

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais - PPGEM

**OBTENÇÃO E CONTROLE DA MORFOLOGIA DE
ALUMINAS SINTETIZADAS POR SOL-GEL**

Annelise Kopp Alves

Dissertação para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Porto Alegre - RS

2005

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais - PPGEM

**OBTENÇÃO E CONTROLE DA MORFOLOGIA DE
ALUMINAS SINTETIZADAS POR SOL-GEL**

Annelise Kopp Alves

Engenheira de Materiais

Trabalho realizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre - RS

2005

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia de Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Banca Examinadora:

Prof^a. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Prof. Dr. João Marcos Hohemberger

Prof. Dr. Nestor Cezar Heck

Prof. Dr. Antônio Cezar Vilela
Coordenador do PPGEM

*Dedico este trabalho à minha mãe, Aura
e ao meu amor, Felipe.*

AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração desta dissertação, o meu reconhecimento.

Especialmente:

Ao professor Carlos Pérez Bergmann pela orientação, estímulo e dedicação.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq.

Aos colegas do LACER pelo auxílio no decorrer da parte experimental e pelas sugestões. Em especial ao meu amigo Roberto pela indispensável ajuda e companheirismo.

Ao Felipe, que foi meu companheiro em todos os momentos. Obrigada pela paciência e demonstrações de carinho mesmo nas horas mais difíceis.

À minha mãe, que sempre acreditou no meu potencial e sempre esteve presente.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	VII
ÍNDICE DE TABELAS	X
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XI
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	5
3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA	6
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
4.1. Soluções coloidais.....	7
4.2. O processo sol-gel.....	10
4.2.1. A formação do SOL	12
4.2.2. Gelificação	13
4.2.3. Envelhecimento.....	16
4.2.4. Secagem	17
4.2.5. Densificação.....	20
4.3. Crescimento de cristais em géis.....	20
4.4. A alumina (Al_2O_3).....	24
4.4.1. Obtenção de Alumina por sol-gel.....	29
4.5. Complexos Alumínio Acetato.....	32
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	34
5.1. Materiais.....	34
5.2. Metodologia	35
5.2.1. Método de produção da alumina.....	35
5.2.2. Métodos de caracterização	41
5.2.2.1. Análises Térmicas.....	41

5.2.2.2. Difração de Raios X.....	43
5.2.2.3. Distribuição do tamanho de partículas.....	43
5.2.2.4. Análise Microestrutural	43
5.2.2.5. Área superficial.....	44
5.2.2.6. Infra-vermelho	44
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
7. CONCLUSÕES.....	69
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	72
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73
10. ANEXOS.....	79
10.1. Anexo I.....	79
10.2. Anexo II	80
10.3. Anexo III	84
10.4. Anexo IV	88

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.1 - Reações envolvidas no equilíbrio Sol-Gel.	10
Figura 4.2 - Exemplos de produtos obtidos com a tecnologia sol-gel ^[17]	12
Figura 4.3 - Coalescência das partículas de sílica na catálise alcalina ^[3]	15
Figura 4.4 - Peças obtidas por moldagem do gel, pré-forma e material sinterizado ^[20]	16
Figura 4.5 - Comparação entre a formação de gel a partir de soluções ou sols ^[4]	19
Figura 4.6 - Linha de solubilidade em soluções ^[26]	21
Figura 4.7 - Estrutura cristalina da alumina α ^[29]	25
Figura 4.8 - Diagrama representativo do processo Bayer ^[33]	26
Figura 4.9 - (a) Estrutura de uma unidade octaédrica $[\text{Al}(\text{OH})_6]$; (b) estrutura da espécie formada por duas unidades $[\text{Al}(\text{OH})_6]$ compartilhando uma aresta; (c) esquema do arranjo de unidades $[\text{Al}(\text{OH})_6]$ em uma camada bidimensional; (d) esquema do arranjo de camadas sobrepostas mostrando a região interlamelar ^[33]	27
Figura 4.10 - Transformações de fase do hidróxido de alumínio, a partir de diferentes minerais, em função da temperatura de calcinação ^[35]	28
Figura 4.11 - Esquema das estruturas de algumas espécies de óxido de alumínio em solução ^[43]	31
Figura 5.1 - Reações envolvidas na formação do gel para obtenção de alumina ^[6]	37
Figura 5.2 - Fluxograma do processo sol-gel aplicado neste estudo.	40
Figura 6.1 - Pó de alumina, sem calcinação, obtido através do método sol-gel nas formulações B e D, utilizando a metodologia de secagem 1.	47
Figura 6.2 - Distribuição granulométrica do pó sem calcinação, para as formulações B e D, utilizando a metodologia de secagem 1.	47
Figura 6.3 - a,b,c - Morfologia das partículas do pó sem calcinação, obtido com as formulações B e D, utilizando a metodologia de secagem 1.	48
Figura 6.4 - Gel parcialmente desidratado obtido através da metodologia de secagem 2, para formulação F, com PVA.	49

Figura 6.5 - Gel parcialmente desidratado obtido através da metodologia de secagem 2, para a formulação E, sem PVA.	49
Figura 6.6 - Corpos porosos obtidos após calcinação à 800°C de géis obtidos através da metodologia de secagem 2, para a formulação F contendo PVA. 50	
Figura 6.7 - Fibras curtas - obtidas através da metodologia de secagem 3, para a formulação A.	51
Figura 6.8 - Fibras longas – MEV, obtidas através da metodologia de secagem 3, para a formulação A.	51
Figura 6.9 - Fibras longas, obtidas através da metodologia de secagem 3, para a formulação C.	52
Figura 6.10 - Morfologia das fibras longas obtidas através da metodologia de secagem 3, para a formulação C, MEV –aumentos: a) 125 X; b) 1000 X e c) 4000 X.	53
Figura 6.11 - Espectro de difração de raios X das fibras curtas e longas obtidas nas formulações A e C, sem calcinação.	54
Figura 6.12 - Diagrama de concentração de íons em função do pH para o sistema sol-gel estudado.	55
Figura 6.13 - Comportamento térmico típico de um pó sintetizado em pH 4,0, exemplificado para a formulação A4.	58
Figura 6.14 - FTIR do pó da formulação A4, sem calcinação, picos característicos dos principais tipos de ligações químicas existentes.....	60
Figura 6.15 - Espectro de difração da formulação A4 calcinada a 850°C e 1000°C.....	61
Figura 6.16 - Espectro de difração da formulação A4 calcinada a 1400°C.....	62
Figura 6.17 - Comportamento térmico típico de um pó sintetizado na faixa de pH alcalina, representado pela análise da formulação A8.	63
Figura 6.18 - Espectro de difração de raios X da formulação A8 sintetizada em pH alcalino, sem calcinação.	63
Figura 6.19 - Espectro de difração de raios X da formulação A8 sintetizada em pH alcalino, calcinada a 700°C.	64
Figura 6.20 - Difratoograma dos pós sintetizados na faixa alcalina de pH, para a formulação A8, calcinação a 700 e 1000°C.	65
Figura 6.21 - Morfologia das partículas sintetizadas (a) em pH ácido e (b) em pH alcalino.....	66
Figura 6.22 - Influência do pH na área superficial e densidade da alumina sintetizada.	67

Figura 10.1 - Linhas de base para Análise Térmica.....	84
Figura 10.2 - Análise Térmica de um pó sintetizado em pH 3,0.	84
Figura 10.3 - Análise Térmica de um pó sintetizado em pH 4,0.	85
Figura 10.4 - Análise Térmica de um pó sintetizado em pH 5,0.	85
Figura 10.5 - Análise Térmica de um pó sintetizado em pH 6,0.	86
Figura 10.6 - Análise Térmica de um pó sintetizado em pH 7,0.	86
Figura 10.7 - Análise Térmica de um pó sintetizado em pH 8,0.	87
Figura 10.8 - Análise granulométrica de um pó sintetizado em pH 3,0.	88
Figura 10.9 - Análise granulométrica de um pó sintetizado em pH 4,0.	88
Figura 10.10 - Análise granulométrica de um pó sintetizado em pH 5,0.	89
Figura 10.11 - Análise granulométrica de um pó sintetizado em pH 6,0.	89
Figura 10.12 - Análise granulométrica de um pó sintetizado em pH 7,0.	90
Figura 10.13 - Análise granulométrica de um pó sintetizado em pH 8,0.	90

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 - Tipos de misturas e suas características típicas.	7
Tabela 4.2 - Classificação dos colóides quanto ao estado físico dos componentes.	9
Tabela 4.3 - Reações de síntese no processo sol-gel ^[16]	11
Tabela 5.1 - Substâncias utilizadas e suas funções no processo sol-gel.	34
Tabela 5.2 - Tipos de diluição utilizada na etapa de peptização.	36
Tabela 5.3 - Metodologias de secagem aplicadas.	39
Tabela 5.4 - Formulações e condições processuais investigadas neste trabalho.	39
Tabela 5.5 - Formulações investigadas para o estudo da influência do pH.	41
Tabela 6.1 - Quantidade de água remanescente após 21 dias de secagem ao ar.	45
Tabela 6.2 - Tamanho de partícula em função do solvente adicionado.	46
Tabela 6.3 - Resultados de ATD e análise morfológica dos géis sintetizados à diferentes pH.	66
Tabela 6.4 - Influência do pH no diâmetro médio das partículas de alumina após calcinação.	68
Tabela 10.1 - Algumas espécies de compostos de Al e as frequências em FTIR ^[34]	79
Tabela 10.2 - Visualização espacial de moléculas do complexo acetato alumínio em meio aquoso ^[34]	80

LISTA DE SÍMBOLOS

C – Concentração

DDP – diferença de potencial entre os termopares da termobalança

DCCA – Aditivo químico de controle de secagem

p.a. – grau de pureza para análise

Ac – radical acetato

FTIR – Transformada de Fourier para o método infravermelho

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PVA – álcool polivinílico

TG – termogravimetria

ATD – análise térmica diferencial

D – diâmetro

pH – potencial hidrogeniônico

m_u – massa úmida

m_s – massa seca

$\alpha, \beta, \theta, \eta, \gamma, \delta, \dots$ – fases da alumina

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo da obtenção de alumina (óxido de alumínio – Al_2O_3) pelo método sol-gel coloidal e a caracterização da morfologia dos produtos obtidos, associando-a a parâmetros processuais como pH, tipo de solvente empregado e condições de secagem.

Utilizou-se como precursor cloreto de alumínio hexahidratado que, após reações de pectização, levou à formação de um gel viscoso com características amorfas. Este gel, após calcinação, deu origem a diferentes fases de alumina e, apresentou diferentes morfologias: pós, fibras ou corpos cerâmicos porosos, que variaram de acordo com os parâmetros processuais adotados.

A fim de se avaliar o comportamento do gel frente às diferentes condições de pH, variou-se o pH do sistema utilizando-se ácido acético glacial para ajustes de pH na faixa ácida e, para o ajuste de pH na faixa básica, uma solução aquosa 30% de amônio. Ambos foram escolhidos para o ajuste de pH por não interferirem no processo de síntese da alumina e, por serem facilmente eliminados com tratamentos térmicos.

Na etapa de pectização do gel, foram adicionados diferentes solventes, água, álcool ou uma mistura 1:1 de ambos, a fim de se avaliar a sua influência sob o tempo de secagem e distribuição de tamanho de partículas.

O gel foi então seco de acordo com as seguintes metodologias de secagem: secagem do gel em estufa a 110°C por 12 horas, secagem do gel em ambiente aberto, com temperatura variando entre 25 e 30°C , pré-evaporação do solvente sob aquecimento (70 a 80°C) e agitação.

Os produtos obtidos seguindo esta metodologia foram caracterizados quanto à distribuição granulométrica, análises térmicas (TGA e DTA), difração de raios X, área superficial, densidade real e morfologia (usando microscopia ótica e de varredura).

ABSTRACT

This paper investigates the synthesis of aluminum oxide (Al_2O_3 or alumina) produced by Sol-Gel colloidal method and its morphological characterization, relating to parameters such as pH, employed solvent and drying condition.

Hexahydrated aluminum chlorine was used as precursor, which after peptization reactions led to a viscous gel with amorphous characteristics. After calcination over 1000°C this gel turned into alumina products with different morphologies such as powders, fibers or porous ceramic bodies, depending on the process parameters adopted.

In order to evaluate the behavior of the gel regards to the different pH conditions, the pH of the system was modified by glacial acetic acid for pH fittings in the acid field and, by a 30% ammonium aqueous solution, for the alkaline field. Both solutions were selected for pH adjustment because they don't interfere in the alumina process of synthesis and, because they could be easily eliminated by thermal treatments.

In the peptization stage, different solvents were added, water, alcohol or a mixture 1:1 of both, in order to evaluate its influence in the drying time and in the particle size distribution.

The gel was dried according the following methods: drying in oven at 110°C for 12 hours; drying in open atmosphere, with temperature varying from 25 to 30°C ; and, solvent pre-evaporation by heating (70 to 80°C) and agitation.

The products were characterized regards its particle size distribution, thermogravimetry and differential thermo analysis (TG/DTA), X-ray diffraction, superficial area, real density and morphology (using optic and scanning electronic microscopy).

1. INTRODUÇÃO

Óxidos inorgânicos são especialmente importantes nas indústrias cerâmicas e de vidro e têm sido estudados por muitos anos para diferentes aplicações. As técnicas de sinterização a altas temperaturas são usadas tipicamente para confeccionar produtos cerâmicos, assim, como a fusão na fabricação de vidros. Para a maioria dos casos, os óxidos devem ser cominuídos em finas partículas e processados acima de 1500°C. Esta rota de processamento consome elevada quantidade de energia e leva à obtenção de materiais não-homogêneos (presença de impurezas) que não apresentam, em consequência, constância de propriedades, levando a um baixo desempenho ou, mesmo, a falhas em serviço^[1].

Em meados de 1970, foi desenvolvido um processo para a obtenção de materiais vítreos a relativamente baixas temperaturas. Este processo envolvia a transição de um sistema líquido ou sol, em um sistema sólido denominado gel e recebeu o nome de *sol-gel*^[1]. A partir daí, um grande número de pesquisadores vêm se dedicando a desenvolver rotas de processamento de materiais para uma ampla gama de aplicações.

Genericamente, o processo sol-gel se constitui na síntese química de óxidos envolvendo sais hidrolisáveis (orgânicos ou inorgânicos) que podem passar pela transição sol-gel. Essa definição abrange qualquer sistema que pode sofrer a transição sol-gel, incluindo sols coloidais e sais solúveis^[2].

Neste processo são utilizados precursores, alcóxidos metálicos ou sais inorgânicos, que passam por reações de hidrólise e polimerização para formar um sistema coloidal ou sol. O ajuste do pH do meio e/ou a desidratação deste sistema leva à formação de um gel (pectização).

O processo sol-gel é utilizado na confecção de vidros, materiais vitrocerâmicos e materiais cerâmicos em geral. Por este processo podem ser obtidos materiais amorfos ou cristalinos, dependendo da composição, do precursor, das etapas de fabricação e dos tratamentos térmicos aos quais o material é submetido. Estes fatores levam ao processamento de pós ou ao processamento direto (*powder-free*). No processamento de pós, sintetiza-se um sistema de partículas discretas geradas pelo processo sol-gel. No caso de processamento direto, o processo busca a obtenção de um produto com a pré-forma do produto final, isto é, não se trabalha com pós, mas com corpos porosos com a geometria do produto final.

Assim, o processo sol-gel é um processo versátil dando possibilidades para a formação de diferentes tipos de materiais cerâmicos e vítreos, em diferentes morfologias, como fibras, filmes, pós, corpos monolíticos densos e porosos, entre outras possibilidades.

As vantagens, segundo os pesquisadores, são muitas. Alguns exemplos ^[1,3,4]:

- (i) O método sol-gel leva à formação de produtos homogêneos pelo fato dos materiais precursores serem líquidos e, a mistura de líquidos é mais fácil que a mistura de sólidos;
- (ii) O processo para a obtenção do gel ocorre a baixas temperaturas;
- (iii) É um processo econômico do ponto de vista do consumo energético;

- (iv) É possível a obtenção de produtos de elevada pureza, pois geralmente se utilizam precursores de alta pureza e, caso contrário, é possível destilar ou purificar o precursor na etapa de preparação do sistema sol.
- (v) Pode ser utilizado para a deposição uniforme de filmes de óxidos de vários componentes, inclusive sob grandes superfícies.

A produção de alumina pelo processo sol-gel foi estudada por diversos pesquisadores, partindo-se de diferentes precursores, obtendo como resultado pós de granulometria muito fina, filmes finos e corpos densos ou porosos [5,6,7,8].

Segundo alguns estudos [6,12] um gel transparente de alumina poderia ser preparado a partir de um sol aquoso pela hidrólise do cloreto de alumínio (AlCl_3) e após, depositado sob uma superfície para obtenção de filmes finos. Esta metodologia é uma das mais amplamente utilizadas na síntese de alumina por sol-gel [6].

Partículas de alumina nanométricas são obtidas através do método de co-precipitação utilizando um agente quelante – como o acetato de amônia. Atualmente, hidróxido de amônio tem sido utilizado para preparar hidróxido de alumínio através de soluções aquosas de sais de alumínio [7,8,9,10,11].

Mani *et alli* [5] obtiveram bohemita através da precipitação de uma solução de nitrato de alumínio utilizando hidróxido de amônio como agente precipitante. Após a filtração e lavagem do precipitado, produziu-se um xerogel que foi pectizado, utilizando ácido nítrico em pH constante de 3,5.

No presente estudo, partiu-se do cloreto de alumínio hexahidratado e, através de diversas reações obteve-se um gel com características amorfas. Este gel apresenta em sua estrutura ligações do tipo Al–O–Al e Al–OH formando

uma rede tridimensional ^[6,12]. Após o processo de secagem e calcinação se obteve o óxido de alumínio – alumina.

Os produtos obtidos neste estudo foram fibras, pós de granulometria reduzida e peças de porosidade elevada. Estes produtos foram caracterizados quanto ao seu método de obtenção, comportamento térmico, distribuição granulométrica, área superficial, densidade real e morfologia.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste estudo foi investigar a obtenção e controle da morfologia de aluminas sintetizadas através do processo sol-gel, utilizando como precursor cloreto de alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Para tanto, foi necessário atingir os seguintes objetivos específicos:

- ⇒ obtenção de aluminas através da metodologia sol-gel;
- ⇒ caracterização dos compostos obtidos e,
- ⇒ avaliação da influência do pH, do tipo de diluição utilizada e da metodologia de secagem nos produtos obtidos.

3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

Neste estudo buscou-se a produção e caracterização de aluminas obtidas através do processo sol-gel. A investigação científica realizada neste trabalho apresenta limitações quanto a sua interpretação. Entre estas, destacam-se:

→ O processo sol-gel apresenta limitações inerentes, no que diz respeito ao controle da homogeneidade e de aglomerações dos produtos obtidos, o que pode influenciar os ensaios de determinação de tamanho de partícula por difração à laser.

→ A análise térmica é um ensaio dinâmico, onde pequenas variações na taxa de aquecimento, material de referência, porta-amostras e granulometria do material podem influir na detecção, posição e amplitude dos picos relacionados aos eventos térmicos estudados.

→ A identificação de fases através de difração de raios X é uma ferramenta matemática, mas sua precisão depende bastante da experiência em interpretação dos difratogramas quanto à separação e identificação de picos. Além disso, as fases amorfas presentes não podem ser identificadas por este método.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. SOLUÇÕES COLOIDAIS

A adição de solutos a solventes pode originar três tipos de sistemas – soluções, colóides e suspensões, caracterizados:

- a. pelo tipo e tamanho das partículas de soluto;*
- b. pelo seu comportamento perante a luz;*
- c. pela sua capacidade de sedimentação.*

A Tabela 4.1 apresenta resumidamente estes tipos de misturas e algumas de suas características típicas.

Tabela 4.1 - Tipos de misturas e suas características típicas.

Tipo de mistura	Característica das partículas	Efeito da luz	Efeito da gravidade (sedimentação)	Separação
Soluções	átomos, íons ou pequenas moléculas	transparentes	não sedimentam	não são separáveis por filtro ou membrana
Colóides	moléculas grandes ou grupos de moléculas ou íons	refletem a luz (efeito Tyndall)	não sedimentam	separáveis só por membrana
Suspensões	partículas muito grandes e visíveis a olho nu	opacas	sedimentam rapidamente	separáveis por filtro

Os sistemas coloidais são muito importantes. Como exemplos, pode-se citar: as células vegetais e animais; o sangue e outros fluidos biológicos; o leite, a manteiga, a maionese, o chantili, alguns medicamentos como o leite de magnésia; as gomas em geral, os filmes fotográficos, tintas, vernizes, fumaças, neblinas, aerossóis, e outros.

Uma solução coloidal é uma dispersão de partículas com um tamanho médio compreendido entre 1 a 100 nanômetros. Com este tamanho, as partículas coloidais apresentam massa que variam de 10.000 a 100.000 unidades de massa atômica ^[13,14]. A fase dispersa é chamada de colóide assim como a própria solução coloidal.

A classificação dos colóides pode ser dividida em três grupos ^[13].

a) Classificação de acordo com a natureza das partículas dispersas:

Colóide micelar: é o colóide cujas partículas (aqui chamadas de micelas ou tagmas) são aglomerados de átomos, moléculas ou íons. Ex.: enxofre coloidal na água, ouro coloidal na água.

Colóide molecular: é aquele cujas partículas são moléculas “gigantes” (macromoléculas). Ex.: amido na água.

Colóide iônico: suas partículas são íons “gigantes” (macroíons, ou seja, macromoléculas com um ou mais radicais ionizáveis). Ex.: proteínas na água.

b) Classificação de acordo com o estado físico dos componentes:

A Tabela 4.2 apresenta a classificação dos colóides quanto ao estado físico dos componentes.

Tabela 4.2 - Classificação dos colóides quanto ao estado físico dos componentes.

Disperso	Dispersante	Nome Particular	Exemplos
Sólido	Sólido	Solução sólida	Pedras preciosas como a safira e o rubi, onde óxidos metálicos (Fe_2O_3 , Cr_2O_3) estão dispersos em Al_2O_3 , certos vidros coloridos.
Sólido	Líquido	SOL	Gelatina em água, goma arábica em água, tintas e vernizes.
Sólido	Gás	Aerossol (se o gás for o ar)	Fumaças
Líquido	Sólido	GEL	Geléias em geral, manteiga, queijo.
Líquido	Líquido	Emulsão	Leite, maionese, óleos solúveis em água.
Líquido	Gás	Aerossol (se o gás for o ar)	Neblina, nuvens, spray em geral.
Gás	Sólido	Não há	Ar no interior de pedrapomes, maria-mole.
Gás	Líquido	Espuma	Ar na espuma de sabão, ar no chantili, CO_2 no colarinho do chope.

c) Classificação de acordo com a dispersabilidade

Colóide reversível, líofilo ou liofílico (ou hidrófilo quando o dispersante for a água): é o que se dispersa espontaneamente no dispersante. Ex: gelatina em água, detergentes em água.

Colóide irreversível, líofobo ou liofóbico (ou hidrófobo, quando o dispersante for a água): é o caso contrário, ou seja, colóide que não se dispersa espontaneamente no dispersante. Ex.: metais, bases, sais pouco solúveis em água, quando as partículas devem, então, ser fragmentadas até atingirem o tamanho coloidal (Ex.: enxofre coloidal em água).

Colóide gel: é o colóide formado por líquido disperso em sólido, onde predomina a fase sólida e o sistema adquire forma definida. Exemplo gelatina sólida.

Colóide sol: é o colóide formado por disperso sólido e dispersante líquido, onde predomina a fase líquida e o sistema não tem forma definida. Exemplo: gelatina líquida. Nesse tipo de colóides são espontâneos ambos os sentidos das reações mencionadas, conforme Figura 4.1.



Figura 4.1 - Reações envolvidas no equilíbrio Sol-Gel.

4.2. O PROCESSO SOL-GEL

Em 1972, Yoldas ^[15] utilizou pela primeira vez este método para reparo em tijolos refratários porosos. Como precursores foram empregados silanos tetrafuncionais, e através de hidrólises e condensações obteve um polímero siliconado. Este material não era nem um sol nem um gel, mas um material precursor que foi usado mais tarde para a confecção de sols e géis. O importante destes primeiros resultados foi a comprovação da possibilidade de usar uma rota líquida para a obtenção de óxidos metálicos, levando a sólidos num estágio subsequente.

De uma maneira geral, a síntese completa de um material no processo sol-gel pode ser descrita pelas reações de permutação de radicais álcool, hidrólise e condensação descritas na Tabela 4.3 [16].

Tabela 4.3 - Reações de síntese no processo sol-gel [16].

Permutação	$M(OR)_z + xR'(OH) \rightleftharpoons M(OR)_{z-x}(OR')_x + xROH$
Hidrólise	$M(OR)_n + nH_2O \rightleftharpoons M(OH)_n + nROH$
Condensação	$\begin{array}{c} M \\ \diagdown \\ O \\ \diagup \\ H \end{array} + M-OR \rightleftharpoons \begin{array}{c} M \\ \diagdown \\ O: \rightarrow M-OR \\ \diagup \\ H \end{array} \rightleftharpoons M-O-M \leftarrow \begin{array}{c} R \\ \diagup \\ :O \\ \diagdown \\ H \end{array} \rightleftharpoons M-O-M + R-OH$
	$\begin{array}{c} M \\ \diagdown \\ O \\ \diagup \\ H \end{array} + M-OH \rightleftharpoons \begin{array}{c} M \\ \diagdown \\ O: \rightarrow M-OH \\ \diagup \\ H \end{array} \rightleftharpoons M-O-M \leftarrow \begin{array}{c} H \\ \diagup \\ :O \\ \diagdown \\ H \end{array} \rightleftharpoons M-O-M + H_2O$
	$M-OH + M \leftarrow \begin{array}{c} H \\ \diagup \\ :O \\ \diagdown \\ R \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} M \\ \diagdown \\ O: \rightarrow H \\ \diagup \\ M \end{array} + R-OH$ $M-OH + M \leftarrow \begin{array}{c} H \\ \diagup \\ :O \\ \diagdown \\ H \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} M \\ \diagdown \\ O: \rightarrow H \\ \diagup \\ M \end{array} + H_2O$

A Figura 4.2 apresenta alguns processos e produtos obtidos pela tecnologia sol-gel [17].

