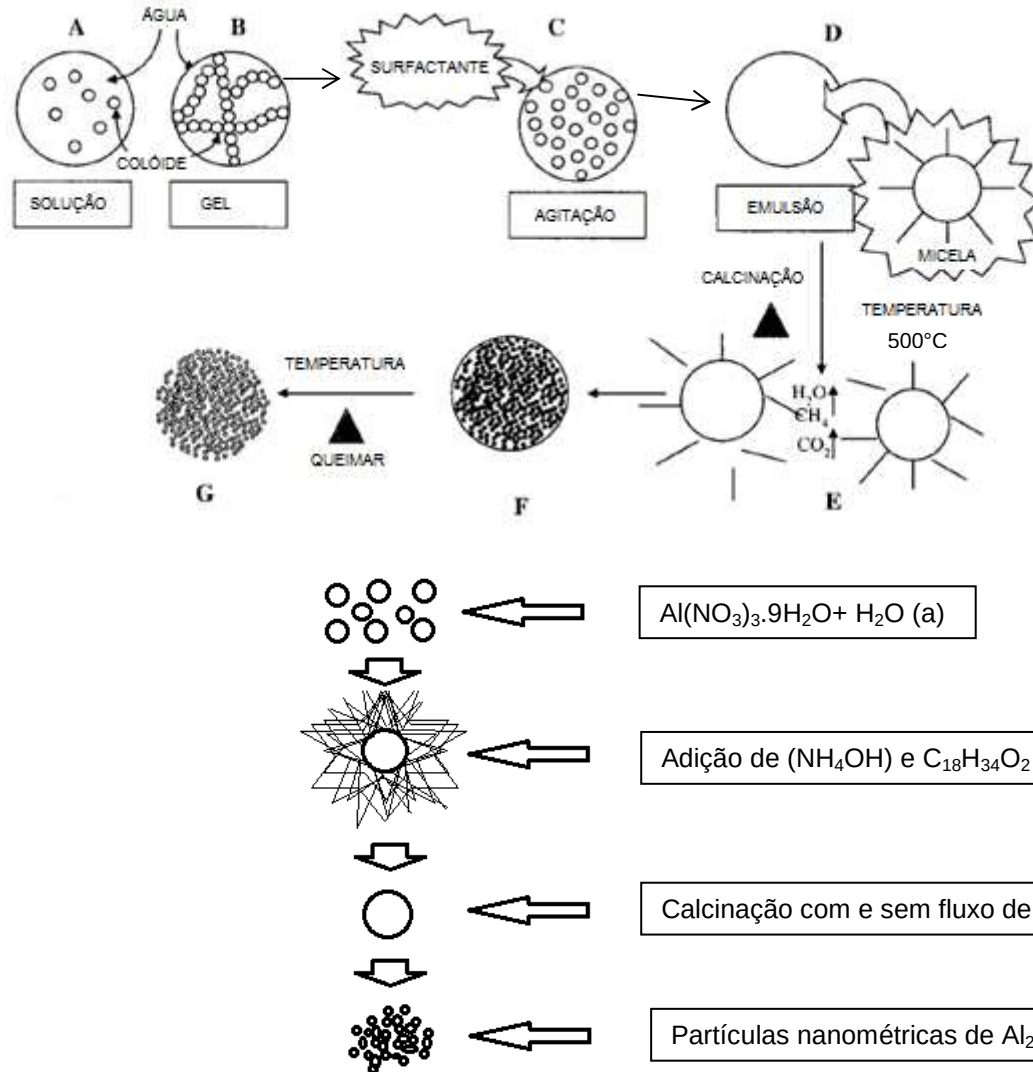
A figura 2.5 ilustra o processo de emulsificação com o ácido oléico. Nesse processo, inicialmente, o composto $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ é dissolvido em H_2O destilada, para fornecer uma estrutura aberta, que misturada com o ácido oléico quebram os colóides e fornecem uma melhor homogeneidade à solução na temperatura ambiente. Depois de misturado, todo o soluto no solvente, é acrescentado hidróxido de amônia ($\text{NH}_4(\text{OH})$), que auxilia na dissolução do precursor no início do processo de dispersão dos aglomerados gerando um gel.

Esse gel é então misturado com um surfactante, ácido oléico ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$), para formação do gel da boemita. Os carbonos gerados pelas reações de decomposição do ácido oléico que servem de barreiras para a formação de aglomerados de alumina. Após agitação mecânica é levado para a calcinação, os carbonos gerados pela decomposição do ácido oléico das reações servem de barreiras a formação de aglomerados de alumina, produzindo, dessa forma, pós finos de Al_2O_3 .

O método de produção de partículas nanométricas de Al_2O_3 , pela síntese química de emulsão com ácido oléico, forma cristalitos através da obstrução gerada pelos carbonos (vermicularidade), durante o aquecimento. Durante o

processo inicial as micelas geram oleato de alumínio durante a calcinação por adsorção dos materiais, através de ligações cruzadas de COOOC, atribuída ao ácido oléico, estabilizando o processo e ajudando na geração de carbono. [30]

Figura 2.5 – Representação do esquema pelo método de emulsificação com ácido oléico



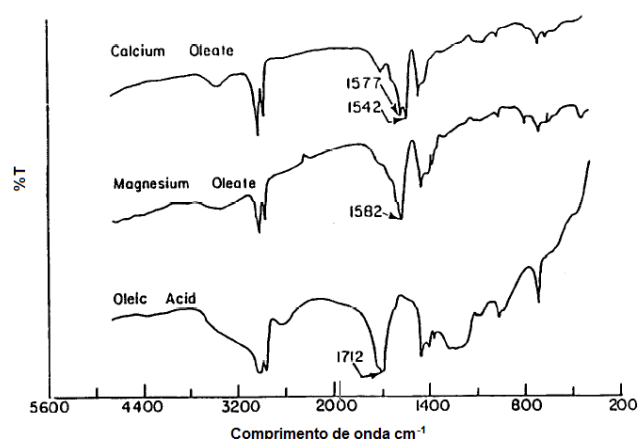
Adaptado de LIN, C.; WEN, S.; LEE, T. Preparation of Nanometer-Sized α -Alumina Powders by Calcining an Emulsion of Boehmite and Oleic Acid. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.85, n. 1, p.129- 33, 2002.

No primeiro estágio (a) o sal é dissolvido em água, sendo completamente separado em pequenas partículas de sal, no segundo estágio (b) a amônia é acrescentada formando longas cadeias de colóides, só então é adicionado o surfactante (ácido oléico), que após agitação mecânica forma a emulsão formando o oleato de alumínio (c), as cadeias poliméricas do ácido oléico aderem-se a superfície das partículas (d), formando partículas muito pequenas isoladas umas das outras, então passar pelo processo de pré calcinação (e), onde é retirado o material

orgânico. Os dois últimos estágios (f) e (g), eleva-se a temperatura para a obtenção das fases cristalinas das aluminas e comparações de tamanhos de cristalitos formados.

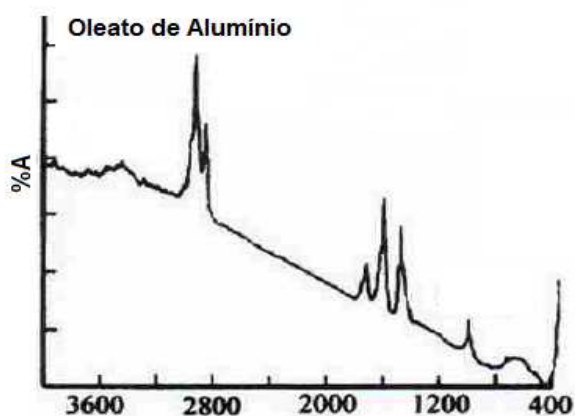
As figuras 2.5 e 2.6 apresentam os espectros de infravermelho para o ácido oléico e para o oleato de alumínio, que é gerado pela ligação do ácido carboxílico com o sal de alumínio, o ácido oléico utilizado nesse estudo possui a composição química $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, com propriedades de um ácido carboxílico insaturado, com ligações duplas na faixa de $1690\text{--}1715\text{ cm}^{-1}$. A estrutura do ácido oléico é composta por dímeros de ácido carboxílico ligado por meio de ligações de hidrogênio. [31,32]

Figura 2.6 – Espectro de Infravermelho do Ácido Oléico (transmitância)



Adaptado de S. Mathur and B. M. Moudgil, "Application of Infrared Spectroscopy in Solid-Solid Separation Processes," **Colloids Surf. A**, 93.137-47 (1994) [31]

Figura 2.7 - Espectro de Infravermelho do oleato de Alumínio (absorbância)



Adaptado de R. A. Ross and R. Lemary, "Thermal and Spectroscopic Measurements of the Interactions of Oleic Acid With Surfaces of Aluminum, Magnesium, and Al-Mg Alloys," **Surf. Technol.**, 26, 125-36 (1985). [32]

A utilização de amônia aumenta as ligações entre as partículas, e as pontes de hidrogênio para a formação dos colóides, deixando as partículas mais afastadas e garantindo uma homogeneidade a solução.

2.3 SINTERIZAÇÃO

A sinterização é um processo pelo qual um pó compacto é transformado, após aquecimento, em um corpo cerâmico forte e denso [33,34]. Esse processo vem a muito sendo estudado com o objetivo de se conhecer os mecanismos envolvidos na sinterização, e prever as características e propriedades do compactado. [9,35,36]

Na literatura existem três processos distintos de sinterização, sendo [35,36]:

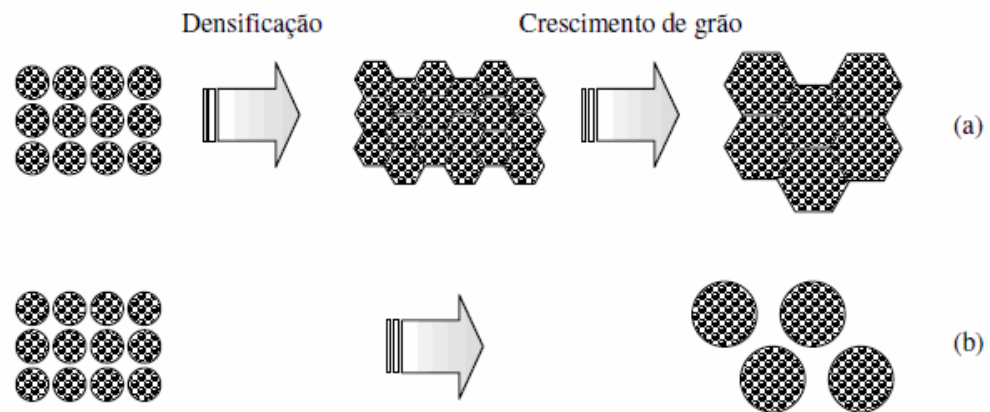
1. Vitrificação que consiste em formar uma fase líquida devido a temperatura elevada, essa fase líquida preenche os poros do compactado.
2. Sinterização com presença de fase líquida, nesse processo há a formação de fase líquida que auxilia no rearranjo das partículas, sem preencher totalmente os poros.
3. Sinterização no estado sólido que consiste na sinterização das partículas sem a formação de fase líquida.

Conforme SHAW, N.J [33], a sinterização é influenciada por variáveis, tais como:

1. Temperatura e tempo de sinterização;
2. Tamanho e distribuição de partículas;
3. Homogeneidade da microestrutura a verde do compactado;
4. Composição do compactado, incluindo-se aditivos e atmosfera.
5. Pressão de processamento no caso de prensagem a quente ou sob atmosfera controlada.

O processo de sinterização consiste na redução da energia livre das superfícies das partículas gerando a força motriz que impulsiona a sinterização. Conforme ilustrado na figura 2.6, pode-se verificar que a redução da energia livre pode ocorrer de duas formas distintas: pela redução da área superficial total com o aumento do tamanho médio das partículas, que tem como consequência o crescimento dos grãos, chamado de “coarsening”, e pela densificação do material, eliminando as interfaces sólido/vapor.

Figura 2.8 – Representação da redução da energia superficial das partículas: (a) densificação seguida por crescimento de grão; (b) Apenas crescimento de partículas.



Adaptado de BARSOUM, M. W., **Fundamentals of Ceramics**, The McGraw-Hill Companies Inc., 1997. [34]

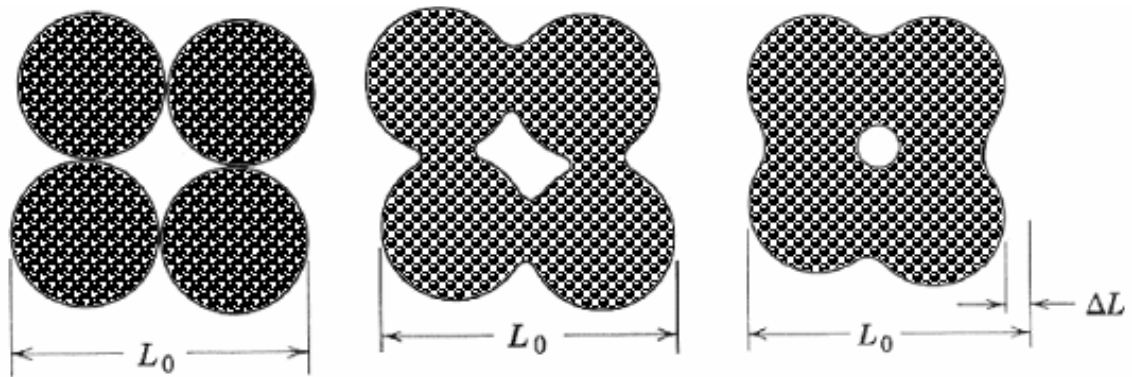
Os mecanismos de densificação ocorrem ao mesmo tempo no processo de sinterização, tornando os poros menores e mesmo fazendo com que desapareçam, densificando o material, caso haja uma maior dominância do crescimento das partículas, poros e grãos crescem à custa de grãos menores. [9,37,38]

2.3.1 Sinterização via estado sólido

O processo de sinterização via estado sólido é um fenômeno de transporte de matéria em escala atômica, em altas temperaturas onde predomina o processo difusivo entre as partículas. Este processo difusivo faz com que haja uma diminuição dos espaços vazios do sistema, e como consequência a densificação das partículas parcial ou completa [34], sendo que a força motriz pode ser considerada a razão entre a energia livre superficial das partículas e o volume das partículas. [9]

As etapas ilustradas na figura 2.7 indicam que no início do processo de sinterização, as partículas estão fracamente interligadas, com o aumento da temperatura de sinterização, as partículas evoluem até a formação de poros isolados, formados pelas conexões entre as partículas. [9,34]

Figura 2.9 – Esquema de fechamento dos poros durante o processo de sinterização

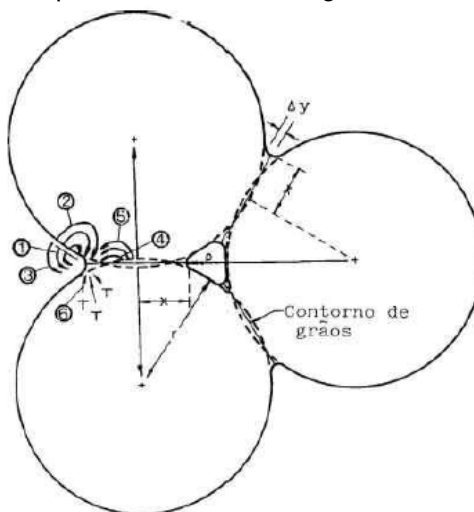


Adaptado de BARSOUM, M. W., **Fundamentals of Ceramics**, The McGraw-Hill Companies Inc., 1997

2.3.2 Mecanismos de transporte de matéria

Segundo Coble [35], os mecanismos de transporte de matéria via estado sólido são mecanismos que podem ser divididos em duas classes: mecanismos de transporte por superfície e mecanismos de transporte pela rede, conforme figura 2.8 e tabela 2.3. Ainda em seus estudos, Coble considerou para os estágios de sinterização, partículas com formas tetradecaédricas regulares para explicar os fenômenos de transporte de matéria. Segundo Kingery [36], os mecanismos que efetivamente conduzem a densificação são os mecanismos 4, 5 e 6, enquanto que os mecanismos 1, 2 e 3 provocam apenas a mudança no formato dos grãos e dos poros.

