



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRAND DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

SOLGEL: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ALUMINAS

Annelise Kopp Alves

0334/98-3

Professor Orientador: Carlos Pérez Bergmann

Fevereiro 2003

Dedico este trabalho

à minha mãe, Aura e

ao meu amor, Felipe.

AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

Ao meu orientador, Prof^o Dr. C. P. Bergmann pelo incentivo, dedicação e por acreditar no meu trabalho.

Aos colegas do LACER pelo auxílio no decorrer da parte experimental, pelas sugestões, observações e também, pelas reclamações, pois elas me fizeram aprender a superar as críticas e lutar pelos meus objetivos.

Ao amigo João Marcos Hohemberger pelas dicas no desenvolvimento da metodologia de síntese sol-gel, pela ajuda no Word e nas interpretações dos difratogramas.

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

À minha mãe, que jamais deixou de acreditar no meu potencial e sempre esteve presente. Mãe obrigada por tudo!

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
3.1. Soluções coloidais	2
3.1.1. Classificação de acordo com a natureza das partículas dispersas.....	2
3.1.2. Classificação de acordo com o estado físico dos componentes.....	3
3.1.3. Classificação de acordo com a dispersabilidade.....	3
3.2. O processo sol-gel	4
3.3. A alumina (Al_2O_3)	7
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	10
4.1. Materiais	10
4.2. Métodos	11
4.2.1. Método de produção da alumina	11
4.2.2. Métodos de caracterização.....	15
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
5.1. Produtos obtidos	19
5.1.1. Gel	19
5.1.2. Corpo poroso.....	19
5.1.3. Fibras curtas	20
5.1.4. Fibras longas.....	21
5.1.5. Pó	24
5.2. Discussão dos resultados	25
5.2.1. Análise das Formulações A, B, C, D, F e G	25
5.2.2. Análise das Formulações E, H e I.....	32
6. CONCLUSÕES	37
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	38
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	39

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo da obtenção de óxido de alumínio (Al_2O_3 – alumina) pelo método sol-gel coloidal e também a avaliação e caracterização dos produtos obtidos.

O processo sol-gel coloidal utilizado neste estudo se baseia na formação de um sol (ou solução) a partir de precursores (no caso cloreto de alumínio hexahidratado) e após reações de pectização, a formação de um gel viscoso com características amorfas. Este gel depois de calcinado acima de 1000°C dá origem à alumina em diversos estados, como por exemplo, pós, fibras e corpos cerâmicos porosos.

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

Através deste estudo comprovou-se a eficiência do método sol-gel coloidal na confecção de produtos cerâmicos, afirmando sua versatilidade na obtenção de vários tipos de produtos e também na redução da temperatura de sinterização de cerâmicas a base de alumina.

1. INTRODUÇÃO

O processo sol-gel é uma solução versátil para a produção de materiais cerâmicos e vítreos [1]. Este processo envolve a transição de um sistema líquido ou sol, em um sistema sólido denominado gel.

No processo sol-gel são usados precursores, alcóxidos metálicos ou sais inorgânicos, que passam por reações de hidrólise e polimerização para formar um sistema coloidal ou sol. A desidratação deste sistema [2] e/ou o ajuste do pH do meio leva a formação de um gel.

No presente estudo, partiu-se do cloreto de alumínio 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 [2]. Após o processo de secagem e calcinação se obtém o óxido de alumínio – alumina.

Com este processo é possível a confecção de materiais cerâmicos em vários formatos: filmes finos, fibras cerâmicas, membranas inorgânicas microporosas, pós ultrafinos, cerâmicas monolíticas ou vidros, além de peças porosas [3].

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 e morfologia.

2. OBJETIVOS

Neste estudo buscou-se a produção e caracterização de aluminas obtidas através do processo sol-gel.

O precursor usado na obtenção do sol foi o cloreto de alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) que após reações de solubilização e precipitação formou um gel. Este gel calcinado forma o óxido de alumínio (alumina).

Os produtos obtidos na forma do gel foram caracterizados por análise térmica (TG – termogravimetria e DTA – análise térmica diferencial), análise morfológica (microscópio ótico e MEV), distribuição granulométrica (difração a laser) e análise das fases presentes (difração de raios X).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Soluções coloidais

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 [4].

A fase dispersa é chamada de colóide assim como a própria solução coloidal.

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.

A classificação dos colóides pode ser dividida em três grupos [4], citados abaixo.

3.1.1. *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, moléculas com um ou mais radicais ionizáveis). Ex.: proteínas na água.

3.1.2. Classificação de acordo com o estado físico dos componentes

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

Tabela I - 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.

3.1.3. Classificação de acordo com a dispersabilidade

Colóide reversível, liófilo 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 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 espontâneas ambos os sentidos das reações mencionadas, conforme Figura 1.

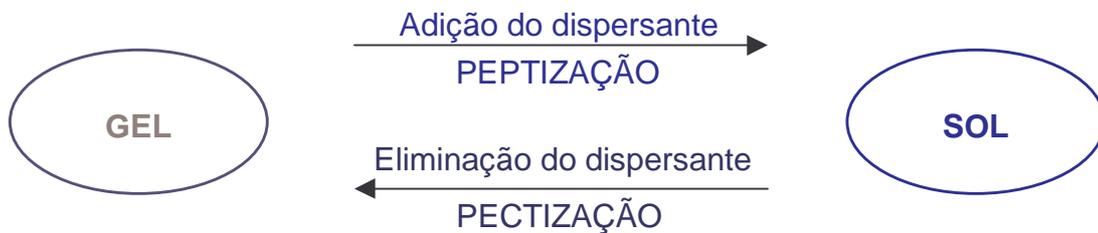


Figura 1 – Reações envolvidas no equilíbrio Sol-Gel

Colóide irreversível, liófilo ou liofóbico (ou hidrófilo, 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).

3.2. O processo sol-gel

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 vidros ou cerâmicas. Para a maioria dos casos, os óxidos devem ser cominuídos em finas partículas e sinterizados acima de 1500°C. Este método é relativamente caro, consome elevada quantidade de energia e leva a obtenção de materiais não homogêneos (presença de impurezas) que diminuem as características do produto final, levando possivelmente a falhas [5].

Em meados de 1970, vários pesquisadores desenvolveram um processo para a obtenção de materiais vítreos a relativamente baixas temperaturas. Este processo envolve a transição de um sistema líquido ou sol, em um sistema sólido denominado gel. Atualmente este processo é conhecido como sol-gel [5].

No processo sol-gel são usados 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 a formação de um gel (pectização).

Em 1972, Yoldas [6] utilizou pela primeira vez este método para reparo em tijolos refratários porosos. Ele usou como precursores 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 à sólidos num estágio subsequente.

As vantagens, segundo os pesquisadores, são muitas. Alguns exemplos [3,5,7]:

- 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;
- o processo para a obtenção do gel ocorre a baixas temperaturas;
- é um processo econômico do ponto de vista do consumo energético;
- 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;
- Pode ser utilizado para a deposição uniforme de filmes de óxidos de vários componentes, inclusive sob grandes superfícies.

As dificuldades do processo sol-gel estão presentes principalmente na etapa de secagem do gel. O fenômeno da secagem em corpos cerâmicos tem sido estudado a longo tempo [8]. 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 de dezenas de pontos percentuais. Tal enorme variação de volume é crítica e pode ser evitada pela evaporação hipercítica [8], 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 [8], conseguiu diminuir o tempo de secagem de praticamente um mês (usando apenas água) para três a quatro dias.

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 discutidos a seguir [3]:

Aerogel: São obtidos através da secagem hipercrítica, elevando a temperatura e a pressão acima do ponto crítico 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. 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 – *drying control chemical additive*), 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 ultrasom na faixa de 20kHz, antes da secagem em autoclave. É usado quando se deseja reter certa estrutura ou compostos no gel depois da secagem.

Criogel: Géis hidratados são secos em um aparelho de congelamento à 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 líquido ou vapor de SiCl_4 em água acidificada juntamente com outro organometálico. Muito usado para a fabricação de sílica gel.

O processo sol-gel é um processo versátil dando possibilidades para a formação de diferentes tipos e formas de materiais cerâmicos e vítreos. Há a possibilidade de confecção de fibras, filmes, pós, corpos monolíticos densos e porosos, entre outras possibilidades. A Figura 2 exemplifica alguns dos produtos obtidos através da tecnologia sol-gel [1].

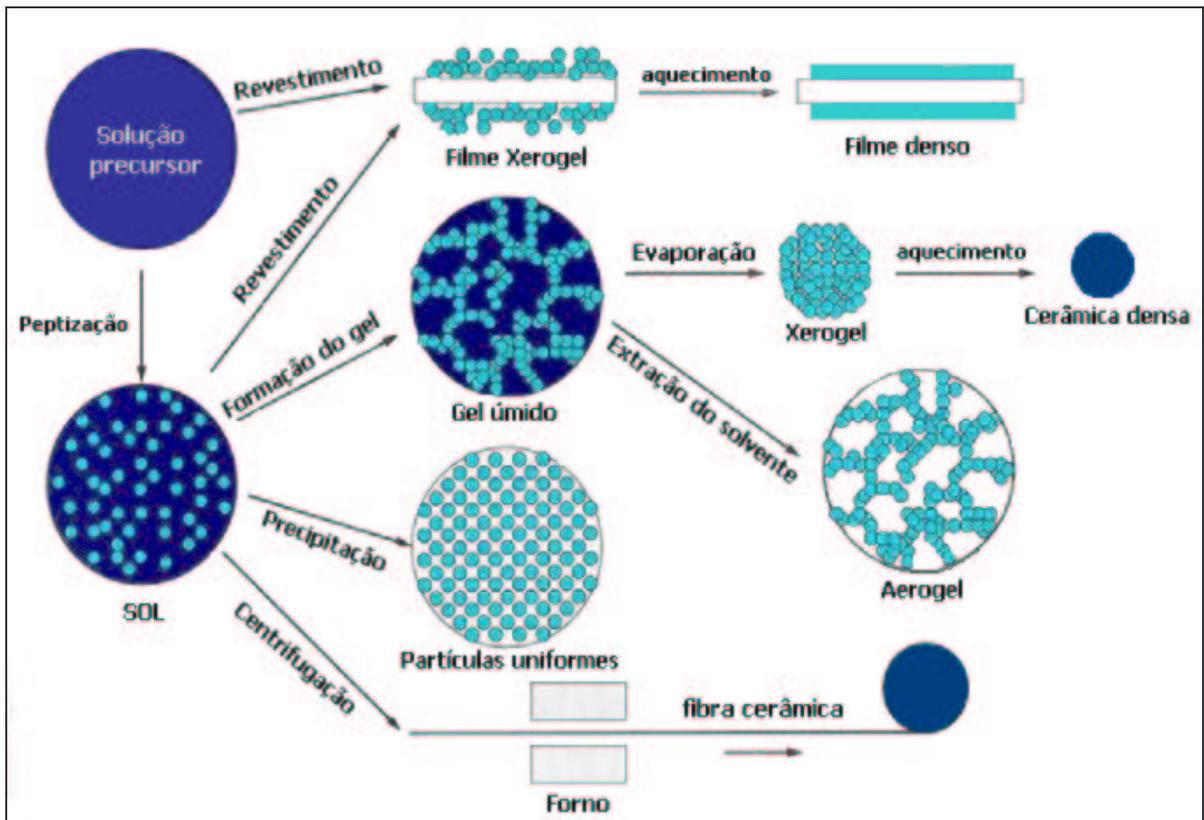


Figura 2 - Exemplos de produtos obtidos com a tecnologia sol-gel

3.3. 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.

A alumina α ou coríndon, devido a sua pequena ocorrência natural, é obtida principalmente pela calcinação do hidróxido de alumínio $[Al(OH)_3]$ contido em minerais como a gibsita, boemita, bayerita e diásporo. A Figura 3 apresenta as transformações de fase do hidróxido de alumínio a partir de diferentes minerais, em função da temperatura de calcinação.