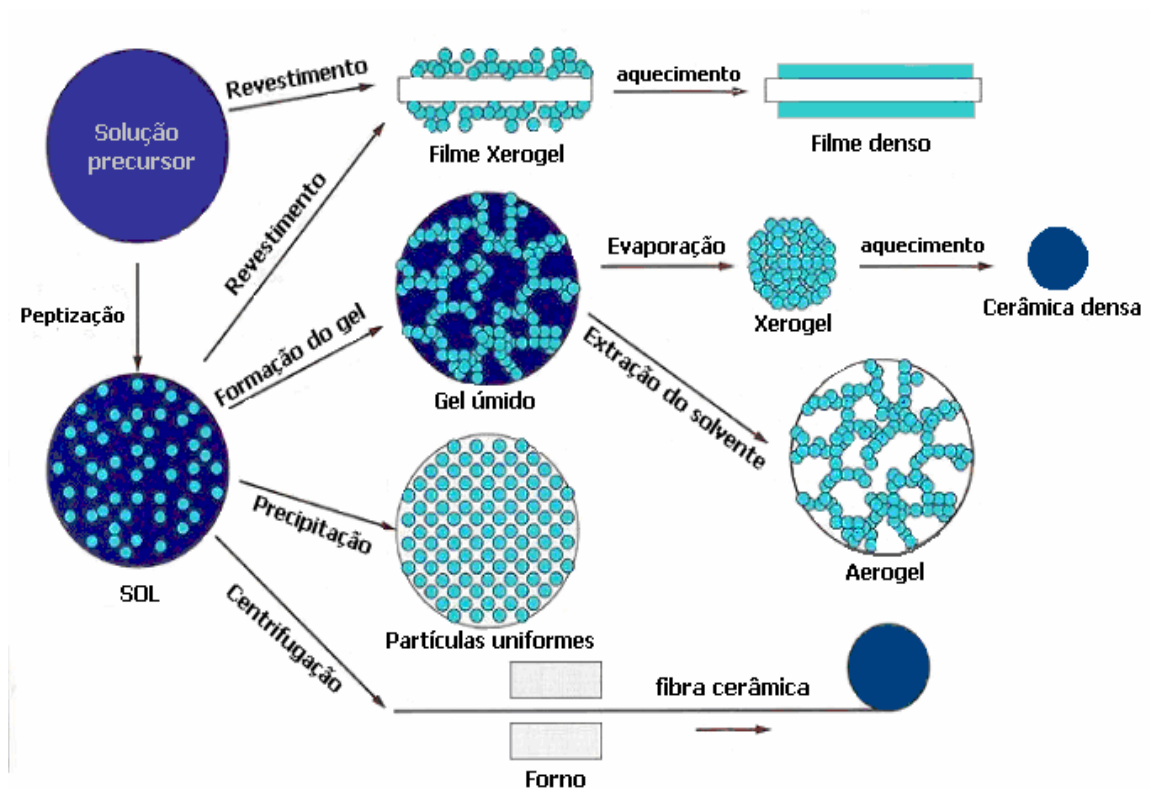


Figura 4.2 - Exemplos de produtos obtidos com a tecnologia sol-gel ^[17].

O processo sol-gel pode ser dividido basicamente em cinco etapas: formação do sol, gelificação, envelhecimento, secagem e densificação.

4.2.1. A formação do SOL

O primeiro passo na metodologia sol-gel é a formulação de uma solução ou sol. Uma solução verdadeira não apresenta espalhamento de luz (efeito Tyndall), enquanto que em um sol este efeito pode ser observado.

Durante esta etapa, todos os componentes devem ser misturados de maneira a formar uma solução ou sol límpido. Precipitação ou turvamento pode indicar a segregação de um dos componentes. Dependendo do precursor, o sol ou solução pode ser obtido em meio aquoso ou não. Um exemplo é o caso do

TEOS, onde a água reage preferencialmente, levando à precipitação precoce do precursor. Neste caso, a reação de formação do sol ocorre em meio alcoólico.

Após a mistura são adicionados os componentes e realizadas as etapas que levam a transição sol-gel.

4.2.2. Gelificação

Através de uma série de processamentos que podem envolver concentração do sol, adição de determinados agentes e o controle do pH, um sol pode sofrer a transição ao estado gel. Na prática o fenômeno de transição sol-gel pode ser observado quando há um súbito aumento da viscosidade do sistema. Nesta etapa o sistema é constituído por duas fases: a rede tridimensional do óxido e a fase solvente no interior dos poros.

Sol-Gel Coloidal: Sóis são formados pela dispersão e/ou pela formação de partículas carregadas ou não, com diâmetros típicos de 1-100 nm em um meio líquido. A união entre as partículas, pelo processo de crescimento e agregação, pode levar à desestabilização da dispersão coloidal, formando géis ou precipitados ^[18].

Sol-Gel Polimérico: Neste tipo de processo sol-gel, o gel é formado pela interação entre cadeias poliméricas, resultantes da polimerização de um monômero disperso em um solvente ^[19]. Os óxidos, que darão origem às cerâmicas, são formados a partir de géis poliméricos obtidos principalmente por dois tipos de reagentes: solução de alcóxidos metálicos ou solução de alcóxido de silício com sais inorgânicos ^[18].

A diferença entre a transição sol-gel da solução do alcóxido hidrolizado e a coalescência do sol é que na solução a transição é irreversível, enquanto que no sol a transição pode ser reversível.

O comportamento do gel depende do tipo de ligação responsável pela coerência do gel. Há quatro classes:

Géis lamelares: Um exemplo de gel lamelar são as argilas. Este sistema é muito ordenado, com as lamelas paralelamente arranjadas. Materiais naturais como a bentonita e a montmorilonita tem sido usados no crescimento de cristais de oxalato de cálcio e gipsita.

Géis químicos: Se a rede polimérica que forma o gel é obtida por ligação química, os géis são chamados de géis químicos. Podem ser obtidos por condensação ou copolimerização. Géis de poliacrilamidas são utilizados no crescimento de cristais de PbHPO_4 .

Géis físicos: Em contraste com os géis químicos, os géis físicos são fracamente ligados e a gelificação é obtida através da variação de parâmetros físicos tais como a temperatura ou pressão. Gelatina e agarose são géis físicos comumente utilizados no crescimento de materiais orgânicos e inorgânicos.

Partículas agregadas: Um caso intermediário entre géis químicos e físicos. Estas partículas, formadas por reação química (ligações fortes), se agregam para formar um gel por causa das cargas eletrostáticas em sua superfície (ligações fracas). Este é o caso da sílica gel.

O processo de concentração do sol faz com que as partículas se aproximem levando a sua agregação e, conseqüentemente a formação de uma estrutura completamente conectada, o gel. A adição de alguns agentes (grupos orgânicos ou certos sais) pode facilitar a floculação ou gelificação através da atração iônica, pontes de hidrogênio e/ou redução da tensão superficial das partículas.

O controle de pH exerce um papel muito importante. Em certos pHs a adição de determinados sais pode causar a ruptura das camadas repulsivas, permitindo a agregação das partículas. Em pH básico, por exemplo, pode haver a coalescência das partículas graças às pontes de hidrogênio formadas pelos grupos OH^- . A Figura 4.3 ilustra esse fenômeno para partículas de sílica na catálise alcalina.

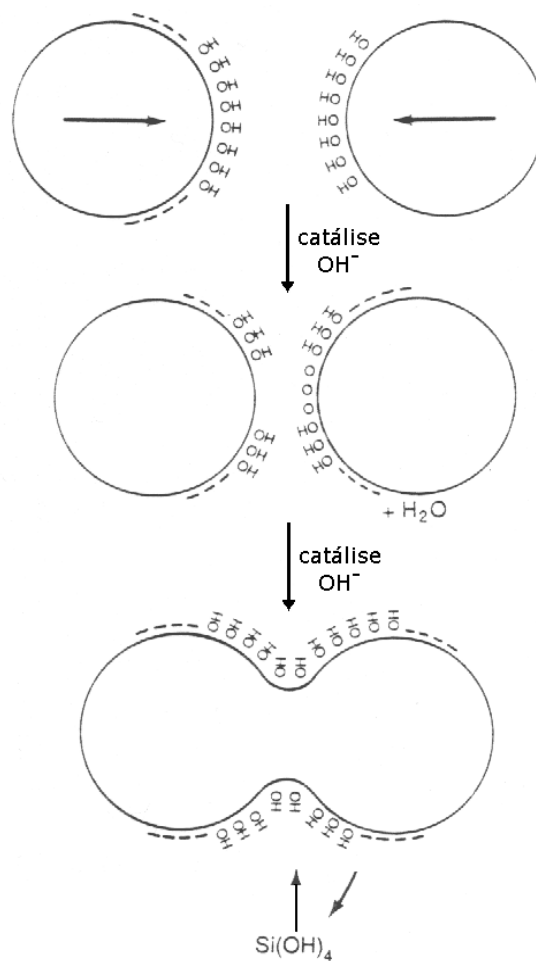


Figura 4.3 - Coalescência das partículas de sílica na catálise alcalina ^[3].

Na etapa de gelificação, pode-se fazer a moldagem do gel em estruturas próximas à forma final do produto.

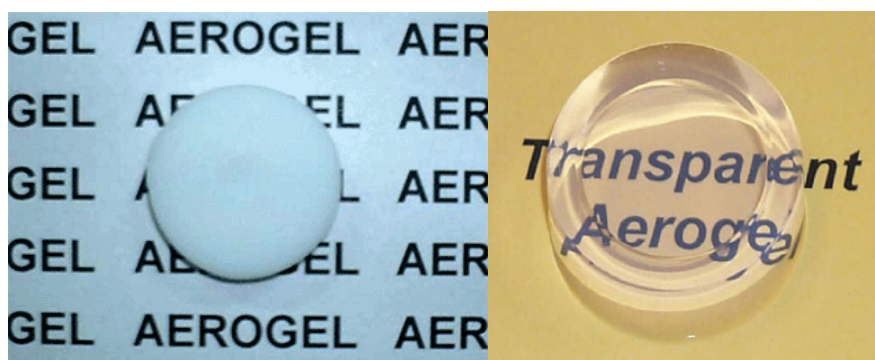


Figura 4.4 - Peças obtidas por moldagem do gel, pré-forma e material sinterizado ^[20].

4.2.3. Envelhecimento

Chama-se de envelhecimento a etapa de repouso do gel antes da secagem. Nesta etapa ocorre uma lenta evaporação de solvente do interior dos poros. Este é um processo no qual as propriedades físicas do gel podem ser alteradas como resultado dos seguintes mecanismos: polimerização, espessamento e transformações de fase. As transformações na estrutura e propriedades do gel que ocorrem durante o envelhecimento têm profundos efeitos nos processos subsequentes ^[21].

Durante a formação e o envelhecimento dos géis, ocorre a hidrólise, que leva à quebra das cadeias e diminuição do seu tamanho médio. Amostras envelhecidas em ambientes com alta umidade relativa tendem a absorver água e isso contribui para que as reações de hidrólise ocorram de forma pronunciada, tornando-se líquidos viscosos. Por outro lado, as amostras expostas a umidades relativas da ordem de 20% tornam-se sólidos quebradiços em que as cadeias maiores tendem a se manter estáveis ^[22].

Foi verificado por Hsiang e Lin ^[21] que o aumento do tempo de envelhecimento causava o decréscimo na concentração de grupos hidroxila nas redes da anatase, bem como afetava a concentração de vacâncias de oxigênio no

produto após calcinação. Além disso, partindo-se de uma fase amorfa, os autores concluíram que, com o aumento do tempo de envelhecimento, iniciava-se, antes da calcinação, o processo de cristalização.

4.2.4. Secagem

As dificuldades do processo sol-gel estão presentes principalmente na etapa de secagem do gel. O fenômeno da secagem em corpos cerâmicos tem sido exaustivamente investigado ^[23]. Uma retração não uniforme durante esta etapa produzirá tensões residuais que muitas vezes causam trincas e deformações nas peças.

Na secagem de corpos argilosos, a retração durante a secagem é pequena, todavia, em géis monolíticos esta retração pode ser bastante significativa. Tal variação de volume pode acarretar no surgimento de tensões bastante elevadas, que tendem a gerar trincas para a sua dissipação. Isto pode ser evitado pela evaporação hipercrítica ^[23], onde há uma lenta remoção da água dos poros do material em um ambiente com umidade relativa entre 50-70% e temperatura em torno de 40-70°C. O inconveniente desta técnica é o tempo de secagem, que pode ser de vários meses.

Uma maneira eficiente de reduzir o tempo de secagem é a utilização de álcool. Usando igual proporção de água e álcool, Chakrabarti *et alli* ^[23] conseguiu diminuir o tempo de secagem de praticamente um mês (usando apenas água) para três a quatro dias.

A inclusão de um aditivo químico de controle de secagem (DCCA – *drying control chemical additive*) pode auxiliar na redução das tensões gradas durante a etapa de secagem através da redução das taxas de evaporação. DCCA básicos (como formamida e amônia) produzem uma grande rede sol-gel com poros

uniformemente grandes. Um DCCA ácido, como ácido oxálico ou ácido acético, produz uma rede menor após a gelificação, mas também uma estreita distribuição de poros [4].

A etapa de secagem é muito importante pois também define o tipo de produto obtido através do processo sol-gel. Alguns dos vários tipos de géis formados após a secagem são apresentados a seguir [4]:

Aerogel: São obtidos através da secagem hipercrítica, elevando a temperatura e a pressão acima do ponto crítico do solvente para ultrapassar a interface vapor-líquido do sol ou solução. A porosidade residual do material é em torno de 95%. Um cuidado importante é a deaeração deste material antes da queima, caso contrário perde-se o formato do corpo e obtém-se um pó fino.

Xerogel: Obtido através da evaporação natural do solvente e da água para a atmosfera. As condições de secagem são controladas pela umidade do ambiente. Os xerogéis são mais densos e mais simples de preparar que os aerogéis. Xerogéis também são obtidos pela adição de um aditivo químico de controle de secagem (DCCA), como a formamida, à solução ou sol, mantendo a estrutura do gel estável durante a secagem.

Sonogel: Método de preparo do gel que submete a solução a ultra-som na faixa de 20kHz, antes da secagem em autoclave. O processo envolve cavitação. É usado quando se deseja reter certa estrutura ou compostos de dois ou mais elementos no gel depois da secagem.

Criogel: Géis hidratados são secos em um aparelho de congelamento a seco pela sublimação da água à pressão abaixo do ponto triplo, onde apenas gelo e vapor de água estão presentes. Produz pós finos e não peças monolíticas, devido à expansão da água no congelamento.

Vapogel: Método utilizado para a rápida formação do gel, através da injeção de SiCl_4 na forma líquida ou vapor em água acidificada juntamente com outro organometálico. Permite uma alta incorporação do organometálico na matriz SiO_2 . O gel assim obtido é seco e se obtém um xerogel. Muito usado para a fabricação de sílica gel .

A Figura 4.5 representa um diagrama comparando a formação de um gel a partir de soluções e de sols.

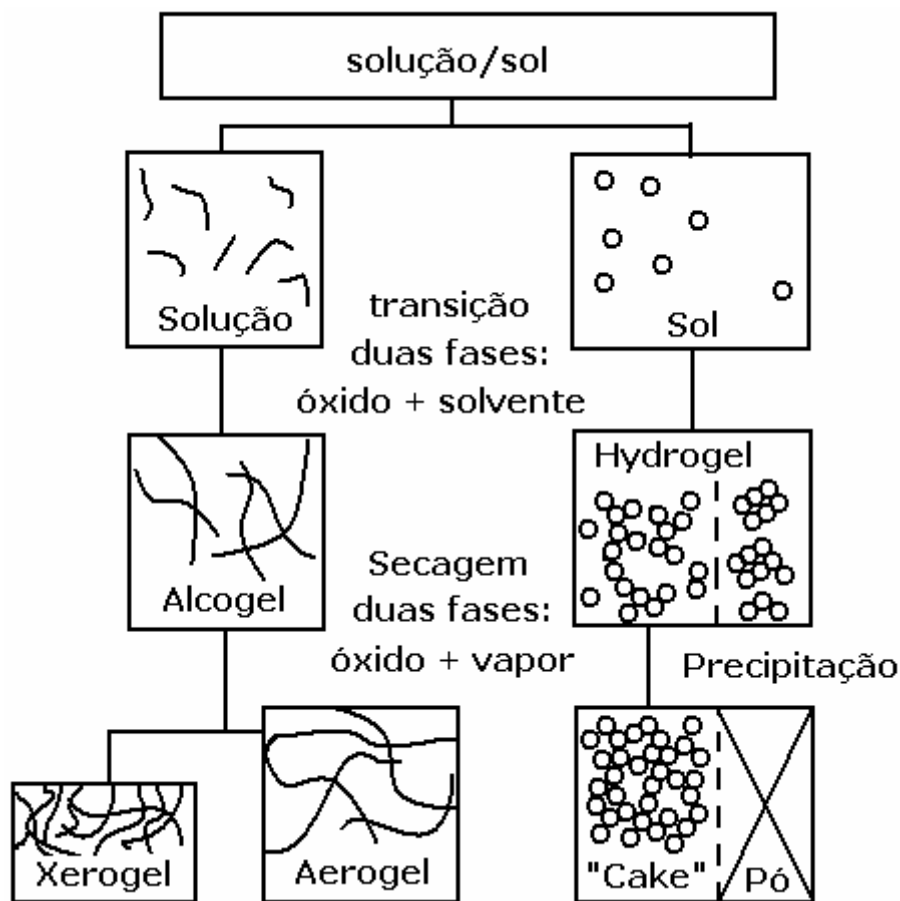


Figura 4.5 - Comparação entre a formação de gel a partir de soluções ou sols ^[4].

4.2.5. Densificação

A calcinação de géis resulta na formação de partículas de óxido do metal presente no precursor. Este processo é considerado o mais importante para determinar a formação de fases, bem como, as características do pó próprias à conformação e densificação [5].

A densificação ocorre em temperaturas elevadas, geralmente até se atingir a temperatura em que a fase estável do material se forme. Previamente a esta etapa, é interessante a realização de análises térmicas (TG/ATD) e DRX para acompanhar o desenvolvimento das fases em função da temperatura.

Durante a calcinação há uma considerável perda de massa, devido à desidratação profunda e à combustão de espécies orgânicas utilizadas na síntese.

4.3. CRESCIMENTO DE CRISTAIS EM GÉIS

O crescimento de cristais em géis aquosos é um método conhecido desde o final do século passado, como um método eficiente para o preparo de monocristais ou policristais de metais e sólidos iônicos simples [24,25].

A cristalização é um processo de rearranjo de átomos ou moléculas que estão em um estado fluido ou solução em um estado sólido ordenado [26]. Este processo ocorre em dois passos: nucleação e crescimento.

A nucleação de uma fase sólida a partir de um líquido pode ocorrer heterogeneamente (nas paredes do recipiente ou em partículas de pó, por exemplo) ou homogeneamente se houver condições de saturação suficiente.

A supersaturação em soluções expressa o grau de metaestabilidade do sistema com respeito à concentração de sais dissolvidos. Se a concentração de

superfície em contato com o ar do que no seu interior, por este motivo os cristais são formados superficialmente, e eventualmente caem no interior da solução agindo como cluster.

Souza Santos *et al* ^[11] mostraram através de microscopia eletrônica de transmissão e por difração de elétrons que pseudoboemita se forma em forma de microfibras no interior de géis aquosos de hidróxido de alumínio em pH ácido, a temperatura ambiente, durante o envelhecimento. Aumentando a temperatura do sistema coloidal (sol ou gel) até a fervura, a taxa de crescimento das microfibras aumenta. As microfibras são polímeros lineares formados por pontes de grupos hidroxila entre os monômeros $-Al(OH)O-$. Foi observado que durante o envelhecimento as microfibras se agregavam paralelamente ao seu comprimento formando longos e espessos tufo. A organização fibrilar destes grupos foi mantida após a secagem e após a calcinação a diferentes temperaturas até 1300°C.

O crescimento de cristais em géis é um caso particular de crescimento em solução, onde a solução está presa em uma estrutura polimérica. A estrutura do gel influencia no crescimento de cristais em cada etapa da formação do cristal. Em géis, correntes de convecção dificilmente ocorrem, pois a fase sólida está separada da fase líquida. A transferência de massa se dá exclusivamente por difusão. A nucleação ocorre em um local confinado, logo é severamente reduzida se comparada à nucleação em meio livre. Isto é, deve-se estabelecer condições de supersaturação para se obter a nucleação em géis.

O coeficiente de difusão em géis geralmente decresce com o aumento da quantidade de gel (parte sólida com maior viscosidade). Muitas explicações para este fenômeno foram estudadas, tais como: o aumento do caminho médio de difusão ou a diminuição da mobilidade das partículas devido à obstrução mecânica dos poros ou variações na viscosidade do líquido preso no interior do

gel. Como regra, costuma-se empregar géis muito leves na confecção de monocristais com boas qualidades, pois conseqüentemente os coeficientes de difusão no gel se mantêm na mesma ordem de magnitude dos coeficientes em soluções livres.

Métodos de inibir o crescimento de cristais

A condensação de grupos hidroxila leva as partículas do gel a formar uma massa compacta, promovendo um rápido crescimento de cristais do óxido metálico, muito superior ao tamanho de partícula original do gel. O isolamento das partículas hidroxiladas sob o efeito da calcinação pode limitar a cristalização a uma escala localizada, preservando a microestrutura nanométrica.

De outro modo, o crescimento de cristais requer avanço do contorno de grão. Os contornos de grão podem ser impedidos, limitando o seu movimento pela introdução de pequenas partículas de uma outra fase ao longo dos contornos de grão pré-existentes ^[28].

Uma boa aproximação seria simultaneamente atingir ambas funções descritas anteriormente, isto é substituir os grupos hidroxila por outro grupamento funcional que não se condensassem e, que poderia eventualmente atuar como travadores do contorno de grão. Um exemplo é o hexametildisilano - HMDS - ($[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{NH}$) que pode ser empregado como removedor de grupos OH^- , pois pode substituir os grupos hidroxila na sílica gel para formar grupos superficiais não condensados de metil-siloxil e, quando decomposto em ar a 350°C , pode-se esperar que dê origem à partículas de SiO_2 , que atuariam como partículas fixadoras do contorno de grão ^[28].

4.4. A ALUMINA (Al_2O_3)

O óxido de alumínio – alumina – é um dos óxidos mais importantes na indústria cerâmica, sendo utilizado principalmente na forma de alumina calcinada ou fundida. Dentre as principais propriedades do óxido de alumínio pode-se citar: alta estabilidade térmica (o ponto de fusão da alumina é 2050°C), baixa condutividade térmica, alta resistividade elétrica e alta resistência química, sendo estas propriedades dependentes da pureza química, distribuição do tamanho de partículas, densidade, estrutura do pó e distribuição do tamanho dos poros no material. No entanto, a alumina apresenta baixa resistência ao choque térmico, tanto quanto ao aspecto de início de nucleação de trincas, quanto à resistência ao dano por choque térmico.

A alumina é utilizada principalmente para a fabricação de refratários, abrasivos, porcelanas e cerâmicas avançadas como revestimentos de silos e moinhos, elementos moedores (esferas e cilindros), guia-fio para indústria têxtil, camisas e pistões de bombas, bicos de pulverização agrícola, substratos para microeletrônica, tubos de alumina translúcida para lâmpadas de sódio, peças de implantes, entre outras aplicações.

A alumina α , cuja estrutura cristalina é ilustrada na Figura 4.7, devido a sua pequena ocorrência natural, é obtida principalmente pela calcinação do hidróxido de alumínio $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ contido em minerais como a gibsita, boemita, bayerita e diásporo.

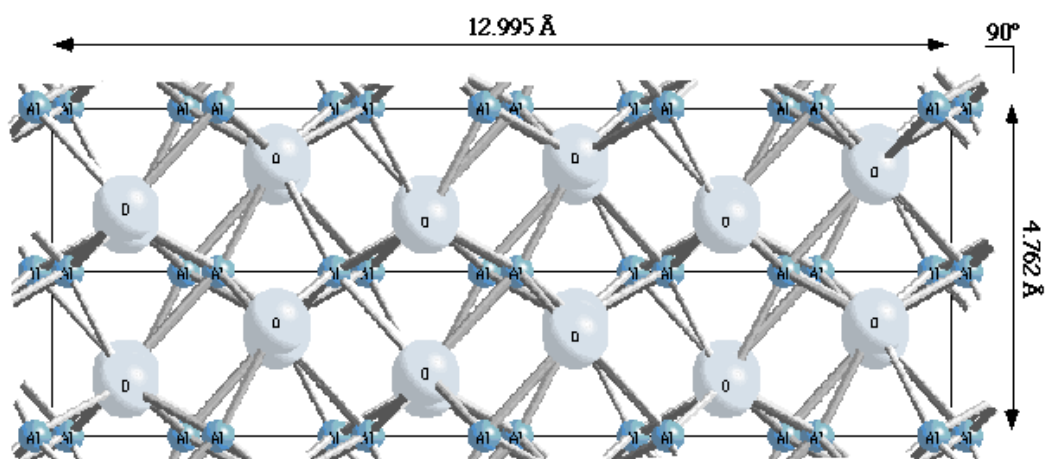


Figura 4.7 - Estrutura cristalina da alumina α [29].