Figura 2.10 – Caminhos para o transporte matéria nos estágios da sinterização.



Adaptado de KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K. and UHLMANN, D. R. – **Introduction to Ceramics**, Second Edition- John Wiley & Sons., 1975. [36]

Um dos problemas que ocorrem na sinterização via estado sólido é o crescimento exagerado dos grãos no estágio final, o que pode resultar no aprisionamento de poros no interior do grão, dificultando a eliminação da porosidade. [36,37,38]

Tabela 2.3 – Caminhos de transporte de matéria na densificação.

Número do mecanismo	Caminho de transporte	Fonte de matéria	Absorvedor
1	Difusão superficial	Superfície	Pescoço
2	Difusão pela rede	Superfície	Pescoço
3	Transporte por vapor	Superfície	Pescoço
4	Difusão por contorno	Contorno de grão	Pescoço
5	Difusão pela rede	Contorno de grão	Pescoço
6	Difusão rede	Discordâncias	Pescoço

fonte: KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K. and UHLMANN, D.R. –**Introduction to Ceramics**, Second Edition- John Wiley&Sons. 1975. [36]

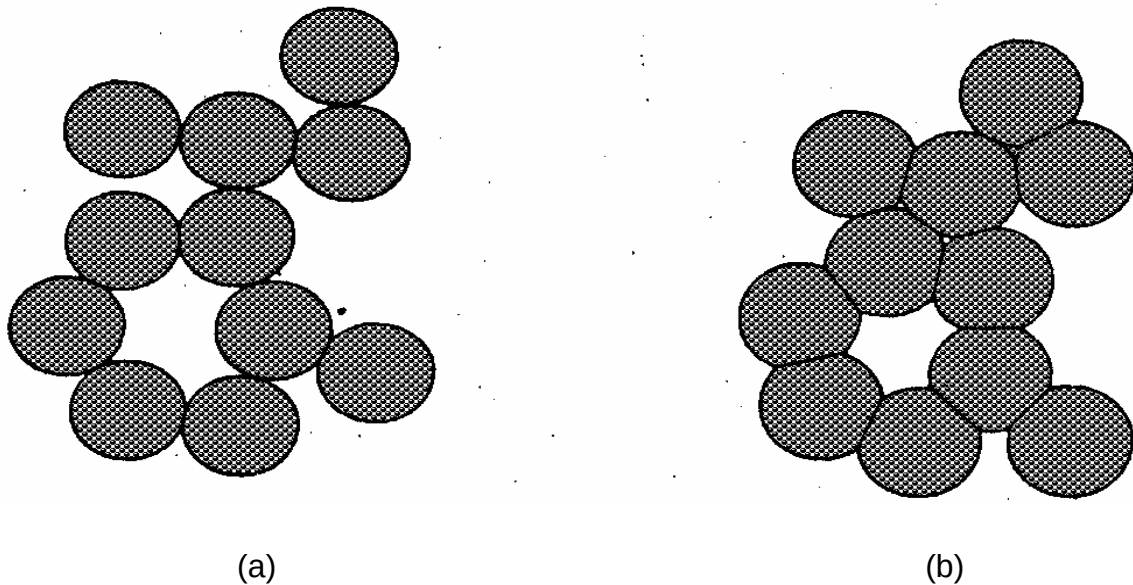
2.4 ESTÁGIOS DE SINTERIZAÇÃO

Segundo Kingery [36] a sinterização via fase sólida pode ser dividida em estágios, de acordo com a evolução geométrica das partículas compactadas.

2.4.1 Estágio inicial da sinterização via estado sólido

Inicialmente as partículas ligam-se através do crescimento do pescoço e ocorre a formação de um contorno de grão na interface entre elas. Essa junção entre partículas é muito pequena e faz com que os pescoços próximos cresçam independentemente uns dos outros. Esse estágio somente terminará quando os pescoços interagirem gerando uma retração em torno de 5%. Neste estágio pode-se ainda identificar as partículas. Na figura 2.9 identifica-se este estágio. [9,37]

Figura 2.11 – (a) compacto a verde; (b) contornos de grãos são formados nos pontos de contato entre as partículas.



Adaptado de CHIANG, Y; BIRNIE III, D; KINGERY, W.D., **Physical Ceramics: Principles for ceramic science and engineering**. Ed. John Wiley & Sons, New York, 1997 [6]

2.4.2 Estágio intermediário da sinterização via estado sólido

No estágio intermediário, identifica-se a redução do tamanho dos poros e aumento da região de contato entre as partículas. Nesta fase a estrutura dos poros é suavizada formando uma estrutura cilíndrica interconectada, podendo chegar a 90% da densidade relativa. Com o crescimento dos grãos, os poros podem ficar isolados, a partir dessa etapa começa o estágio final. [36,37]

2.4.3 Estágio final da sinterização via estado sólido

No último estágio predomina o crescimento dos grãos e os poros tornam-se esféricos e isolados. Dependendo de onde os poros estão localizados os caminhos de difusão serão diferentes, no caso do poro estar localizado nos contornos de grão poderá ser eliminado pela difusão de contornos de grão ou difusão pela rede. A localização dos poros torna-se um fator predominante para a continuidade da densificação [36,37].

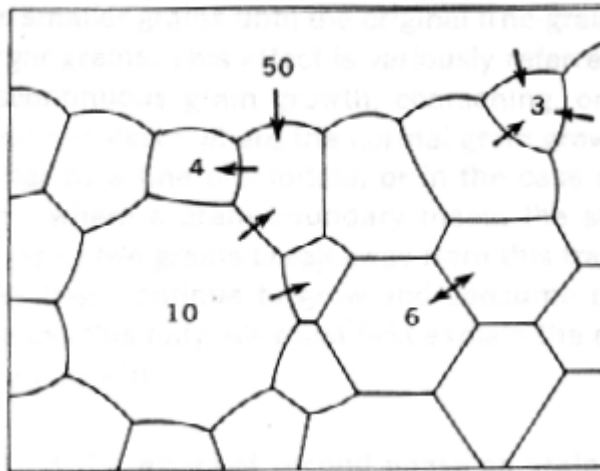
2.4.4. Crescimento de grãos

Segundo Coble e Burke [35], a redução da energia livre na sinterização também está diretamente ligada ao crescimento de grão. Com o crescimento dos grãos há uma redução no número médio de grãos, sendo que os grãos maiores absorvem os grãos menores, que deixam de existir. Existem dois tipos de faces entre grãos, as côncavas e as convexas, nas convexas há maior facilidade de crescimento, e nas côncavas maior tendência a regressão e desaparecimento.

Materiais monofásicos como a alumina e considerando uma estrutura bidimensional a qual as energias de interface são iguais e isotrópicas, o ângulo de equilíbrio é 120° , para interpretação espacial, a complexidade é bem maior. Várias tentativas foram feitas para conseguir um sólido que preenchesse perfeitamente o espaço. Um desses, proposto por Coble, é o tetracaidecaedro, onde os ângulos de equilíbrio têm aproximadamente 109° . [36,38]

O formato das faces tem função fundamental, estruturalmente um átomo desloca-se de sua posição de equilíbrio no reticulado, por faltar certo número de vizinhos mais próximos, com isso, tende a mudar o número de coordenação de modo a encontrar uma configuração mais estável. Em meio ao transporte a nível atômico, há uma tendência de minimização de superfície por unidade de volume, esse processo continua até uma configuração estável sem migração de átomos, o que corresponde a tornar o raio de curvatura infinito. O ângulo entre os contornos e a sua curvatura são os dois princípios geométricos que governam o crescimento de grão. A consequência importante é que os grãos com acentuada curvatura e com número de lados inferior a seis, tendem a ser consumidos pelos maiores, com mais de 6 lados. A figura 2.10 demonstra os caminhos de crescimento de grãos, sendo que grãos maiores tendem a absorver os grãos com menor número de lados, as flechas indicam o caminho de deslocamento dos contornos de grãos. [36,38]

Figura 2.12 – Caminhos de crescimento de grãos



Adaptado de SHEWMON, P. **Transformations in Metals**, 316 (1969). [38]

2.4.5 Uso do óxido de magnésio como dopante na alumina

O óxido de magnésio é o aditivo comumente usado na sinterização da alumina. Em pequenas quantidades o óxido de magnésio controla o crescimento de grãos, e permitem que a alumina alcance valores de densidade próximo a da densidade teórica. Esses fatores são importantes para a obtenção de uma microestrutura com tamanhos de grãos pequenos e com baixa porosidade. O óxido de magnésio tem uma solubilidade limitada na alumina, essa solução sólida entre os componentes faz com que minimize o crescimento dos grãos de alumina [33], cada íon tem de se difundir em proporção à sua estequiometria na cerâmica. Consequentemente, a sinterização é controlada pelo íon mais lento transportado. [34,36]

Se a quantidade de óxido de magnésio exceder o limite de solubilidade, forma-se então o aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$), que não se solubiliza na alumina formando uma segunda fase, mas consegue dissolver até 50 % em mol na alumina podendo formar uma solução sólida na temperatura de 1700 °C. Pode-se encontrar esse composto precipitado nos contornos de grão em até 5 % em mol quando resfriado na temperatura de 800°C. A maior concentração possível de MgO na alumina com 100% de solubilidade é de 1400ppm de MgO, o que corresponde a 1 g de Al_2O_3 para 1,4 mg de MgO solúvel a 1830°C e de 300ppm e na temperatura de 1630°C a solubilidade é de 1 g Al_2O_3 para 0,3 mg em MgO. [24,37,39]

Os mecanismos possíveis que atuam na alumina na presença do MgO seriam:

- fixação dos contornos de grãos pela segunda fase, inibindo a ruptura desses contornos, e o consequente aprisionamento dos poros;
- segregação de impurezas do soluto nos contornos de grãos, que inibe o crescimento anormal dos grãos por efeito de arraste de soluto;
- fixação dos poros nos contornos de grãos, através da mudança na forma dos poros,
- e aumento na taxa de densificação em relação à taxa de crescimento de grãos, através da criação de defeitos na estrutura, devido ao MgO (modelo de formação de solução sólida). [37,39]

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PRECURSORES

Neste trabalho foram utilizados como precursores:

1. Ácido Oléico ($C_{18}H_{34}O_2$) marca Vetec:
2. Nitrato de alumínio nonahidratado $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ marca Vetec:
3. Hidróxido de amônio (NH_4OH) marca Vetec: Nitrato de magnésio ($Mg(NO_3)_2$): Utilizado como dopante em proporções de 500ppm e 1000ppm, como principal auxiliador na sinterização da alumina.

3.1.1 Síntese dos pós de alumina

O processo de síntese química foi feito de acordo com o método descrito por Lin [30]. Para isso o nitrato de alumínio nonahidratado ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) foi dissolvido em água destilada e em seguida foi acrescentado o hidróxido de amônio (NH_4OH) até pH 9. O precipitado formado foi filtrado usando papel de filtro analítico. O ácido oléico foi então acrescentado na razão 40:60 em relação a massa calculada de $Al(OH)_3$ seco. A mistura do precipitado com o ácido oléico foi feita em misturador mecânico por 30 minutos.

Para a preparação da alumina dopada com de MgO , o $Mg(NO_3)_2$ foi adicionado e dissolvido em água destilada juntamente com o $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Esse dopante foi utilizado por reconhecidamente auxiliar no processo de sinterização da alumina. [30]

3.1.2 Calcinação

A calcinação das resinas obtidas foi realizada em forno elétrico do tipo mufla, ao ar e com fluxo de oxigênio. O objetivo da calcinação foi de eliminar resíduos orgânicos provenientes do processo químico resultante da reação, além de promover as transformações de fases da alumina.

As resinas obtidas com e sem MgO foram primeiramente calcinadas a 500°C e em seguida calcinadas nas temperaturas de 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C, ao ar. A taxa de aquecimento utilizada foi de 5°C/min até atingir a temperatura desejada e foi mantida na temperatura de calcinação por 90 minutos.

Os pós obtidos da pré-calcinação a 500°C foram calcinados nas temperaturas de 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C com fluxo passante de O₂. A taxa de aquecimento foi de 5°C por minuto até atingir a temperatura desejada e mantida durante 90 minutos para garantir a estabilidade térmica. As condições de calcinação estudadas são apresentadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Condições de calcinação.

sem dopante	Adição de fluxo de O ₂	900°C	1000°C	1100°C	1200°C
	S/fluxo de O ₂	900°C	1000°C	1100°C	1200°C
500ppm MgO	Adição de fluxo de O ₂	900°C	1000°C	1100°C	1200°C
	S/ fluxo de O ₂	900°C	1000°C	1100°C	1200°C
1000ppm MgO	Adição de fluxo de O ₂	900°C	1000°C	1100°C	1200°C
	S/ fluxo de O ₂	900°C	1000°C	1100°C	1200°C

fonte: O autor.

3.2 CARACTERIZAÇÕES DOS PÓS CALCINADOS

Os pós obtidos nas diferentes temperaturas de calcinação foram caracterizados por análise térmica diferencial e termogravimétrica, difração de raios X, espectroscopia de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura.

3.2.1 Análise térmica diferencial e análise termogravimétrica (ATD/TG)

Os pós calcinados a 600°C foram caracterizados através de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (TG) para verificar as temperaturas de transformação de fase e a perda de massa durante o processo de calcinação. Para

isso, foi utilizado o equipamento Texas Instruments, modelo SDT 2960, da temperatura ambiente até 1300°C, à taxa de aquecimento de 5°C/min com atmosfera de ar sintético, com fluxo de 100 ml/min.

Nessa análise as amostras foram colocadas em cadinhos de alumina e posicionadas sobre a microbalança do equipamento. Com o sistema fechado, iniciou-se o aquecimento controlado. À medida que a amostra foi aquecida a microbalança detectou as alterações de massa e um termopar colocado junto à amostra e ao padrão inerte detectou a mudança de temperatura na amostra. Foi utilizado fluxo de ar sintético para auxiliar na retirada dos gases formados na decomposição dos compostos orgânicos, evitando contaminação do equipamento.

3.2.2 Difração de raios X

Pela difração de raios X foi possível acompanhar as transformações de fases da alumina para diferentes temperaturas de calcinação, verificando em que fase cristalográfica encontra-se a alumina. Para esta análise foi utilizado um difratômetro modelo XRD-6000, marca Shimadzu 1, com radiação $K_{\alpha}(Cu)$, com $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$. A velocidade de varredura utilizada foi de 2°/minuto, variando 2θ de 5° a 90°. O tamanho de cristalito (D_c) foi determinado pelo alargamento dos picos de difração conforme o método de Sherrer [41], de acordo com a equação:

$$D_c = \frac{0,9\lambda}{(FWHM) \cos \theta} \quad (1)$$

Onde: FWHM é a largura total a meia altura, λ é radiação incidente e θ é o ângulo de incidência sobre a amostra.