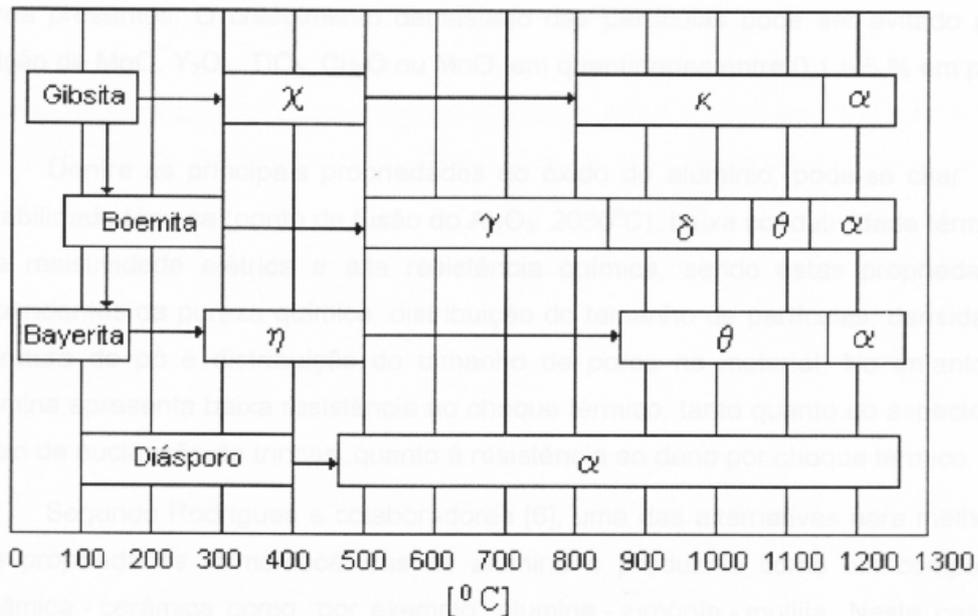


Figura 3 - Transformações de fase do hidróxido de alumínio, a partir de diferentes minerais, em função da temperatura de calcinação [9].

A alumina calcinada é produzida principalmente pelo processo Bayer, no qual a bauxita é digerida com soda cáustica, carbonato de cálcio e cal a 800°C e 50bar de pressão em um autoclave. Este processo produz uma solução saturada de aluminato de sódio (NaAlO_2) do qual se obtém, após precipitação, gibsita 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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, representada na Figura 4. No processo Bayer, 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.

O coríndon fundido é obtido 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.

A sinterização de materiais à base de alumina deve ser 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 , Y_2O_3 , TiO_2 , Cu_2O ou MnO , em quantidades entre 0,1 a 5% em peso.

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.

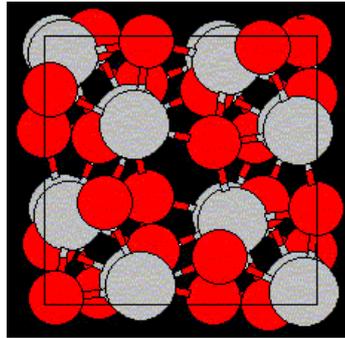


Figura 4 - Estrutura da alumina alfa – coríndon.

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.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho e suas aplicações estão listados na Tabela II.

Tabela II - Materiais utilizados na parte experimental.

MATERIAL	APLICAÇÃO
Cloreto de alumínio hexahidratado	Precursor
Ácido acético glacial	Ajuste de pH
Solução aquosa 30% amônio	Ajuste de pH
Cloreto de magnésio trihidratado	Dopante
Solução aquosa PVA 10%	Ligante
Álcool etílico anidro	Diluição
Água deionizada	Diluição

O cloreto de alumínio hexahidratado foi usado como precursor. O precursor é um sal ou alcóxido metálico com o(s) íon(s) de interesse no processo sol-gel. Na produção de alumina através deste método, buscou-se um precursor de baixo custo, alta pureza e que contivesse alta concentração do íon de interesse (o alumínio). Consultando a bibliografia [2,3] a escolha recaiu no cloreto de alumínio, que é encontrado comercialmente com grau de pureza 99,9% (P.A.) e hexahidratado.

O ácido acético glacial usado para ajuste de pH foi de grau analítico.

A solução aquosa 30% de amônio foi feita a partir de amônio líquido, grau de pureza analítico e água deionizada para diluição.

Na sinterização da alumina é necessária a adição de MgO, como um dopante que controla o tamanho de grão e a sua microestrutura, bem como aumenta sua resistência mecânica. Como agente que fornece este composto utilizou-se o cloreto de magnésio trihidratado que possuía grau de pureza analítico.

A solução aquosa de PVA (álcool polivinílico) 10% foi utilizada como ligante das partículas do gel, para a obtenção de corpos porosos.

O álcool etílico anidro foi utilizado para a diluição.

A água utilizada foi previamente deionizada.

4.2. Métodos

4.2.1. Método de produção da alumina

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 ou filmes finos.

Neste trabalho, a preparação do sol de alumina foi baseada nos estudos da equipe de Y. Kurokawa, da faculdade de engenharia de Tóquio [2,3]. Segundo seus estudos 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.

O procedimento experimental foi então baseado na hidrólise de cloreto de alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) grau de pureza analítico, obtendo-se uma solução límpida. A esta solução foi adicionado uma solução aquosa 30% de amônio [NH_3], até pH 6, 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, lavado com água deionizada e armazenado para uso posterior. A filtração tem como objetivos a separação do precipitado dos demais compostos (amônia residual, cloretos e íons solúveis contaminantes da matéria-prima), além de diminuir a umidade do precipitado para facilitar a armazenagem.

A etapa seguinte foi a peptização do precipitado com ácido acético glacial sob aquecimento ($60\text{-}70^\circ\text{C}$) e agitação. O precipitado foi primeiramente misturado com um solvente, conforme as formulações listadas na Tabela III.

Tabela III - Solvente adicionado ao precipitado.

FORMULAÇÃO	ÁGUA	ÁLCOOL ETÍLICO ANIDRO
PPT 01	100%	0%
PPT 02	0%	100%
PPT 03	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 a formação de um sol límpido, sem partículas visíveis, homogêneo e pouco viscoso.

A variação do solvente usado teve por objetivo a avaliação do comportamento da secagem do gel, o tempo de secagem e a busca pela condição em que se formasse um corpo poroso sem trincas. Também buscando a formação de um corpo poroso isento de trincas, a algumas formulações foi adicionado um ligante, PVA, solução 10% em água.

Sabendo que a sinterização da alumina requer a presença de aditivos, como o MgO, para o controle do tamanho de grão e melhora das propriedades, adicionou-se a algumas formulações MgCl₂ trihidratado grau analítico, como fonte de MgO ao meio após a calcinação.

O pH da solução sol foi ajustado, formando-se três grupos:

- (i) pH ácido – entre 3,0 e 4,5
- (ii) pH neutro – entre 6,0 e 7,0
- (iii) pH básico – entre 8,0 e 9,0

A variação do pH do sol tem por objetivo a avaliação da variação das condições do meio sob a estrutura do gel formado. O ajuste do pH foi feito com ácido acético glacial [CH₃COOH] e/ou solução aquosa 30% de amônio [NH₃]. Estes compostos foram usados pois não contêm cátions que contaminam o óxido de alumínio (como o sódio) ou formam outros compostos com o alumínio que não seu óxido (como os sulfatos) e, também são facilmente eliminados com a calcinação do gel.

A remoção do solvente (água, álcool etílico ou a mistura de ambos) do sol leva ao gel. O sol, com o aumento da concentração por remoção do solvente, torna-se progressivamente mais viscoso até finalmente se transformar em um gel. 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 [2], como mostra a Figura 5.

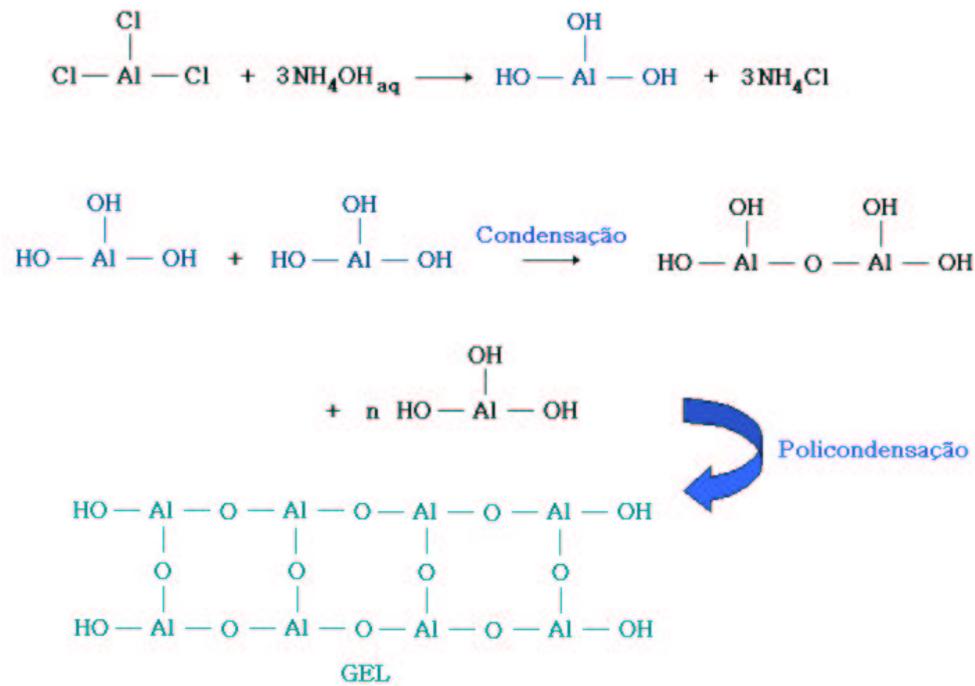


Figura 5 - Reações envolvidas na formação do gel

As metodologias de obtenção do gel foram:

- secagem do sol em estufa a 110°C por 12 horas;
- secagem do sol em ambiente aberto, com temperatura variando entre 25 e 30°C
- secagem do sol em ambiente com umidade relativa controlada (em torno de 70%) com temperaturas variando entre 25 e 30°C
- pré-evaporação do solvente sob aquecimento (70 a 80°C) e agitação. Após secagem natural, em ambiente aberto com temperatura variando entre 25 e 30°C. Nesta metodologia após o ajuste de pH, a temperatura é elevada e a evaporação do solvente ocorre até a redução do volume a um quarto do volume inicial. Assim, forma-se um gel branco e viscoso que é colocado no molde.

O molde utilizado para a secagem final e solidificação do gel foi um cilindro de polietileno de alta densidade com volume de 40ml.

Abaixo um diagrama esquemático apresentado na Figura 6 mostra a metodologia aplicada neste estudo.

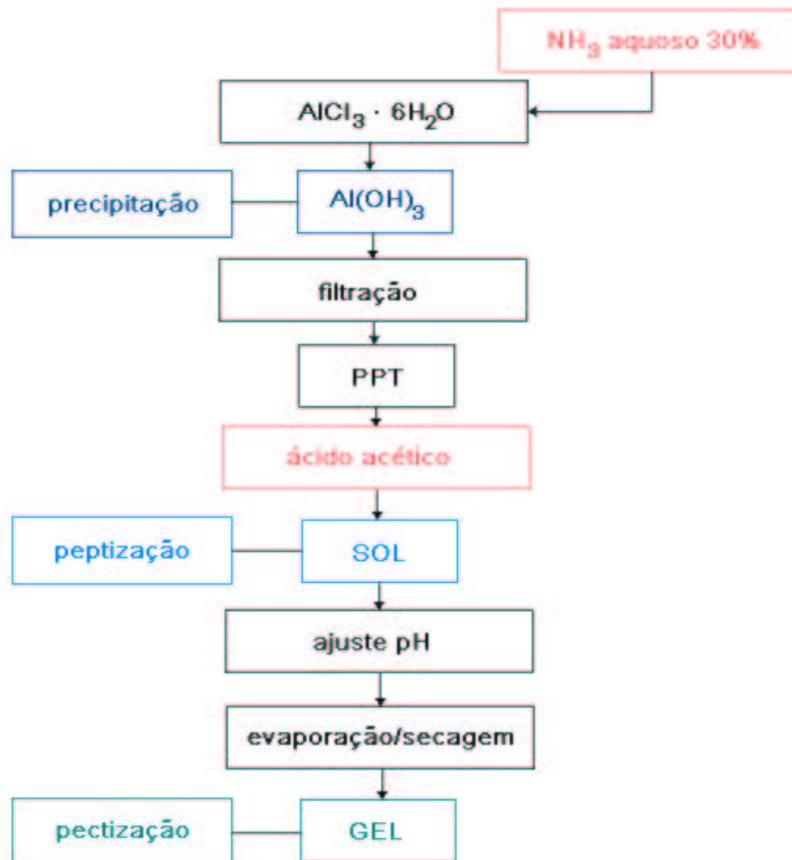


Figura 6 - Fluxograma do processo sol-gel aplicado neste estudo.