A alumina calcinada é produzida principalmente pelo processo Bayer, no qual a bauxita é digerida com soda cáustica, carbonato de cálcio e cal a temperaturas em torno de 400°C e 50bar de pressão em uma autoclave. Este processo produz uma solução saturada de aluminato de sódio (NaAlO_2) do qual se obtém, após precipitação, gibsitica sintética [$\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$]. Após a retirada da água estrutural, uma série de fases intermediárias de Al_2O_3 são obtidas, sendo mais estável a fase alumina α . A alumina assim obtida contém 20-50% de alumina α , sendo o restante é constituído geralmente pelas fases δ , θ , κ [30,31,32].

No processo Bayer, cujo fluxograma é apresentado pela Figura 4.8, as condições de precipitação, tais como tempo, temperatura e taxa de nucleação, são fatores importantes no controle da distribuição do tamanho de partícula, textura e pureza do hidróxido produzido. No entanto, este processo caracteriza-se por remanescer um residual de sódio na alumina obtida.

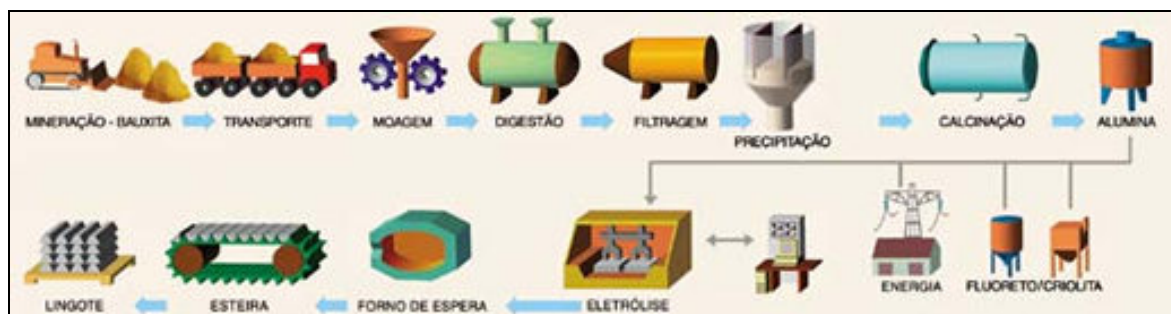
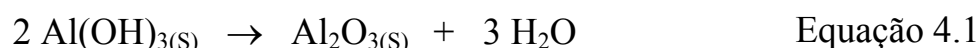


Figura 4.8 - Diagrama representativo do processo Bayer^[43].

A alumina fundida é obtida através da fusão da bauxita ou pré-calcinação da matéria-prima em forno elétrico com eletrodo de grafite. Apresenta-se na forma de cristais grosseiros. Produtos puros deste composto são obtidos pela fusão da alumina produzida pelo processo Bayer.

Na calcinação a 1100°C do hidróxido de alumínio, verifica-se a perda de 36,2% de massa, que se atribui à perda de água proveniente da desidroxilação do hidróxido de alumínio.



Do ponto de vista comercial, o hidróxido de alumínio mais importante é a gibbsita, obtida principalmente através da cristalização de soluções supersaturadas de aluminato de sódio (ou da neutralização dessas soluções pela reação com CO₂) provenientes do processo Bayer^[30,31,32]. A gibbsita (e também a bayerita) é formada por unidades octaédricas de [Al(OH)₆], conforme Figura 4.9a, que compartilham arestas com outras unidades (Figura 4.9b) por meio de formação de ligações Al-OH-Al (pontes hidroxio-μ). Essas unidades octaédricas arranjam-se de modo a originar uma camada bidimensional ou lamela que contém íons OH⁻ acima e abaixo do plano onde se situam os íons metálicos

(Figura 4.9c). Vale ressaltar que nas lamelas da gibbsita, 1/3 dos sítios octaédricos não estão preenchidos por íons Al^{3+} , ou seja, existem interstícios de simetria octaédrica. As lamelas neutras empilham-se face a face, estabelecendo interações do tipo ligações de hidrogênio (Figura 4.9d). A diferença entre os tri-hidróxidos gibbsita, bayerita e nordstrandita está na maneira como as lamelas se empilham ou se sobrepõem, o que leva a valores distintos de espaçamento basal para as três formas: 4,85, 4,72 e 4,79 Å, respectivamente ^[34].

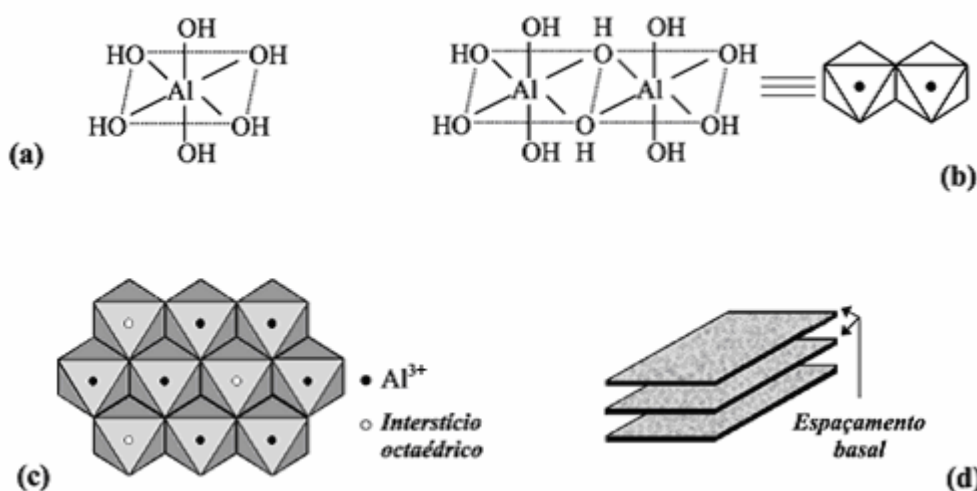


Figura 4.9 - (a) Estrutura de uma unidade octaédrica $[\text{Al}(\text{OH})_6]$; (b) estrutura da espécie formada por duas unidades $[\text{Al}(\text{OH})_6]$ compartilhando uma aresta; (c) esquema do arranjo de unidades $[\text{Al}(\text{OH})_6]$ em uma camada bidimensional; (d) esquema do arranjo de camadas sobrepostas mostrando a região interlamelar ^[34].

As formas polimorfas $\text{AlO}(\text{OH})\text{-}\gamma$, bohemita, e $\text{AlO}(\text{OH})\text{-}\alpha$, diásporo, contêm cadeias duplas de octaedros $[\text{AlO}_6]$ que compartilham arestas ^[34]. Na primeira forma, essas cadeias arranjam-se formando lamelas enrugadas ou pregueadas enquanto na segunda, o arranjo das cadeias gera uma estrutura tridimensional.

A alumina existe em mais de 15 fases cristalográficas metaestáveis distintas, as quais são intermediárias e levam, por tratamento térmico, a sua

estrutura mais estável, a alumina α [9,10]. Foi observado por diversos autores [39,40,41,42] que a natureza das matérias-primas, as rotas e condições de preparação, a história e a extensão do ordenamento estrutural dos precursores intermediários e os tratamentos térmicos influenciam na seqüência de transição, bem como na fase de óxido de alumínio formada.

A decomposição térmica da bohemita leva à formação de diversas fases metaestáveis de alumina, tais como η , γ , δ e θ , antes de se converter em alumina α [5,7]. Além disso, pode haver também a formação de fases de transição menos conhecidas e investigadas, tais como aluminas χ , κ , ρ . A Figura 4.10 apresenta as transformações de fase do hidróxido de alumínio a partir de diferentes minerais, em função da temperatura de calcinação [35].

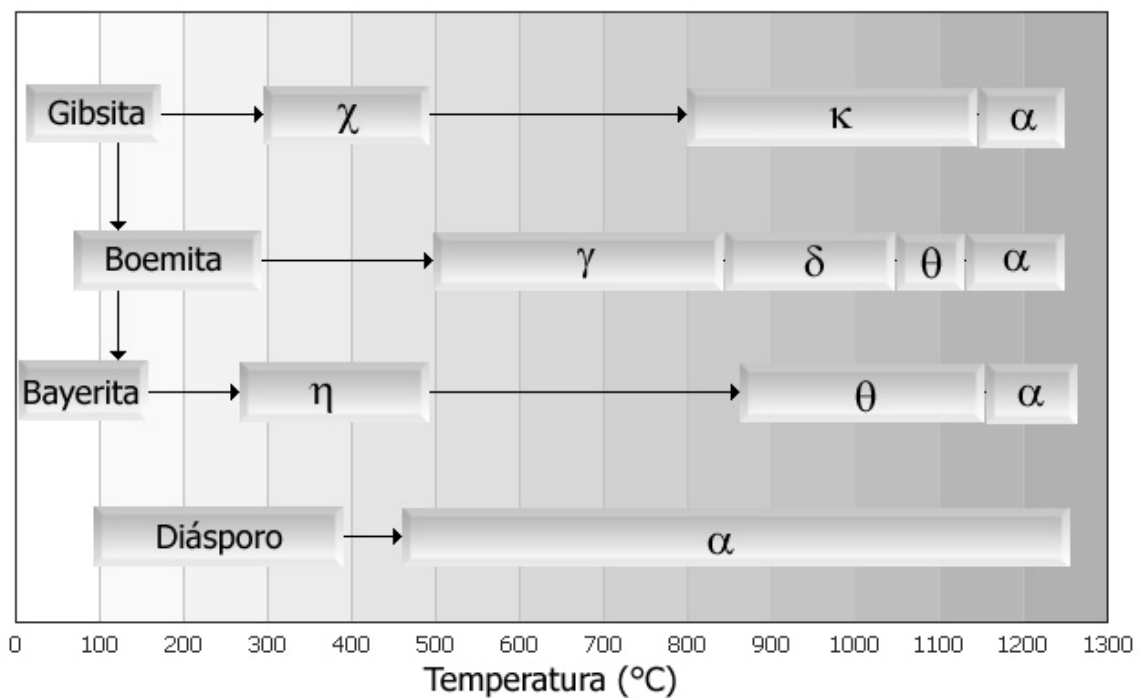


Figura 4.10 - Transformações de fase do hidróxido de alumínio, a partir de diferentes minerais, em função da temperatura de calcinação [35].

Wefers e Misra ^[39] afirmam em seu trabalho que a transformação térmica da bohemita em alumina γ ocorre à temperatura de calcinação de 500°C. Contudo, de acordo com os estudos de Souza Santos *et al* ^[11], a transformação de fase de bohemita à alumina γ é encontrada em temperaturas variando entre 400 e 700°C, acima da qual a transformação em alumina δ é observada. Acima de 900-950°C, ainda segundo Souza Santos *et al* ^[11], observa-se a formação da fase alumina θ ; o aquecimento acima de 1000°C dá início à formação da fase alumina α .

As redes cristalinas destas fases podem ser divididas em dois grupos baseados no arranjo CFC ou HCP dos ânions. Dentro de cada um destes grupos, a posição do cátion é que dá origem aos diferentes polimorfismos ^[36]. As aluminas γ e η são baseadas em estruturas espinélio, apesar do termo η algumas vezes estar associado à estrutura cúbica e o termo γ a ambas estruturas cúbica e levemente tetragonal distorcida. Atualmente, é aceito que a estrutura tetragonal se forma pela calcinação de hidróxidos em presença de umidade residual, enquanto que a estrutura espinélio cristaliza-se da alumina amorfa não distorcida ^[36].

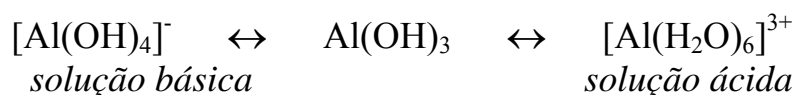
4.4.1. Obtenção de Alumina por sol-gel

Desde que Willstatter *et alli* ^[37] descreveram em 1925 o tipo de gel sólido precipitado de soluções aquosas de sais de alumínio através de hidrólise alcalina, inúmeros trabalhos têm sido feitos sobre o preparo de óxidos de alumínio através da desidratação de oxi-hidróxidos de alumínio.

Ao longo dos anos, muitos métodos foram investigados para a obtenção de alumina de alta pureza. Em solução aquosa, a síntese de partículas de alumina é feita por métodos de coprecipitação e sol-gel ^[9,10]. Partículas de alumina

nanométricas são obtidas através do método de coprecipitação utilizando acetato de amônia como agente quelante.

Atualmente, hidróxido de amônio tem sido utilizado para preparar hidróxido de alumínio através de soluções aquosas de sais de alumínio. Tais práticas se justificam, pois os hidróxidos de alumínio apresentam um caráter anfótero, isto é, em soluções de pH inferior a 9,5 a solubilidade do alumínio na forma de íons $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ decresce abruptamente, gerando o gel de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e, em soluções de pH inferior a 4, o hidróxido se dissolve formando uma solução de íons complexos $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [38].



Assim como os hidróxidos de alumínio, as aluminas de transição apresentam comportamento anfotérico: dissolvem-se em soluções de pH menor que 2 e superior a 12 (com exceção de uma fase de baixa cristalinidade designada alumina ρ que apresenta menor estabilidade química) [39].

O alumínio na forma de íons aluminato ou tetra(hidroxo) aluminato, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, apresenta número de coordenação 4 e geometria tetraédrica (Figura 5a) [40]. Estudos de ressonância magnética nuclear de Al^{27} e de difração de raios-X de soluções liofilizadas [24] mostraram que em soluções fortemente alcalinas, ou seja, contendo uma razão molar $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}] > 4,5$ (uma razão igual a 4 gera uma solução de pH ~ 11), além dos íons aluminato, existem polioxoânions contendo Al^{3+} com número de coordenação 4 (Figuras 5b-e). Dentre as espécies condensadas, predomina a de composição $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{OAl})_2]^{x-}$. Alguns livros [41] representam o íon aluminato pela fórmula $[\text{AlO}_2]^-$, a qual na verdade representa uma espécie altamente condensada contendo unidades tetraédricas de alumínio ligadas por oxo-pontes (Figura 5e). Contudo, alguns estudos [42] mostraram que

essa espécie polimérica encontra-se em baixa concentração quando comparada à da espécie $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Quando amostras liofilizadas contendo $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}] > 4,5$ são aquecidas a 80°C por 1-3 semanas, observa-se, então, a condensação das espécies $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{OAl})_2]^{x-}$. A Figura 4.11, adaptado de Bradley *et alli* ^[43], apresenta as estruturas de algumas espécies de óxido de alumínio em solução aquosa, onde: (a) $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, (b) $[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6]^{2-}$, (c) $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{OAl})_2]^{x-}$, (d) $[\text{Al}(\text{OH})(\text{OAl})_3]^{y-}$, (e) $[\text{AlO}_2]^-$.

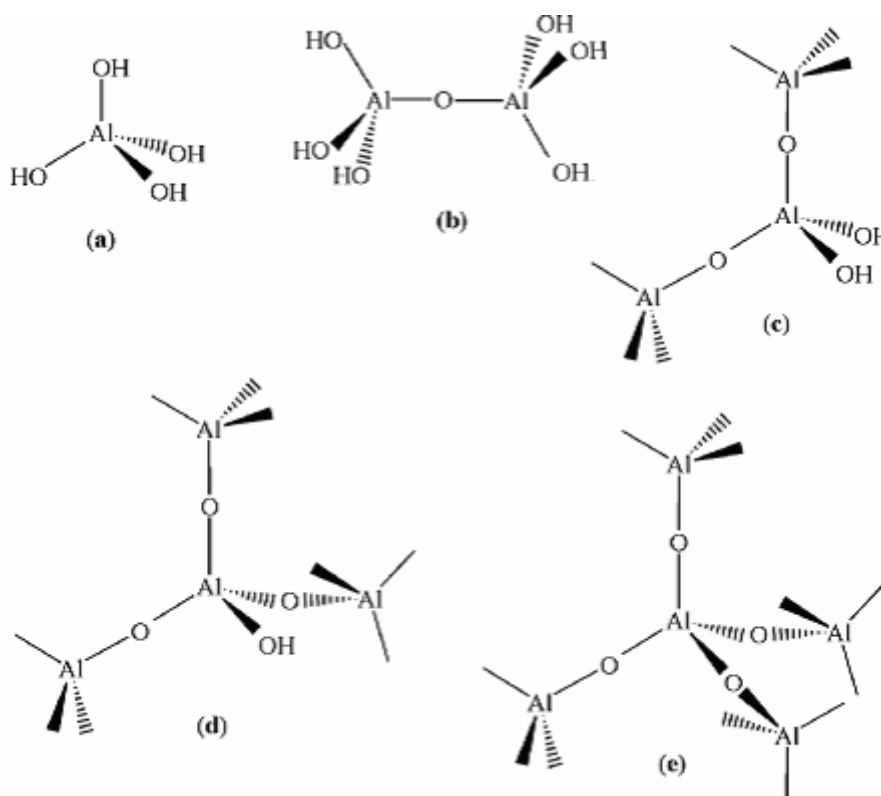


Figura 4.11 - Esquema das estruturas de algumas espécies de óxido de alumínio em solução ^[43].

A sinterização de materiais à base de alumina é comumente conduzida entre as temperaturas de 1400 a 1800°C . A velocidade de sinterização pode ser aumentada em função da granulometria das partículas e da quantidade de formadores de fase vítrea presentes. O crescimento demasiado dos grãos pode

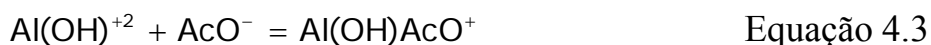
ser evitado pela adição de MgO, Y₂O₃, TiO₂, Cu₂O ou MnO, em quantidades entre 0,1 a 5% em peso.

4.5. COMPLEXOS ALUMÍNIO ACETATO

A complexação entre o alumínio e ânions orgânicos tem sido extensivamente estudada por causa do papel potencial dos ácidos orgânicos, como o ácido acético, no transporte de Al em ambientes geológicos [34]. Contudo, poucas pesquisas foram feitas para aquisição de dados sobre a estabilidade de complexos alumínio-acetato [35].

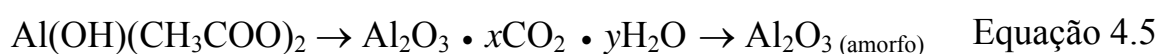
Segundo Benezeth *et alli* [44], os hidróxidos de alumínio (bayerita e bohemita) frente às condições ácidas de pH – mais especificamente soluções acidificadas com ácido acético – formam complexos acetato-alumínio. É previsto que os íons [Al⁺³ • 6(H₂O)] reajam com acetatos em solução, formando complexos acetato-alumínio com $\Delta E \cong -1307$ ou -1208 kJ/mol dependendo se $Ac^-Al^{+3} \cdot 5(H_2O)$ ou $Ac^-Al^{+3} \cdot 4(H_2O)$ se forma.

De acordo com algumas pesquisas [45,46], pode-se afirmar que íons Al⁺³ podem se associar aos íons AcO⁻ e formar complexos com razão 1:1 e 1:2. Há também a possibilidade de formação de um terceiro complexo, Al(OH)AcO⁺, em soluções levemente alcalinas. As reações que descrevem a distribuição dos complexos alumínio acetato podem ser escritas como [34]:



Segundo as investigações de Kubicki *et alli* ^[47], podem existir algumas formas hidratadas termodinamicamente estáveis. Assim, é possível prever a existência das moléculas apresentadas na Tabela 10.2 no anexo II, em meio aquoso.

A decomposição térmica do sal orgânico acetato básico de alumínio – Al(OH)(CH₃COO)₂ foi descrita anteriormente por Sato *et alli* ^[48]. Segundo estes pesquisadores, partindo-se de uma solução de cloreto, nitrato ou sulfato de alumínio após a precipitação com amônia para obtenção de hidróxido de alumínio amorfo e posterior reação com ácido acético obtém-se, para determinadas condições, o sal Al(OH)(CH₃COO)₂. Segundo suas pesquisas, o acetato básico de alumínio se decompõe termicamente em alumina amorfa em atmosfera de ar segundo a Equação 4.5:



A transformação do sal em Al₂O₃ · xCO₂ · yH₂O ocorre via desidroxilação, decomposição da estrutura e combustão dos produtos remanescentes.

Por outro lado, de acordo com Grigorév *et alli*, o triacetato de alumínio, quando aquecido entre 120 e 140°C, perde primeiramente anidrido acético formando acetatos básicos de composição: Al₂O(CH₃COO)₄ ou Al₃O(CH₃COO)₇ e, em 200°C decompõem-se em AlO(CH₃COO).

Segundo algumas pesquisas ^[48], pode-se afirmar que a decomposição térmica de sais orgânicos básicos de alumínio (acetato básico de alumínio) segue a seguinte seqüência:



5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1. MATERIAIS

As substâncias utilizadas na elaboração deste trabalho e suas funções nos processos sol-gel investigados estão listados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Substâncias utilizadas e suas funções no processo sol-gel.

SUBSTÂNCIAS	FUNÇÃO
Cloreto de alumínio hexahidratado	Precursor
Ácido acético glacial	Ajuste de pH
Solução aquosa 30% amônio	Ajuste de pH
Álcool etílico	Diluição
Água deionizada	Diluição
Solução aquosa PVA 10%	Ligante

O cloreto de alumínio hexahidratado, usado como precursor, foi fornecido pela VETEC LTDA., com grau de pureza analítico (p.a) - 99,9% em peso. Para o ajuste do pH, foi empregado ácido acético glacial p.a., fornecido pela LABSYNTH LTDA., uma solução aquosa com 30% de amônio p.a., fornecido pela NUCLEAR LTDA. O álcool etílico hidratado, fornecido pela LABSYNTH LTDA, foi utilizado também para a diluição e como agente acelerador da secagem.

O cloreto de alumínio hexahidratado é um sal que contém o íon de interesse, alumínio, para processo de síntese de alumina. Este precursor tem como características que justificam sua escolha seu baixo custo, alta pureza (99,9%) e alta concentração do íon alumínio [2,3].

O ácido acético glacial foi utilizado para ajustes de pH na faixa ácida. Para o ajuste de pH na faixa básica foi utilizada uma solução aquosa 30% de amônio. Ambos foram escolhidos para o ajuste de pH por não interferirem no processo de síntese da alumina e, por serem facilmente eliminados com tratamento térmico (como a calcinação), não formando compostos estáveis com o precursor. Certos ânions, como os íons cloreto, originários do ácido clorídrico, por exemplo, poderiam deslocar o equilíbrio químico das reações de precipitação ou pectização, prejudicando a formação de hidróxido de alumínio e posteriormente do sol. E, por sua vez, certos cátions como o íon sódio, originário do hidróxido de sódio, por exemplo, poderiam formar uma fase estável com o alumínio, o que seria indesejado, pois comprometeriam a pureza da alumina sintetizada.

Para a obtenção de corpos porosos, uma solução aquosa de PVA (álcool polivinílico) a 10% foi utilizada como ligante das partículas do gel. O PVA é um dos ligantes mais utilizados no processamento cerâmico, apresenta baixo custo e boas características de homogeneização, bem como estabilidade química em uma ampla faixa de pH.

5.2. METODOLOGIA

5.2.1. Método de produção da alumina

O procedimento experimental foi baseado na hidrólise de cloreto de alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). À solução formada, foi adicionado

hidróxido de amônio (30% em solução aquosa), mantendo-se o pH 7, para a obtenção de hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) na forma de um precipitado branco gelatinoso.

Este precipitado foi, após um dia de repouso, filtrado a vácuo com auxílio de funil de Büchner e papel de filtro quantitativo. De acordo com as metodologias conhecidas^[5,6,7], é necessária a lavagem do precipitado obtido com água morna para remoção de possíveis contaminantes solúveis. Por esta razão, o precipitado após filtração foi lavado repetidas vezes com água deionizada a 50°C. A filtração teve como objetivos a separação do precipitado dos demais compostos (amônia residual, cloretos e íons solúveis contaminantes da matéria-prima), além de remover a umidade excessiva. Este precipitado, assim obtido, foi utilizado nas etapas seguintes imediatamente após a filtragem.

A etapa seguinte foi a peptização deste precipitado com ácido acético sob aquecimento (60-70°C) e agitação. O precipitado foi primeiramente misturado com um solvente, cujo tipo e concentração foram variados com o objetivo de se avaliar o comportamento dos géis frente a diferentes solventes. Esta variação afeta diretamente as condições de secagem do gel, influenciando a morfologia dos produtos formados. A Tabela 5.2 apresenta as condições de diluição utilizadas neste estudo.

Tabela 5.2 - Tipos de diluição utilizada na etapa de peptização.

Tipo de diluição	ÁGUA	ÁLCOOL ETÍLICO
D01	100%	0%
D02	0%	100%
D03	50%	50%

O pH foi mantido em torno de 3,0 durante esta etapa. O objetivo da peptização é a formação e homogeneização de um sol para posterior formação

do gel com partículas de tamanho reduzido. Neste pH, há formação de um sol límpido, sem partículas visíveis, homogêneo e pouco viscoso.