3.2.3 Espectroscopia no Infravermelho

Para a análise de espectroscopia no infravermelho foi utilizado o espectrofotômetro Nicolet 4700 FT-IR. Os pós calcinados foram misturados com brometo de potássio (KBr). O KBr é um sal altamente puro que não absorve radiação infravermelha, então as linhas de espectro que irão aparecer serão apenas as linhas do material a ser analisado. Pela análise de infravermelho pode-se determinar a

parte orgânica que não foi completamente eliminada pela calcinação, e pode-se verificar a formação da fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ conforme relatado por P.Tarte [42]. A estrutura da fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é construída por octaedros, sendo o traço mais característico a ocorrência de duas bandas fortes perto de 650 e 600 centímetros⁻¹. A tabela 3.2 demonstra algumas faixas de absorção para o óxido de alumínio. [45]

Tabela 3.2 - Faixas de absorção para o óxido de alumínio.

	AlO_4	AlO_6	Referências
	900-800	Próximo 750	KOLESOVA
Al-O Frequência Vibracional (cm^{-1})	900-775 e 675-575	760 e 670	SCJZROEDERS LYONS
	Condensada 900-700	Condensada 680-500	TARTE
	Isolada 800-650	Isolada 530-400	

fonte: TARTE, P. **Infrared spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO_4 tetrahedra and AlO_6 octahedral**. University of Liège, Department of General Chemistry, Liège, Belgium (Received 21 November 1966). [42]

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a caracterização da morfologia dos pós por microscopia eletrônica de varredura, os pós calcinados foram colocados sobre uma fita condutora de carbono e posteriormente recobertos com uma fina camada de ouro, para que ocorresse um caminho condutor entre a amostra e o porta amostra. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, marca SHIMADZU, modelo SSX-500.

3.3 CONFORMAÇÕES DOS CORPOS-DE-PROVA

Todos os pós de alumina calcinados que apresentaram a fase estável $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, foram conformadas na forma de pastilhas com diâmetro de 8 mm e com uma pressão uniaxial de aproximadamente 120 Mpa, para que fosse possível a remoção do corpo de prova do molde sem danificá-lo. Para cada amostra foram conformadas 3 corpos de prova para posterior comparação de resultados.

3.4 SINTERIZAÇÃO

A sinterização das amostras conformadas foi feita na temperatura de 1600°C com taxa de aquecimento de 10°C/min., e patamar de 2 horas, num forno elétrico Lindberg Blue M, tipo Box.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA SINTERIZADOS

Os corpos-de-prova foram caracterizados por medidas de densidade aparente e microscopia eletrônica de varredura.

3.5.1 Densidade aparente

As medidas de densidade aparente dos corpos-de-prova sinterizados foram feitas pelo método de Arquimedes [43], imergindo a amostra em meio líquido (água). Para o cálculo foi utilizada a seguinte equação:

$$\rho = \frac{M_s}{M_U + M_i} \rho_{H_2O} \quad (2)$$

Onde : ρ = Densidade aparente.

M_s = Massa seca do corpo-de-prova.

M_U = Massa úmida do corpo-de-prova, após ele ter permanecido imerso em água durante 24 horas.

M_i = Massa do corpo-de-prova imerso em água.

ρ_{H_2O} = Densidade da água na temperatura em que foi realizada a medida.

3.5.2 Microscopia eletrônica de varredura dos materiais sinterizados

Para a caracterização da microestrutura por MEV, os corpos-de-prova sinterizados foram fraturados e recobertos com uma fina camada de ouro.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir são apresentados os resultados obtidos. Foram feitas análises térmicas onde se verificou as reações endotérmicas e exotérmicas da calcinação; difratometria de raios X para verificação das transições de fase da alumina durante o processo de calcinação; espectroscopia no infravermelho para a constatação das ligações entre Al-O em suas respectivas bandas de vibração e micrografias para a análise da morfologia dos pós.

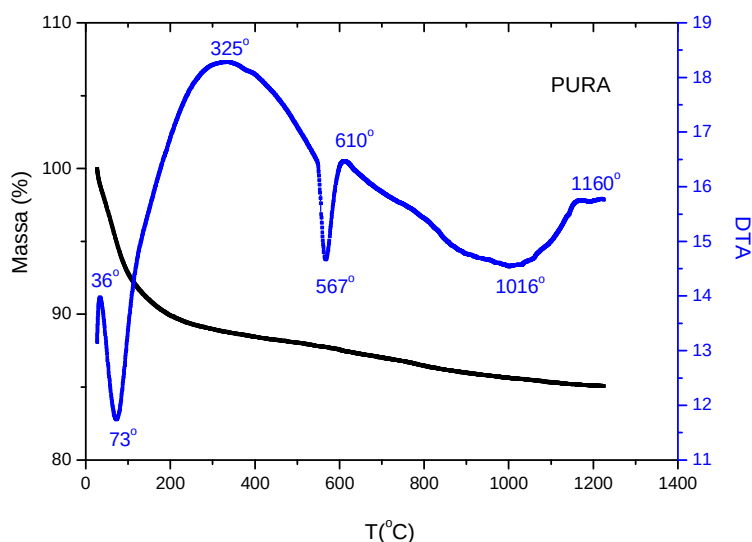
4.1 ANÁLISES TÉRMICAS (ADT/TG)

A análise térmica teve como objetivo verificar as reações tanto exotérmicas para a eliminação dos compostos orgânicos, quanto endotérmicas provenientes das transformações do Al_2O_3 .

Pela análise térmica (ATD/TG) foi possível verificar a perda de massa ao longo do gradativo aumento de temperatura dos pós calcinados. Para esta análise as amostras foram calcinadas a uma temperatura de 600°C, para que as transformações de fase da alumina pudessem ser detectadas, essa temperatura de calcinação foi necessária para uma maior retirada de material orgânico. Para esta análise foi utilizado duas rampas de aquecimento, sendo a primeira a 15°C/min até a temperatura de 600°C (temperatura de pré-calcinação), e após atingir esse primeiro patamar iniciou-se a segunda rampa com 5°C/min até a temperatura de 1300°C.

Os resultados da ATD/TG da amostra de alumina sem dopagem são apresentados na figura 4.1.

Figura 4.1 - Curvas de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica para a alumina sem dopante.



Pode-se observar que há um pico exotérmico largo entre 200 e 700°C, acompanhado da perda de massa, o que sugere que, mesmo calcinada a 600°C, ainda há a decomposição de compostos orgânicos.

Todas as análises térmicas apresentam um pico endotérmico na faixa de 580 a 610°C, caracterizando a mudança na taxa de aquecimento que passou de 15°C/min para 5°C/min, sendo irrelevante esse pico para a análise.

É relativamente difícil identificar o pico exotérmico para a transformação da α -Al₂O₃. Segundo Wefers e Misra [44] a fase θ -Al₂O₃ está presente antes da transformação de fase reconstitutiva para α -Al₂O₃. No termograma de ATD, o pico relacionado a transformação para a fase α -Al₂O₃ ocorre a uma temperatura de 1160°C, porém o início da formação do pico ocorre a 1016°C, o que pode estar relacionado à formação lenta da fase α -Al₂O₃ ao invés de uma transformação repentina em uma faixa estreita de temperatura. Isso se deve a ação do ácido oléico usado como surfactante, o que foi observado por Lin et al. [8]

As figuras 4.2 e 4.3 apresentam as análises térmicas das aluminas com 500ppm e 1000ppm de MgO, respectivamente. Verifica-se que para a figura 4.2, a adição de 500ppm de MgO alterou o início de transformação da α -Al₂O₃ de 1016°C para amostra sem dopagem, para 1064°C, retardando inclusive o término de transformação de 1160°C para 1238°C. O mesmo ocorre para a amostra dopada com 1000ppm (figura 4.3), porém com um aumento de temperatura maior do que as

amostras sem dopante e com 500ppm, sendo a temperatura inicial 1078°C e final 1251°C, caracterizando uma relação direta da dopagem de MgO com as temperaturas de transformação de fase da alumina.

Observa-se também que para todas as aluminas estudadas, a perda de massa foi a mesma no processo de aquecimento, como esperado.

Figura 4.2 – Curvas de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica para a alumina com 500ppm de MgO.

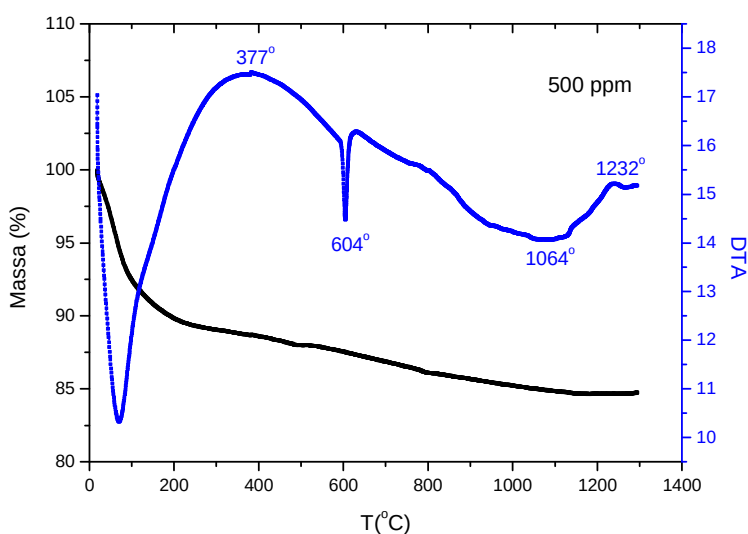
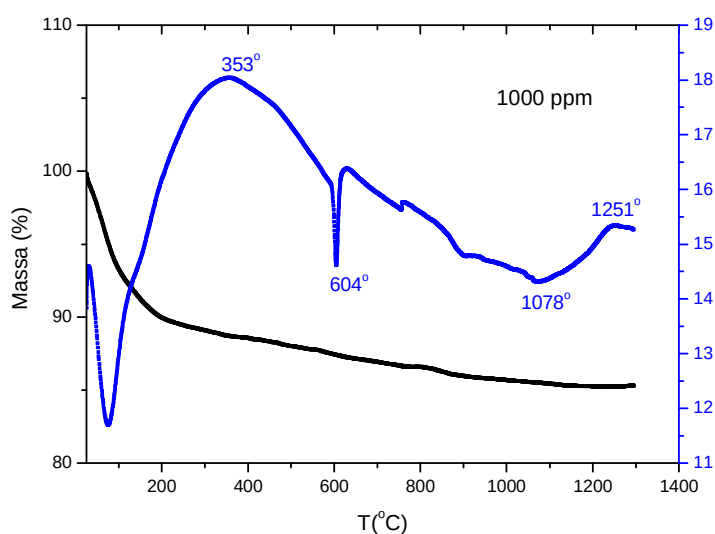


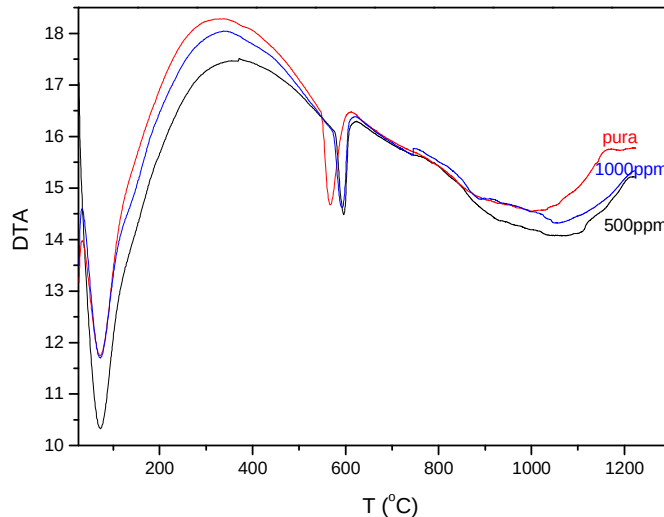
Figura 4.3 – Curvas de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica para a alumina com 1000ppm de MgO.



A figura 4.4 compara as análises térmicas da alumina sem dopante, alumina dopada com 500ppm e alumina dopada com 1000ppm mostrando do deslocamento

da transformação para a fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ para temperaturas mais altas com a adição do dopante.

Figura 4.4 – Curvas de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica para a alumina sem dopante, alumina dopada com 500ppm de MgO e alumina dopada com 1000ppm.



Com os resultados das análises térmicas foi possível identificar que a dopagem alterou a temperatura de transformação de fase. Mantendo a fase Θ a temperaturas mais elevadas.

4.2 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A análise de difração de raios X foi realizada para verificar as transformações de fase para a formação de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nas diferentes temperaturas de calcinação utilizadas. Nos difratogramas apresentados nas figuras 4.5 a 4.9 são mostrados os difratogramas obtidos para os pós de alumina sem dopante sem MgO, para os pós calcinados de alumina sem dopante em atmosfera de O_2 , para os pós calcinados de alumina com 500ppm de MgO, para os pós calcinados de alumina com 1000ppm e para os pós calcinados de alumina com MgO em atmosfera de O_2 , respectivamente.

Figura 4.5 – Difração de raios X dos pós de alumina sem dopante calcinados nas diferentes temperaturas ao ar.

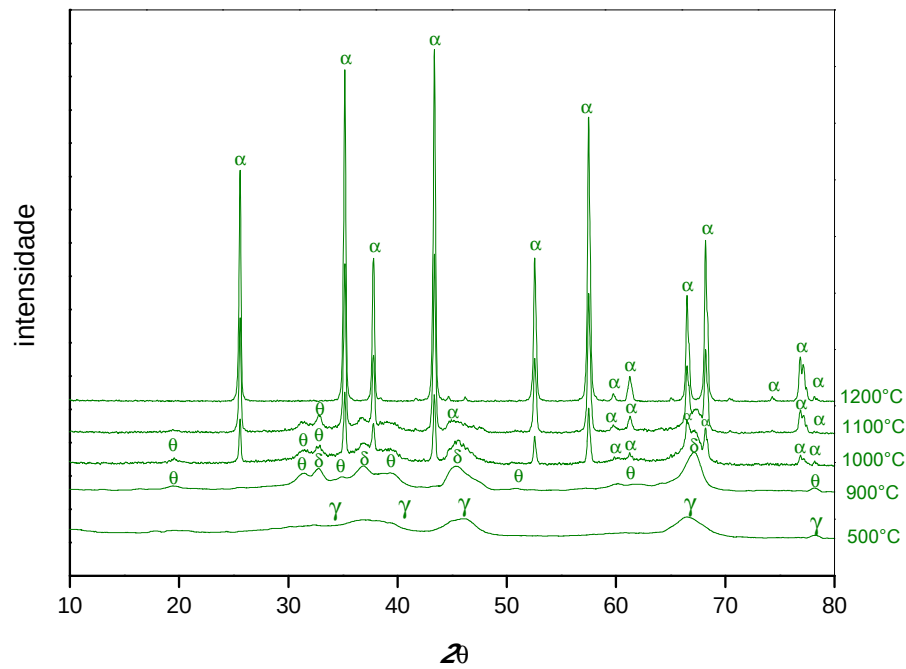


Figura 4.6 - Difração de raios X dos pós de alumina sem dopante calcinados em atmosfera de O_2 nas diferentes temperaturas

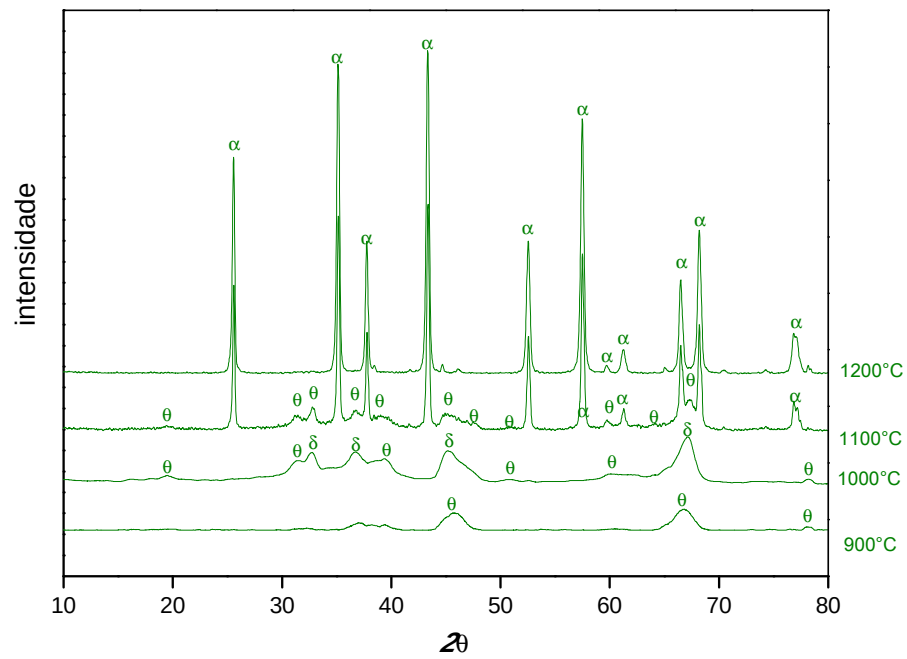


Figura 4.7 - Difração de raios X dos pós de alumina com 500ppm MgO calcinados nas diferentes temperaturas ao ar.