A Tabela IV mostra as formulações estudadas, baseando-se no procedimento experimental acima descrito.

Tabela IV - Formulações estudadas.

	Diluição do PPT			
	água	álcool	PVA 10%	MgCl ₂
A				
B				
C				
D				
E				
F				
G				
H				
I				

4.2.2. Métodos de caracterização

4.2.2.1 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 (DTA).

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 ambiente ou 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 caracterizar processos de decomposição, oxidação e redução dos componentes da amostra (processos que levam a perda ou ganho de massa em função da temperatura). [10]

A análise térmica diferencial (DTA) 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 DTA 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 gasoso forçado com vazão de 30L/h.

As análises térmicas dos géis foram realizadas para determinar:

- A temperatura onde a perda de massa se torna constante. Esta temperatura é um dado importante, pois se a perda de massa for muito rápida no princípio da calcinação, há a formação de trincas no material.
- As transformações de fase do material. A fase estável da alumina é a fase α , buscou-se portanto, reconhecer as temperaturas em que há transformações de fase e posteriormente analisá-las para determinar a fase formada em cada etapa.

- A temperatura de início da sinterização. Quando há a sinterização do material, há uma maior condutividade térmica da amostra, devido à aglomeração das partículas.

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 42µm (*mesh* 350).

4.2.2.2 Difração de Raios X

Raios X são radiações eletromagnéticas oriundas de transições eletrônicas ou desacelerações violentas de partículas carregadas (em geral, elétrons). Estas radiações são produzidas em um tubo de raios-X, que contém uma fonte de elétrons e dois eletrodos metálicos. Neste é aplicada uma alta voltagem (algumas dezenas de kV), que arranca e acelera os elétrons na direção do ânodo, onde ocorrem as colisões com velocidades muito altas. No ponto de impacto há produção dos raios-X (aproximadamente 1% da energia cinética dos elétrons que se chocam), que se irradiam para todas as direções. O restante da energia é transformada em calor. [11]

Os raios-X são ondas que apresentam baixos comprimentos (da ordem de Å) e altas freqüências. A variação da intensidade dos raios-X com o comprimento de onda é função da diferença de potencial aplicada nos tubos de raios-X. [12]

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. Um difratômetro de raios-X tem uma geometria na qual feixes de raios-X colimados e algumas vezes monocromáticos provenientes de uma fonte são irradiados sobre a amostra a ser analisada em diferentes ângulos de incidência. Estes raios-X são difratados pelos planos cristalinos da amostra, segundo a Equação 1, denominada equação da Lei de Bragg, os quais atingem um detector.

$$n.\lambda = 2.d.\text{sen } \theta \quad (1)$$

onde: n – ordem de reflexão

λ – comprimento de onda do feixe e raios X incidentes

d – distância interplanar

θ – ângulo de incidência do feixe de raios em ralação ao plano da amostra

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 são comparados com um arquivo publicado pelo *Joint Committee on Powder Diffraction Standards – JCPDS (International Center of Diffraction Data, Swarthmore, EUA)* [13], onde são apresentados as características dos espectros de difração de milhares 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 ($Cu K_\alpha \rightarrow \lambda = 1,5418\text{\AA}$).

4.2.2.3 Distribuição do tamanho de partículas

Para a análise da distribuição do tamanho de partículas foi usado o método de espalhamento de radiação laser.

Este método utiliza a interação entre um feixe de radiação e um conjunto de partículas suspensas em um fluido (geralmente a água). Quando um feixe de radiação atinge um conjunto de partículas, alguns são espalhados (difratados), alguns são absorvidos e outros transmitidos. Em um típico instrumento baseado na difração a laser, o feixe de laser expandido é difratado e disperso pelas partículas e passa através de lentes condensadoras – sistema ótico de Fourier – e sua imagem é formada em uma fotocélula localizada no ponto focal das lentes.

O espectro de difração que aparece no detector é um espectro de anéis concêntricos claros e escuros que correspondem à distribuição do tamanho de partículas. Usando a teoria de difração de Fraunhofer, os valores de intensidades são então usados para calcular a distribuição do tamanho de partículas da amostra.

A análise granulométrica foi realizada no granulômetro CILAS 1180.

4.2.2.4 Análise Morfológica

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.

A microscopia ótica se baseia na luz refletida pela amostra para caracterizar as microestruturas. Esta técnica é apropriada para a caracterização de estrutura do grão, fase vítrea e porosidade. Também são úteis na análise de defeitos, superfícies de fratura e na identificação de fases. Entretanto, é limitada a algumas microestruturas, como por exemplo, materiais com elevada porosidade. O microscópio ótico utilizado foi OLYMPUS DP11.

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica importante na análise de estruturas finas e pós [14]. Na microscopia eletrônica de varredura, um feixe fino de elétrons de média energia (5 a 50KeV) varre a amostra a partir de várias séries de feixes paralelos. Estes elétrons interagem com a amostra produzindo elétrons secundários, retro-espalhados e raios X. Cada um destes sinais pode ser detectado e colocado na tela de um tubo de raios catódicos ou registrado em um filme fotográfico. A imagem produzida neste equipamento apresenta as características tridimensionais de topografia da amostra. A alta profundidade de foco fornecida por este instrumento (300 vezes mais do que um microscópio ótico) torna-o apropriado para a análise de superfícies ásperas e porosas [15]. O MEV utilizado foi da marca PHILIPS, modelo XL20.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Produtos obtidos

Seguindo a metodologia anteriormente descrita e suas variantes, foi possível obter com sucesso diferentes formas de alumina, a seguir descritas.

5.1.1. Gel

Um gel pré-desidratado foi obtido através da secagem ao ar livre com temperatura variando entre 25 e 30°C. O gel, após a secagem, tomou a forma do recipiente que continha o gel viscoso, como pode ser observado na Figura 7. Houve uma pequena redução de volume, em torno de 5%.



Figura 7 - Gel pré desidratado.

5.1.2. Corpo poroso

Um corpo poroso foi obtido pela calcinação a 800°C do gel semi-seco. As formulações que deram origem à corpos porosos foram: a formulação A (condições de secagem muito lentas pois esta formulação não continha ligante - metodologia de secagem c) e as formulações D, E e F (estas continham ligante e forma secas ao ar com temperatura entre 25 e 30°C - metodologia d). A Figura 8 mostra de corpos porosos obtido após a calcinação, mantendo a forma do gel pré-desidratado.



Figura 8 - Corpo poroso – formado após calcinação do GEL a 800°C.

5.1.3. Fibras curtas

Fibras curtas, apresentadas pela Figura 9, com comprimento variando entre 5 e 10mm, foram obtidas com as formulações H e I, seguindo o método de secagem com pré-evaporação do solvente (metodologia d).

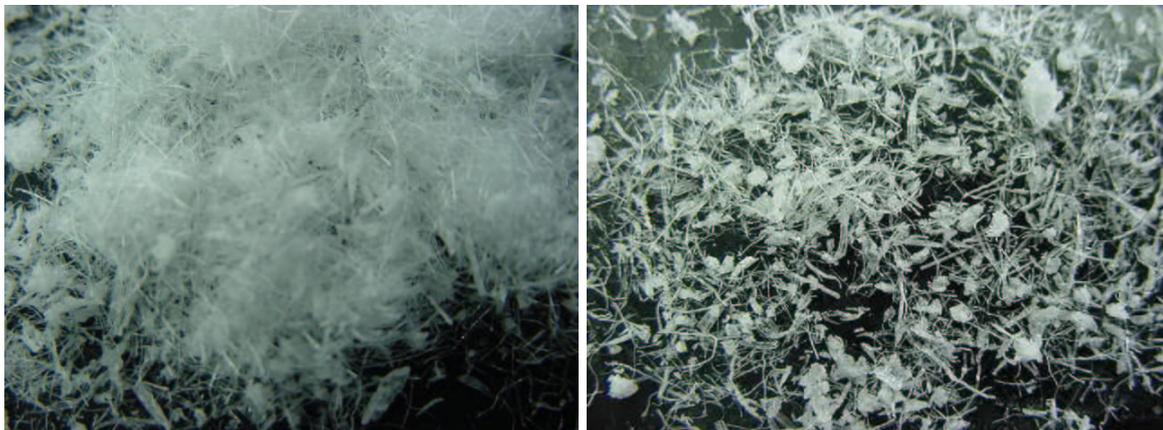


Figura 9 - Fibras Curtas.

A fotografia da Figura 10, obtida por microscopia óptica, exemplifica a morfologia das fibras, com aumento de 200X.

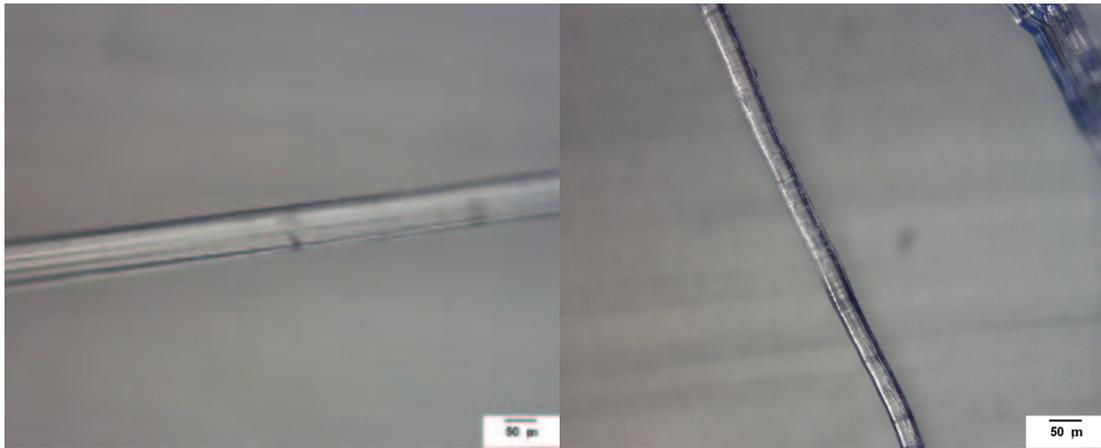


Figura 10 – Fibras curtas – imagens obtidas com microscópio ótico – aumento 200X.

Ainda, a partir da mesma fotografia da Figura 10, pode-se perceber que as fibras são translúcidas, arredondadas e de diâmetro reduzido. Um maior aumento na análise da morfologia dessas fibras, através de microscopia eletrônica de varredura, proporcionou um detalhamento de sua superfície Figura 11.

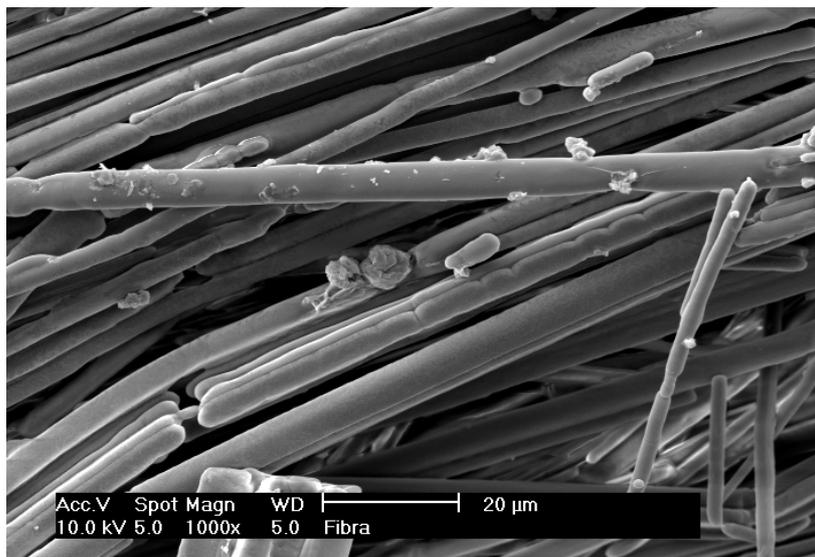


Figura 11 - Fibras longas obtidas com a formulação G.