O pH da solução sol foi ajustado, formando-se três grupos: i) pH ácido (3,0, 4,0 e 5,0); ii) pH neutro (6,0 e 7,0); e iii) pH básico (8,0). A variação do pH do sol tem por objetivo avaliar sua correspondência com a estrutura do gel formado.

Através da remoção do solvente (água, álcool etílico ou a mistura de ambos) por processos de secagem do sol ocorre a formação do gel, formando um sistema progressivamente mais viscoso. Com a vaporização do solvente do sol, as partículas coloidais entram em contato umas com as outras e começam a construir uma rede tridimensional. Esta rede é provavelmente composta de ligações Al–OH e Al–O–Al [6], como mostra a Figura 5.1.

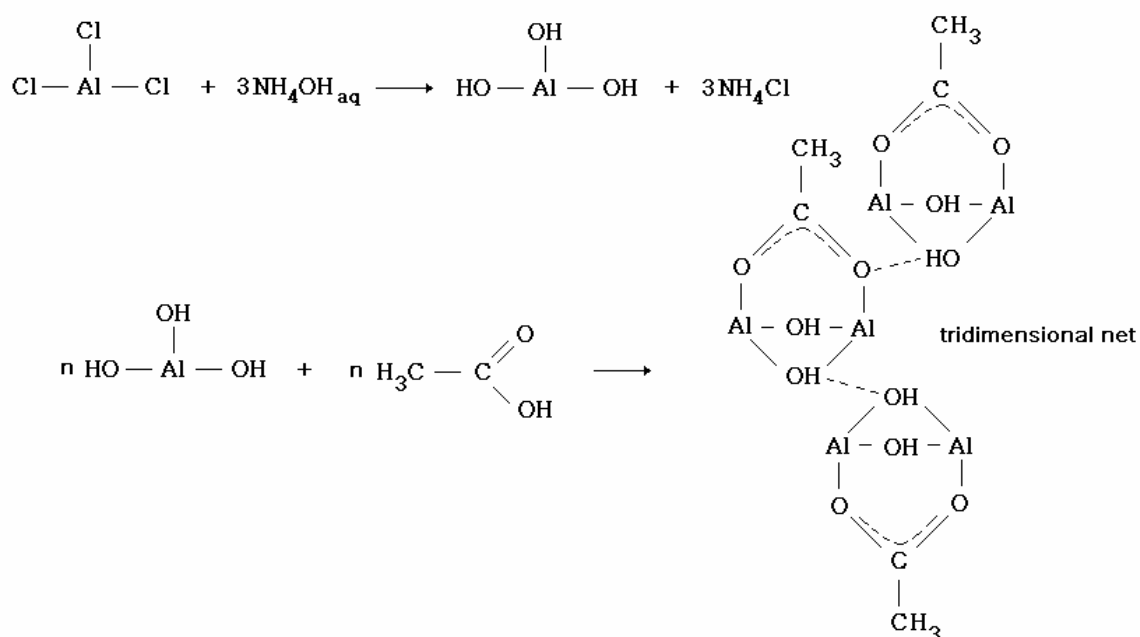
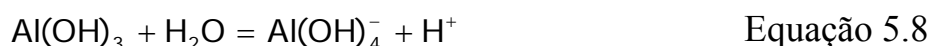
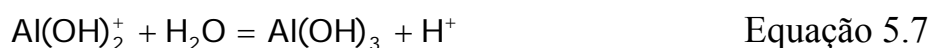
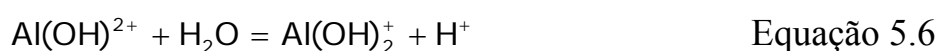
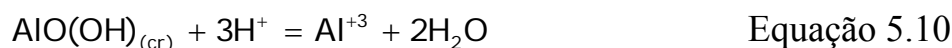
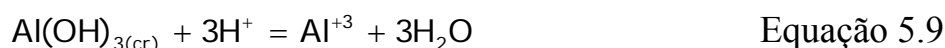


Figura 5.1 - Reações envolvidas na formação do gel para obtenção de alumina [6]

As principais reações entre espécies aquosas que devem ser consideradas nos sistemas são:



As principais reações envolvendo as fases sólidas, bayerita e bohemita, são respectivamente,



Após sua obtenção, o gel viscoso, foi colocado em um molde de polietileno de alta densidade com volume de 40ml, para sua secagem final e cristalização. Nesse processo, foram utilizadas diferentes metodologias de secagem, apresentadas na Tabela 5.3, com a finalidade de se avaliar o produto obtido decorrente de determinada metodologia:

Tabela 5.3 - Metodologias de secagem aplicadas.

Secagem 1	Secagem do gel em estufa a 110°C por 12 horas;
Secagem 2	Secagem do gel em ambiente aberto, com temperatura variando entre 25 e 30°C por 30 dias;
Secagem 3	Pré-evaporação do solvente sob aquecimento (70 a 80°C) e agitação. Após o ajuste de pH, a temperatura é elevada e a evaporação do solvente ocorre até a redução do volume a aproximadamente um quarto do volume inicial.

Para o ensaio de secagem, após um período de 21 dias, foi medida a perda de massa a 110°C (mantido em estufa por 24h) através de diferença de massa, conforme Equação 5.11.

$$\%H_2O = \frac{m_u - m_s}{m_u} \times 100 \quad \text{Equação 5.11}$$

Onde:

m_u é a massa da amostra úmida, após 21 dias de secagem ao ar.

m_s é a massa da amostra após 24h de secagem em estufa a 110°C.

A Tabela 5.4 apresenta as formulações estudadas, e as condições processuais investigadas.

Tabela 5.4 - Formulações e condições processuais investigadas neste trabalho.

	Diluição do precipitado		pH e adição de PVA		
	água	álcool	pH sol	PVA	pH gel
A	100%	--	3,9	--	6,0
B	100%	--	3,7	1%	8,0
C	--	100%	3,0	--	7,0
D	--	100%	3,5	1%	8,4
E	50%	50%	4,3	--	4,3
F	50%	50%	6,2	1%	4,1

O diagrama esquemático apresentado na

Figura 5.2 ilustra a seqüência metodológica adotada.

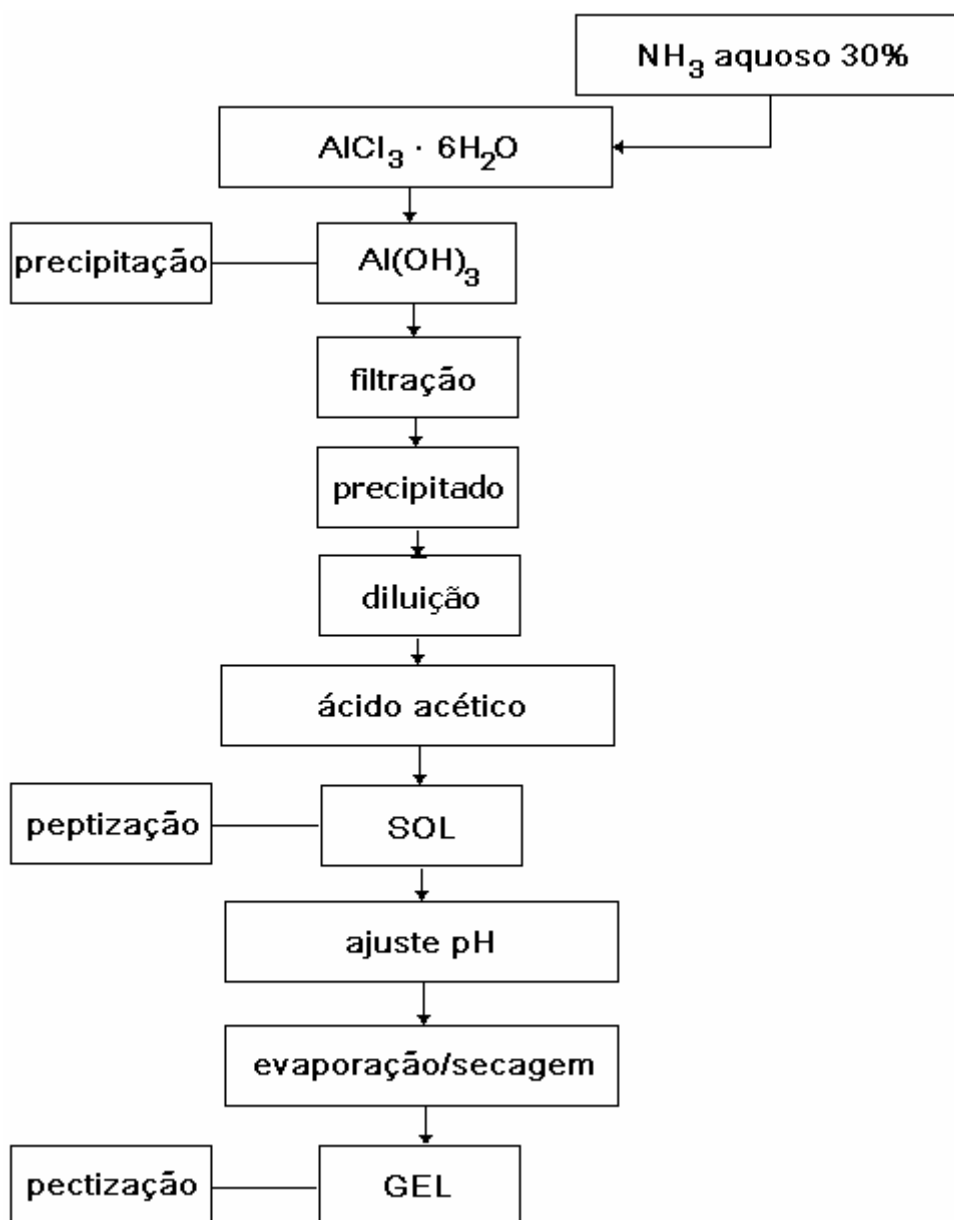


Figura 5.2 - Fluxograma do processo sol-gel aplicado neste estudo.

No aprofundamento do estudo do efeito do pH do gel, foram investigadas as formulações apresentadas na Tabela 5.5. Após estudos preliminares, foi determinado que a proporção água-álcool utilizada seria de 1:1. Esta relação foi mantida constante na etapa de estudo da influência da variação do pH. O pH do

sol foi mantido em 3,0 para todas as formulações, não sendo adicionado PVA nesta etapa.

Tabela 5.5 - Formulações investigadas para o estudo da influência do pH.

Formulação	pH gel
A3	3,0
A4	4,0
A5	5,0
A6	6,0
A7	7,0
A8	8,0

5.2.2. Métodos de caracterização

5.2.2.1. Análises Térmicas

A análise térmica é um grupo de técnicas no qual, durante um programa controlado de aquecimento e patamar de temperatura, medem-se as propriedades físicas de uma substância em função da temperatura. As técnicas usadas neste estudo foram a análise termogravimétrica (TG) e a análise térmica diferencial (ATD).

A análise termogravimétrica (TG) refere-se a um método onde a variação de massa da amostra é medida em relação à temperatura e/ou tempo, sob atmosfera controlada. Esta análise propicia dados quantitativos com respeito à estabilidade térmica da amostra, dos produtos intermediários e da composição final dos produtos. Com os dados adquiridos de variação de massa em função da temperatura, é possível obter informações para caracterizar processos de

decomposição, oxidação e redução dos componentes da amostra (processos que levam a perda ou ganho de massa em função da temperatura) ^[49].

A análise térmica diferencial (ATD) é um método onde se avalia a diferença de energia térmica entre a amostra e um padrão, em relação a um programa de temperaturas preestabelecido. Esta análise permite a observação de fenômenos endo ou exotérmicos como a formação ou decomposição de fases, perdas de massa e sinterização.

As análises térmicas de TG e ATD foram realizadas em uma termobalança HARROP ST-736, onde a amostra foi aquecida em correspondência com o programa de temperaturas ajustado previamente (até 1400°C), com taxa de aquecimento de 10K/min. A atmosfera usada foi a ambiente com fluxo de ar forçado com vazão de 10mL/h, usando-se como material de referência alumina α calcinada. Para melhor analisar o comportamento térmico do material, uma linha de base foi obtida utilizando-se o cadinho porta-amostras vazio contra o padrão, utilizando as mesmas condições de trabalho dos ensaios com as amostras. Esta linha de base serve para descontar as possíveis variações devidas ao próprio funcionamento do aparelho, ao fluxo de gás, às vibrações, etc. A linha de base assim obtida está apresentada no Anexo III.

As análises térmicas dos géis foram realizadas para determinar: i) a temperatura onde a perda de massa se torna constante; ii) as transformações de fase da alumina até a fase alumina α e iii) a temperatura de início da sinterização.

Para a realização destas análises, as amostras do gel foram previamente secas em estufa a 100°C por 4 horas e, cominuídas com graal e pistilo de porcelana até 42 μ m (*mesh* 350).

5.2.2.2. *Difração de Raios X*

A difração de raios X é o principal método usado para identificar composição de fases de materiais cristalinos e, em alguns casos, fazer identificação qualitativa de constituintes. Pode ser aplicada a materiais na forma de pó ou materiais densificados.

Os ângulos através dos quais os raios X são espalhados são uma característica da estrutura cristalina. A intensidade da radiação espalhada é característica da composição atômica e do empacotamento atômico dos planos de difração dos átomos. Estes valores foram comparados com um arquivo publicado pelo *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* – JCPDS (*International Center of Diffraction Data, Swarthmore, EUA*) [50], onde são apresentadas as características dos espectros de difração de fases cristalinas em termos de espaçamento interatômico (d), das intensidades relativas dos picos de difração (I / I_0) e dos índices de Miller (h,k,l).

As análises de difração foram feitas em um difratômetro marca PHILIPS modelo X'PERT com radiação da linha K_{α} do cobre ($Cu K_{\alpha} \rightarrow \lambda = 1,5418\text{\AA}$).

5.2.2.3. *Distribuição do tamanho de partículas*

A análise granulométrica foi realizada em um granulômetro CILAS 1180. Para tanto, as partículas a serem analisadas foram dispersas em água. A análise de tamanho de partícula permitiu inferir sobre a influência das diversas condições aplicadas neste estudo na morfologia dos produtos obtidos.

5.2.2.4. *Análise Microestrutural*

O estudo da microestrutura é importante para se averiguar a distribuição das várias fases presentes em uma amostra, o tamanho e a distribuição espacial da porosidade, o grau de uniformidade estrutural e a morfologia do material. As

duas técnicas utilizadas para analisar a microestrutura dos produtos obtidos foram microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura. O microscópio ótico utilizado foi OLYMPUS DP11. O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o modelo modelo XL20 fabricado pela PHILIPS.

5.2.2.5. Área superficial

A análise de área superficial pela técnica BET se baseia nas propriedades de adsorção física do gás nitrogênio em temperaturas muito baixas, utilizando nitrogênio líquido, sob a superfície de diversos tipos de materiais.

Neste estudo a determinação da área superficial foi importante para se avaliar a influência do pH na morfologia das partículas obtidas. O equipamento utilizado foi o modelo Autosorb-1, da Quantachrome Instruments.

5.2.2.6. Infra-vermelho

Através das técnicas de espectroscopia de infravermelho (FTIR) pode-se obter informações sobre os grupos funcionais presentes em determinado composto.

Neste estudo, os géis sem calcinação, secos em estufa a 110°C por 12h foram analisados por FTIR para se determinar quais os principais tipos de ligações químicas existentes. O mesmo procedimento foi utilizado para os pós obtidos após a calcinação à 1400°C por 3h. O espectrômetro FTIR utilizado foi um Perkin Elmer Spectrum 1000.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A utilização do processo sol-gel para a obtenção de alumina resultou em diferentes produtos que variaram quanto à forma e demais propriedades, de acordo com os parâmetros processuais praticados.

O primeiro parâmetro variado foi a adição de diferentes solventes. A influência do tipo de solvente na pectização promovida através da adição de ácido acético é apresentada implicitamente na Tabela 6.1, para as formulações sem adição de PVA, através da medida da quantidade de água remanescente no sistema após 21 dias de secagem, utilizando-se a Equação 5.11.

Tabela 6.1 - Quantidade de água remanescente após 21 dias de secagem ao ar.

Tipo de diluição	Solvente	Quantidade de água (%)
D01	100% água	55,4
D02	100% álcool	11,5
D03	50% água + 50% álcool	27,3

A formulação com diluição D01 (100% água) apresentou-se bastante viscosa, um indicativo da presença de água remanescente. De fato, através da análise de perda de massa, observa-se que esta foi a formulação que conteve o maior teor de água residual.

Para as mesmas condições de secagem, o produto obtido a partir da formulação com diluição D02 (100% álcool) foi um pó, indicando uma secagem bastante rápida. Esta formulação reteve menores teores de água residual,

provenientes possivelmente do gel que foi obtido através de uma solução aquosa.

A formulação com diluição D03 mostrou resultados intermediários de quantidade de água residual, sendo que o material apresentou-se mais seco na superfície em contato com o ar e mais viscoso, úmido, na parte mais profunda do molde.

O tamanho de partícula resultante para os produtos obtidos a partir das formulações após a formação do gel, e secagem em estufa a 110°C por 12 horas é apresentado na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 - Tamanho de partícula em função do solvente adicionado.

Tipo de diluição	Solvente	D_{médio} (μm)
D01	100% água	32
D02	100% álcool	10
D03	50% água + 50% álcool	14

A formulação D02 produz pós com menor tamanho de partículas, pois devido à maior taxa de secagem proporcionada pelo solvente álcool, as interligações das estruturas do gel tendem a ser reduzidas, ao contrário da formulação D01, contendo apenas água.

A formulação D01 produziu um pó com os maiores tamanhos de partícula, o que pode estar associado a um maior nível de aglomeração proporcionada pela maior quantidade de pontes de hidrogênio formadas em meio aquoso.

A formulação D03 apresentou resultados intermediários, pois continha proporções iguais de água e álcool, o que proporcionou um efeito intermediário de ambos solventes.

Desta maneira, pôde-se iniciar a etapa de avaliação das metodologias de secagem aplicadas, referida na Tabela 5.3, e associá-las a um determinado produto final. Assim, por exemplo, a secagem do gel viscoso das formulações B e D na Tabela 5.4, a 110°C por 12 horas (secagem 1) levou à obtenção de um pó (Figura 6.1) cuja distribuição de tamanho de partículas – sem calcinação – está representada na Figura 6.2. O tamanho médio de partícula obtido através da análise de difração à laser foi de 5 μm , com ampla distribuição granulométrica, onde as partículas variaram de 0,1 a 100 μm .



Figura 6.1 - Pó de alumina, sem calcinação, obtido através do método sol-gel nas formulações B e D, utilizando a metodologia de secagem 1.

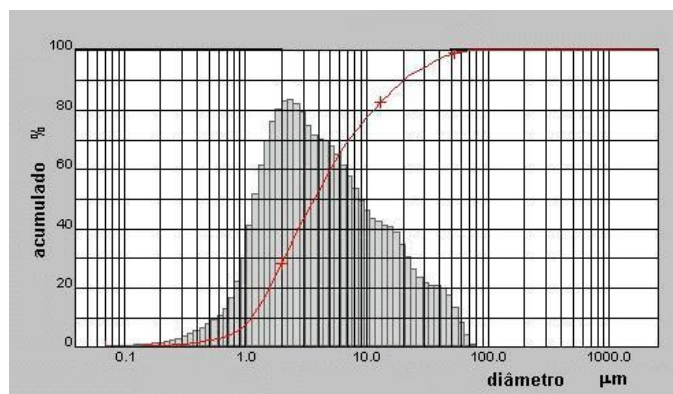


Figura 6.2 - Distribuição granulométrica do pó sem calcinação, para as formulações B e D, utilizando a metodologia de secagem 1.

A Figura 6.3 a, b,c, apresentam a morfologia das partículas do pó formado através das formulações B e D, utilizando a metodologia de secagem 1. Este pó não foi previamente calcinado, foi apenas seco a 110°C por 12 horas antes da análise. Estas partículas, após calcinação, podem ter seu tamanho reduzido em aproximadamente 40%, levando-se em conta a perda de massa e conseqüente redução de volume.

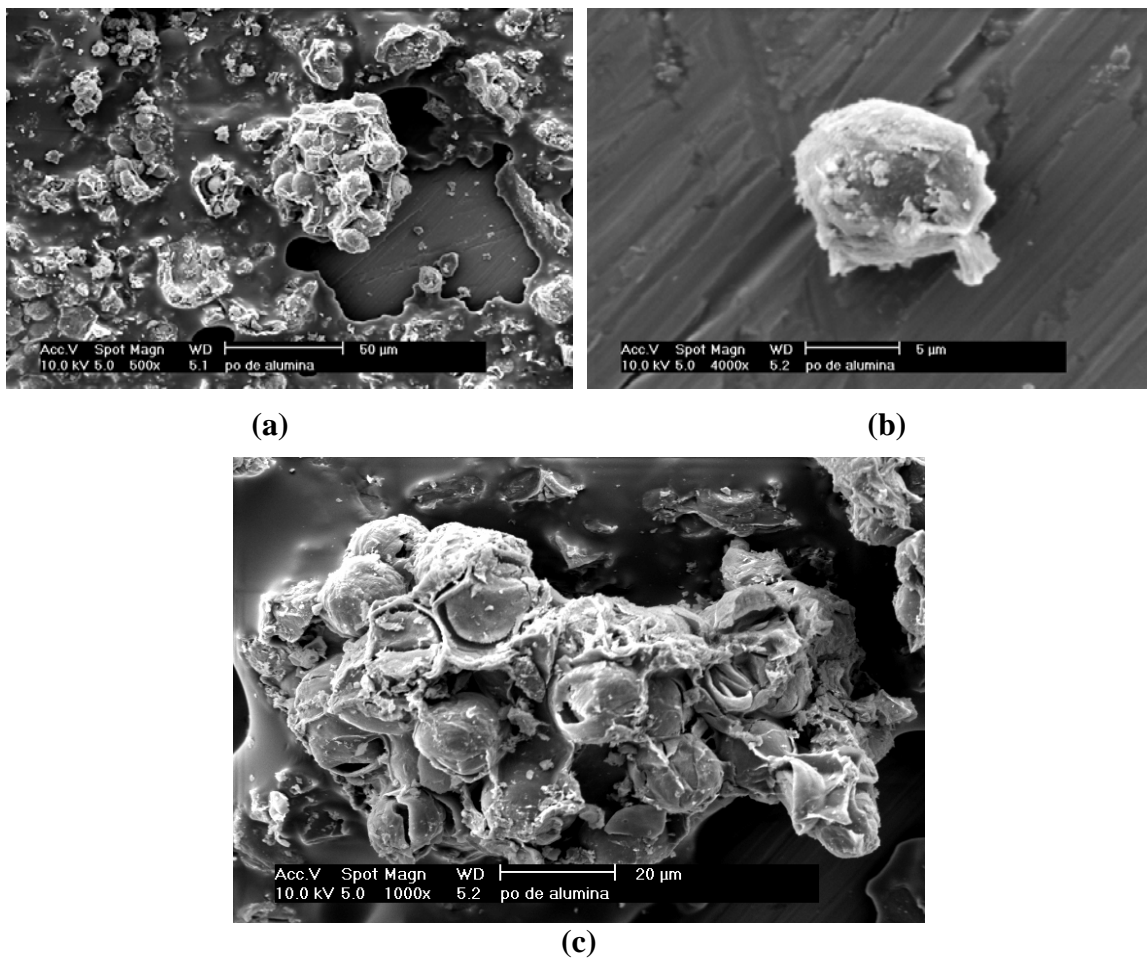


Figura 6.3 - a,b,c - Morfologia das partículas do pó sem calcinação, obtido com as formulações B e D, utilizando a metodologia de secagem 1.

A Figura 6.4 apresenta produtos de óxido de alumínio hidratado na forma de um gel parcialmente desidratado, obtido através da secagem em ambiente aberto, ao ar livre, com uma temperatura variando entre 25 e 30°C (metodologia de secagem 2). A formulações F da Tabela 5.4, deu origem a este tipo de

produto. A perda de volume nestas condições de secagem foi de cerca de 5%, observada visualmente com auxílio de uma proveta graduada. Observa-se que este gel, manteve a forma do recipiente em que estava contido, pois estas condições de secagem são bastante lentas e promovem uma boa estruturação do gel, com tempos suficientemente longos para promover a formação de ligações intermoleculares de longo alcance.

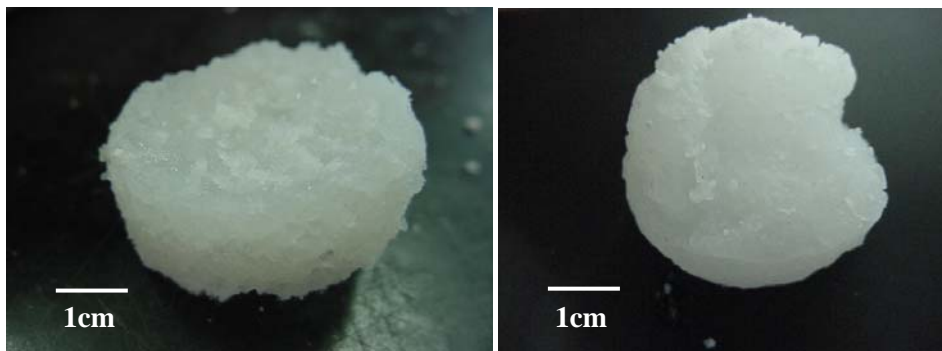


Figura 6.4 - Gel parcialmente desidratado obtido através da metodologia de secagem 2, para formulação F, com PVA.