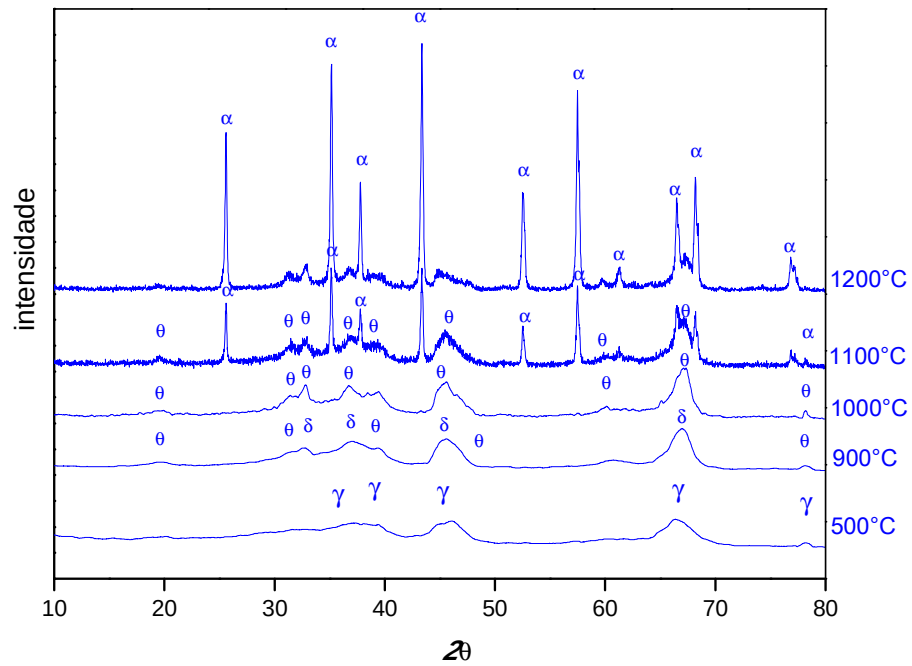


Figura 4.8 – Difração de raios X dos pós de alumina com 1000ppm calcinados nas diferentes temperaturas ao ar.

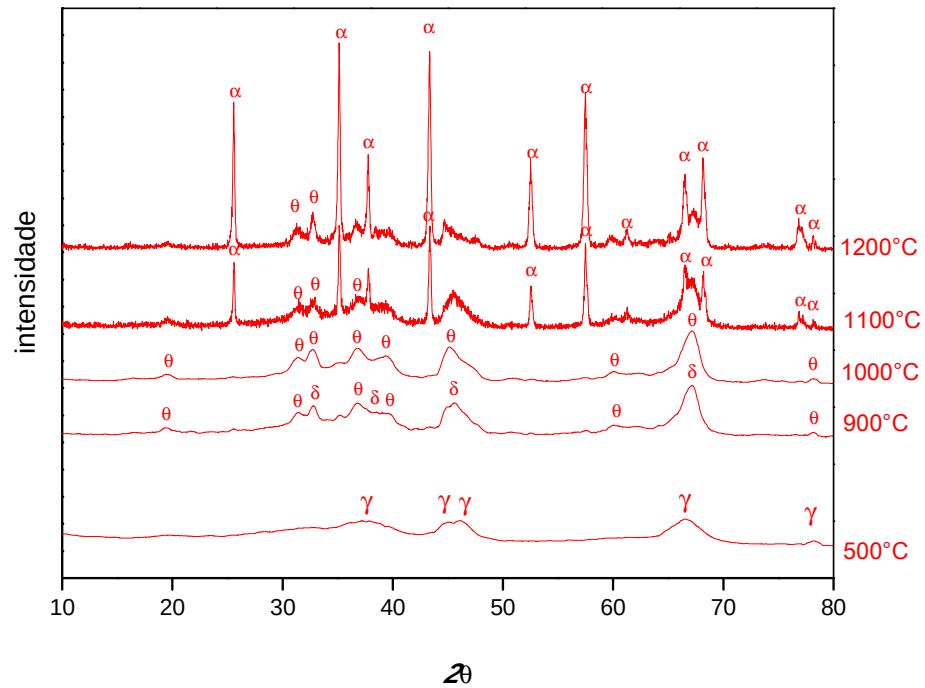
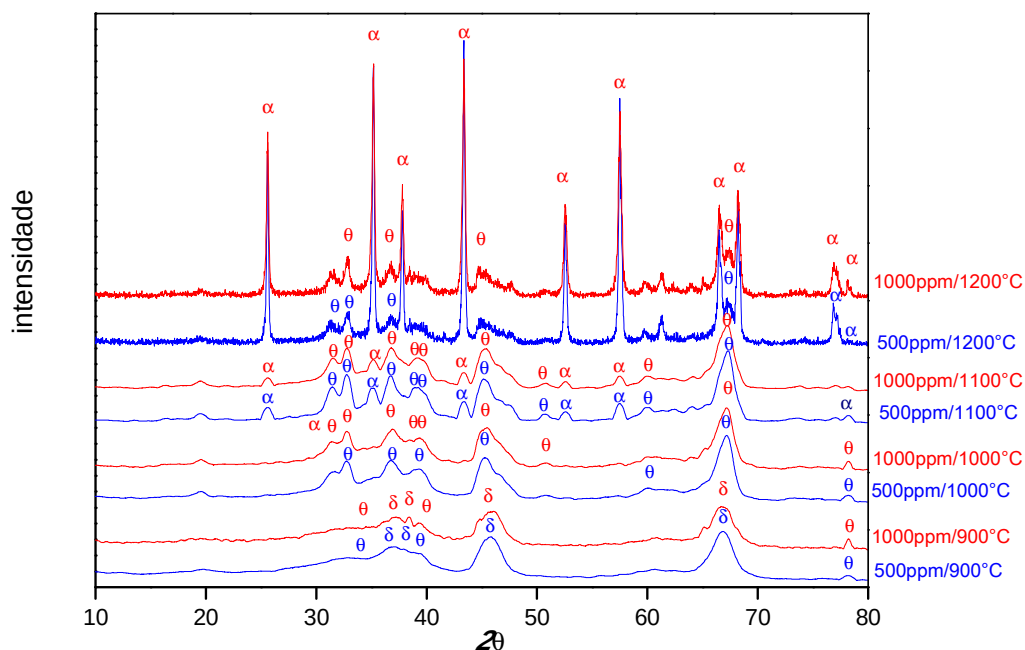


Figura 4.9 - Difração de raios X dos pós de alumina com MgO calcinados em atmosfera de O₂ nas diferentes temperaturas



Pode-se observar que, após a calcinação a 500°C, feita para eliminar grande parte dos orgânicos presentes na síntese, os pós apresentam picos largos e predominância da fase γ -Al₂O₃, relativa à primeira etapa de transformação em baixa temperatura da alumina. O material orgânico é um fator de impedimento da transformação completa da fase cristalina tetragonal γ . [45,46]

Pela análise de difração de raios X, da figura 4.5, pode-se verificar que, para o pó de alumina preparado sem adição de MgO, a 900°C ainda não há a formação de α -Al₂O₃, estando presente apenas as fases δ -Al₂O₃ e θ -Al₂O₃. Após a calcinação a 1000°C já há a presença da α -Al₂O₃, porém existem também muitos picos referentes a θ -Al₂O₃, isso indica que a essa temperatura a transformação para a fase estável da α -Al₂O₃ já se iniciou. Em 1100°C, apesar dos picos de α -Al₂O₃ apresentarem-se mais intensos, ainda restam picos da θ -Al₂O₃, sendo que somente a 1200°C ocorre a transformação completa para α -Al₂O₃.

Para os pós com adição de MgO, cujos difratogramas são apresentados nas figuras 4.7 e 4.8, a transformação para a fase α -Al₂O₃ ocorre em temperaturas superiores quando comparadas aos pós sem MgO. Nota-se que, a fase α -Al₂O₃ só

aparece na temperatura de calcinação de 1100°C, sendo que com 500ppm a predominância de picos de α -Al₂O₃ foram superiores aos da amostra contendo 1000ppm de MgO (figura 4.9). A 1200°C, os pós com adição de MgO apresentam-se totalmente na fase α -Al₂O₃.

Nas figuras 4.10 e 4.11, que apresentam os difratogramas da alumina sem dopante, alumina dopada com 500ppm de MgO e alumina dopada com 1000ppm de MgO, calcinadas a 1100°C e 1200°C, respectivamente, observa-se mais claramente a diferença nas temperaturas de transformação para a fase α -Al₂O₃, quando as aluminas são dopadas com MgO. Nota-se que os picos característicos da formação da fase estável para as aluminas dopadas apresentam-se com uma menor intensidade, quando comparadas com a amostra de alumina sem dopante, sendo essa diferença mais visível para a temperatura de 1100°C (figura 4.10). Nota-se também que, a 1100°C, em todas as aluminas aparecem picos característicos de θ -Al₂O₃, caracterizando esta fase transitória. A 1200°C, a alumina sem dopante praticamente já foi toda transformada, enquanto as aluminas dopadas ainda apresentam muita alumina de transição (θ -Al₂O₃). Esse fato indica que o dopante retarda o processo de transformação para a fase α -Al₂O₃.

Figura 4.10 – Difração de raios X dos pós calcinados na temperatura de 1100°C.

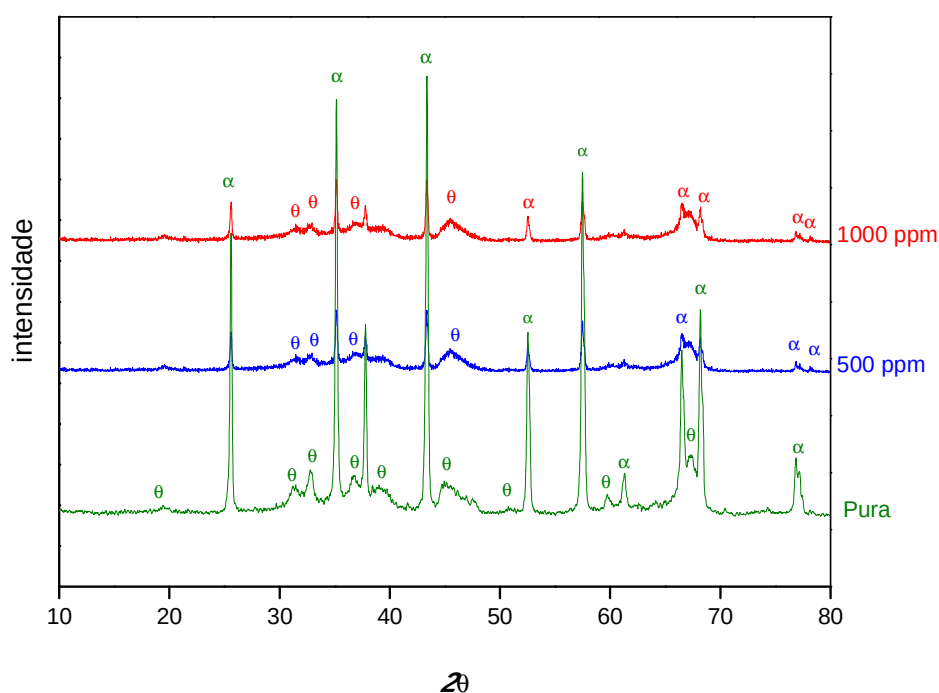
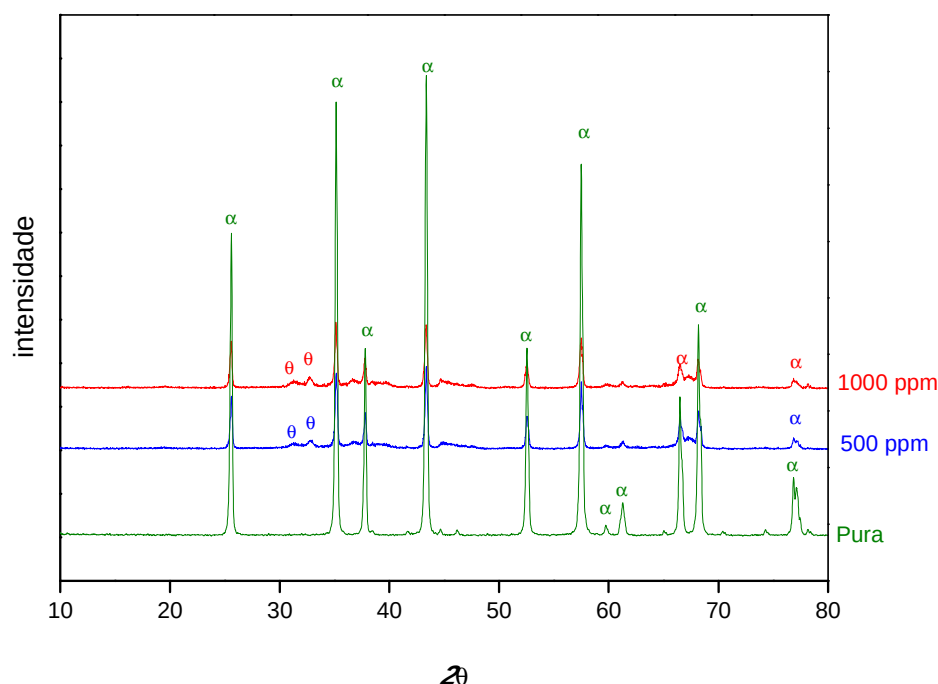


Figura 4.11 – Difração de raios X dos pós calcinados na temperatura de 1200°C.



Analisando-se a calcinação dos pós de alumina feita com fluxo de O₂, observa-se que, em todos os casos as temperaturas para transformação para a fase α -Al₂O₃ foi aumentada, quando comparadas aos pós calcinados ao ar, como mostrado nas figuras 4.6 e 4.9. Na calcinação com fluxo de O₂, a fase α -Al₂O₃ somente começa a aparecer na temperatura de 1100°C.