5.1.4. Fibras longas

Fibras longas, cuja morfologia é apresentada na Figura 12, com comprimento variando entre 10 a 20mm, foram obtidas apenas com a formulação G. A metodologia de secagem utilizada foi a da pré-evaporação do solvente (metodologia d).



Figura 12 - Fibras longas.

A análise com microscópio ótico revela que as fibras longas são translúcidas, com formato achatado, observadas na Figura 13. Parecem ser formadas pela união de diversas fibras de tamanho muito reduzido. Maior detalhamento proporciona a Figura 14, através de micrografias obtidas com o MEV com os aumentos 125, 1000 e 4000 vezes.

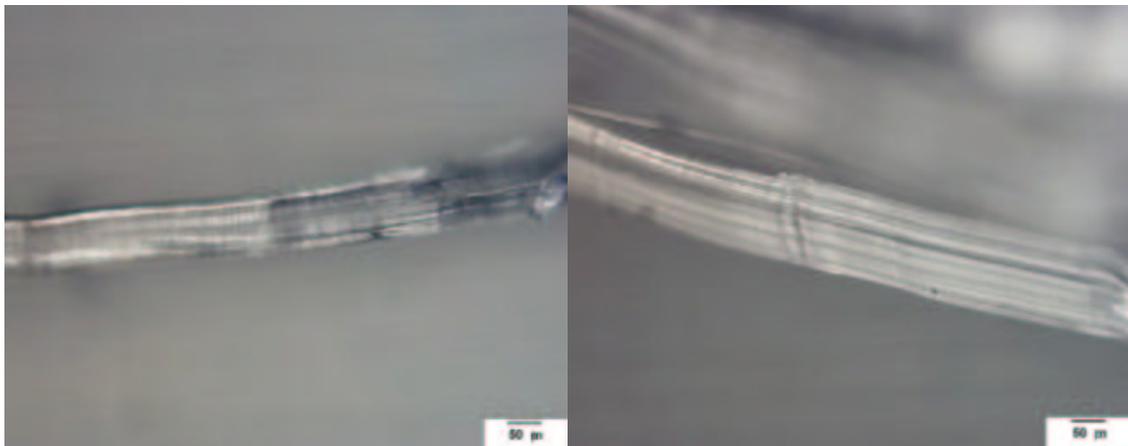
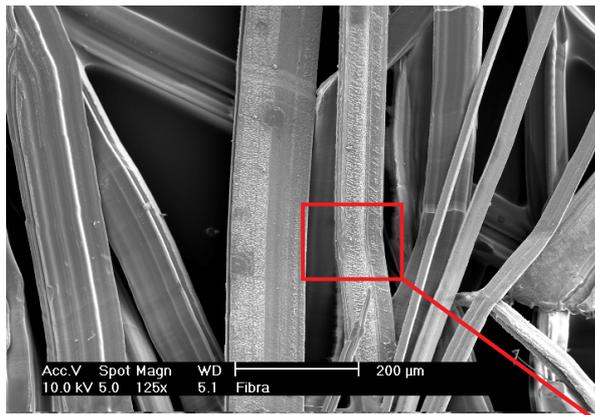
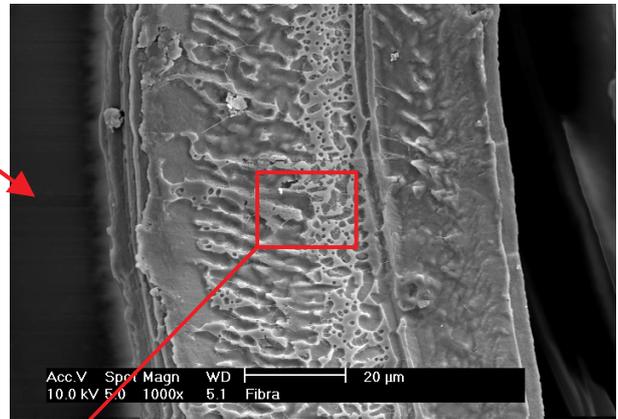


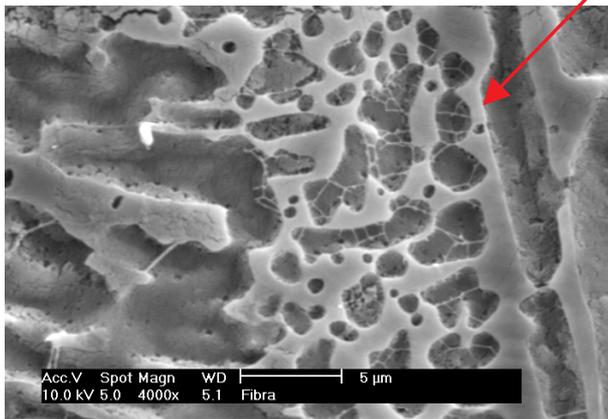
Figura 13 – Fibras longas – microscópio ótico – aumento 200X.



A



B



C

Figura 14 - Morfologia das fibras da formulação G.

Na Figura 14A observa-se a morfologia das fibras longas obtidas com a formulação G sem calcinação. São fibras longas e achatadas, com a superfície geralmente lisa. A Figura 14B é um detalhe de uma das fibras que possui superfície irregular. A Figura 14C é a ampliação do detalhe da Figura 14B, mostrando a superfície da fibra com porosidade remanescente do processo de secagem.

5.1.5. Pó

Um pó (Figura 15) com distribuição de partículas apresentada na Figura 16, foi obtido através da secagem do gel viscoso a 110°C por 12 horas (metodologia a).



Figura 15 - Pó de alumina obtido através do método sol-gel.

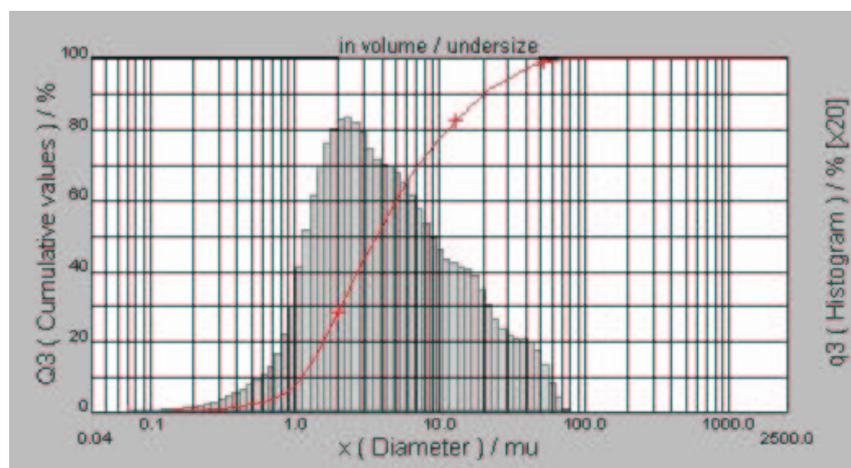


Figura 16 – Distribuição granulométrica do pó sem calcinação

A distribuição de partículas observada na Figura 16 é estreita com partículas de tamanho médio 5 μ m.

As Figura 17 e Figura 18 apresentam a morfologia das partículas do pó formado através da tecnologia sol-gel. Este pó não foi previamente calcinado, foi apenas seco a 110°C por 12 horas antes da análise. O tamanho de partícula observado com o MEV

fica em torno de 7 μ m. Estas partículas, após calcinação, têm seu tamanho reduzido em aproximadamente 40%.

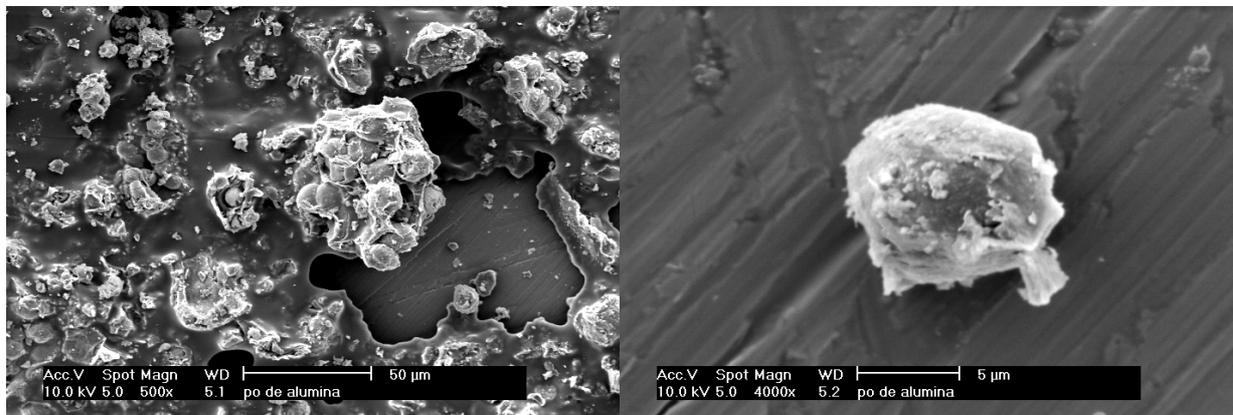


Figura 17- Partículas de pó obtido através do método sol-gel, sem calcinação.

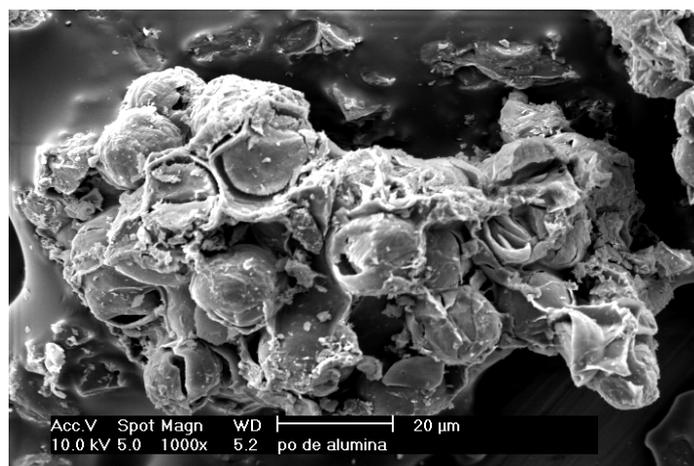


Figura 18 – Morfologia das partículas do pó de alumina, sem calcinação.

5.2. Discussão dos resultados

5.2.1. Análise das Formulações A, B, C, D, F e G

De acordo com a Tabela IV, as formulações A,B,C, D e F possuem em sua formulação MgCl₂, formador de óxido de magnésio. A formulação G apresentou o mesmo comportamento térmico destas amostras, porém não apresenta magnésio na composição química do gel.

As formulações A, D e F formaram um gel que se transformou em um corpo poroso após a calcinação. As formulações B e C formaram um pó após a calcinação. A formulação G foi a única composição que deu origem às fibras longas.

A primeira etapa de caracterização dos produtos obtidos foi a análise térmica. Os resultados da TG e DTA para a formulação A são apresentados na Figura 19.