A formulação E, que não continha PVA, manteve parcialmente a forma do recipiente. Através da Figura 6.5 observa-se que houve a formação de pequenas partículas soltas, aglomerados de partículas, devido à ausência do agente ligante.



Figura 6.5 - Gel parcialmente desidratado obtido através da metodologia de secagem 2, para a formulação E, sem PVA.

Para a formulação F, contendo PVA como agente ligante, a calcinação deste gel a 800°C, levou a obtenção de corpos porosos, como aqueles apresentados na Figura 6.6. Observa-se que graças à presença do ligante PVA, a forma do gel foi mantida, imitando o recipiente que continha o gel. Na formulação que não continha PVA, formulação E da Tabela 5.4, a calcinação à 800°C resultou na formação de um pó.



Figura 6.6 - Corpos porosos obtidos após calcinação à 800°C de géis obtidos através da metodologia de secagem 2, para a formulação F contendo PVA.

A secagem com pré-evaporação do solvente (metodologia de secagem 3) levou à obtenção de fibras com comprimento variando entre 5 e 20 mm, para as formulações A e C da Tabela 5.4.

Fibras curtas, apresentadas na Figura 6.7, com comprimento variando entre 5 e 10mm, foram obtidas com as formulações A, seguindo o método de secagem com pré-evaporação do solvente (metodologia de secagem 3).

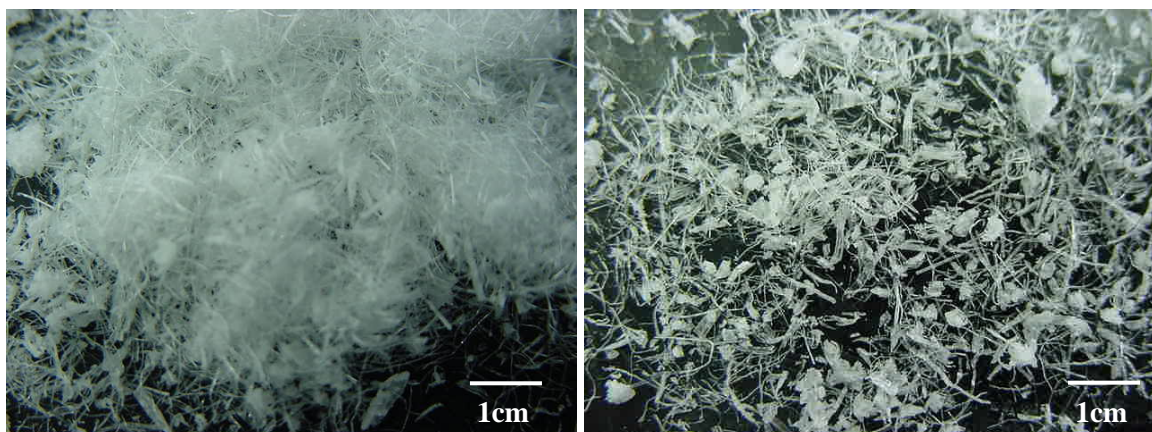


Figura 6.7 - Fibras curtas - obtidas através da metodologia de secagem 3, para a formulação A.

Ainda, a partir da Figura 6.8, obtida por microscopia eletrônica, pode-se perceber que as fibras são arredondadas e de diâmetro aproximado 10 μ m.

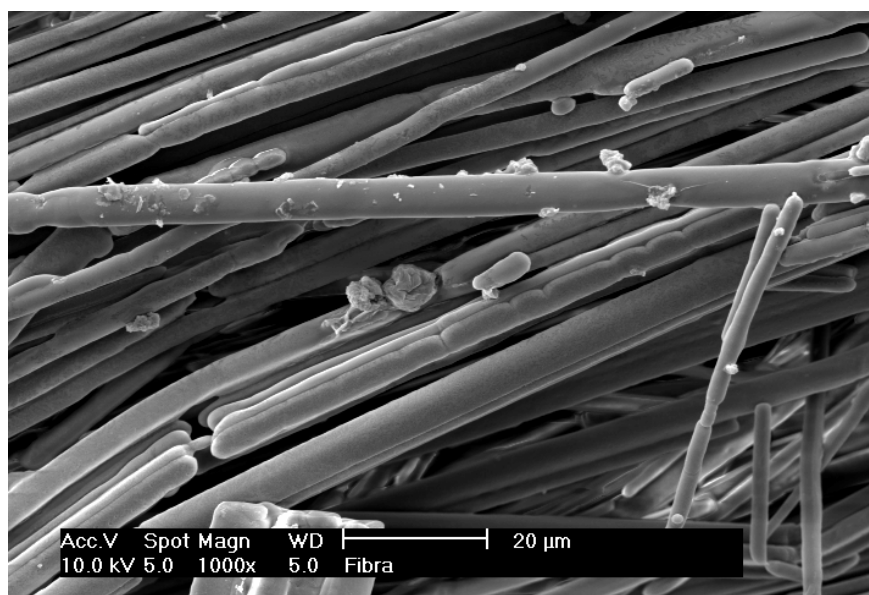


Figura 6.8 - Fibras longas – MEV, obtidas através da metodologia de secagem 3, para a formulação A.

Fibras longas, cuja morfologia é apresentada na Figura 6.9, com comprimento variando entre 10 a 20mm, foram obtidas apenas com a formulação C. A metodologia de secagem utilizada foi a da pré-evaporação do solvente (metodologia de secagem 3).

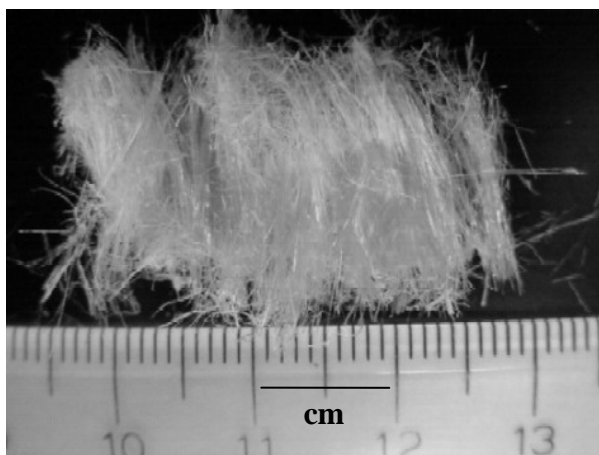


Figura 6.9 - Fibras longas, obtidas através da metodologia de secagem 3, para a formulação C.

A análise da morfologia através de microscopia eletrônica revela que as fibras longas apresentam um formato achatado, observadas na Figura 6.10a. Parecem ser formadas pela união de diversas fibras de tamanho muito reduzido. Maior detalhamento proporciona a Figura 6.10b e c, através de imagens obtidas por MEV com os aumentos 1000 e 4000 vezes.

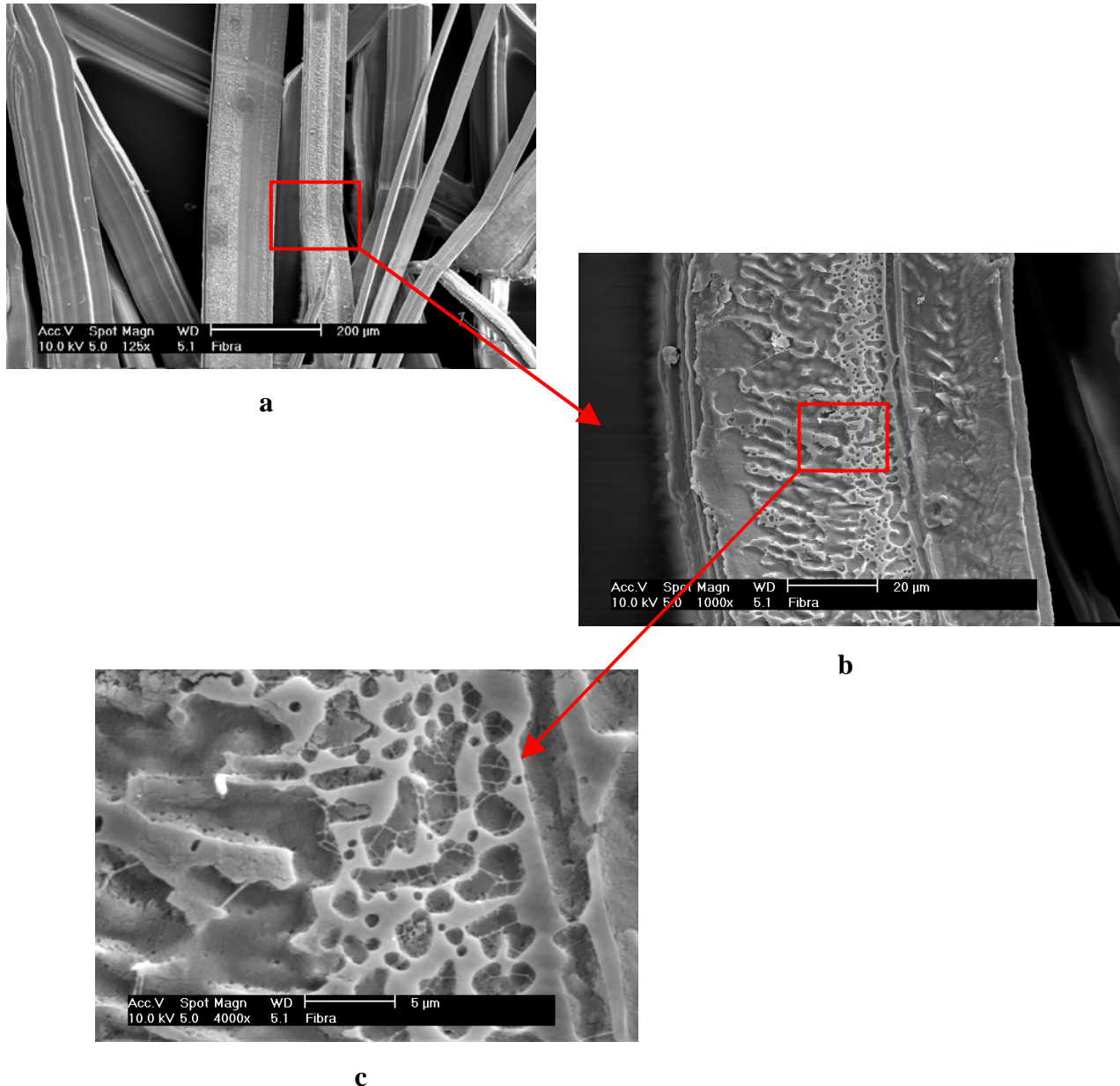


Figura 6.10 - Morfologia das fibras longas obtidas através da metodologia de secagem 3, para a formulação C, MEV –aumentos: a) 125 X; b) 1000 X e c) 4000 X.

Na Figura 6.10a observa-se a morfologia das fibras longas obtidas com a formulação C sem calcinação. São fibras longas e achatadas, com a superfície aparentemente lisa. A Figura 6.10b é um detalhe de uma das fibras que possui superfície irregular. A Figura 6.10c é a ampliação do detalhe da Figura 6.10b,

mostrando a superfície da fibra com porosidade remanescente do processo de secagem.

Observou-se que a obtenção destes produtos hidratados na forma de fibras está associada ao pH das soluções. As soluções muito ácidas, ou muito básicas, não propiciaram a formação de fibras; estas se desenvolveram a partir de soluções com pHs intermediários, entre 5 e 7. Isto se deve, possivelmente, à presença da fase cristalina do complexo acetato hidróxido de alumínio na solução. De fato, como se pode constatar no difratograma da Figura 6.11, esta fase está presente nas fibras como obtidas (sem calcinação). A fase cloreto de amônio, identificada no difratograma, deve-se a traços dos reagentes originais.

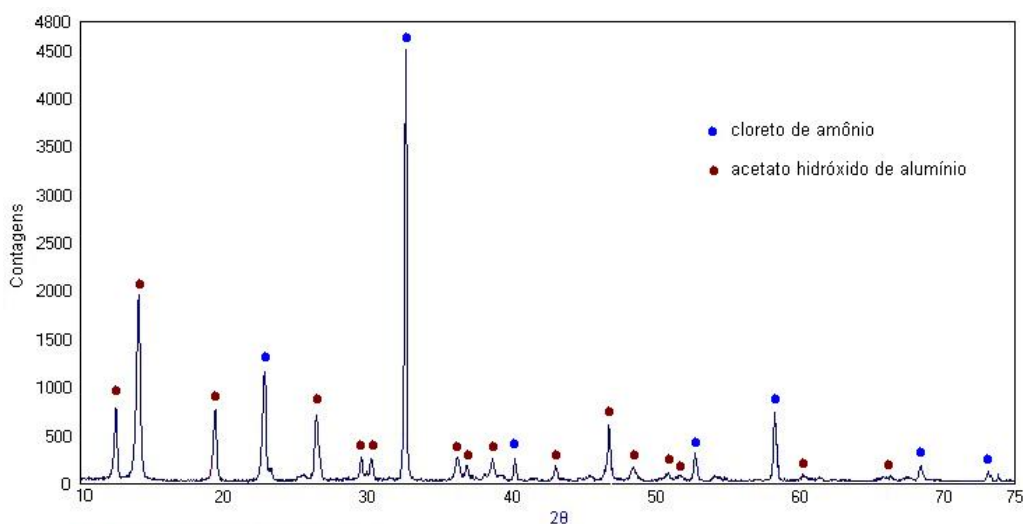


Figura 6.11 - Espectro de difração de raios X das fibras curtas e longas obtidas nas formulações A e C, sem calcinação.

Através da análise dos resultados, pôde-se observar que o pH aparentemente influencia na morfologia, incluindo o tamanho de partícula, bem como nas fases cristalinas do produto obtido. Um subsídio para confirmar esta influência é oferecido pela Figura 6.12, que apresenta o diagrama de concentração de íons em função do pH para o sistema investigado. Por esse diagrama, pode-se observar a influência do pH na concentração dos íons

presentes em solução: até um pH ácido, abaixo de 6,5, a concentração de íons acetato de alumínio é superior a concentração de hidróxido de alumínio.

A presença de acetato hidróxido de alumínio está relacionada à concentração do íon acetato hidróxido de alumínio $[\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})]^+$ na solução.

Para se analisar os efeitos do pH na concentração dos íons em solução, foi utilizado o *software* Hidra-Medusa[®]. Através deste software, escolhem-se os íons que estão presentes e indicam-se suas concentrações aproximadas, obtendo-se um diagrama para as condições determinadas. O diagrama da Figura 6.12 foi obtido escolhendo-se o íons alumínio e o íon acetato como ponto de partida. Este diagrama representa as concentrações dos diferentes íons que poderiam surgir no sistema investigado em função do pH da solução. Pode-se observar que a concentração do íon $[\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})]^+$ mantém-se praticamente constante até cerca de pH 3,0.

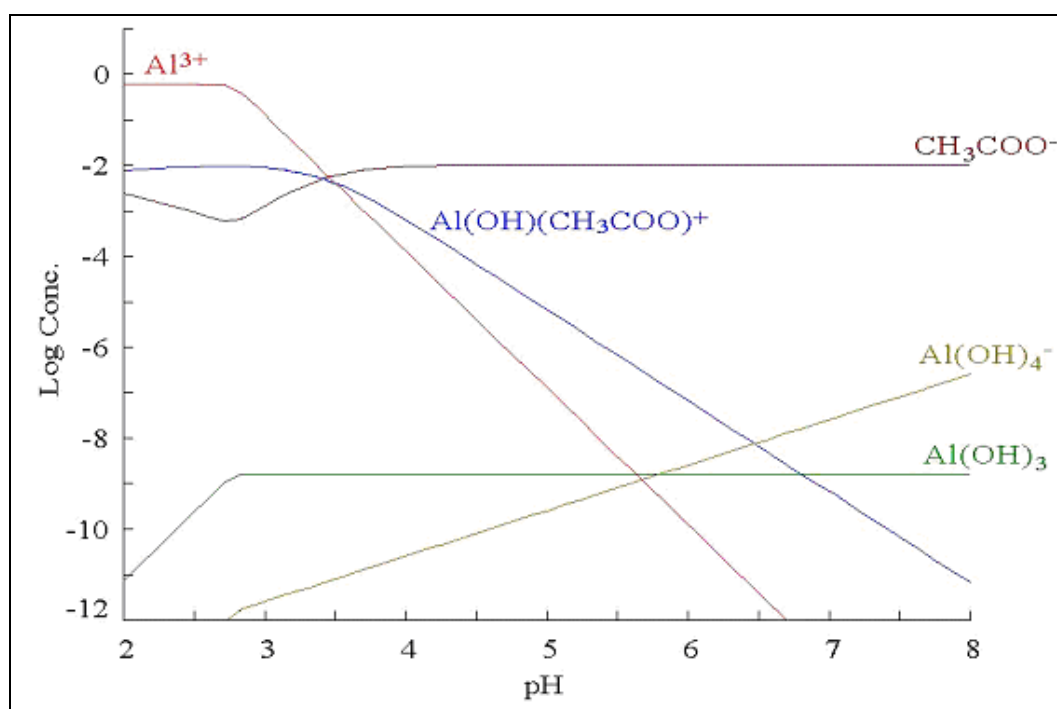


Figura 6.12 - Diagrama de concentração de íons em função do pH para o sistema sol-gel estudado.

Na faixa de pH abaixo de 3, há presença preponderante dos íons Al^{+3} em solução e uma concentração muito baixa de hidróxido de alumínio. Nesta faixa de pH, mesmo com um longo tempo de secagem, o gel apresentou o aspecto de uma solução límpida e viscosa, não havendo uma precipitação significativa de hidróxido de alumínio.

Acima do pH 3, a concentração do íon $[\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})]^+$ cai quase linearmente com o aumento do pH. A obtenção de fibras ocorre então a partir da cristalização lenta e orientada deste íon – na forma de acetato hidróxido de alumínio, precipitando a partir da solução. Pôde-se observar a formação de fibras a partir das soluções com pH 4,0 até pH 7,0, onde o tamanho e a quantidade das fibras aumentou com o aumento do pH, atingindo um máximo em torno do pH 6,0 e, diminuiu com maiores valores de pH até a sua ausência em pH 8,0.

A secagem, neste ponto, concorre para a diminuição da concentração do íon $[\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})]^+$ em solução, pela diminuição da fase líquida no sistema, levando à condições de supersaturação do sistema. Porém, à medida que o pH da solução aumenta, estabelece-se uma concorrência entre a formação de fibras e a formação de um corpo poroso, como resultado da diminuição da concentração do íon $[\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})]^+$ e aumento da concentração do íon $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Aqui, a maior mobilidade deste íon aumenta a cinética de cristalização, sendo o inverso para o íon $[\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})]^+$ na formação do acetato hidróxido de alumínio. De fato, a morfologia variou de fibras a corpos porosos, passando pela formação híbrida de fibras a partir da superfície de corpos porosos, no intervalo de pH entre 4,0 e 7,0.

Já em soluções básicas, observou-se nos géis a formação de uma solução branca e bastante viscosa. Acima do pH 6,5, pelo diagrama da Figura 6.15, a espécie preponderante é o hidróxido de alumínio $[\text{Al}(\text{OH})_3]$. Nesta faixa de pH, a dissociação do íon $[\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})]^+$ já é bastante efetiva, devido a sua baixa concentração na solução, dando origem aos íons $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$ e $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Nesta faixa de pH, há uma formação de pó, caracterizando uma cristalização rápida e não orientada de hidróxido de alumínio.

Condições de supersaturação podem ser obtidas não apenas por resfriamento, mas também pela remoção parcial do solvente da solução através de uma isoterma de evaporação^[26]. Este foi o fenômeno que ocorreu através da utilização da metodologia de secagem 3, pré-evaporação do solvente. Com este método se induziu um estado de saturação, que após o resfriamento do gel, levou a condições de supersaturação do sistema. Como a evaporação é um fenômeno superficial, a solução se torna mais saturada na superfície em contato com o ar do que no seu interior, por este motivo os cristais em forma fibrilar são formados superficialmente.

A Figura 6.13 apresenta o comportamento térmico típico de pós sintetizados na faixa ácida de pH, aqui exemplificado através do resultado de análise térmica da formulação A4. As análises térmicas das demais composições estão apresentadas no Anexo III.

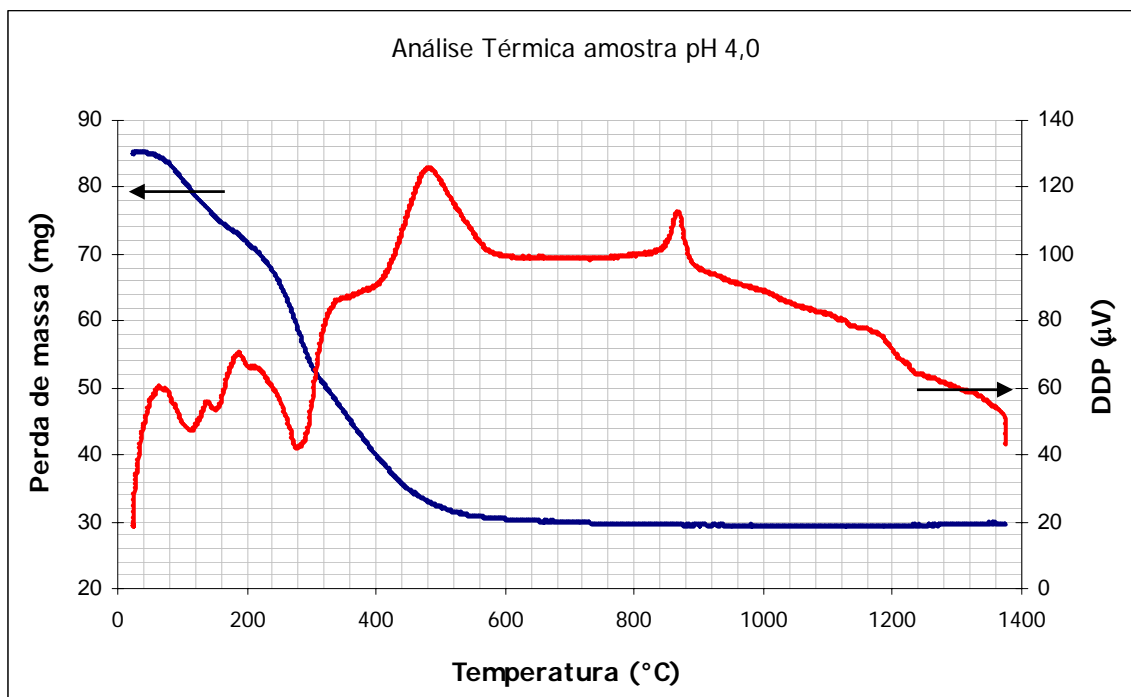


Figura 6.13 - Comportamento térmico típico de um pó sintetizado em pH 4,0, exemplificado para a formulação A4.

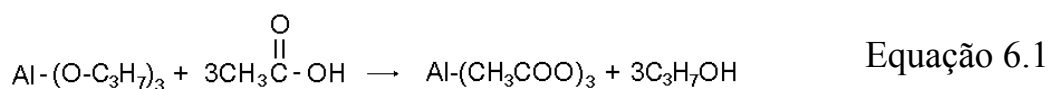
Segundo Sato *et alli* ^[37], a transformação de um sal acetato de alumínio em $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{CO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ocorre via desidroxilação, decomposição da estrutura e combustão dos produtos remanescentes. As formulações em pH ácido apresentam pequenos picos endotérmicos em 100 e 150°C. Estes picos estão acompanhados por perdas de massa pequenas, sendo caracterizados como perda de água (água de hidratação). Percebe-se em torno de 300°C um pico endotérmico mais acentuado acompanhado de uma grande perda de massa. Este fenômeno pode ser explicado pela destruição das ligações Al–O–Al e Al–OH do gel amorfo, que constituem suas principais ligações químicas., com conseqüente perda de massa devido à liberação de água estrutural.

Em torno de 500°C, acompanhado por uma pequena perda de massa, observa-se um pico exotérmico. Este pico pode ser explicado pela combustão

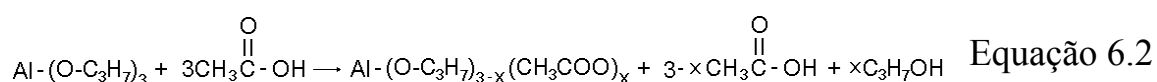
dos demais componentes adicionados a esta formulação tais como o ácido acético, o amônio e o álcool etílico.

Os resultados das análises térmicas das demais formulações com pH ácido são muito semelhantes ao resultado encontrado na análise térmica representada na Figura 6.13, para a formulação A4. As diferenças se encontram na amplitude e na largura dos picos. Estas diferenças são explicadas por diferentes quantidades dos aditivos utilizados (variações na concentração de ácido acético, solução de amônio e álcool etílico). No anexo III, estão os gráficos obtidos através da análise térmica das demais amostras em pH ácido e alcalino.

Nesta faixa de pH ácido, os pós foram sintetizados em presença de uma alta concentração de ácido acético. Conseqüentemente, houve a formação de acetatos de alumina devido às reações descritas pelas Equações 6.1 e 6.2:



ou



A formação de acetato de alumínio foi confirmada pela análise de difração de raios X das formulações ácidas (A3, A4 e A5), sendo idêntico ao difratograma da Figura 6.11, onde são apresentados os resultados das fibras obtidas em meio ácido.

Complexos, como acetato alumínio, surgem pela reação entre o gel (formado de basicamente de ligações do tipo Al - OH) e o ácido acético adicionado para a peptização do gel. Outras fases contendo alumínio não foram

observadas através da análise por difração de raios X. Eventualmente, se presentes, estariam como fase amorfa (as ligações do gel são do tipo Al–O–Al e Al–OH ^[6,12]) – detectadas a baixos ângulos no espectro de difração.