Para a temperatura de calcinação de 1200°C, os pós calcinados praticamente só apresentam a fase α -Al₂O₃, exceto os pós com 1000ppm que apresentam também nessa temperatura picos característicos da θ -Al₂O₃, indicando que a transformação ainda não foi completa.

Observa-se que os pós de alumina sem dopante e com adição de MgO calcinados ao ar e em atmosfera de O₂ apresentaram a seguinte sequência de transformações:



Examinando a transformação da θ -Al₂O₃, Wen e Yen [47] relataram que a transformação θ -Al₂O₃ $\rightarrow$ α -Al₂O₃ envolve dois estágios: nucleação e crescimento dos cristalitos. Uma vez que o crescimento do cristalito de θ -Al₂O₃ aproxima-se a 20nm, ocorre a nucleação do cristalito de α -Al₂O₃. Um cristalito de θ -Al₂O₃ forma um cristalito de α -Al₂O₃. Contudo, no processo com emulsificação com ácido oléico, o

cristalito contém compostos de carbono, que previnem que as partículas de Al_2O_3 se combinem umas com as outras, fazendo desaparecer a fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Quando os componentes da emulsão contendo ácido oléico, água e $\text{Al}(\text{OH})_3$ reagem uns com os outros em um processo térmico, o mecanismo é diferente dos outros processos de transformação de fases.

Como observado nos trabalhos de Lin e colaboradores [35,46,48], a transformação de fase observada foi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. A fase δ é identificada na temperatura de calcinação de 900°C , e a fase θ é evidente a 1000°C .

A tabela 4.1 mostra o tamanho de cristalitos calculados a partir do método de Scherrer [41]. Observa-se que, com o aumento na quantidade de dopante, o tamanho dos cristalitos diminuiu. Como, quando ocorre a transformação das fases das aluminas de transição para a fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ há uma aumento no tamanho de cristalito, devido ao mecanismo de formação desta fase estável, esses resultados confirmam que o dopante MgO retarda a transformação para a fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, como observado nos difratogramas apresentados.

Duas suposições podem ser feitas para explicar o efeito do MgO no na transformação de fase da alumina.

- Segregação/precipitação do MgO para a superfície dos cristalitos, gerando a diminuição da mobilidade dos átomos superficiais e assim controlando a coalescência entre os cristalitos que leva ao crescimento.
- O MgO (dopante) pode ocupar sítios vacantes da rede da Al_2O_3 , dificultando a mobilidade atômica que faz com que haja o crescimento dos cristalitos pelo processo de difusão pela rede, sendo que ambos os fenômenos podem ser concorrentes dependendo da temperatura do tratamento térmico. [59]

Tabela 4.1 -Tamanho médio de cristalitos baseado no método de Scherrer. [41]

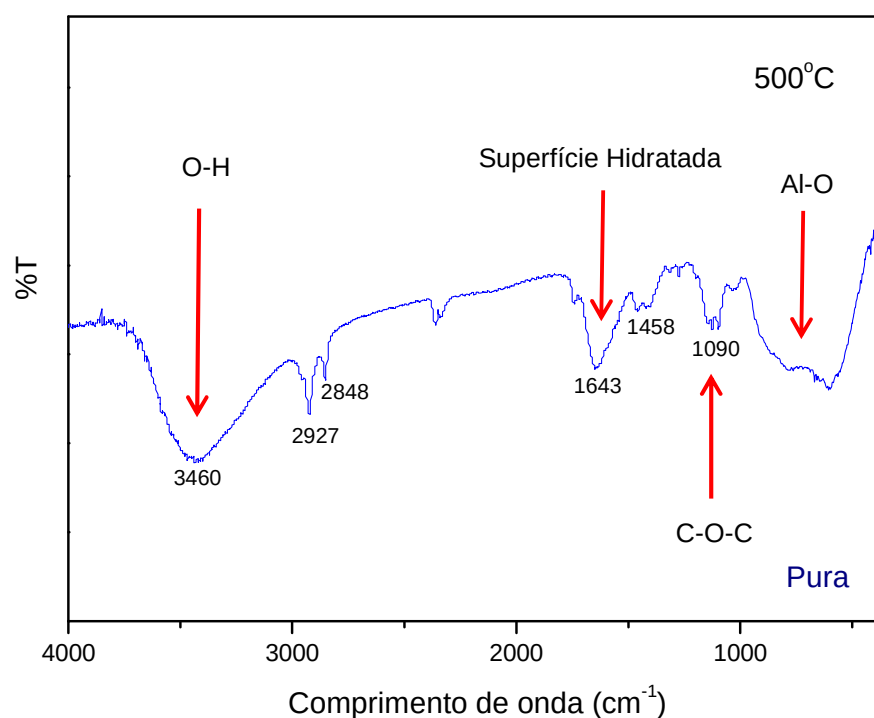
Amostra	Calcinação	Temperatura	2θ	β (rad.)	D (nanômetros)
Al_2O_3	Sem fluxo O_2	1100°C	43,36	0,007682	24,44
Al_2O_3	Sem fluxo O_2	1200°C	43,36	0,007317	25,66
$\text{Al}_2\text{O}_3+500\text{ppm}$	Sem fluxo O_2	1100°C	43,37	0,009970	18,83
$\text{Al}_2\text{O}_3+500\text{ppm}$	Sem fluxo O_2	1200°C	43,35	0,010486	17,91
$\text{Al}_2\text{O}_3+1000\text{ppm}$	Sem fluxo O_2	1100°C	43,33	0,022358	8,41
$\text{Al}_2\text{O}_3+1000\text{ppm}$	Sem fluxo O_2	1200°C	43,35	0,019317	9,72

4.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PARA OS PÓS CALCINADOS

A análise de espectroscopia no infravermelho foi feita para analisar as transições de fases da alumina e verificar a presença de material orgânico em todas as etapas do processo até a formação da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Na calcinação inicial a 500°C observa-se pelo espectro de infravermelho apresentado na figura 4.12, uma banda de absorção forte e larga a 3460 cm^{-1} e outras bandas a 2927 , 1643 , 1458 e 1090 cm^{-1} . Essas bandas estão relacionadas às ligações presentes no ácido oléico, utilizado no processo de emulsificação e também ao oleato de alumínio, formado durante o processo de síntese.

Figura 4.12 - Espectro de infravermelho do pó de alumina sem dopante calcinada na temperatura de 500°C .



MacDonald et al [50] verificou que o espectro de infravermelho para emulsões diferem significativamente do processo com maior quantidade de água. Para processo com grande quantidade de água são incluídas no espectro três bandas, a 3580 , 3480 e 3280 cm^{-1} , referentes ao estiramento de OH. As frequências baixas indicam as cadeias poliméricas ou dímeros ligadas por ligações de

hidrogênio, já os picos de frequência alta pertencem a dímeros de água ou grupos de O-H livres.

Neste trabalho utilizou água em abundância, para a obtenção do gel de boemita (AlOOH), assim ocorre um pico largo entre $3650\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ (figura 4.12), referente ao estiramento O-H. Quando o ácido oléico reage vigorosamente, o alumínio é absorvido pelo ácido oléico, resultando num oleato de alumínio (figura 4.14). Os picos entre $1034\text{--}1095\text{ cm}^{-1}$ referem-se às ligações C-O-C entre as cadeias de hidrocarbonetos. De 500°C a 1200°C , o ácido oléico forma cadeias de carbono, e a transformação de fase da alumina ocorre. As cadeias de carbono coexistem com a alumina e desaparecem a 1200°C .

Chukin e Seleznev [51] utilizaram a técnica de infravermelho para identificação as transformações de fase da boemita para a alumina. Quando a fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é formada, picos largos de alumínio coordenado tetraedricamente Al (IV) na faixa de $700\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ e de alumínio coordenado octaedricamente Al (VI) na faixa de $900\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ aparecem no espectro

Na figura 4.15, que apresenta o espectro de infravermelho da alumina sem dopante pode-se observar que, à medida que a temperatura de calcinação é aumentada, foram formadas diferentes fases da Al_2O_3 (na faixa de 400 a 900 cm^{-1}), e ligações com carbono (na faixa de 1400 a 1650 cm^{-1}), com bandas muito semelhantes à dos carbonos relatados em outros trabalhos. [48, 49, 50, 60]

A análise de infravermelho para a transformação da boemita em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é apresentada na tabela 4.2. Santhiya et al [52] atribui a banda larga de absorção em 3451 cm^{-1} a grupos hidroxilas e a banda a 1646 cm^{-1} à presença de carbono. Bandas largas e intensas que aparecem na faixa de $400\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ estão relacionadas com vibração de estiramento Al—O, sendo que, na temperatura de 1200°C , as bandas a aproximadamente 450 cm^{-1} a 600 cm^{-1} são características das ligações O-Al-O referentes a coordenação octaédrica do alumínio (AlO_6), indicando a presença de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. As bandas presentes nas amostras calcinadas nas temperaturas menores são características do estiramento de tetraedros Al-O, formado pelos íons alumínio, os quais assumem coordenação tetraédrica nas aluminas de transição.

Com o aumento da temperatura de calcinação há o aumento da intensidade das bandas na faixa de $400\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, em contra partida, há a diminuição da intensidade das bandas de 3451 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} .

Figura 4.13 - Espectro de infravermelho dos pós de alumina sem dopante calcinados em diferentes temperaturas.

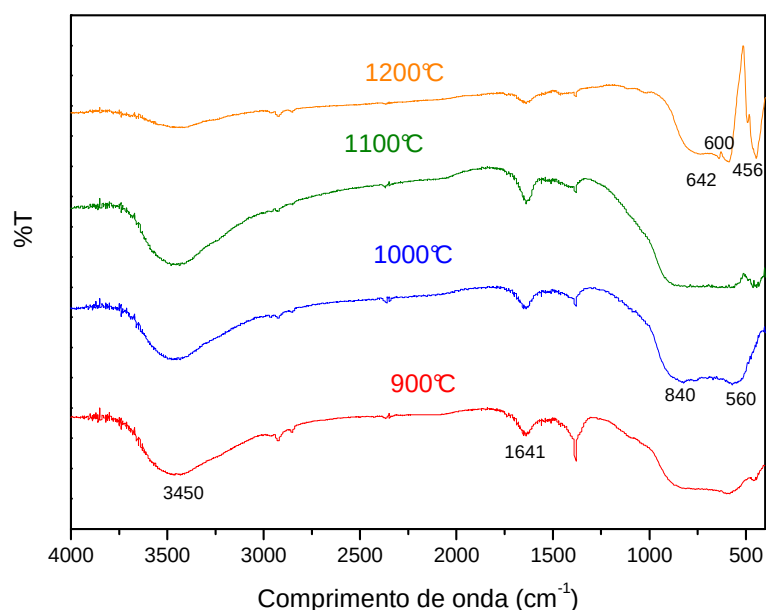


Tabela 4.2 – Espectro de Infravermelho da transformação da Boehmite para a α - Al_2O_3

Fase/temperatura de transformação	Espectro de Infravermelho			
	Ligações das hidroxilas (grupo O-H)	das hidroxilas (grupo O-H)	Hidroxilas ligadas entre camadas por ligações de H	Superfície hidratada
Boehmite	3600 cm^{-1} ~3100 cm^{-1} (localizado em planos diferentes ou arestas)		2000-1800 cm^{-1}	1600-1320 cm^{-1}
γ - Al_2O_3 440°-450°C	3780-3880, 3740-3750, 3730-3740, 3700-3720, 3690-3710, 3660-3580, ~3360 cm^{-1}		Desaparecidas (300°- 400°)	1000-200 cm^{-1} (várias bandas)
δ - Al_2O_3 800°C				Al(IV)-O 700-200 cm^{-1} Al(IV)-O 900-700 cm^{-1} (Intensidade decrescente da banda ~900 cm^{-1}) Bandas nítidas em 370 e 330 cm^{-1}
Θ - Al_2O_3				500-900 cm^{-1} divisão de duas bandas (Condensado AlO_4 tetraedral em 900-700 cm^{-1}) (Condensado AlO_6 tetraedral em 680-500 cm^{-1})
α - Al_2O_3 /1200°C				450-460 cm^{-1} AlO_6 octaedro isolado em 530-400 cm^{-1} 640-590 cm^{-1} (duas bandas fortes perto de 650 e 600 cm^{-1} são condensados de AlO_6 octaedral.

Fonte: LIN, C. P.; WEN S. B., "Variations in a Boehmite Gel and Oleic Acid Emulsion under Calcination", *J. Am. Ceram. Soc.*,85[6] 1467-72 (2002). [28]

As figuras 4.16 e 4.17 apresentam os espectros de infravermelho dos pós de alumina dopados com 500 e 1000ppm de MgO e calcinados nas temperaturas de 900, 1000, 1100 e 1200°C, respectivamente. Quando comparados com os espectros da alumina não dopada (figura 4,15), observa-se que, com o aumento da quantidade de dopante, as frequências de vibração referentes a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($450\text{-}600\text{cm}^{-1}$) não são nítidas, nem mesmo a 1200°C, aparecendo apenas bandas largas, na faixa de 400 a 800 cm^{-1} , referentes as aluminas de transição. Isso comprova os resultados já apresentados de difração de raios X e análise térmica, que indicam que o MgO altera as temperaturas de transformação para a fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

A presença de água adsorvida aparece em $1650\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$, frequência atribuída ao modo de deformação angular de grupos OH ($\delta\text{-OH}$). [53,54,55]

Figura 4.14 - Espectro de infravermelho dos pós de alumina com 500ppm de MgO calcinados em diferentes temperaturas.

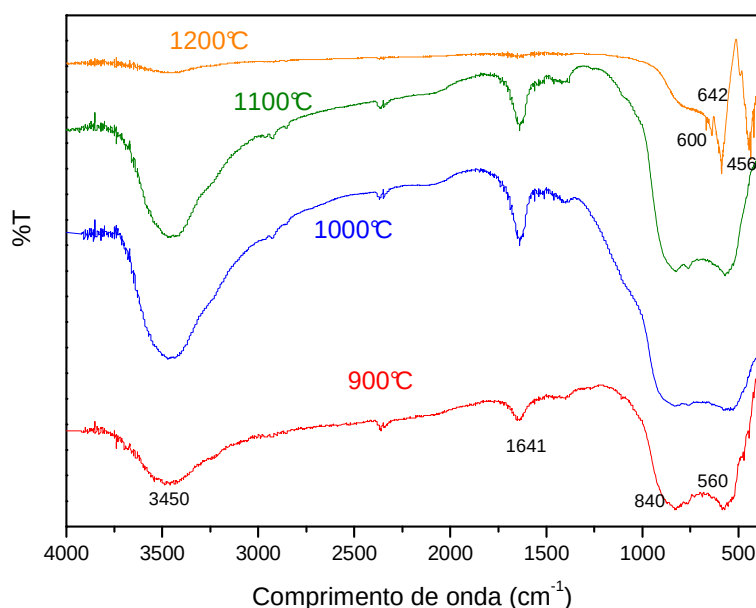
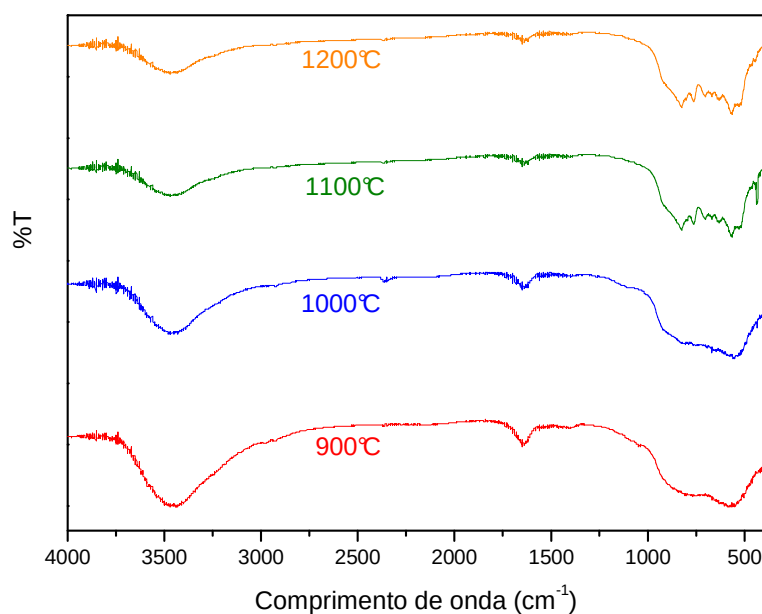


Figura 4.15 - Espectro de infravermelho dos pós de alumina com 1000ppm de MgO calcinados em diferentes temperaturas.