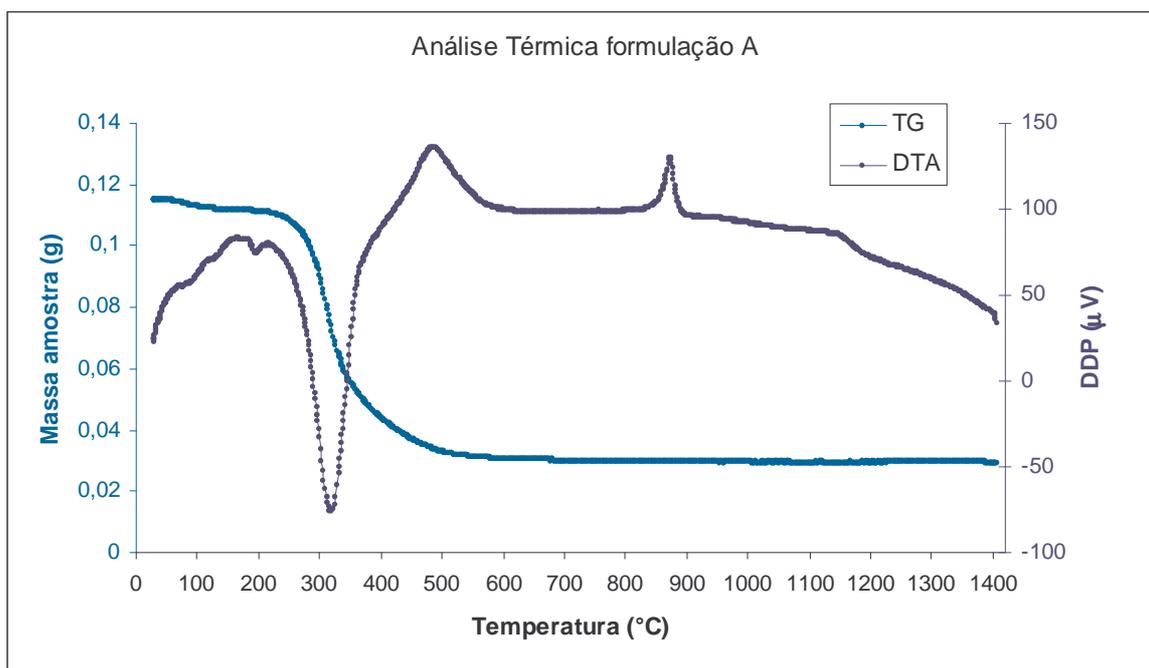


Figura 19 - Análise térmica formulação A.

A formulação A apresenta pequenos picos endotérmicos em 100, 130 e 150°C. Estes picos estão acompanhados por perdas de massa muito pequenas, sendo caracterizados, portanto, como perda de água (água de hidratação). Percebe-se em torno de 300°C um grande pico endotérmico 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.

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.

O resultado da análise térmica das formulações B, C, D, F e G é muito semelhante ao resultado encontrado na análise da formulação A. 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, presença ou não de álcool etílico anidro, etc). No anexo I, estão os gráficos obtidos através da análise térmica das amostras B, C, D, F e G.

As Figura 20 e Figura 21 representam os espectros de difração obtidos analisando-se as amostras A e G sem calcinação. Estas amostras foram obtidas pela

secagem do gel em estufa a 110°C por 12 horas e posterior desagregação por moagem manual, usando-se o graal e o pistilo.

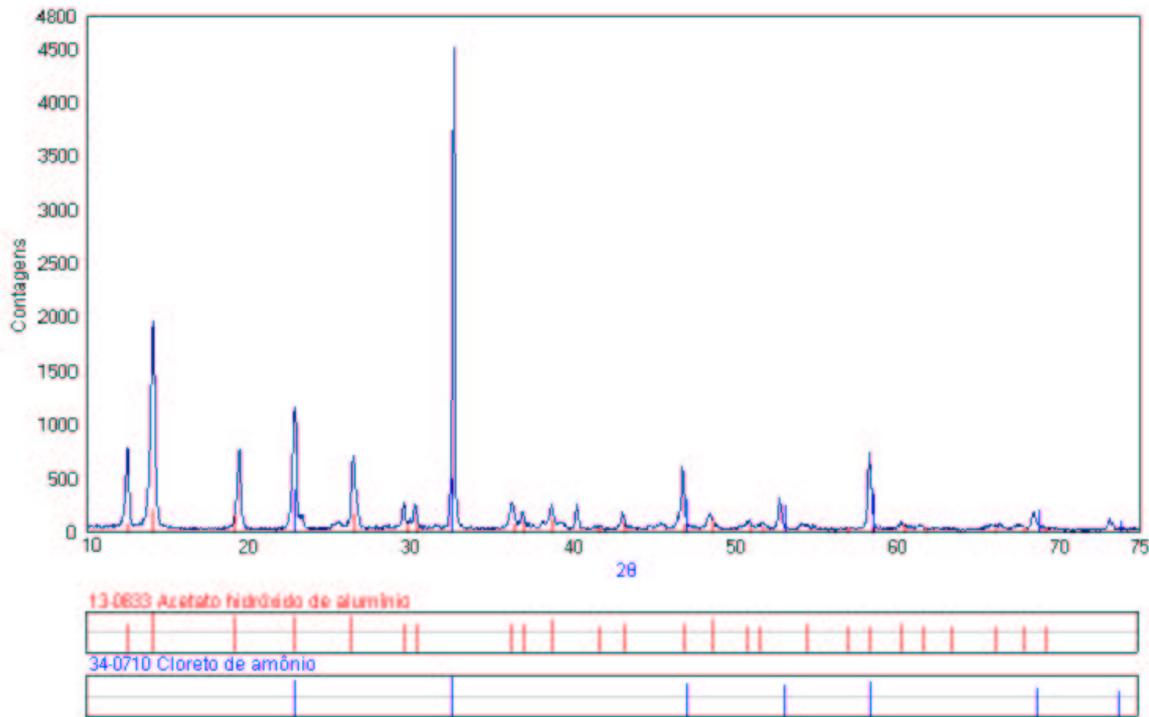


Figura 20 – Espectro de difração da formulação A sem calcinação.

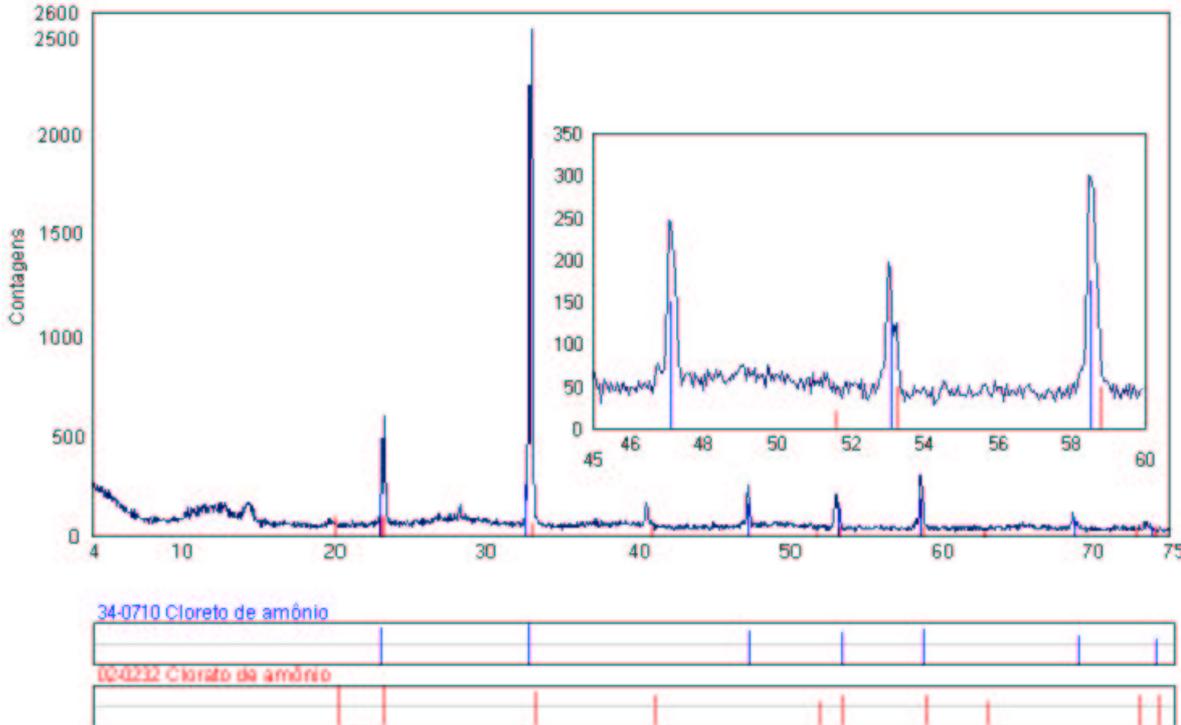


Figura 21 - Espectro de difração da formulação G sem calcinação.

Os espectros de difração A, B, C, D, F e G apresentam a mesma fase cristalina que é NH_4Cl - sal amoníaco. A presença desta fase pode ser explicada pela presença residual de cloreto de alumínio, pela adição em algumas formulações de cloreto de magnésio e pela adição de solução aquosa 30% de amônio. A outra fase cristalina identificada nestes espectros é o acetato hidróxido de alumínio. Esta fase surge pela reação entre o gel (formado de basicamente de ligações do tipo $\text{Al} - \text{OH}$) e o ácido acético adicionado para a peptização do gel. A presença de outras fases contendo alumínio e/ou magnésio não foram identificadas pois estão presentes como fase amorfa (as ligações do gel são do tipo $\text{Al} - \text{O} - \text{Al}$ e $\text{Al} - \text{OH}$ [2]) – a baixos ângulos no espectro de difração.

Acima de 600°C não há mais perdas de massa, indicando que os picos que surgirem na curva de DTA representam transformações de fase. A formulação A apresenta um pico em torno de 850°C e outro em torno de 1150°C .

O espectro de difração da amostra calcinada a 800°C , nas Figura 22 e Figura 23, revelam 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 γ , que apresenta uma leve transição à 1000°C a coríndon [13]) nas formulações sem adição de cloreto de magnésio e, alumina γ e espinélio (sintético) na formulação A que contém Mg. Supõe-se que estas transformações estão incompletas pois os picos possuem bandas amplas, indicativas de baixa cristalinidade.

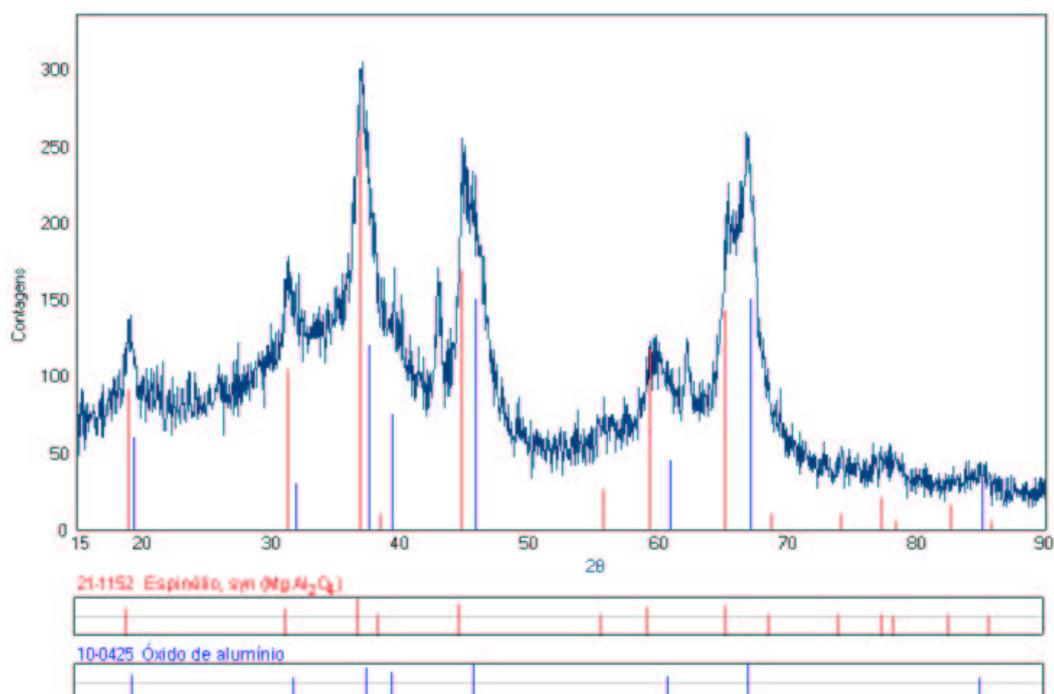


Figura 22 - Espectro de difração da formulação A calcinada a 800°C .