A análise FTIR do pó da formulação A4 sem calcinação, apresentada na Figura 6.14, indicou a presença de picos a 1700cm^{-1} e 1100cm^{-1} que podem ser associados às vibrações $\nu(\text{COO})$ do ácido acético. Picos detectados em torno de 3000cm^{-1} estão associados aos grupos O–H. Os picos detectados entre $500\text{--}800\text{cm}^{-1}$ são característicos de ligações do tipo Al–O–Al ^[55].

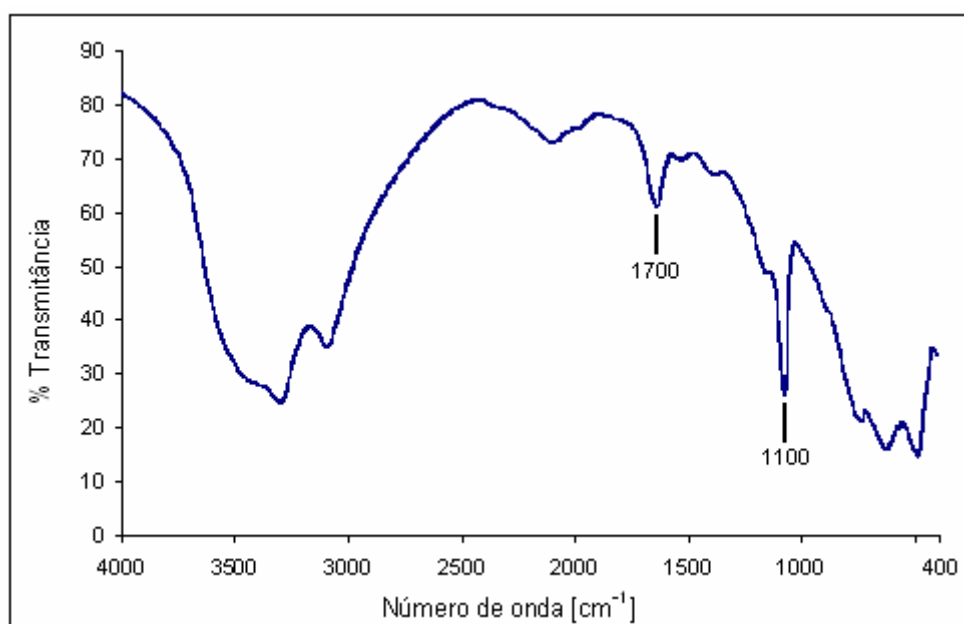


Figura 6.14 - FTIR do pó da formulação A4, sem calcinação, picos característicos dos principais tipos de ligações químicas existentes.

As formulações em meio ácido apresentam em suas análises térmicas apenas um pico no intervalo de temperatura entre 850 e 1000°C . A Figura 6.15 apresenta os difratogramas da formulação A4 calcinada a 850 e a 1000°C , respectivamente. O espectro de difração da amostra calcinada a 850°C revela que as fases de cloreto de amônio e acetato hidróxido de alumínio não estão mais presentes, dando lugar a uma das fases da alumina, a fase alumina δ .

Segundo dados da literatura ^[11], a fase alumina δ apresenta uma leve transição à alumina α . Supõe-se que estas transformações estão incompletas, pois os picos possuem bandas amplas, indicativas de baixa cristalinidade.

Pode-se observar em ambos difratogramas a presença da fase alumina δ , diferenciando-se apenas pela melhor definição da estrutura devido à maior temperatura de calcinação. Em 850°C se deu o início da transformação de fase, fato este associado à baixa intensidade e pouca definição dos picos de difração. Com a calcinação a 1000°C, a estrutura está melhor definida, mas a transformação ainda se apresenta incompleta, possivelmente devido ao curto período de calcinação do material, 3 horas a 1000°C.

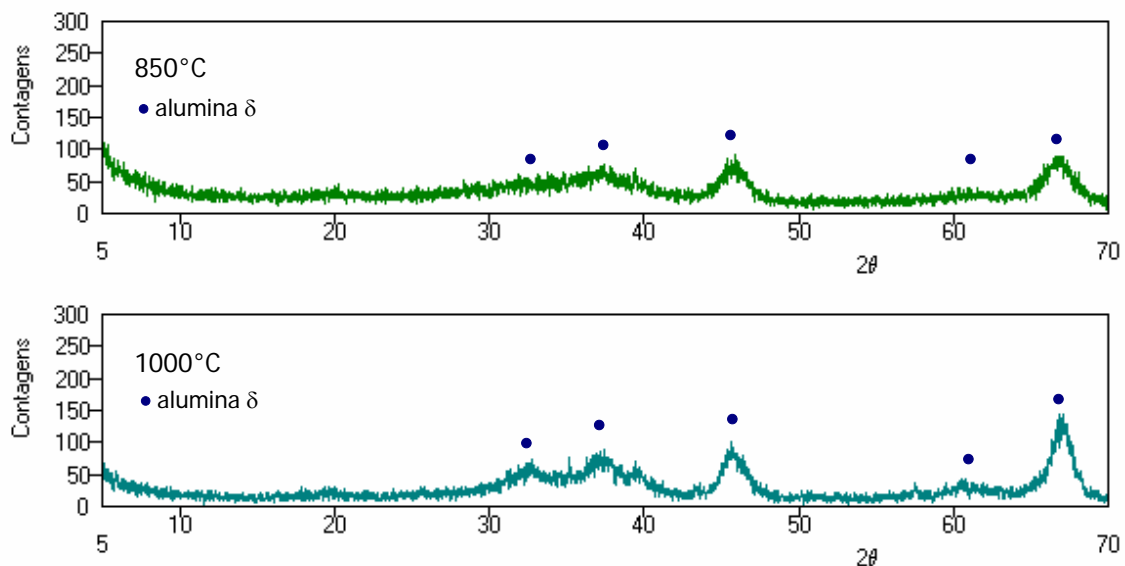


Figura 6.15 - Espectro de difração da formulação A4 calcinada a 850°C e 1000°C.

A formulação A4, quando calcinada a 1400°C, apresenta a fase alumina α , contudo, através do difratograma da Figura 6.16, pode-se observar que a transformação de fase é incompleta, pois ainda há presença da fase alumina δ . Esta transformação de fase é observada também na curva de ATD como um pico exotérmico em torno de 1150°C.

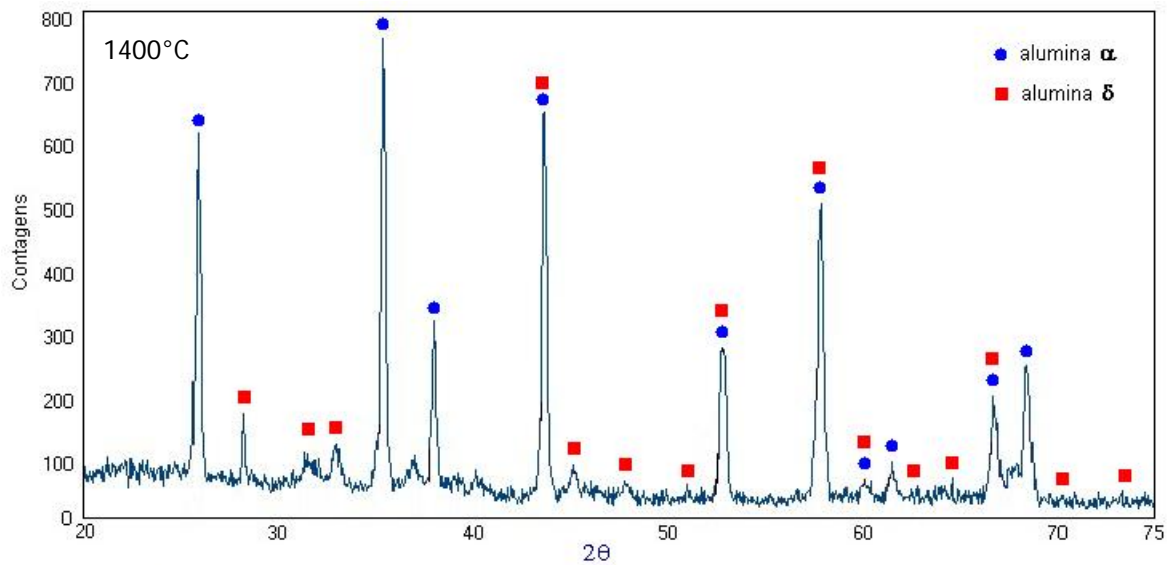
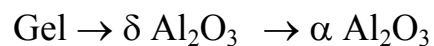


Figura 6.16 - Espectro de difração da formulação A4 calcinada a 1400°C.

Na faixa ácida de pH, o material calcinado acima de 800°C apresenta a formação da fase alumina δ . Calcinações a temperaturas superiores a 1000°C levam à formação de alumina α . Estes resultados indicam que a formação de alumina α a baixos pH ($\leq 6,0$) ocorre através da seguinte seqüência:



A Figura 6.17 indica o comportamento térmico das amostras em pH alcalino.

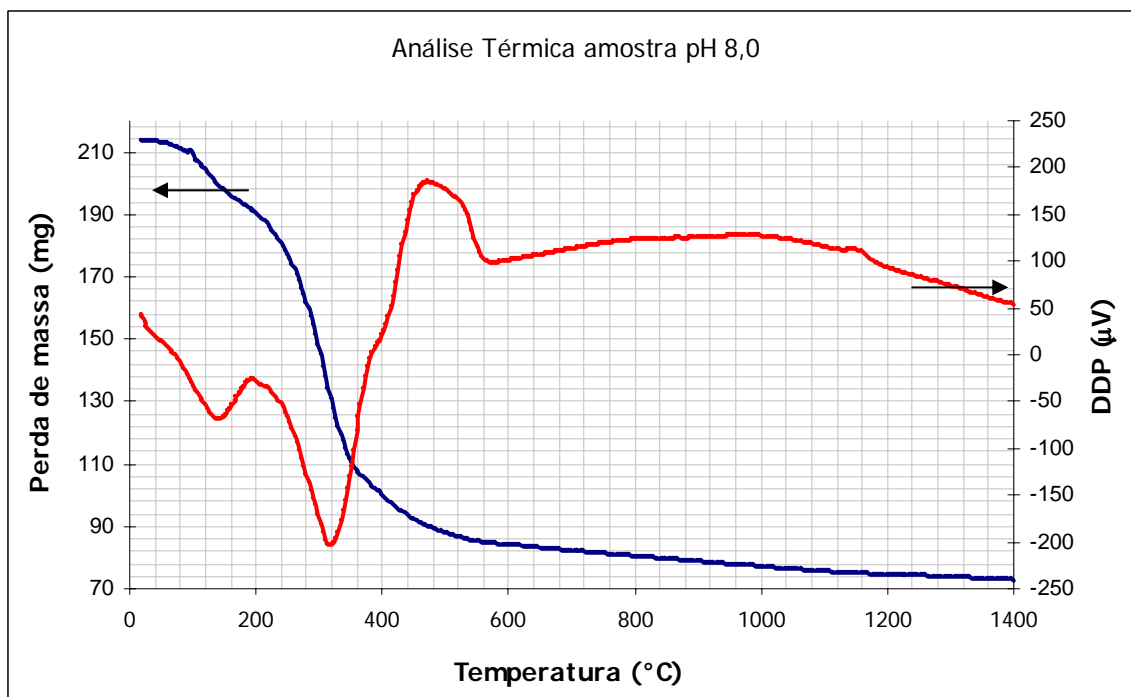


Figura 6.17 - Comportamento térmico típico de um pó sintetizado na faixa de pH alcalina, representado pela análise da formulação A8.

Análises térmicas permitiram observar um único evento térmico importante nas amostras obtidas na faixa de pH alcalino. Ele se localiza em torno de 1150°C. Na difração de raios X, segundo a Figura 6.18, o pó sem calcinação, sintetizado na faixa alcalina de pH, não apresenta picos devido à formação de complexos acetato-alumínio.

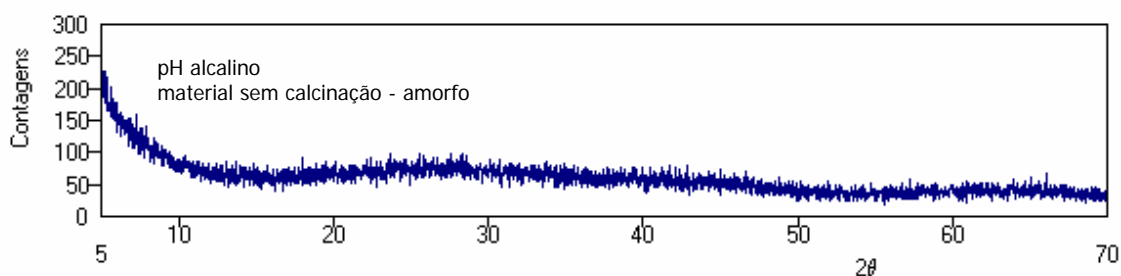


Figura 6.18 - Espectro de difração de raios X da formulação A8 sintetizada em pH alcalino, sem calcinação.

No entanto, este pó apresenta características amorfas até a temperatura de 500°C. Acima desta temperatura foi observada a formação de bohemita, conforme pode-se verificar pela Figura 6.19. Esta formação de fase não pôde ser observada na análise térmica, pois pode ter sido mascarada por efeitos de combustão que ocorreram simultaneamente à temperatura na faixa de 700°C

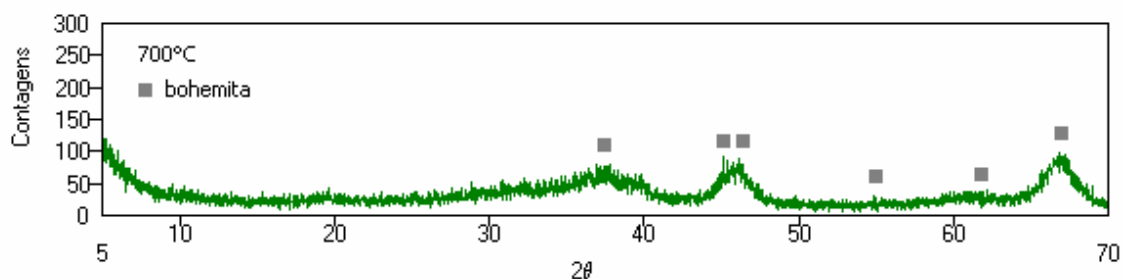


Figura 6.19 - Espectro de difração de raios X da formulação A8 sintetizada em pH alcalino, calcinada a 700°C.

A transformação da bohemita leva a formação de alumina γ . Segundo a literatura ^[11], a transformação de fase de bohemita para alumina γ ocorre em torno de 800°C. Esta transformação não foi perceptível na análise térmica pois está associada a baixas energias de transformação, representadas por pequenos deslocamentos dos átomos de oxigênio na rede cristalina da bohemita.

Em temperaturas de calcinação acima de 950°C, a fase alumina γ apresenta uma transição para alumina δ ^[11], fenômeno não detectado na análise térmica, mas perceptível através da análise de difração por raios X. A alumina δ , por sua vez, apresenta uma leve transição a alumina α à 1000°C ^[11], sendo este fato relacionado ao evento térmico em torno de 1150°C, detectado através da análise térmica e confirmado pela difração de raios X.

A formação de bohemita foi observada em todos os géis sintetizados em meio alcalino. Sua presença pode ser justificada pela presença de excesso de grupos hidroxila (oriundos do NH_4OH). Logo, como pode ser observado no difratograma da Figura 6.20, em faixas alcalinas de pH, a seqüência de transformação de fase obtida a partir da metodologia aplicada pode ser escrita como:

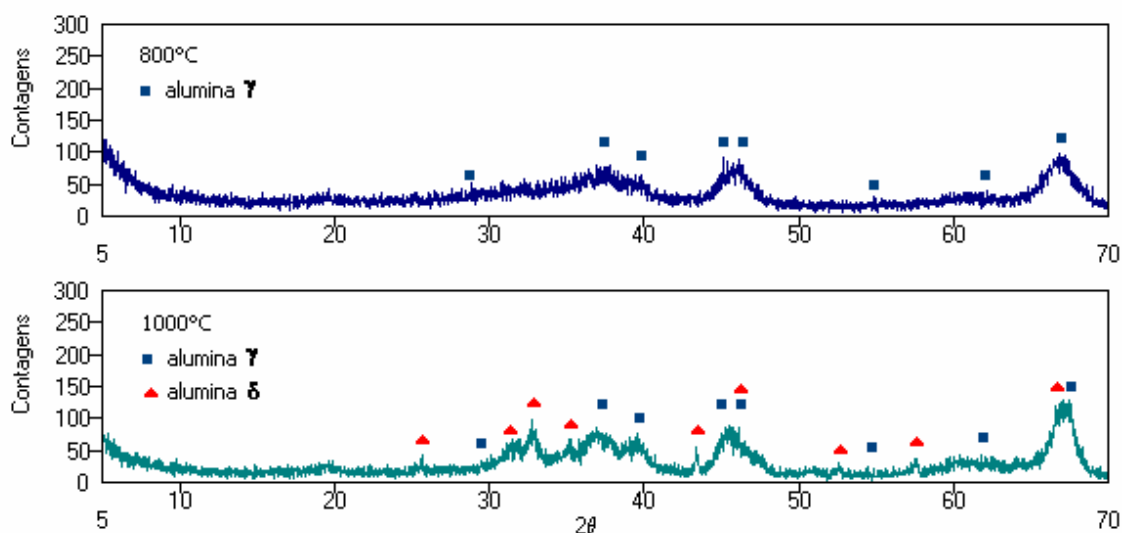
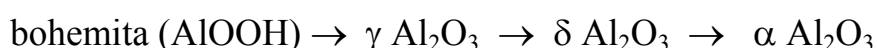


Figura 6.20 - Difratograma dos pós sintetizados na faixa alcalina de pH, para a formulação A8, calcinação a 700 e 1000°C.

Por outro lado, os pós sintetizados na faixa ácida de pH não apresentam a formação de bohemita devido à neutralização dos grupos OH pelos íons acetato. Ji e Yang ^[10] também já observaram que em presença de excesso de ácido nítrico não há formação de bohemita em géis de alumina.

A morfologia das partículas também foi influenciada pelo pH do sistema. A Tabela 6.3 apresenta uma comparação entre o pH, a temperatura de formação de alumina α e a morfologia das partículas analisadas por MEV.

Tabela 6.3 - Resultados de ATD e análise morfológica dos géis sintetizados à diferentes pH

pH	Temperatura de transformação para α Al ₂ O ₃ - pico exotérmico (°C)	Morfologia
3	950	Esférica
4	950	Esférica
5	1020	Esférica - Irregular
6	1020	Irregular
7	1100	Irregular
8	1180	Irregular

A Figura 6.21 apresenta a morfologia dos pós sintetizados em pH ácido e alcalino.

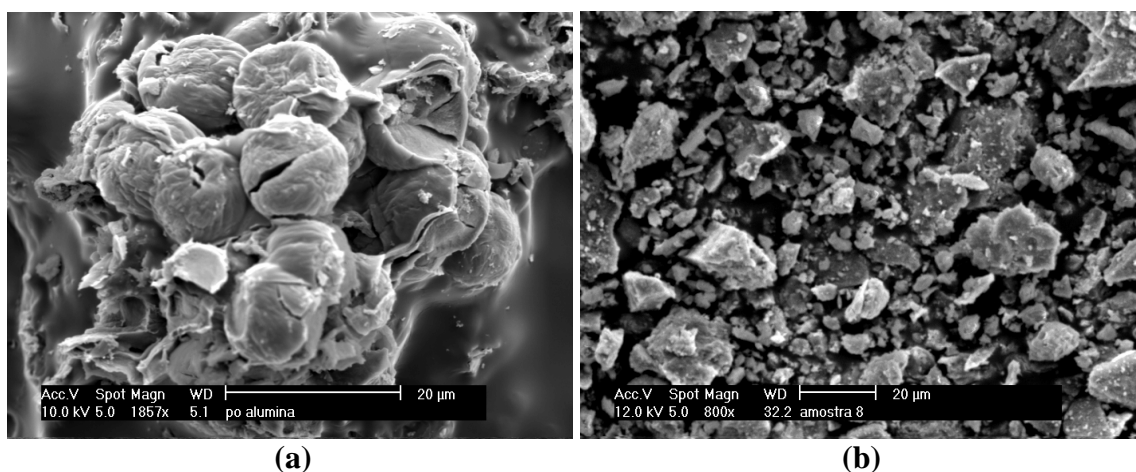


Figura 6.21 - Morfologia das partículas sintetizadas (a) em pH ácido e (b) em pH alcalino.

Em pH ácido, as partículas são esféricas, devido ao efeito de coalescência proporcionado pela alta área superficial detectada nos sistemas sintetizados neste pH, conforme ilustrado pela Figura 6.22. Sistemas com alta área superficial tendem a formar partículas esféricas a fim de reduzir a energia superficial e, logo, a energia total do sistema.

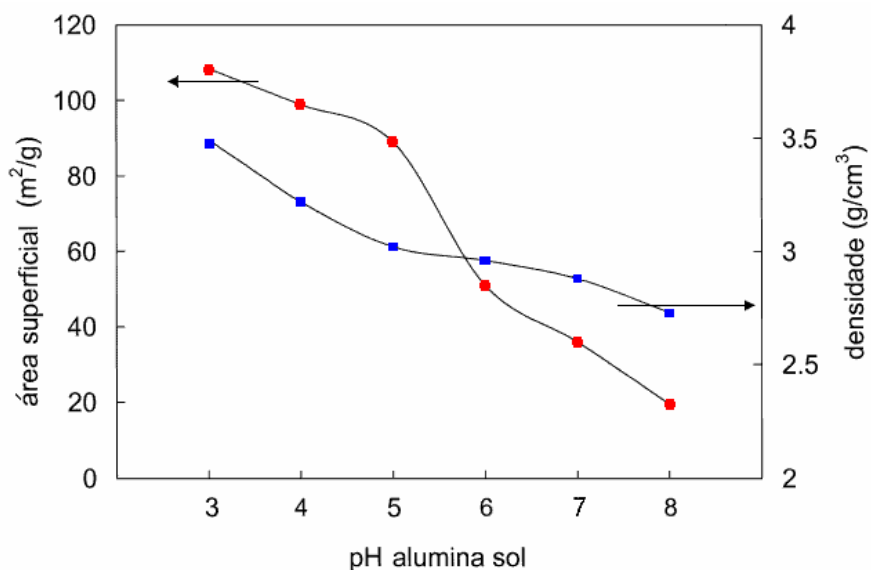


Figura 6.22 - Influência do pH na área superficial e densidade da alumina sintetizada.

A influência do pH é muito significativa se considerada também a área superficial e a densidade verdadeira dos pós sintetizados. A área superficial do pós calcinados a 1100°C é de 23m²/g em pH 8, mas aumenta para 110m²/g quando o pH é mantido em 3,0. Como comparação, a área superficial de um pó comercial de alumina α é menor que 35m²/g ^[57].

Em pH ácido, há um crescimento preferencialmente linear das cadeias do gel o que resulta em uma maior reatividade dos grupos terminais. Contudo, a área superficial aumenta quando se diminui o pH. Este fato leva à pós com densidade real próxima à densidade teórica da alumina (3,43g/cm³, ~86% da densidade teórica). A densidade real dos pós diminui com o aumento do pH, quando as partículas se tornam mais grosseiras (~68% da densidade teórica em pH 8).

Dados da literatura ^[58] indicam que em baixos pH a taxa de hidrólise é governada pelo íon hidrônio em solução, portanto a quantidade de água é

pequena devido à rápida formação do íon H_3O^+ . Por outro lado, em pH alcalino, as reações de hidrólise são controladas pelo grupo hidróxido (OH).

Em pH baixos o crescimento inicial de cadeias é linear, mas devido à alta concentração de íons OH^- , ciclos fechados se formam, pois a probabilidade de reações intermoleculares (pontes de hidrogênio, por exemplo, que levam ao crescimento de cadeia) é tão alta quanto à de reações intramoleculares (formação de ciclos fechados). Este fato leva à formação de grandes aglomerados de partículas (macromoléculas) do gel em pH alcalino, provocando após a calcinação a formação de partículas grandes. Este fato é confirmado através da análise da Tabela 6.4, onde se relaciona o tamanho médio de partículas ao pH do gel. Por esta tabela, tamanho médio de partículas é maior em pH alcalino que em pH ácido. O anexo IV contém os diagramas de distribuição granulométrica destes pós obtidos através de análise granulométrica à laser.

Tabela 6.4 – Influência do pH no diâmetro médio das partículas de alumina após calcinação

pH	$D_{\text{médio}}$ das partículas (μm)
3,0	24,52
4,0	51,85
5,0	61,95
6,0	57,60
7,0	82,52
8,0	90,31

7. CONCLUSÕES

Foi possível obter diferentes produtos através da síntese de óxido de alumínio a partir de reações sol-gel utilizando como precursor $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram inferir as seguintes conclusões:

1. *Quanto à influência do solvente:*

Após 21 dias de secagem a formulação com diluição D01 (100% água) apresentou-se bastante viscosa, um indicativo da presença de água remanescente. Observa-se que esta foi a formulação que conteve o maior teor de água residual. A formulação D01 produziu um pó com os maiores tamanhos de partícula, o que pode estar associado a um maior nível de aglomeração proporcionada pela maior quantidade de pontes de hidrogênio formadas em meio aquoso.