Quando comparadas as alumina calcinadas em atmosfera de O₂ (figuras 4.18, 4.19 e 4.20), pode-se notar que para as temperaturas de 1000 e 1100°C não ocorre a transformação completa para a α-Al₂O₃, sendo visível essa transformação apenas na temperatura de 1200°C (figura 4.20). De acordo com as vibrações indicadas, pode-se observar bandas intensas que aparecem nas faixas 450-460 cm⁻¹ e 640-590 cm⁻¹, que são relacionadas à transformação para a α-Al₂O₃. [42]

Figura 4.16 - Espectro de infravermelho dos pós de alumina calcinados na temperatura de 1000°C com e sem atmosfera de O₂

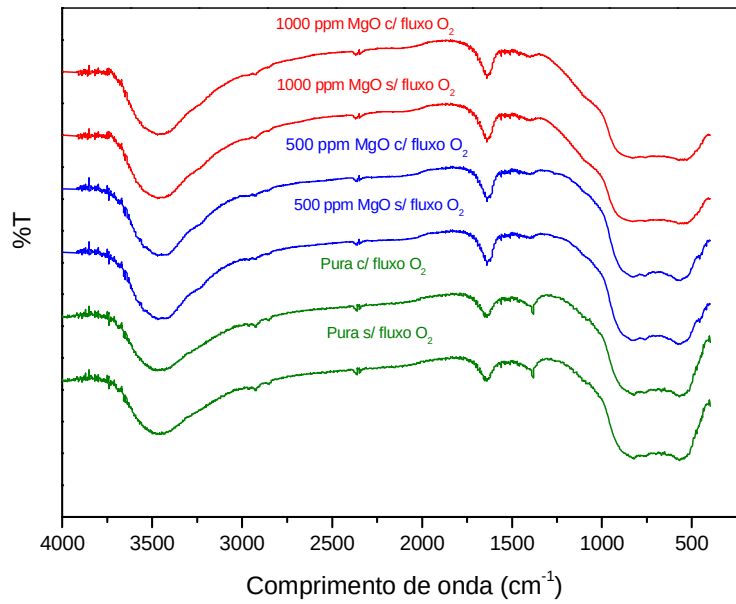


Figura 4.17 - Espectro de infravermelho dos pós de alumina calcinados na temperatura de 1100°C com e sem atmosfera de O₂

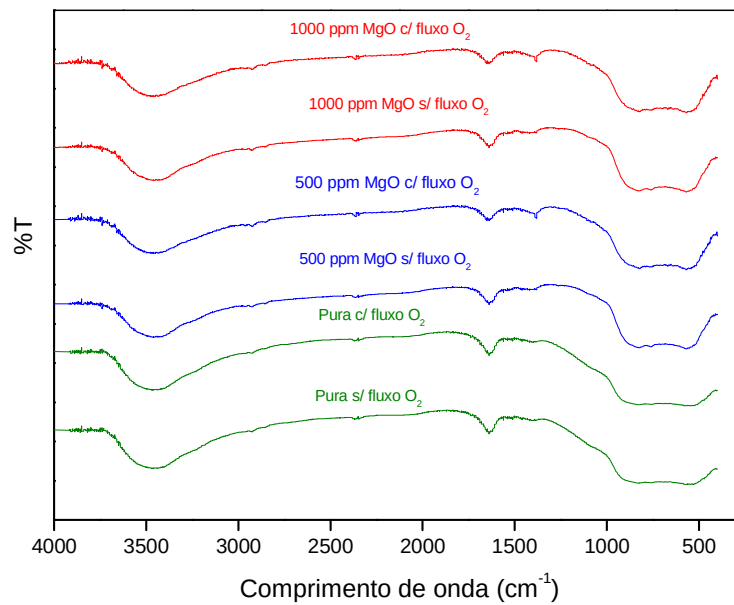
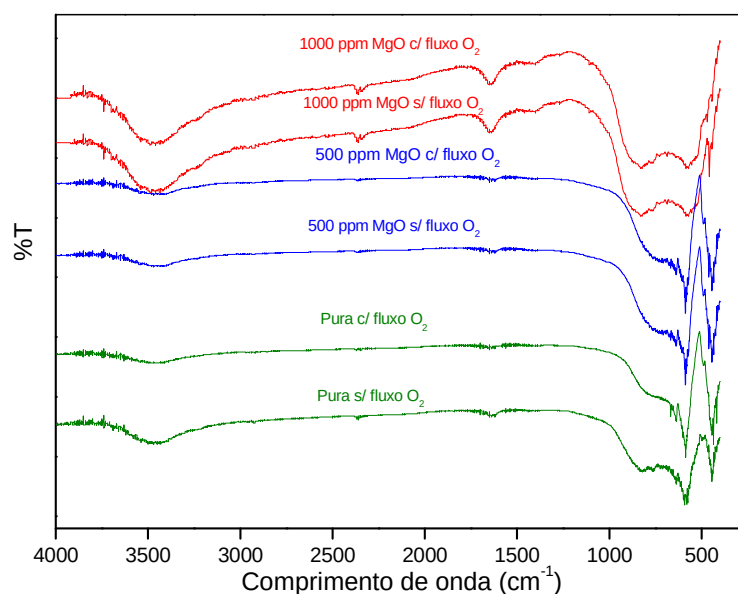


Figura 4.18 - Espectro de infravermelho dos pós de alumina calcinados na temperatura de 1200°C com e sem atmosfera de O₂



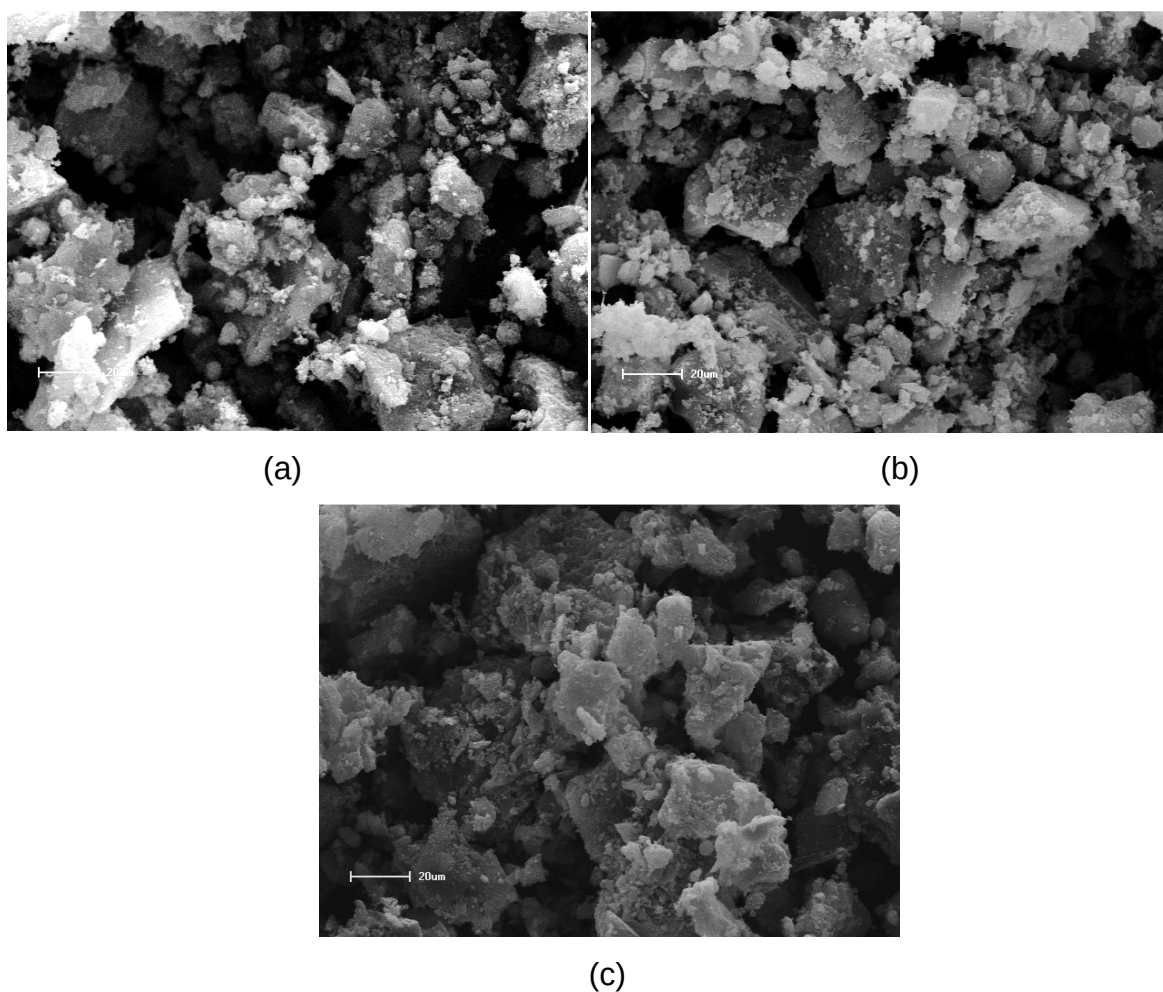
Todos os espectros apresentam, nas temperaturas menores de calcinação, duas bandas de baixa intensidade no intervalo de frequência 1700-1200 cm⁻¹ que são atribuídas às adsorções de carbono na superfície da alumina [56,57]. As regiões de energia mais altas podem ser atribuídas ao CO₃²⁻, bidentado, diferentemente do carbono monodentado que tem como característica baixas regiões de energia [56,57]. Com o aumento da temperatura de calcinação, fica evidenciado que a pureza vai aumentando, no entanto ainda podem ser notadas bandas de baixa intensidade, o que ainda indica a presença de carbono até a temperatura de 1100°C.

Na verificação através das análises de difratometria de raios X e espectroscopia de infravermelho constatarem-se as transformações de fases existentes no processo de calcinação, conforme citados em trabalhos anteriores. [42,50]

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA OS PÓS CALCINADOS

As micrografias dos pós de alumina, alumina com 500ppm de MgO e alumina com 1000ppm de MgO, calcinadas a 500°C, são apresentadas na figura 4.21. As imagens para os três pós mostram uma morfologia característica de aglomerados contendo material orgânico, observada pela forma plana nas superfícies das partículas.

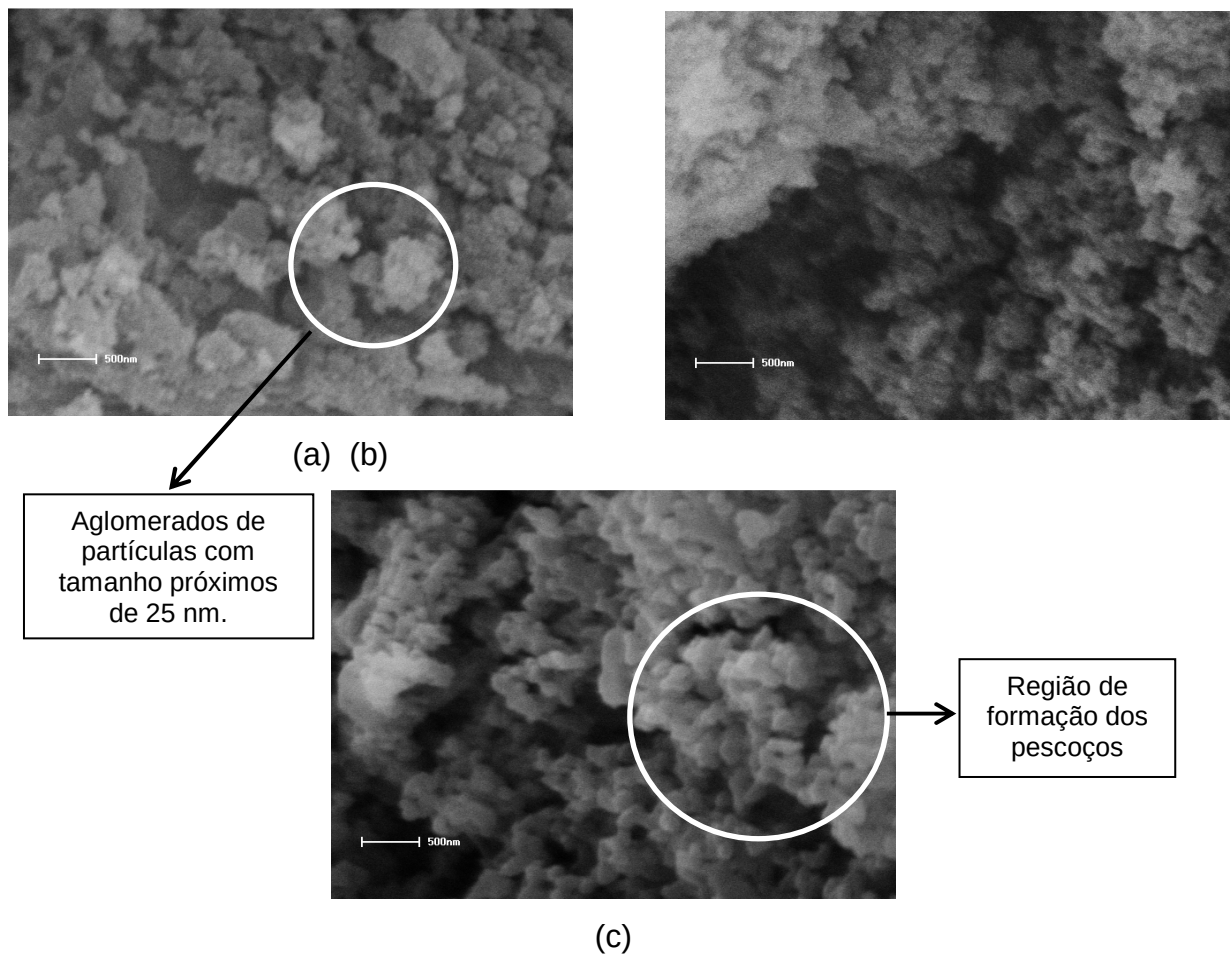
Figura 4.19 – Micrografia dos pós calcinados a 500°C: (a) Alumina sem dopante, (b) Alumina com 500ppm MgO e (c) Alumina com 1000ppm.



As micrografias para os pós de alumina sem dopante calcinadas nas temperaturas de 1000, 1100 e 1200°C são apresentadas na figura 4.22. Nessas temperaturas de calcinação já há a presença da α - Al_2O_3 , como mostrado nos resultados de difração de raios X apresentados na figura 4.5. As imagens mostram que o tamanho dos pós de α - Al_2O_3 estão próximos à 25 nm quando calcinados à

temperatura de 1000°C, Pode-se observar também o aumento do tamanho e a formação de pescoços de sinterização entre as partículas, quando a temperatura de calcinação aumenta.