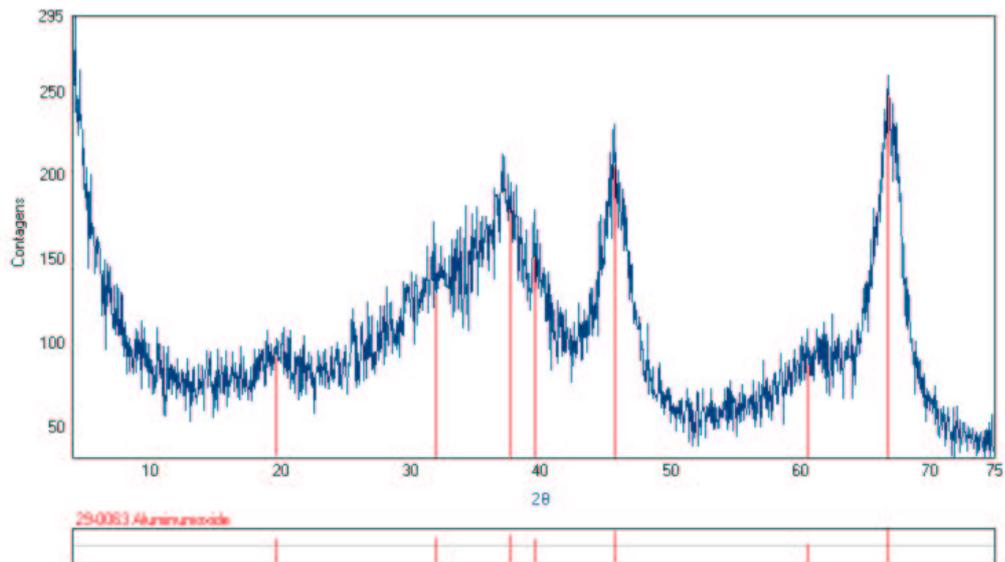


Figura 23 - Espectro de difração da formulação G calcinada a 800°C.

Através da análise do espectro de difração da formulação A calcinada a 1000°C, apresentado na Figura 24, observa-se que as fases formadas a 800°C permanecem e, forma-se um espinélio não estequiométrico de magnésio e alumínio ($Mg_{0,866}Al_{1,83}O_{3,611}$). Esta fase surge, pois em torno de 1000°C a reação entre o alumínio e o magnésio, que não formaram o espinélio estequiométrico a 800°C, forma uma fase cristalina. Provavelmente esta fase já estava formada, mas ainda em estado amorfo a 800°C. O surgimento desta nova fase está relacionado ao pico exotérmico em 850°C, observado na análise térmica.

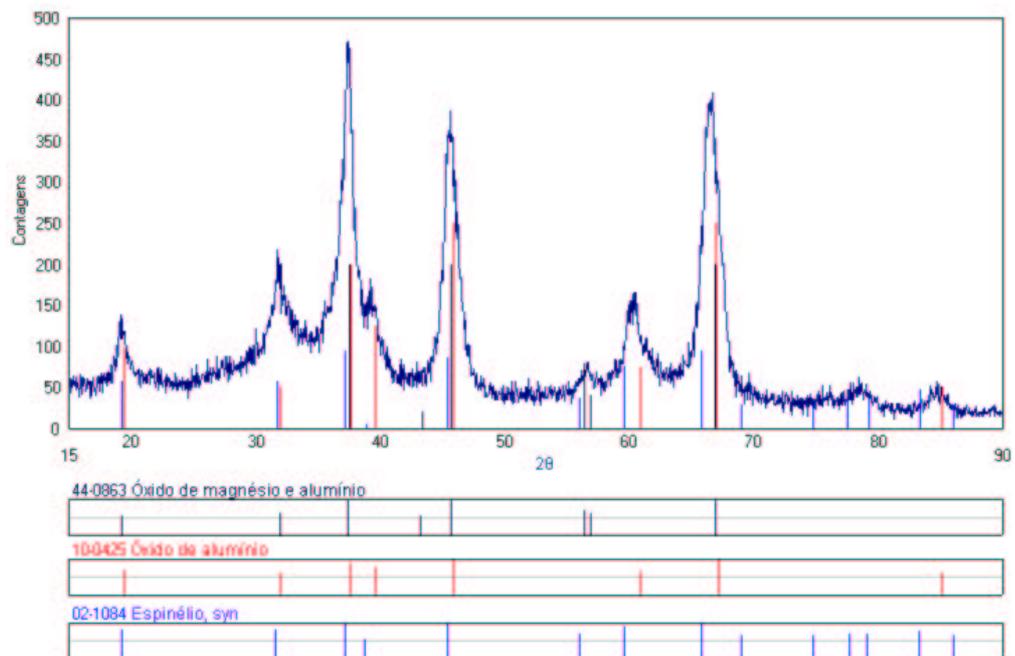


Figura 24 - Espectro de difração da formulação A calcinada a 1000°C.

A formulação G, calcinada a 1000°C e analisada no difratograma da Figura 25, teve uma transformação de fase, transformando-se em óxido de alumínio de γ para η . Esta transformação pode ser observada na análise térmica, como sendo o pico exotérmico em torno de 850°C.

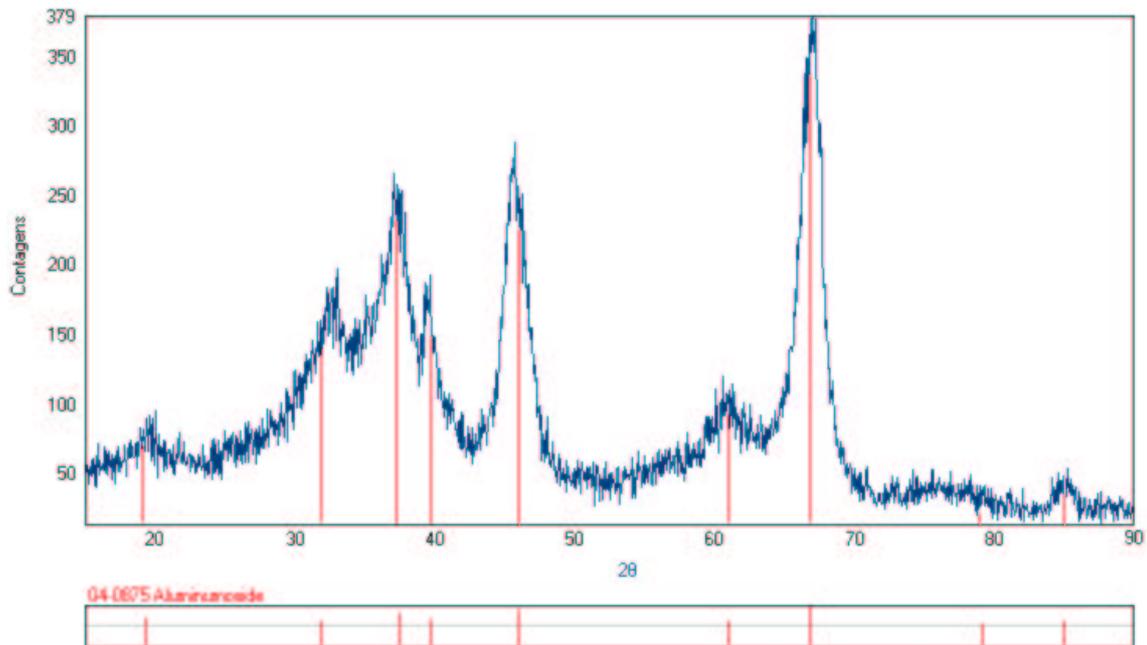


Figura 25 - Espectro de difração da formulação G calcinada a 1000°C.

Pela análise térmica da Figura 19, há uma leve transição de fase em torno de 1150°C. A análise dos difratogramas das formulações A, B, C, D e F, calcinadas a 1400°C, exemplificado pelo espectro da Figura 26, indica que a fase formada é alumina- α (coríndon). As fases óxido de alumínio γ e o espinélio não-estequiométrico estão também presentes nesta temperatura.

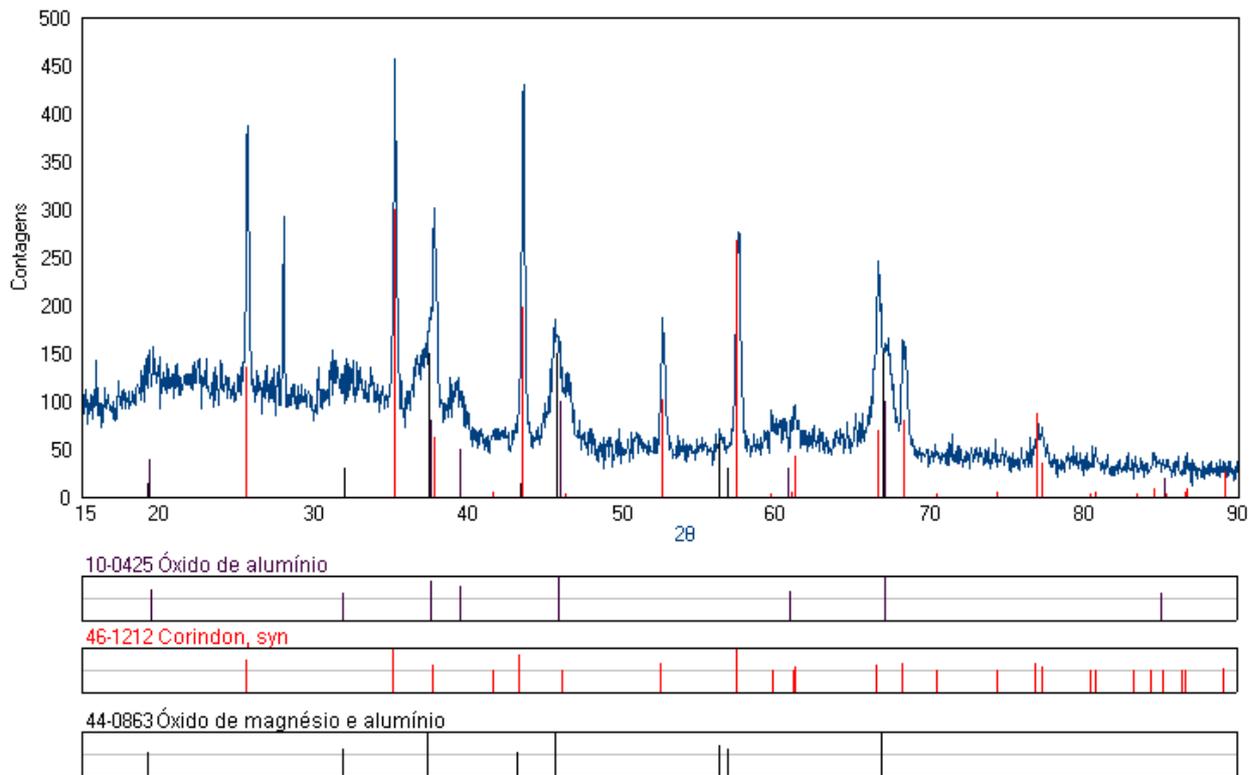


Figura 26 - Espectro de difração das formulações calcinadas a 1400°C.

Na formulação G também se forma, a esta temperatura, o coríndon, e a fase η de óxido de alumínio transformando-se para ν (Figura 27).