O produto obtido para as mesmas condições de secagem a partir da formulação com diluição D02 (100% álcool) constituiu-se de um pó, indicando uma secagem bastante rápida. Esta formulação reteve menores teores de água residual, provenientes possivelmente do gel que foi obtido através de uma solução aquosa. A formulação D02 produziu pós com o menor tamanho de partículas, pois devido à maior taxa de secagem proporcionada pelo solvente álcool, as interligações das estruturas do gel tendem a ser reduzidas, ao contrário da formulação D01, contendo apenas água.

A formulação com diluição D03 (proporção 1:1 água-álcool) mostrou resultados intermediários de quantidade de água residual, sendo que o material apresentou-se mais seco na superfície em contato com o ar e mais viscoso, úmido, na parte mais profunda do molde. A formulação D03 apresentou resultados intermediários, pois continha proporções iguais de água e álcool, o que proporcionou um efeito ponderado de ambos solventes.

2. Quanto à influência das metodologias de secagem:

A secagem do gel viscoso das formulações B e D a 110°C por 12 horas (metodologia de secagem 1) levou à obtenção de um pó cujo tamanho médio de partícula obtido através da análise de difração à laser foi de 5 μm .

Através da secagem em ambiente aberto, ao ar livre, com uma temperatura variando entre 25 e 30°C, segundo a metodologia de secagem 2, foi possível a obtenção de um gel parcialmente desidratado, obtido através das formulações E e F. O gel obtido através da formulação F, contendo PVA, permaneceu com o formato do recipiente em que estava contido, pois estas condições de secagem são bastante lentas e promovem uma boa estruturação do gel, com tempos suficientemente longos para promover a formação de ligações intermoleculares de longo alcance. Por outro lado, no gel obtido através da formulação E, sem PVA, houve a formação de pequenas partículas soltas, aglomerados de partículas, devido à ausência do agente ligante.

A secagem com pré-evaporação do solvente levou à obtenção de fibras com comprimento variando entre 5 e 20 mm, para as formulações A e C. A formulação A levou à formação de fibras curtas com comprimento entre 5 e 10 μm e, a formulação C deu origem à fibras longas com comprimento variado entre 10 e 20 μm .

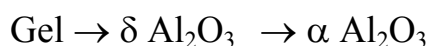
3. A influência do pH:

O pH é o parâmetro crítico para o processamento sol-gel do óxido de alumínio, pois determina a formação de fases, o tamanho de partícula e a morfologia do produto final.

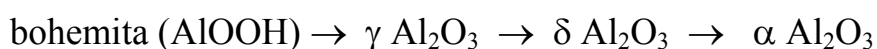
A morfologia do produto obtido é função do pH da fase gel. No intervalo de pH entre 3,0 e 7,0, para as formulações A3, A4, A5, A6 e A7, a morfologia variou de corpos porosos a fibras, respectivamente, passando pela formação híbrida de fibras a partir da superfície de corpos porosos. À medida que o pH da solução aumenta nesse intervalo, estabelece-se uma concorrência entre a formação de fibras e a formação de um corpo poroso, como resultado da diminuição da concentração do íon $[\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})]^+$ e aumento da concentração do íon $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

A morfologia das partículas também foi influenciada pelo pH do sistema. Em pH ácido, as partículas são esféricas e de tamanho reduzido, devido ao efeito de coalescência proporcionado pela alta área superficial detectada nos sistemas sintetizados neste pH. Em pH alcalino as partículas assumem formatos irregulares devido à alta concentração de íons OH^- , que formam cadeias em ciclos fechados devido à forte interação intramolecular causada pelo excesso de íons OH^- . Este fato leva à formação de grandes aglomerados de partículas do gel em pH alcalino, provocando após a calcinação a formação de partículas grandes.

As rotas de transformações de fase do gel sintetizado também foram influenciadas pelo pH do sistema. Em pH ácidos a rota de transformação de fases do material foi:



Em pH alcalino, a rota de transformação de fase do material foi:



8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após a realização deste trabalho, novas idéias surgiram para a realização de trabalhos futuros, entre estas, destacam-se:

- ⇒ Estudo da obtenção de pós nanométricos para diversas aplicações tecnológicas,
- ⇒ Desenvolvimento da tecnologia sol-gel para a fabricação de fibras cerâmicas (*whiskers*),
- ⇒ Desenvolvimento de metodologia de obtenção de corpos cerâmicos com porosidade controlada, para a fabricação de filtros, membranas, etc.
- ⇒ Pesquisas nas áreas de cinética e termodinâmica das transformações de fase que ocorrem na alumina obtida pela rota de síntese sol-gel.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KUMAGAI, Y., U.S. Patent No.5.204. 300, 1993.
2. KLEIN, L., **Sol-Gel Process**, *Engineered Materials Handbook*, V. 4 Ceramics and Glasses, ASM International, pp. 209-213, 1991.
3. KANI, K., MURAKAMI, H., WATARI, K., TSUZUKI, A., TORII, Y., **Sol-gel processing and pyroelectric properties of lanthanum-modified PbTiO_3 thin films**, *Journal of Material Science Letters*, n.11, p. 1605-1607, 1992.
4. SCHNEIDER JR., S. J., **Engineered Materials Handbook**. V. 4, *Ceramics and Glasses*, ASM International, 1991.
5. MANI, T.V., PILLAI, P.K., DAMODARAN, A.D., WARRIER, K.G.K., **Dependence of calcinations conditions of bohemite on the alumina particulate characteristics and sinterability**, *Materials Letters*, n.19, pp.237-241, 1994.
6. KUROKAWA, Y., IMAI, Y., KOBAYASHI, Y., **Preparation of transparent alumina film doped with organic dye by the sol-gel process**, *Journal of Material Science Letters*, n.7, p. 1148-1150, 1988.
7. PRADHAN, J. K.; BHATTACHARYA, I. N.; DAS, S. C.; DAS, R. P. e PANDA, R. K. **Characterisation of fine polycrystals of metastable α -alumina obtained through a wet chemical precursor synthesis**. *Materials Science & Engineering B77*, pp. 185-192, 2000.
8. GUANG LI, J. e SUN, X. **Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline α -alumina powder**. *Acta Materialia*, 48, pp. 3103-3112, 2000.
9. PARK, J.Y., OH, S.G., PAIK, U., MOON, S.K., **Preparation of aluminum oxide particles using ammonium acetate as precipitating agent**, *Material Letters*, n.56, pp.429-434, 2002.

10. WANG, J.Y., LI, X., LIU, H., CUI, H., HAN, F., ZHANG, X., BOUGHTON, R.I., **Rapid synthesis of YAG nano-sized powders by a novel method**, *Materials Letters*, V.58, pp.2377-2380, 2004.
11. SOUZA SANTOS, H. e SOUZA SANTOS, P., **Pseudomorphic formation of aluminas from fibrillar pseudoboehmite**, *Materials Letters*, 13, pp. 175-179, 1992.
12. OTHA, H.; KUROKAWA, Y., **Optical proprieties of Transparent alumina film doped with transition-metal oxide by the sol-gel process**, *Journal of Material Science Letters*, n.11, p. 868-971, 1992.
13. FELTRE, R., **Química**, V. 2 - *Físico-química*. Ed. Moderna pp. 67-76. 1995.
14. SHOUP, R., **Sol-Gel Process**, *Engineered Materials Handbook. V. 4 Ceramics and Glasses*, ASM International, pp. 446-451, 1991.
15. YOLDAS, B. E., **Al₂O₃ sol preparation from alkoxides**, *American Ceramic Society Bulletin*, 1975, 54, 289–290.
16. DUMEIGNIL, F.; SATO, K.; IMAMURA, M.; MATSUBAYASHI, N.; PAYEN, E. e SHIMADA, H. **Modification of structural and acidic properties of sol-gel-prepared alumina powders by changing the hydrolysis ratio**. *Applied Catalysis A: General*, 6361, pp 1-11, 2002.
17. MAURITZ, K. “**Sol-Gel Technology**”. Chemat Technology, Inc. 1998. (<http://www.solgel.com> – acessado em 15/06/2004)
18. LIMA, P.T., BERTRAN, C.A., THIM, G.P., **Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mulita e cordierita**, *Química Nova*, v.21, n.5, São Paulo, set./out. 1998.
19. SANCHEZ-VALENTE, J., BOKHIMI, X., TOLEDO, J. A., **Synthesis and catalytic properties of nanostructured aluminas obtained by sol-gel method**, *Applied Catalysis A: General*, V. 264, pp. 175-181, 2004.
20. CHAKRABARTI, S., SAHU, J., BISWAS, A., ACHARYA, H.N. **Relationship between weight loss and shrinkage during gel drying**, *Journal of Material Science Letters*, n.11, p. 763-766, 1992.

21. HSIANG, H-I, LIN, S-C., **Effects of aging on the phase transformation and sintering properties of TiO₂ gels**, *Materials Science and Engineering A*, n. 380, pp. 67-72, 2004.
22. GALEMBECK, A.; **Aluminum polyphosphate gels structural evolution probed by NMR spectroscopy**, *Journal of Brazilian Chemistry Society*, v.14, n.6, São Paulo, nov./dez. 2003.
23. GUANG, J., SUN, X., **Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline α -alumina powder**, *Acta Materialia*, n.48 pp.3103-3112, 2000.
24. YAGHI, O. M., LI, G., LI, H. LI, **Crystal Growth of Extended Solids by Nonaqueous Gel Diffusion**, *Chemistry Mater.* 1997, 9, 1074-1076
25. BOYLE, T.J., ZECHMANN C.A., RODRIGUEZ, M.A., KEMP, R.A., **Synthesis, characterization, and structural study of sterically hindered magnesium alkoxide and siloxide compounds**, *Inorganica Chimica Acta*, V. 319, pp.137-146, 2001.
26. HURLE, D.T.J, **Handbook of Crystal Growth**, V. 2, capítulo 20 – *Crystal Growth in Gels*, 1990.
27. Wu, N-L., Wang, S-Y., Rusakova, I. A., **Inhibition of Crystallite Growth in the Sol-Gel Synthesis of Nanocrystalline Metal Oxides**, *Science*, V. 285, pp. 1375-1377, 1999.
28. MAURITZ, K., **The Sol-Gel Getway**. 2000. (<http://www.solgel.com>)
29. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons: New York, 4a ed., 1992, vol. 2, 252-267.
30. *Ullmann's Encyclopedia - Industrial Inorganic Chemicals and Products*, Willey-VCH: Weinheim, 1998, vol. 1, 25- 83.
31. CONSTANTINO, V. R. L., ARAKI, K., SILVA, D. O., OLIVEIRA, W., **Preparação De Compostos De Alumínio A Partir Da Bauxita: Considerações Sobre Alguns Aspectos Envolvidos Em Um Experimento Didático**, *Química Nova*, V.25, n. 3, São Paulo, 2002.
32. APBLETT, A. W., King, R. B., *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. John Willey & Sons, Chichester, 1995, vol. 1, p. 103-116.

33. VISHISTA, K., GNANAM, F.D., **Role of deflocculants on the rheological properties of boehmite sol**, *Materials Letters*, V. 58, pp. 1576-1581, 2004.
34. BLAKE, R.E., WALTER, L.M., **Effects of organic acids on the dissolution of orthoclase at 80°C and pH 6**, *Chemical Geology*, n.132 pp. 91-102, 1996.
35. MACKENZIE, K.J.D., TEMUJIN, J., SMITH, M.E., ANGERER, P., KAMESHIMA, Y., **Effect of mechanochemical activation on the thermal reactions of boehmite (γ -AlOOH) and γ -Al₂O₃**, *Thermochimica Acta*, n.359, pp.87-94, 2000.
36. MACEDO, M.F.; BERTRAN, C.A., **Evolução Térmica da Alumina Preparada por Processos Sol-Gel: Fases e Sítios de Coordenação dos Alumínios**, *Anais da 20ª Reunião Anual da SBQ*, Universidade Estadual de Campinas, v.1., 2001.
37. SUN, Z.; YUAN, D.; LI, H.; DUAN, X.; SUN, H.; WANG, Z.; WEI, X.; XU, H.; LUAN, C.; XU, D. e LV, M. **Synthesis of yttrium aluminium garnet (YAG) by a new sol-gel method**, *Journal of Alloys and Compounds*, n. 210, pp. 302-308, 2004.
38. WANG, J. A.; BOKHIMI, X.; MORALES, A.; NOVARO, O.; LÓPEA, T. e GÓMEZ, R. **Aluminum local environment and defects in the crystalline structure of sol-gel alumina catalyst**. *J. Phys. Chem. B*, 103, pp. 299-303, 1999.
39. CLAR, C.; SCIAN, A. N. e AGLIETTI, E. F. **Synthesis and characterization of aluminum carboxylate gels**. *Thermochimica Acta*, 407, pp. 33-40, 2003.
40. BALAGOPAL, N., WARRIER, K.G.K., DAMODARAN A.D., **Colloidal processing of sol-sprayed ceramic particulate composites**, *Journal of the European Ceramic Society*, V.12, pp. 449-453, 1993.
41. AGARWAL, S., SAMANTA, S.B., SHARMA, G.L., **Influence of pH on structural and electrical properties of sol-gel derived (Ba, Sr)TiO₃ thin films under humid conditions**, *Thin Solid Films*, n.447, pp.502-508, 2004.
42. PIJOLAT, M.; DAUZAT, M. e SOUSTELLE, M. **Influence of additives and water vapour on the transformation of transition aluminas into alpha alumina**. *Thermochimica Acta*, 122, pp. 71-77, 1987.

43. Site da Associação brasileira de alumínio, www.abal.com.br, acessado dia 28/11/2004.
44. BENEZETH, P.; CASTET, S.; DANDURAND, J. L.; GOUT, R. e SCHOTT, J. **Experimental study of aluminum-acetate complexing between 60 and 200 °C.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, V. 58, N. 21, pp. 4561-4571, 1994.
45. ADA, K., SARIKAYA, Y., ALEMDAROGLU, T., ONAL, M., **Thermal behavior of alumina precursor obtained by the aluminium sulphate-urea reaction in boiling aqueous solution**, *Ceramics International*, n.29, pp.513-518, 2003.
46. BELL, N. S., CHO, S. B. AND ADAIR, J. H., **Size control of α -Al₂O₃ particles synthesized in 1,4 -Butanediol solution by α -Al₂O₃ and α -Hematite seeding**, *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, 81, 1411–1420.
47. KUBICKI, J. D.; BLAKE, G. A. e APITZ, S. E. **Molecular orbital models of aqueous aluminum-acetate complexes.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, V. 60, N. 24, pp. 4897-4911, 1996.
48. SATO, T.; IKOMA, S. e OZAWA, F. **Thermal decomposition of organic basic aluminium salts-formate and acetate.** *Thermochimica Acta*, 75, pp. 129-137, 1984.
49. THIRUCHITRAMBALAM, M., PALKAR, V.R., GOPINATHAN, V., **Hydrolysis of aluminium metal and sol-gel processing of nano alumina**, *Materials Letters*, V.58, pp. 3063-3066, 2004.
50. PERSSON, P.; KARLSSON, M. e ÖHMAN, L. O. **Coordination of acetate to Al(III) in aqueous solution and at the water-aluminum hydroxide interface: A potentiometric and attenuated total reflectance FTIR study.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, V. 62, N. 23/24, pp. 3657-3668, 1998.
51. BRADLEY, S. M.; HANNA, J. V.; *Journal of the American Chemistry Society*, n. 116, p. 7771, 1994.
52. Catálogo Joint Committee on Powder Diffraction Standarts – JCPDS (International Center for Diffraction Data), Swarthmore, PA, USA, 1990.

53. Hydrochemical equilibrium - Constant Database - **HYDRA/MEDUSA**. Software by Ignasi Puigdomenech, Royal Institute of Technology. Sweden, 1990.
54. GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A.; *Chemistry of the Elements*, Butterworth Heinemann; Oxford, 2^a ed., 1997, p. 216-277.
55. HALLORAN, J.W., **Calcination**, Engineering Materials Handbook, vol. 4, *Ceramics and Glasses*, ASM International. The Materials Information Society, 1991, p.110-112.
56. <http://www.alcoa.com.br>, acessado dia 10/11/2004.
57. SHARMA, P. K., JILAVI, M. H., VARADAN, V. K. AND SCHMIDT, H., **Influence of initial pH on the particle size and fluorescence properties of the nano scale Eu (III) doped yttria**, *Journal of Physics Chemistry Solutions*, n.63, pp.171–177, 2002.

10. ANEXOS

10.1. ANEXO I

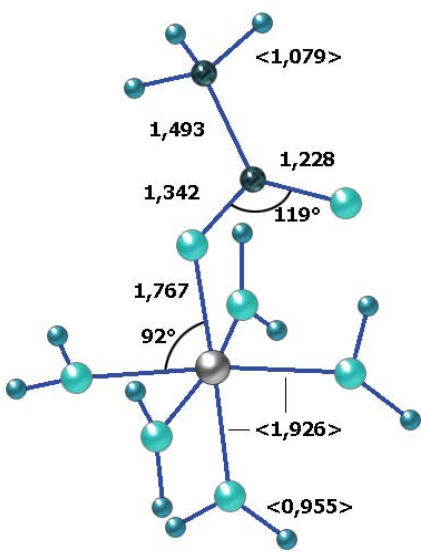
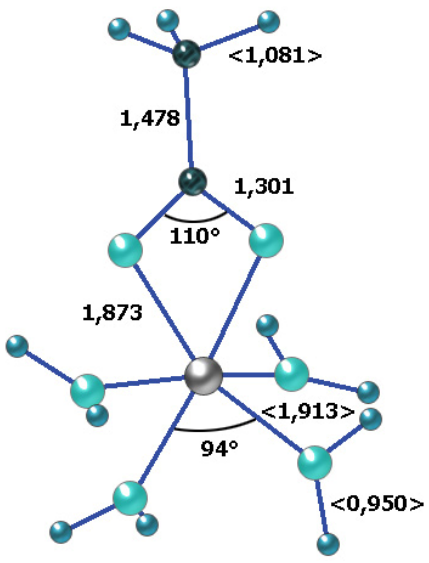
Tabela 10.1 - Algumas espécies de compostos de Al e as frequências em FTIR ^[34].

Complexo		Frequência (cm ⁻¹)				
		C-O _s	CH ₃	C-O _{as}	C-H	O-H
Espécies hidratadas	Ac·2(H ₂ O)	1260	<1452>	1675	<2976>	3342
	Ac ⁻ ·2(H ₂ O)	1308	<1387>	1616	<2955>	
espécies acetato-Al	Ac ⁻ ·5(H ₂ O)	1262	<1401>	1542	<2977>	
	Ac ⁻ Al ³⁺ ·4(H ₂ O)	1306	<1403>	1404	<2966>	
	Ac ⁻ Al(OH) ²⁺ ·4(H ₂ O)	1299	<1405>	1568	<2976>	
	Ac ⁻ Al(OH) ₂ ⁺ ·3(H ₂ O)	1277	<1407>	1663	<2970>	
	Ac ⁻ Al(OH) ₃	1306	<1405>	1655	<2964>	
	Ac ⁻ [Si(OH) ₃] ⁺	1245	<1407>	1708	<2978>	
	(Ac ⁻) ₂ Al ³⁺ ·4(H ₂ O) _{cis}	<1314>	<1406>	<1555>	<2977>	
	(Ac ⁻) ₂ Al ³⁺ ·4(H ₂ O) _{trans}	<1314>	<1405>	<1633>	<2977>	
	(Ac ⁻) ₂ Al ³⁺ ·2(H ₂ O) _{cis}	<1338>	<1402>	<1465>	<2974>	
	(Ac ⁻) ₂ Al ³⁺ ·2(H ₂ O) _{trans}	<1341>	<1403>	<1447>	<2974>	
	(Ac ⁻)Al ₂ (OH) ₂ ·6(H ₂ O)	1403	<1388>	1468	<2972>	

“<>” indica valor médio

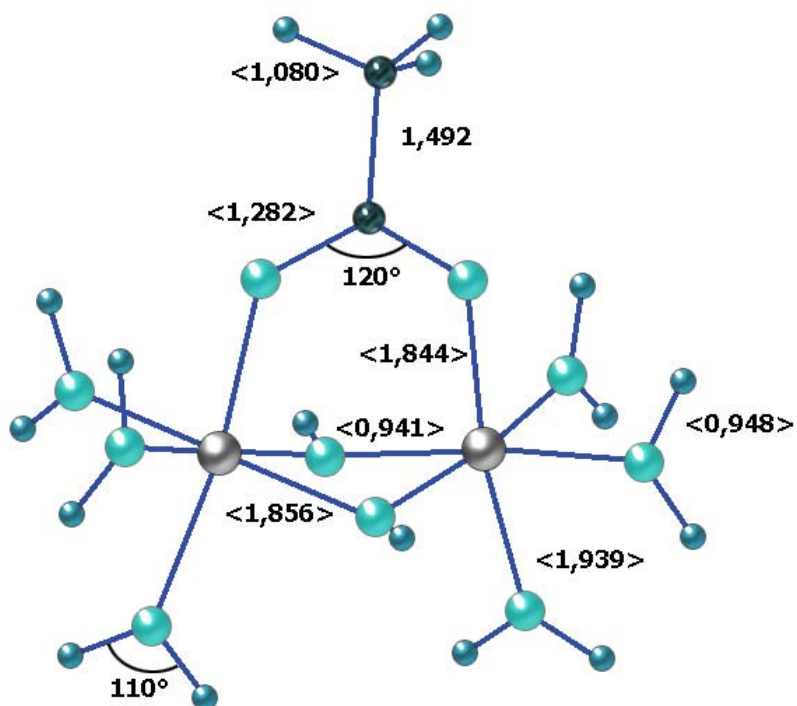
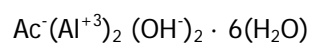
10.2. ANEXO II

Tabela 10.2 - Visualização espacial de moléculas do complexo acetato alumínio em meio aquoso ^[34].

Molécula	Visualização espacial
$\text{Ac}^- \text{Al}^{+3} \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$	
$\text{Ac}^- \text{Al}^{+3} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$	

$\text{Ac}^- \text{Al}^{+3} (\text{OH})^- \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$	
$\text{Ac}^- \text{Al}^{+3} (\text{OH})_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$	
$(\text{Ac}^-)_2 \text{Al}^{+3} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})_{\text{cis}}$	

<p>$(\text{Ac}^-)_2 \text{Al}^{+3} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})_{\text{trans}}$</p>	
<p>$(\text{Ac}^-)_2 \text{Al}^{+3} \cdot 2(\text{H}_2\text{O})_{\text{cis}}$</p>	
<p>$(\text{Ac}^-)_2 \text{Al}^{+3} \cdot 2(\text{H}_2\text{O})_{\text{trans}}$</p>	



Os átomos estão coloridos segundo o seguinte critério:

● hidrogênio

● carbono

● oxigênio

● alumínio

10.3. ANEXO III

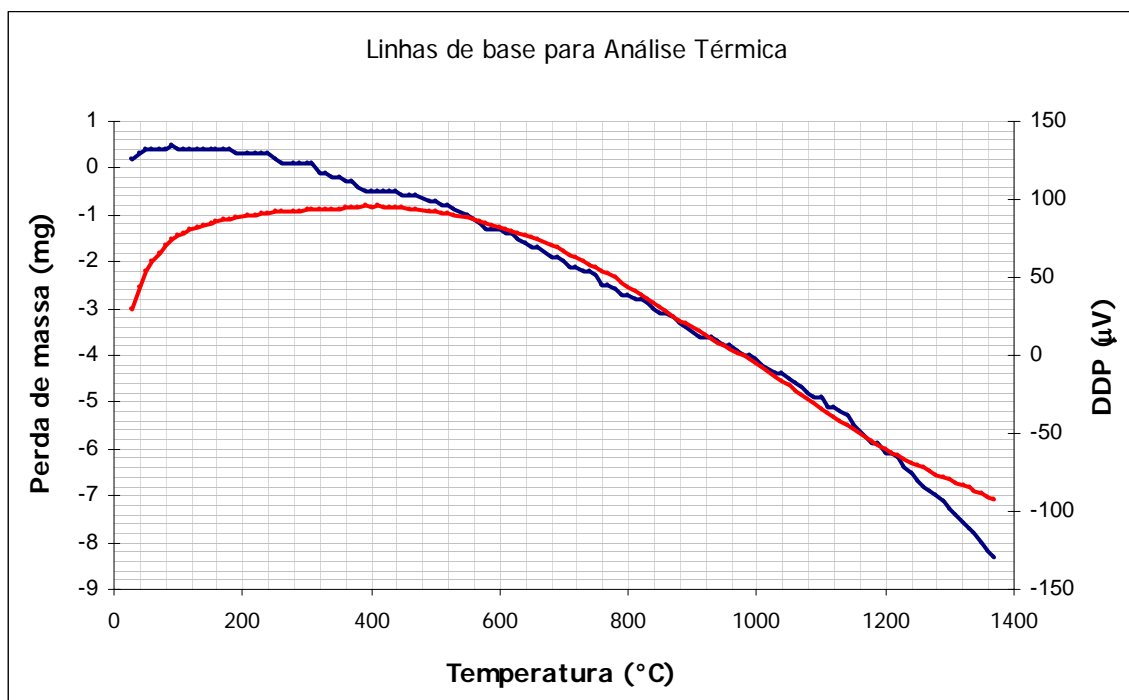


Figura 10.1 – Linhas de base para Análise Térmica.