Figura 4.20 - Micrografias dos pós de alumina sem dopante calcinados nas temperaturas: (a) 1000°C, (b) 1100°C e (c) 1200°C



Quando se observa os pós calcinados à 1100 e 1200°C com aumentos menores, estes apresentam-se na forma de grandes aglomerados de partículas muito finas, como mostrado nas figuras 4.23 e 4.24 para os pós calcinados a 1100 e 1200°C, respectivamente.

Figura 4.21 - Micrografias dos pós de alumina sem dopante calcinados a 1100°C

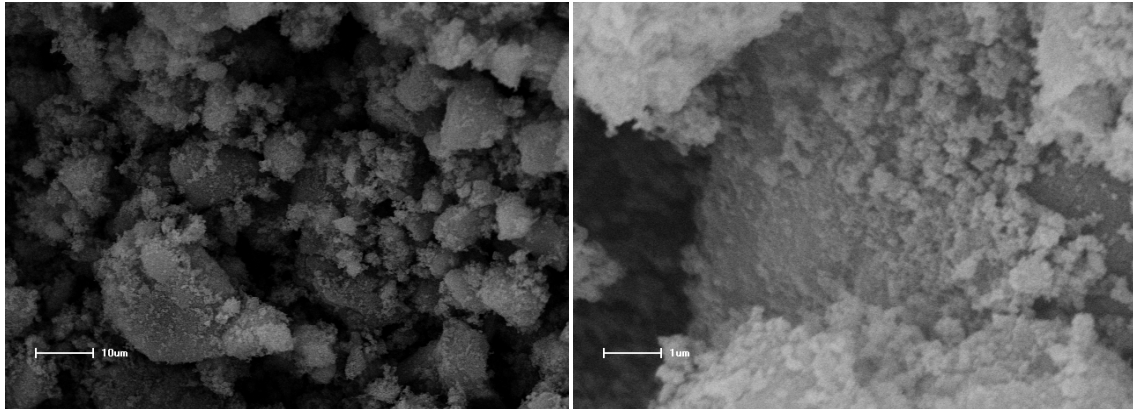
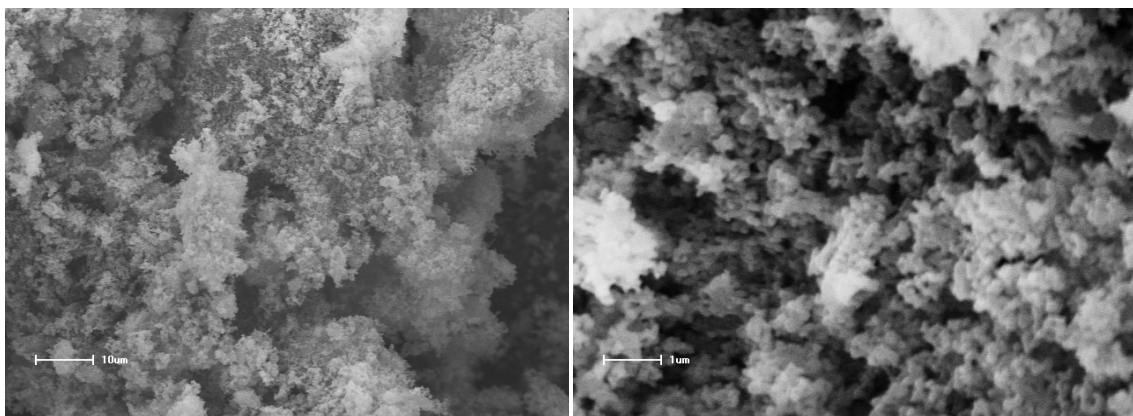
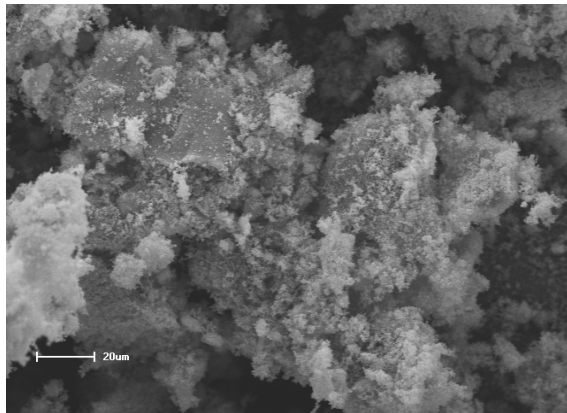


Figura 4.22 - Micrografias dos pós de alumina sem dopante calcinados a 1200°C.

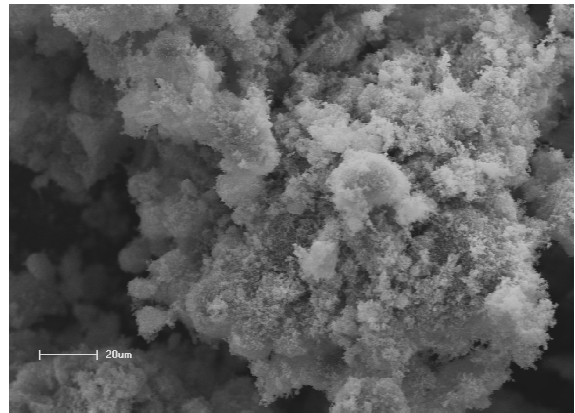


A figura 4.25 apresenta as micrografias dos pós de alumina sem dopante e de alumina dopado com 500 e 1000ppm de MgO calcinados a 1200°C. Comparando-se os pós de alumina dopados com os pós de alumina sem dopante observa-se que eles se apresentam com formas bastante semelhantes, indicando que não houve influência da adição do dopante na morfologia dos pós de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtidos.

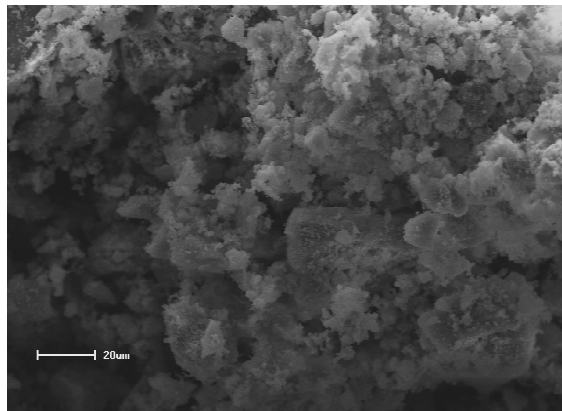
Figura 4.23 - Micrografias de três amostras obtidas em microscopia eletrônica de varredura: sendo (a) Alumina sem dopante 1200°C, (b) Alumina 500ppm MgO a 1200°C, (c) Alumina 1000ppm MgO a 1200°C.



(a)



(b)

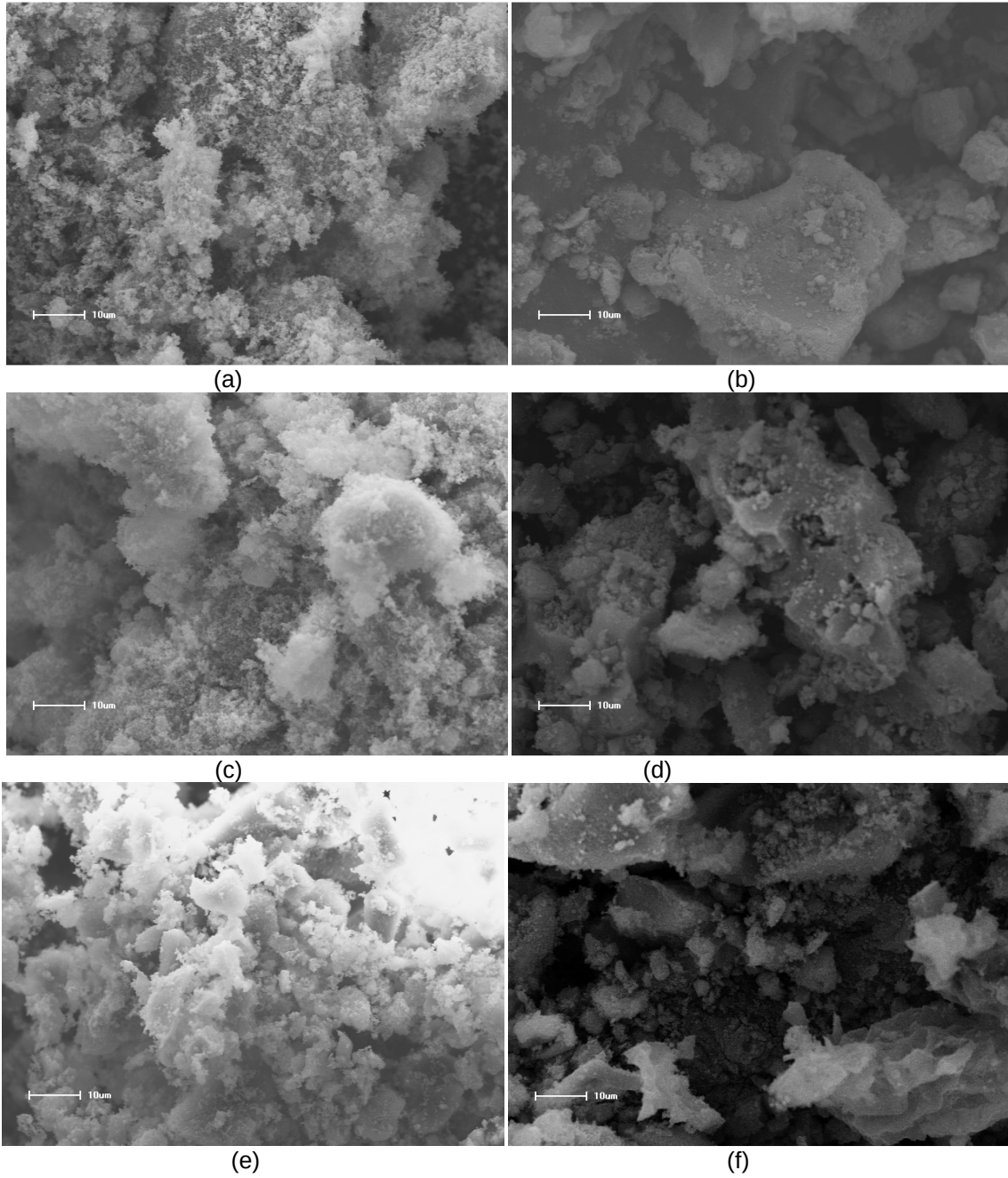


(c)

Comparando-se as micrografias dos pós calcinados sem e com fluxo de O_2 apresentados na figura 4.26, pode-se observar que, com fluxo de O_2 , os aglomerados apresentam-se maiores.

Segundo Lee et al [29] durante o processo de emulsificação, o ácido oléico é adicionado para formar um obstáculo ao redor das partículas de alumina durante a etapa de calcinação, evitando o crescimento e aglomeração das partículas. Com a atmosfera do O_2 , a queima do material orgânico é favorecida, e o efeito das cadeias de carbono evitando a aglomeração que não ocorre mais, sendo melhor a utilização do O_2 no processo.

Figura 4.24 - Micrografias dos pós de alumina calcinados a 1200°C: (a) sem dopante; (b) sem dopante e com fluxo de O₂, (c) com 500ppm de MgO, (d) com 500ppm de MgO e fluxo de O₂, (e) com 1000ppm de MgO, (d) com 1000ppm de MgO e fluxo de O₂



4.5 SINTERIZAÇÃO

As aluminas obtidas pelo processo de emulsificação, que apresentaram pelas análises de difração raios X, presença de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ total ou parcial, foram submetidos ao processo de sinterização para verificação da sua sinterabilidade. A sinterização foi feita a 1600°C por 2 horas.

Os pós de alumina sinterizadas foram: alumina sem dopante, alumina com 500ppm de MgO e alumina com 1000ppm de MgO calcinadas a 1100°C e 1200°C , ao ar e em atmosfera de O_2 .

Comparando as densidades com a temperatura de calcinação e atmosfera, constata-se uma maior densificação para as amostras calcinadas a 1100°C ao ar, onde se obteve densificação máxima de 92,8%. Para as amostras calcinadas a 1200°C ao ar, houve um decréscimo de aproximadamente 7% na densificação, chegando a uma densidade de 86,9%. Quando comparados os valores das amostras calcinadas nas temperaturas de 1100°C e 1200°C com fluxo de O_2 , nota-se que os valores maiores de densificação foram para as amostras calcinadas na temperatura de 1200°C , com densidade de 89,6% e para as amostras calcinadas a 1100°C , densificação de 79,9%.

Os resultados obtidos pelas densificações demonstram uma inversão quando comparados os valores das amostras, para as amostras ao ar as maiores densificações foram para a temperatura de 1100°C , e para as amostras com fluxo de O_2 as amostras com maior densificação foram as de 1200°C . Observa-se também que não é possível verificar o efeito da adição do dopante MgO na densificação dos pós. Os resultados de densidade aparente das amostras são apresentados na tabela 4.3.

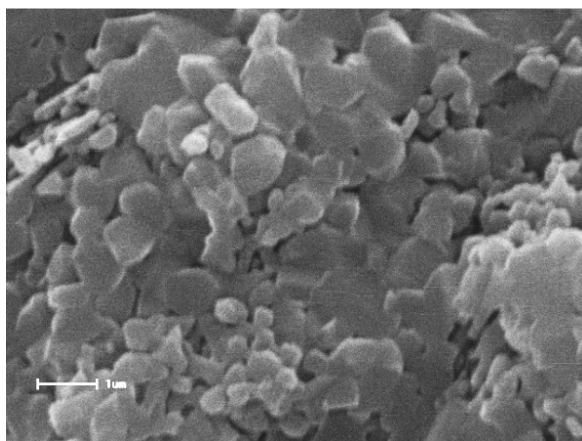
Tabela 4.3 Densidade relativa (%DT) das aluminas sinterizadas a $1600^\circ\text{C}/2\text{horas}$.

Condições de calcinação	Densidade aparente (%DT)
Alumina sem dopante– 1100°C - ar	91,5
Alumina 500ppm – 1100°C – ar	92,8
Alumina 1000ppm – 1100°C – ar	91,5
Alumina sem dopante– 1200°C - ar	86,9
Alumina 500ppm – 1200°C – ar	82,8
Alumina 1000ppm – 1200°C – ar	81,3
Alumina sem dopante– 1100°C – O_2	68,5
Alumina 500ppm – 1100°C - O_2	73,6
Alumina 1000ppm – 1100°C - O_2	79,9
Alumina sem dopante– 1200°C - O_2	89,6
Alumina 500ppm – 1200°C - O_2	80,4
Alumina 1000ppm – 1200°C - O_2	88,7

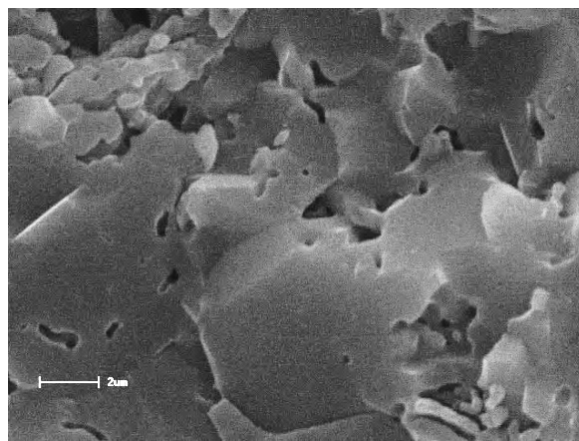
As micrografias de algumas aluminas fraturadas sinterizadas são apresentadas na Figura 4.27. Essas imagens são características de todas as amostras sinterizadas nesse trabalho. Pode-se observar que a microestrutura é bastante heterogênea, apresentando regiões com grãos grandes e outras com grãos pequenos. Observa-se também uma alta porosidade na micrografia 4.27 (c).