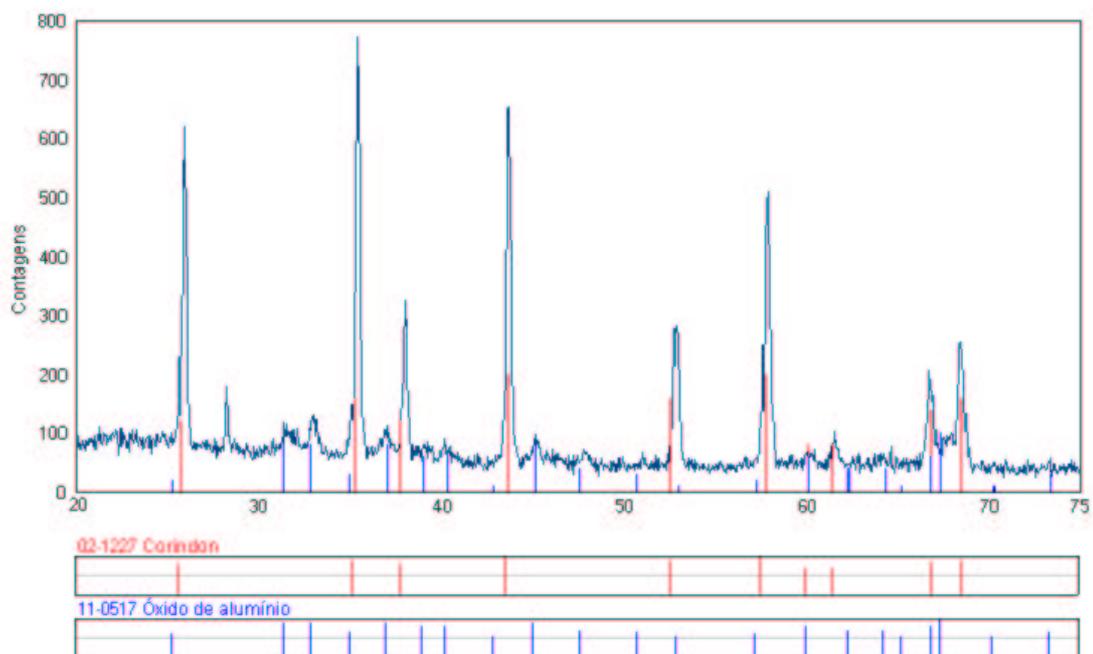


Figura 27 – Espectro de difração da formulação G calcinada a 1400°C.

5.2.2. Análise das Formulações E, H e I

Os produtos obtidos com a formulação E (que contém Mg) foram corpos porosos e, com as formulações H e I (sem Mg) obteve-se fibras curtas.

Recordando a Tabela IV, a única diferença entre as formulações H e I são a diluição do ppt e a presença ou não de PVA 10% como ligante, por este motivo não serão analisadas individualmente quanto às fases formadas.

Estas formulações têm comportamento muito semelhante às amostras estudadas anteriormente, até a temperatura de 750°C. As formulações E, H e I diferem das outras, pois de acordo com as análises térmicas, não há transformação de fase em torno de 850°C, apresentando apenas um pequeno pico a 1150°C, como pode ser verificado na Figura 28. Os gráficos obtidos com as análises térmicas das amostras H e I estão no Anexo II.

Acima de 1220°C há o início da sinterização, observado pela queda suave da curva de DTA acima desta temperatura.

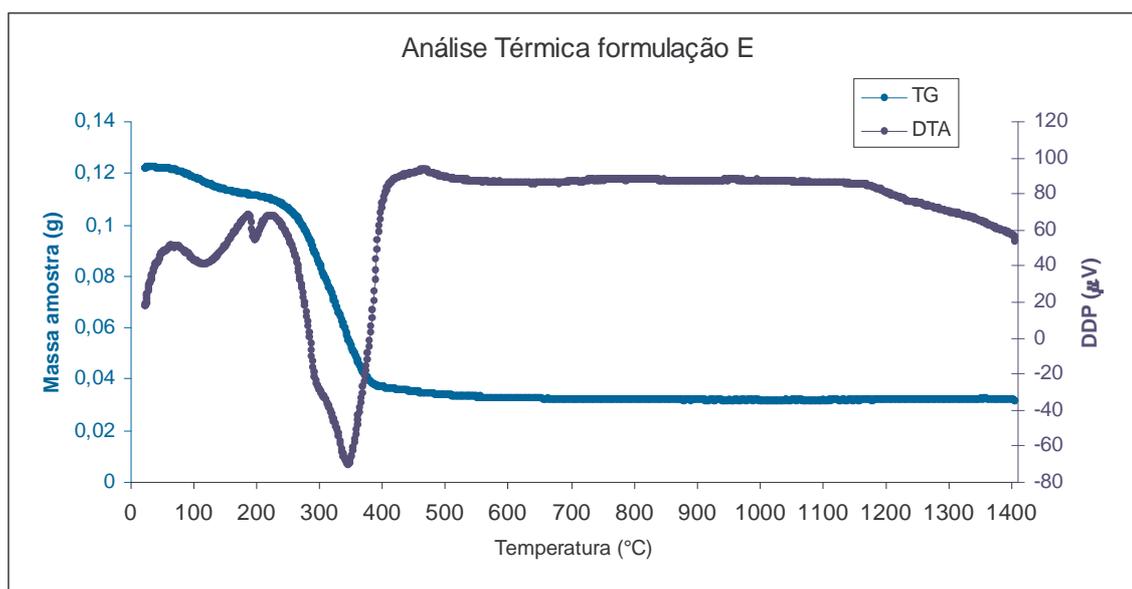


Figura 28 - Análise térmica formulação E.

A análise do espectro de difração de raios-X das amostras sem calcinação apresentou as mesmas fases presentes na análise das amostras A, B, C, D, F e G.

A Figura 29 mostra o espectro de difração da formulação E a 800°C e, a Figura 30 apresenta o difratograma da mesma formulação a 1000°C. Pode-se observar que a fase presente em ambas são as mesmas (alumina δ e óxido de alumínio e magnésio), porém a cristalinidade aumenta com o aumento da temperatura de calcinação,

observada pelo aumento da intensidade dos picos. Este resultado está de acordo com a análise térmica realizada, que indicava não haver transformações de fase entre 800 e 1000°C.

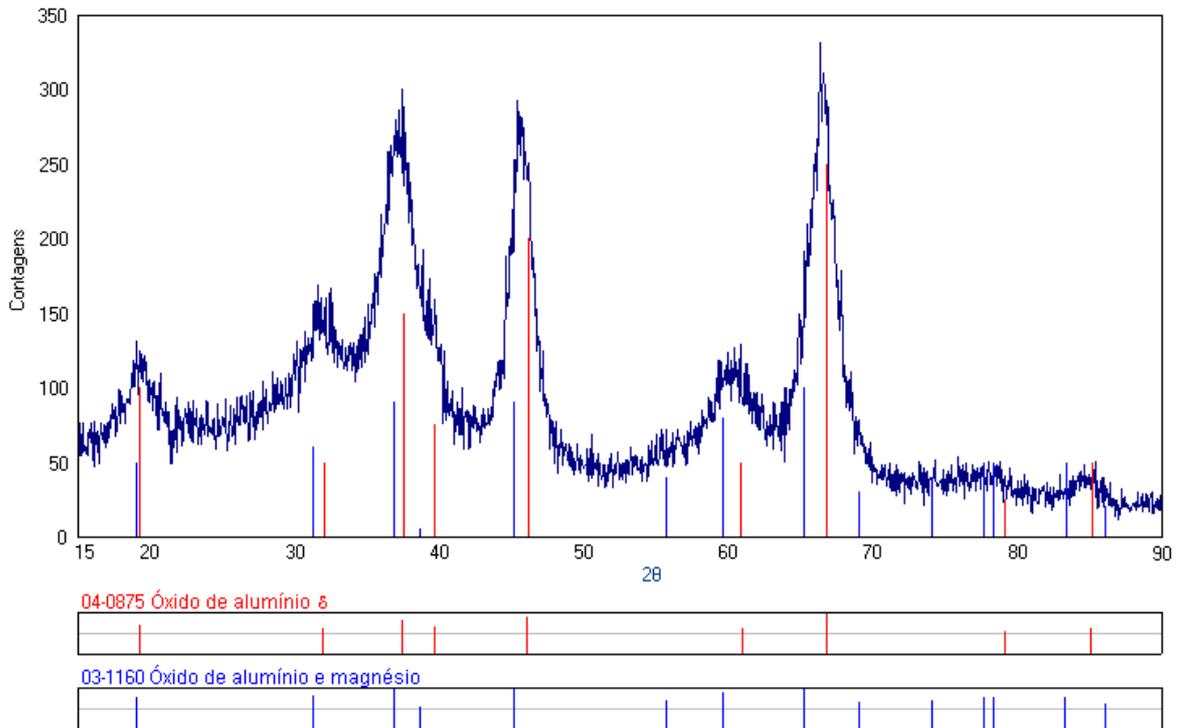


Figura 29 - Espectro de difração da formulação E calcinada a 800°C.

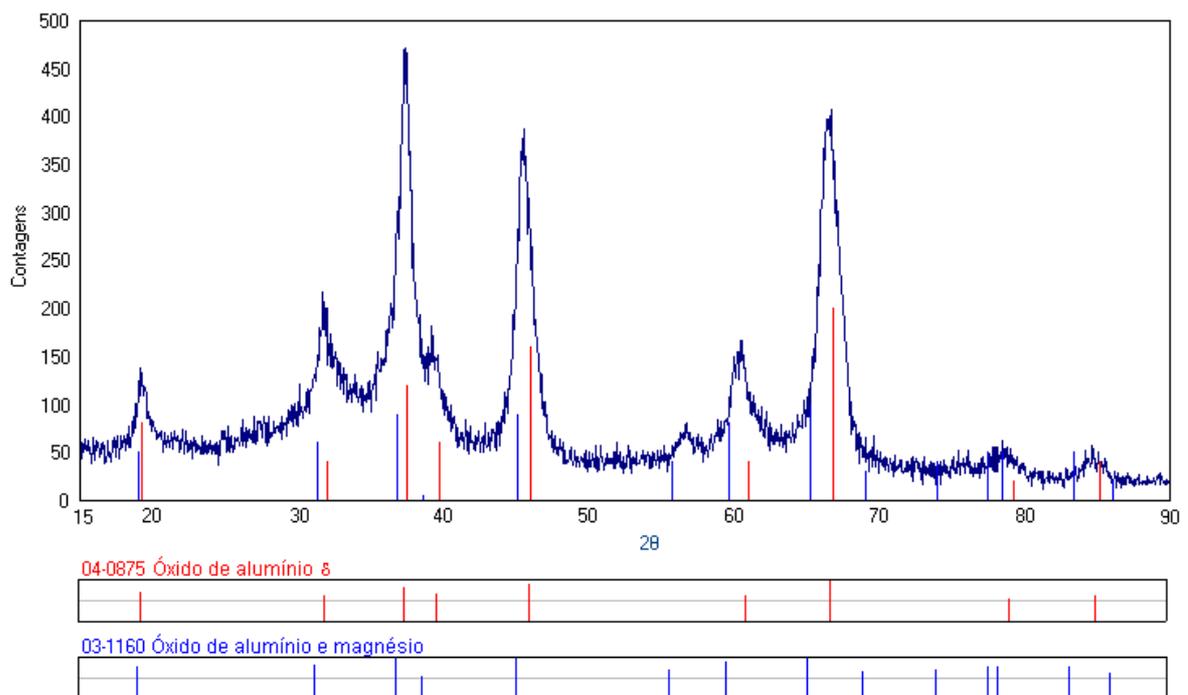


Figura 30 - Espectro de difração da formulação E calcinada a 1000°C.

As formulações H e I não apresentam em suas análises térmicas picos no intervalo de temperatura entre 800 e 1000°C. As Figuras 31 e 32 apresenta o difratograma da formulação H calcinada a 800 e a 1000°C, respectivamente. Pode-se observar que a fase alumina- δ se mantém.