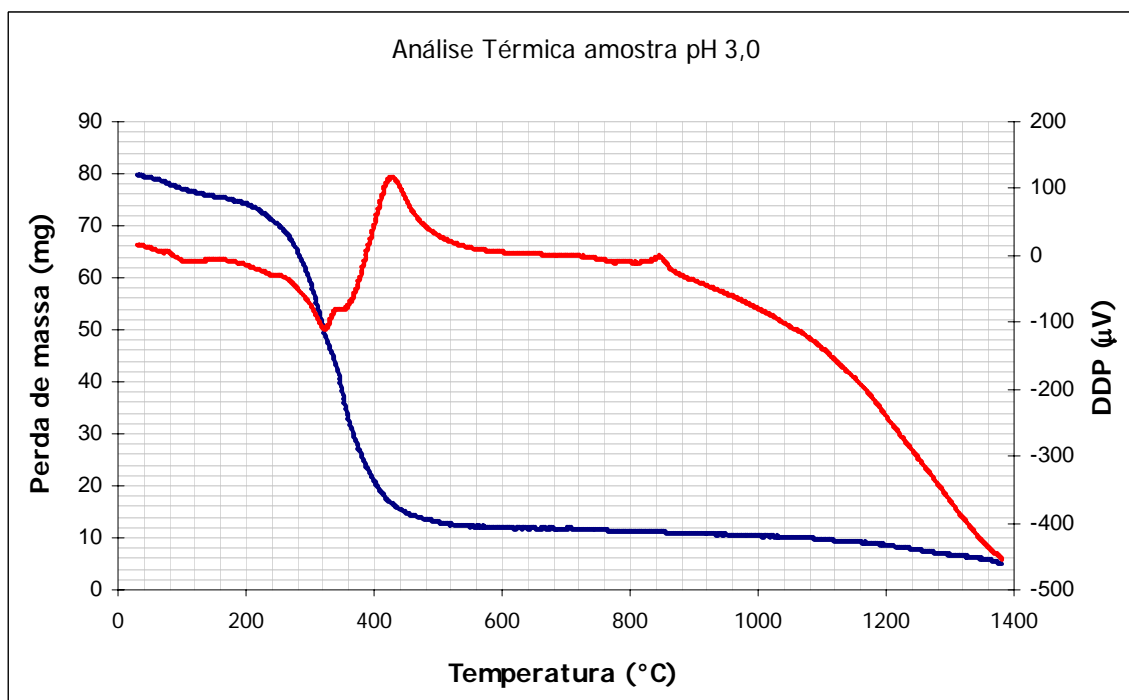


Figura 10.2 - Análise Térmica de um pó sintetizado em pH 3,0.

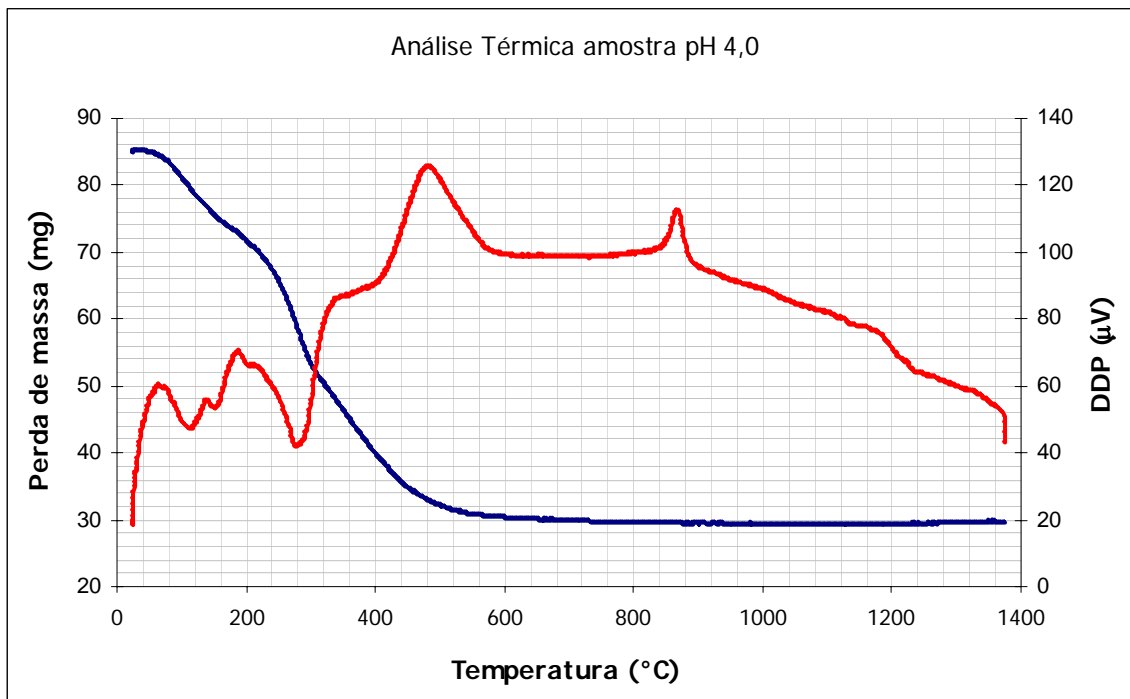


Figura 10.3 - Análise Térmica de um pó sintetizado em pH 4,0.

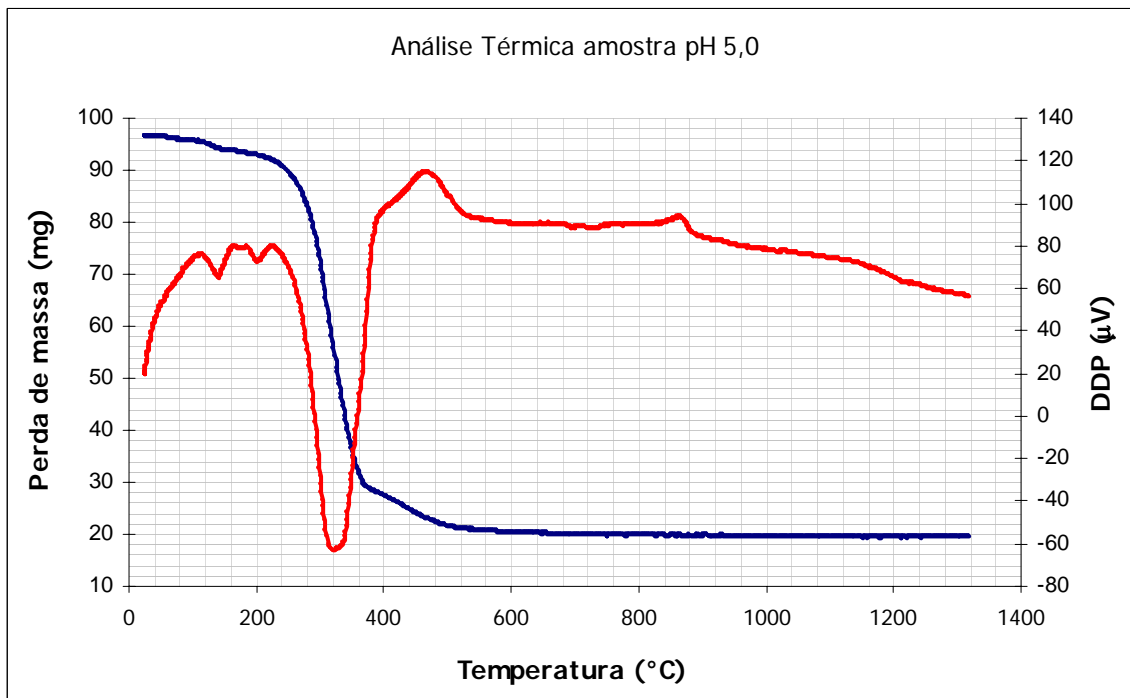


Figura 10.4 - Análise Térmica de um pó sintetizado em pH 5,0.

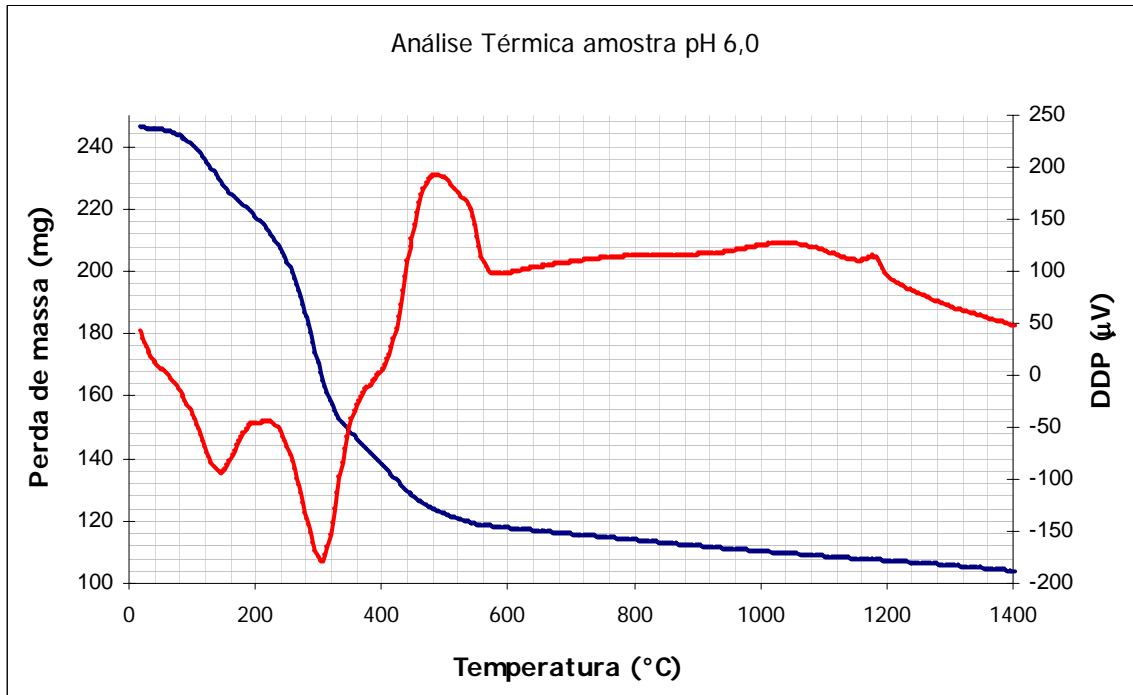


Figura 10.5 - Análise Térmica de um pó sintetizado em pH 6,0.

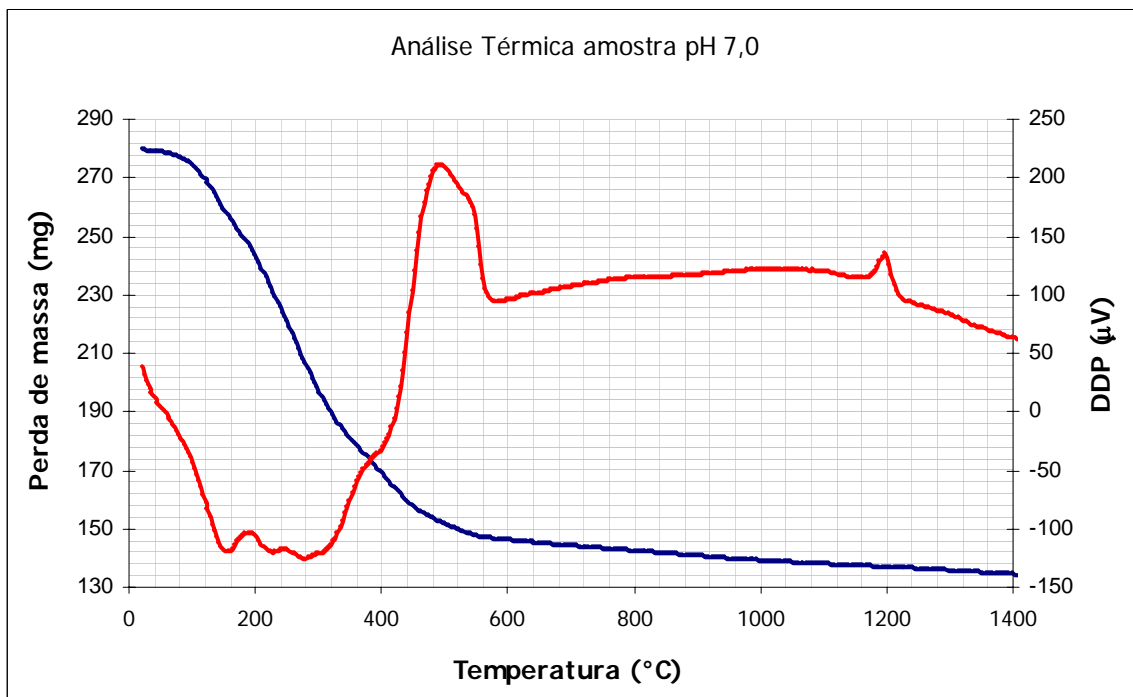


Figura 10.6 - Análise Térmica de um pó sintetizado em pH 7,0.

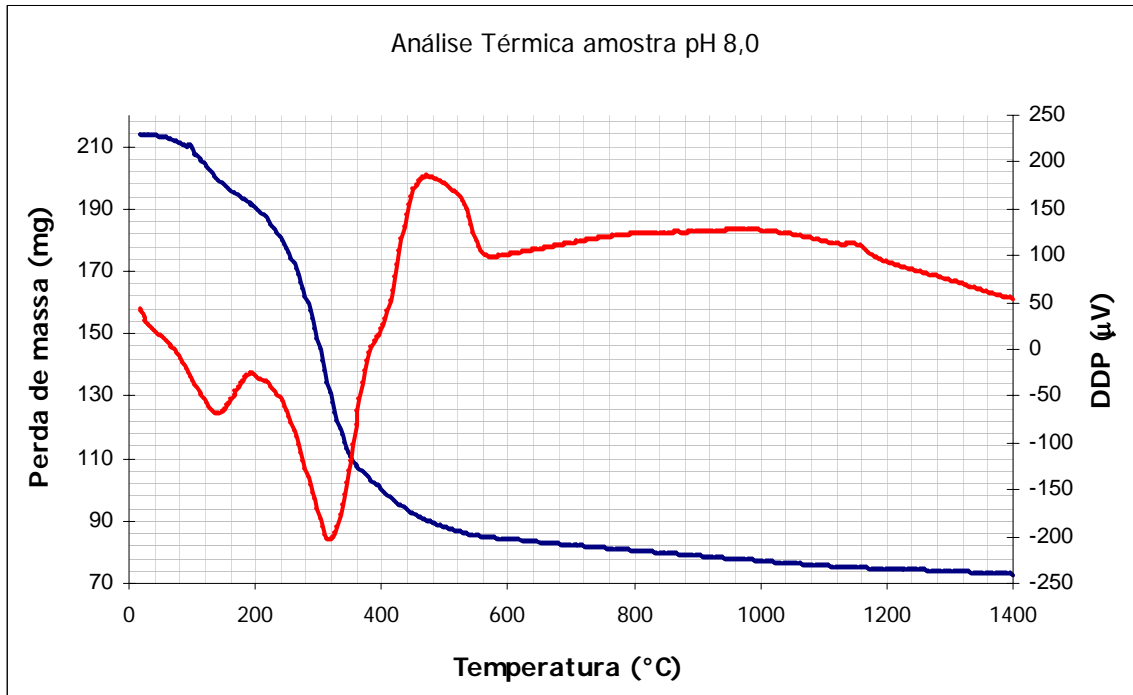


Figura 10.7 - Análise Térmica de um pó sintetizado em pH 8,0.

10.4.ANEXO IV

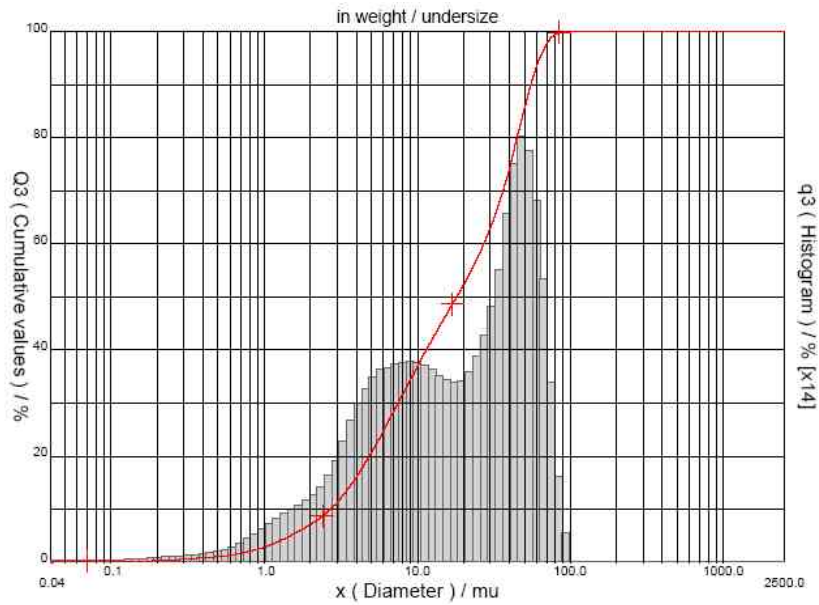


Figura 10.8 - Análise granulométrica de um pó sintetizado em pH 3,0.

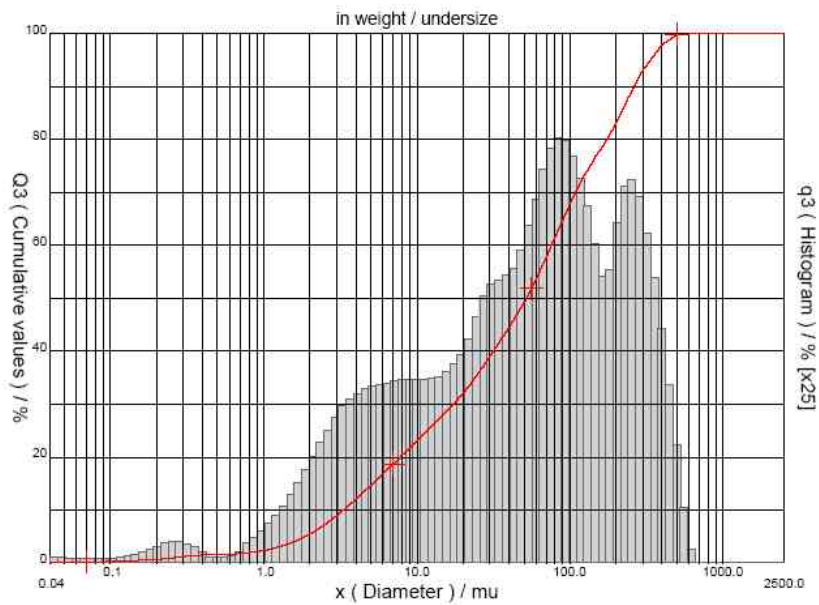


Figura 10.9 - Análise granulométrica de um pó sintetizado em pH 4,0.

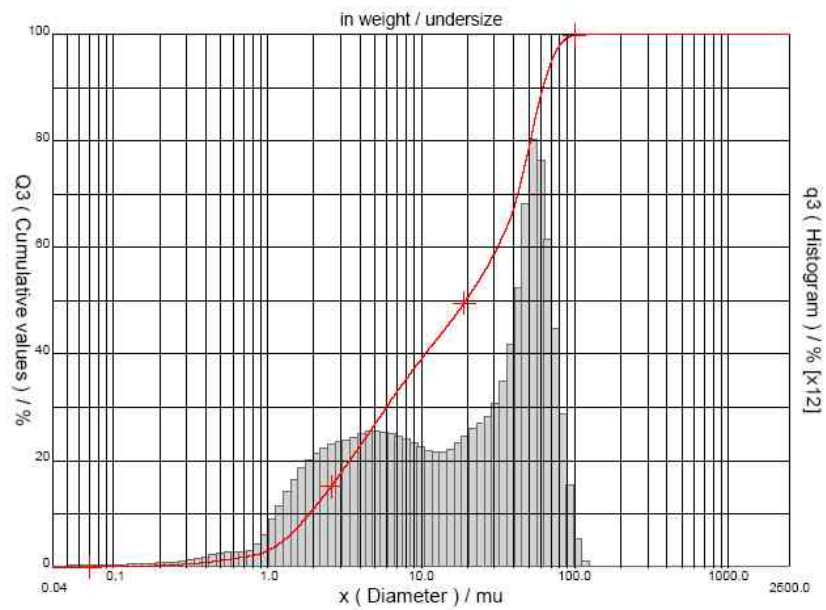


Figura 10.10 - Análise granulométrica de um pó sintetizado em pH 5,0.

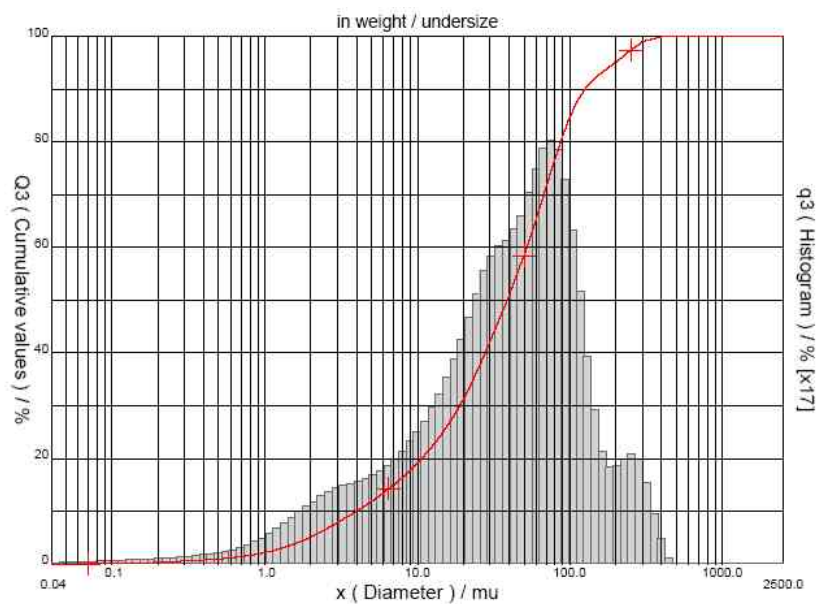


Figura 10.11 - Análise granulométrica de um pó sintetizado em pH 6,0.

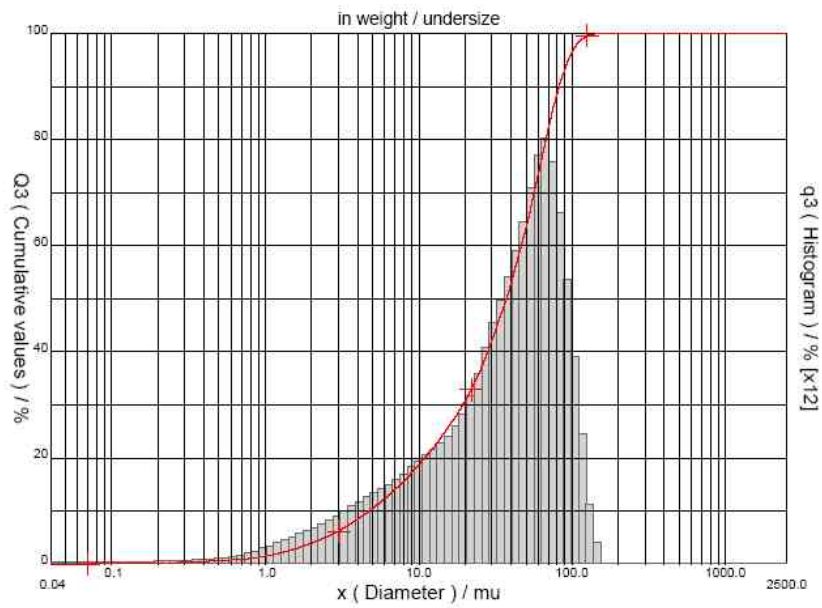


Figura 10.12 - Análise granulométrica de um pó sintetizado em pH 7,0.

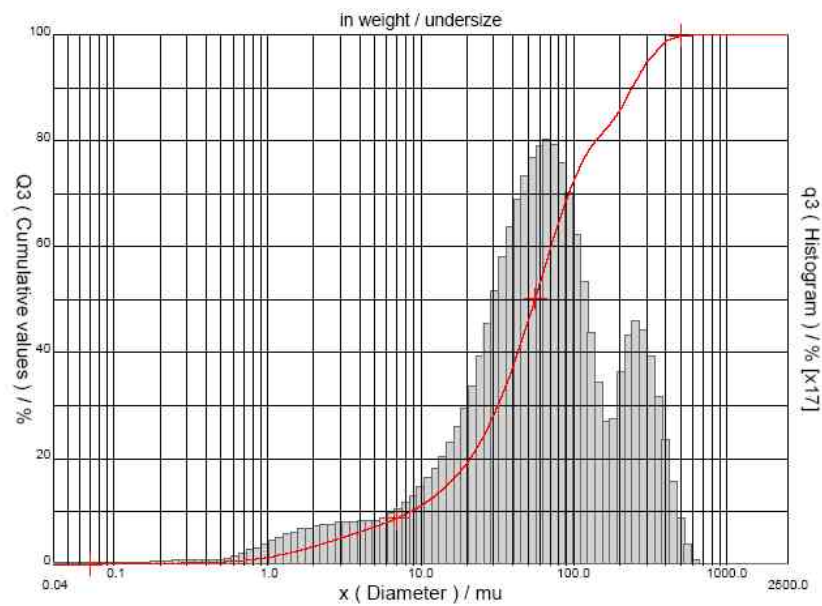


Figura 10.13 - Análise granulométrica de um pó sintetizado em pH 8,0.