Essa heterogeneidade e não densificação estão associados aos aglomerados formados pelo processo de síntese. Como já verificado nas micrografias dos pós, apresentadas nas figuras 4.21 a 4.26, após a síntese, os pós de alumina apresentam-se na forma de grandes aglomerados de partículas muito finas. Como o processo de conformação utilizado nesse trabalho, foi o de prensagem uniaxial e os pós calcinados não sofreram nenhum processo prévio de desaglomeração, os aglomerados provavelmente não foram quebrados durante a prensagem, o que dificultou o processo de sinterização e desenvolveu uma microestrutura heterogênea.

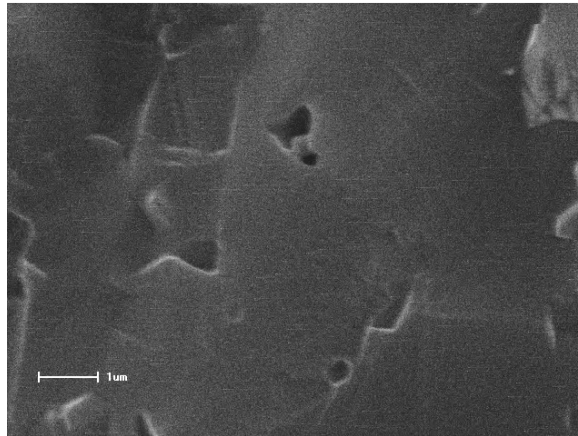
Figura 4.25- Micrografias das amostras obtidas em microscopia eletrônica de varredura: sendo, (a) Calcinação 1100°C-sinterização 1600°C sem fluxo de O_2 , 1000ppm MgO densidade de 91,45%, (b) Calcinação 1200°C-sinterização 1600°C s em fluxo de O_2 , 500ppm MgO densidade de 92,77%, (c) Calcinação 1200°C-sem dopante sinterização 1600°C sem fluxo de O_2 densidade de 86,9%.



(a)



(b)



(c)

5 CONCLUSÕES

Pelo meio dos estudos realizados na síntese química por emulsão em ácido oléico foi possível concluir que:

- As transformações de fase para a fase estável $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, utilizando a síntese por emulsificação com ácido oléico foi: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, de acordo com o proposto neste trabalho.
- Os pós de alumina obtidos apresentaram-se na forma de aglomerados de partículas muito finas.
- A adição de MgO, como dopante, alterou as temperaturas de transformação de fase em relação à alumina sem dopante. O MgO adicionado a alumina retardou o processo de transformação, mantendo a fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ estável até temperaturas mais altas.
- A calcinação feita com fluxo de O_2 também alterou as temperaturas de transformação de fase, tanto para a alumina sem dopante, quanto para as aluminas dopadas com MgO e o tamanho de cristalitos formados.
- Os pós de alumina sem dopante e dopadas com MgO, que foram calcinados em atmosfera de O_2 , apresentaram-se mais aglomerados que os pós calcinados ao ar.
- Os pós de alumina não apresentaram uma boa sinterabilidade, devido aos aglomerados formados no processo de síntese, o que dificulta a compactação do pó, sendo necessário um processo anterior ao de compactação para desaglomerar o pó.
- Assim, por meio do método de síntese por emulsão com ácido oléico é possível obter pós finos de maneira relativamente simples, devido a facilidade das combinações químicas promovidas pelo processo e com a adição do MgO as partículas demonstraram-se menores em relação a sem dopagem.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

- Estudar o tempo de permanência nas temperaturas de calcinação para verificar a formação total da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopada com MgO.
- Estudar mais efetivamente a influência do fluxo de O_2 na calcinação dos pós.
- Preparar aluminas com quantidades diferente de MgO e verificar o efeito no processo de sinterização.
- Isolar a fase transitória $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopada com MgO, e verificar a sinterização dessa fase para melhor entendimento dos fenômenos atuantes.
- Investigar a síntese química, variando a composição do ácido oléico e pH.
- Utilizar um processo para quebrar os aglomerados formados no processo de síntese, assim facilitando a densificação do compacto a verde.

REFERÊNCIAS

- [1] ZHANG, X. et al. Process study on the formation of nanocrystalline α -alumina with novel morphology at 1000 °C. **J. Mater. Chem.**, v.19, p.1915-1922, 2009.
- [2] MAYO, M. J. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles. **International Materials Reviews**, v.41, p. 85 – 115, 1996.
- [3] HART, L. D. **History of alumina chemicals**. In: Alumina Chemicals: science and technology handbook., Columbus: American Ceramic Society, 1990.
- [4] KANI, K., MURAKAMI, H., WATARI, K., TSUZUKI, A., TORII, Y. Sol-gel processing and pyroelectric proprieties of lanthanum-modified PbTiO_3 thin films, **Journal of Material Science Letters**, n. 11, p 1605-1607, 1992.
- [5] SCHNEIDER JR., S. J. **Engineered Materials Handbook**. V. 4, Ceramics and Glasses, ASTM International. 1991 v.4.
- [6] CHIANG, Y; BIRNIE III, D; KINGERY, W.D. **Physical Ceramics: Principles for ceramic science and engineering**. John Wiley& Sons, New York, 1997.
- [7] BRANCO, Pércio de Moraes. **Dicionário de Mineralogia e Gemologia**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008. 608 p. il.
- [8] WEFERS, K. **Nomenclature, preparation and properties of oxides, oxides hydroxides and trihydroxides**. In Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook, American Ceramic Society.
- [9] JUNG, S; KIM, J. H. Sintering characteristics of TiO_2 nanoparticles by microwave processin, Korean **J. Chem. Eng.**, v. 27(2), p. 645-650, 2010.
- [10] LAGO, C.; SANSON, F. K. **Estudo da Síntese Química para Obtenção de Pós Finos de Alfa Alumina**. 2007, 38p. (Trabalho de conclusão) graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual de Ponta Grossa, coordenação do curso de Eng. de Materiais, Ponta Grossa.
- [11] WORRAL, W.E. **Clays and ceramics raw materials**. 2 ed., Elsevier Applied Science, 1986.

- [12] YONG, C.; WANG, J. Mechanical Activation-Triggered Gibbsite-to-Boehmite Transition and Activation-Derived Alumina Powders. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 84, n. 6, p. 1225-30, 2001.
- [13] ONO, S.; YAMAGUCHI, G.; YANAGIDA, H.; SHIMIZU, T. "Effects of Impurities on Hydrothermal Reactions of Alumina" **Yogyo Kyokaishi**, v. 76, p. 207–218, 1968.
- [14] Alunorte.net. Disponível em:
<<http://www.alunorte.net/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?UserActiveTemplate=alunorte&sid=17>>. Acesso em 11abr.2011.
- [15] SUCHANEK, W. L.; Hydrothermal synthesis of novel alpha alumina nano-materials with controlled morphologies and high thermal stabilities. **Royal Society of Chemistry**, v. 93 , p. 399-412, 2010.
- [16] LEGROS, C., CARRY, C., BOWEN, P., HOFMANN, H. Sintering of a transition alumina: effects of phase transformation, powder characteristics and thermal cycle. **J. Eur. Ceram. Soc.** 19, 1967–1978. 1999.
- [17] YANG, X., PIERRE, A. C., UHLMANN, D. R. TEM study of boehmite gels and their transformation to α -alumina. **J. Non-Cryst. Solids**, v.100, p. 371– 377, 1988.
- [18] KUMAGAI, M., MESSING, G. L. Controlled transformation and sintering of a boehmite sol–gel by α -alumina seeding. **J. Am. Ceram. Soc.** V. 68, p. 500–505. 1985.
- [19] PALMERO, P., LOMBARDI, M. Sintering of a nano-crystalline metastable alumina influence of the firing parameters on the phase development and microstructural Evolution **Ceramics International**. v. 97, n.1, p.191-196, 2009.
- [20] LEE, W.E., RAINFORTH, W. M. Ceramic microstructures – Property control by processing. Londres: **Chapman & Hall**, cap.5, p.255-290, 1994.
- [21] WOJCIECH, L., SUCHANEK, A., GARC, J. M. Hydrothermal synthesis of novel alpha alumina nano-materials with controlled morphologies and high thermal stabilities. **Cryst. Eng. Comm.** v. 12, p. 2996-3002, 2010.

- [22] KIM, T., LIA, J., MA, J., DUAN, X., ZHENG, W. Morphology Controllable Synthesis of γ -Alumina Nanostructures via an Ionic Liquid-Assisted Hydrothermal Route. **American Chemical Society**. v.10, n.7, p.2928–2933, 2010.
- [23] CUSCHING, B. L., KOLESNICHENKO, V. L., O'CONNOR, C. J., Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles, **Chem.** v.114, p.3893, 2004.
- [24] VIEIRA, L.G.F., **Síntese e Caracterização do Espinélio de $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ dopado com Níquel pelo Método Pechini**, 2000,134p.(tese de Doutorado) Química São Carlos-UFSCar, São Paulo.
- [25] PECHINI, M. P., U.S. Patent nº3.330.067, 1967.
- [26] LESSING, P.A., Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors, **Ceramic Bulletin**, v.68,n.5, p.1002-1007, 1989.
- [27] BERNHARD, S. **Obtenção de nano partículas de hexaferrita de bário pelo método pechini**, 2010, 98p. (Dissertação) Mestrado, Natal-RN.
- [28] LIN, C., WEN, S., LEE, T. Preparation of Nanometer-Sized α -Alumina Powders by Calcining an Emulsion of Boehmite and Oleic Acid. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.85, n. 1, p.129- 33, 2002.
- [29] LEE, C. Y., WEN, B, S; WENGLIN, L, Nano α - Al_2O_3 Powder Preparation by Calcining an Emulsion Precursor,**J. Am. Ceram. Soc.**, v.90, n.6, p.1723–1727, 2007.
- [30] LIN, P. C.; WEN†, B. S. Variations in a Boehmite Gel and Oleic Acid Emulsion under Calcination **J Am. Cer. Soc.** v.85, n.6, p.1467–1472, 2002.
- [31] MATHUR, S., MOUDGIL, B. M. Application of Infrared Spectroscopy in Solid-Solid Separation Processes, **Colloids Surf. A**, v.93, p.137-47, 1994.
- [32] ROSS, R. A., LEMARY, R. Thermal and Spectroscopic Measurements of the Interactions of Oleic Acid With Surfaces of Aluminum, Magnesium, and Al-Mg Alloys, **Surf. Technol.**,v.26, p.125-136, 1985.

- [33] SHAW, N.J. Densification and Coarsening During Solid State Sintering of Ceramics: A Review of the phenomena - I: Densification. **Powder Metall. Intern.** 21 v.3, 16-21.
- [34] BARSOUM, M. W., **Fundamentals of Ceramics** The McGraw-Hill Companies Inc., 1997.
- [35] COBLE, R. L., BURKE, J. E. **Sintering in ceramics. Progress in ceramics science**, Oxford [s.n.], p. 197-251, 1963
- [36] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K. and UHLMANN, D.R. - **Introduction to Ceramics**, Second Edition- John Wiley & Sons. 1975.
- [37] VIECHNICKI, D., SCHMID, F., MCCAULEY, J.W. Liquidus – Solidus determinations in the system $MgAl_2O_4 - Al_2O_3$. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 57, n. 1, p. 47-48, 1974.
- [38] P. SHEWMON. **Transformations in Metals**, v.316, 1969.
- [39] REED, J. S. Firing. In: **Principles of Ceramic Processing**. 2. ed., John Wiley & Sons, 1995.
- [40] GAUTIER, M. et al. $\alpha-Al_2O_3$ Surfaces: atomic and Electronic Structure **J. Am. Ceram. Soc.** v.77, p.323-24, 1994.
- [41] TAYLOR, A., SINCLAIR, H. On the determination of lattice parameters by the debye-scherrer method **Proc. Phys. Soc.** v.57, 1945.
- [42] TARTE, P. IR spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO_4 tetrahedra and AlO_6 octahedra. **Spectrochimica Acta**, v. 23 A, p. 2127-2143, 1967.
- [43] JONES, J. T., BERARD, M. F. Ceramics – **Industrial processing and Testing**, 2. ed., Ames Iowa: Iowa State University Press, 1993.
- [44] WEFERS, K., MISRA, C. **Oxides and Hydroxides of Aluminum**; Alcoa **Technical Paper**, v.19, 1987.

- [45] AZAR, M. et al. Effect of initial particle packing on the sintering of nanostructured transition alumina **J European Cer Soc** v. 28, n. 6, p.1121–1128, 2008.
- [46] LIPPENS, C., BOER, J. H. Study of phase Transformations during Calcination of Aluminum Hidroxides by Selected Area Electron Diffraction **Acta Crystallogr.**, v.17, p. 131-221, 1964.
- [47] WEN, H., YEN, F.S. Growth Characteristics of boehmite-derived ultrafine theta- and alpha-alumina particles during phase transformation **J. Cryst. Growth**, v.208, p.608-708, 2000.
- [48] PALMERO, P., LOMBARDI, M. Sintering of a nano-crystalline metastable alumina: Influence of the firing parameters on the phase development and microstructural evolution. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.97, p.191-196, 2009.
- [49] MONTEIRO, M. A. F. **Investigação Fotoluminescente de Sistemas Contendo Alumina Dopada com Ions Terras Raras: Preparados Pelos Métodos Ceramicos, Combustão e pechini**, 2005, 154p. (dissertação) Mestrado, Universidade de São Paulo-Instituto de Química- USP
- [50] MACDONALD, H., BEDWELL, B., GULARI, E. FTIR Spectroscopy of Microemulsion Structure **Langmuir**. v.2, p.704-708, 1986.
- [51] CHUKIN, G. D., SELEZNEV, Yu. L. Mechanism of the Thermal Decomposition OfBoehmite and Model of the Aluminium Oxide Structure. **Kinet. Katal.**,v.30, p.55-62, 1989.
- [52] SANTHIYA, D. et al. Effect of polymer molecular weight on the absorption of polyacrylic acid at the alumina-water interface **Colloids and Surfaces A: Physico chemical and Engineering Aspects** Volume 133, Issues 1–2, 15 February 1998, Pages 157–163
- [53] VÁZQUEZ, A. et al. X-ray Diffraction, FTIR, and NMR Characterization of Sol-Gel Alumina Doped with Lanthanum and Cerium **J. Solid State Chem**, v.128, p.161, 1997.
- [54] COLOMBAN, P. Stucture of Oxides Gels and Glasses by Infrared and Coman Scattering **J. Mater. Sci** v.24, p.3002, 1989.

- [55] DESSET, S. et al. Redisperion of α - Alumina Particles in Watter **Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. Aspets** v.196, p.1, 2002.
- [56] MOKKELBOST, T. et al, Combustion Synthesis and Characterization of Nanocrystalline CeO_2 – based powders **Chem. Mater.**, v.16, p.5489, 2004.
- [57] CASARIN, M. et al. Experimental and Theoretical Study of the Interaction of CO_2 with $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ **Inorg. Chem.** v.42, p. 436, 2003.