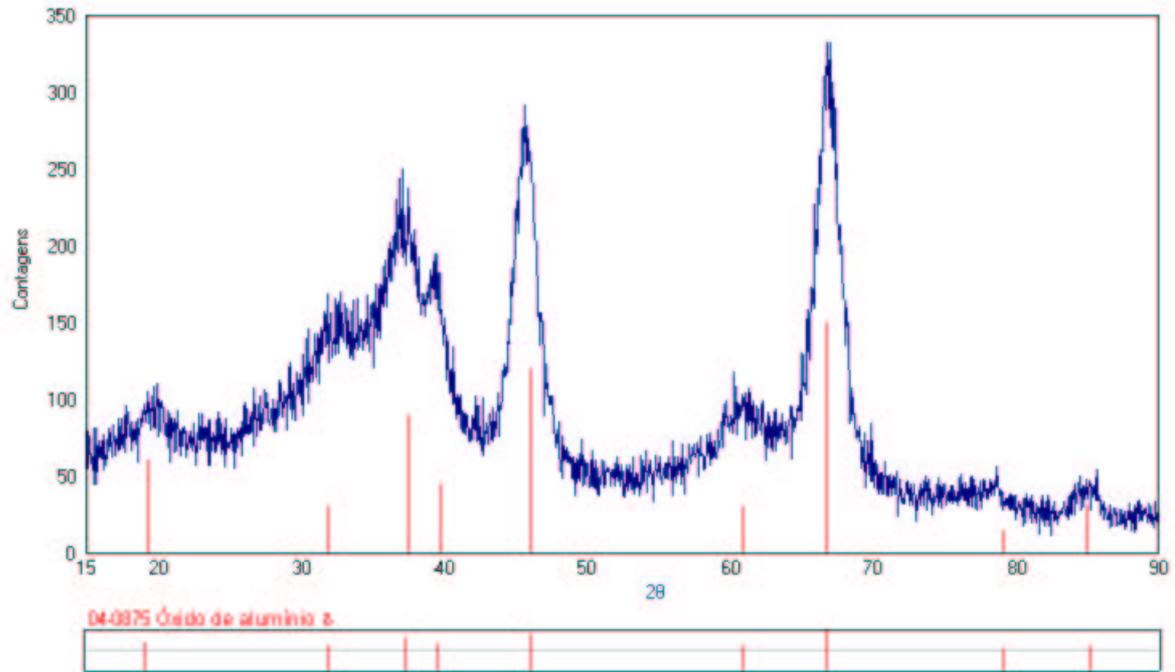


Figura 31 - Espectro de difração da formulação H calcinada a 800°C.

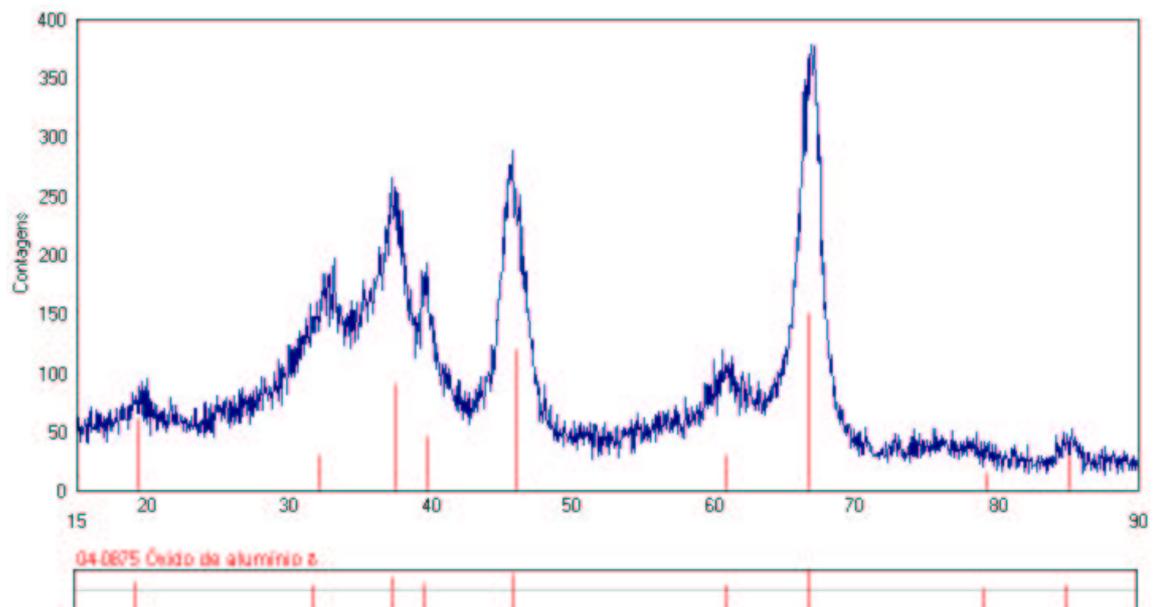


Figura 32 - Espectro de difração da formulação H calcinada a 1000°C.

Calcinando-se a amostra E a 1400°C, as fases formadas são coríndon e espinélio. As transformações de fases, observadas no difratograma da Figura 33, foram observadas no gráfico de análise térmica como um suave pico exotérmico a 1150°C. A fase óxido de alumínio δ permanece a esta temperatura.

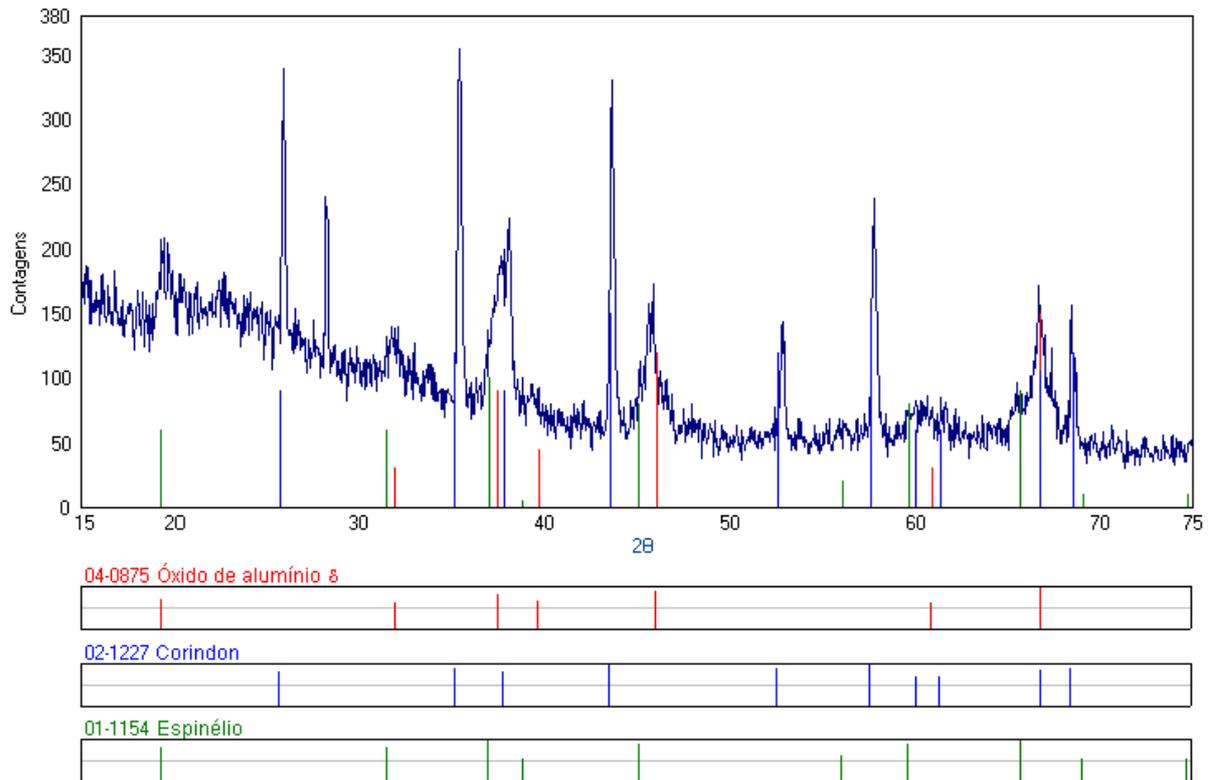


Figura 33 - Espectro de difração da formulação E calcinada a 1400°C.

A formulação H, quando calcinada a 1400°C, mantém em sua microestrutura a fase δ do óxido de alumínio e, forma-se a fase coríndon (alumina- α). Esta transformação de fase é observada também na curva de DTA como um pico exotérmico em torno de 1150°C.

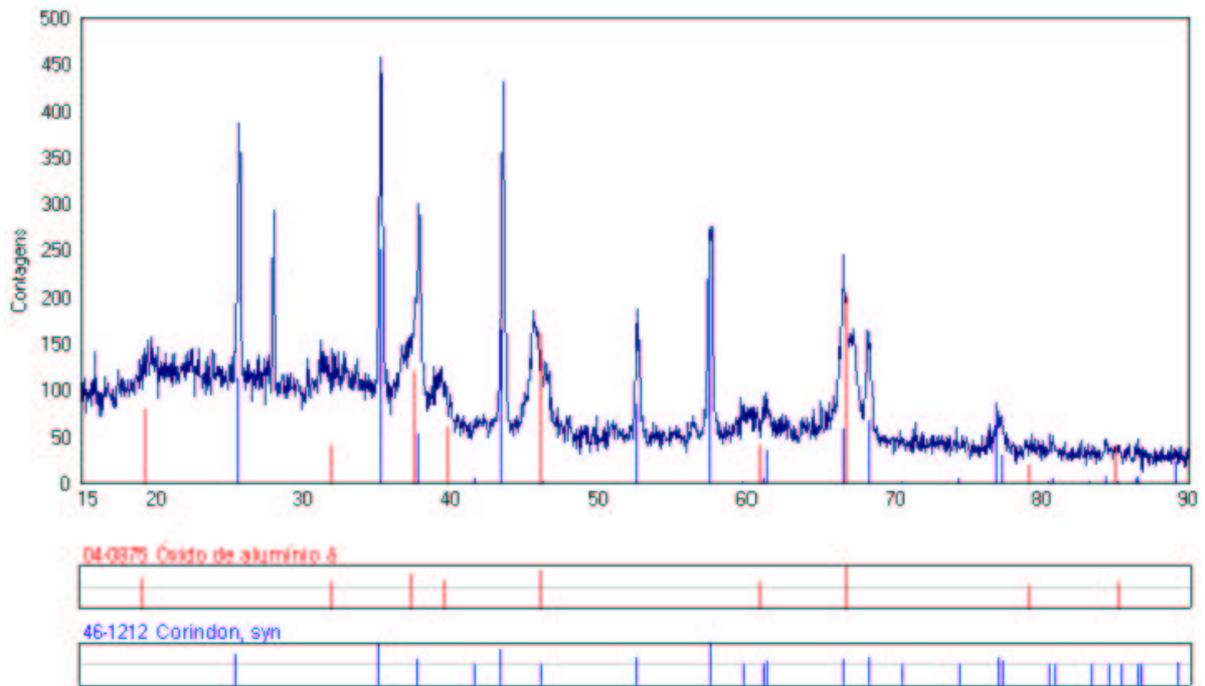


Figura 34 - Espectro de difração da formulação H calcinada a 1400°C.

Não foi possível se determinar com certeza as razões pelas quais as formulações E, H e I diferem quanto ao comportamento térmico (ausência de transformação de fase na faixa de temperatura de 850°C) das formulações A, B, C, D, F e G. As possíveis razões para este comportamento podem ser de origem cinética e termodinâmica, uma vez que as partículas eram muito pequenas e não foram oferecidas condições para a nucleação e crescimento destas fases nas formulações E, H e I. Observa-se, contudo que com calcinação acima de 1300°C há a formação de coríndon em todas as formulações.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram inferir as seguintes conclusões:

1. A versatilidade de síntese de materiais cerâmicos por sol-gel. Os produtos obtidos através das diferentes metodologias aplicadas variaram sua morfologia, desde corpos porosos, a pós e fibras cerâmicas.

2. Através da análise por difração de raios-X, pôde-se determinar as fases de alumina e, em alguns casos óxido de magnésio e alumínio, que foram obtidas a partir de um precursor inorgânico (o cloreto de alumínio). As fases de alumina obtidas pela calcinação do gel a 1400°C (sem patamar) foram: alumina- α (coríndon), alumina δ e alumina ν . As formulações que continham também cloreto de magnésio formaram após a calcinação a 1400°C a fase espinélio (óxido duplo de alumínio e magnésio – $MgAl_2O_4$) bem como a fase não-estequiométrica deste óxido ($Mg_{0,866}Al_{1,83}O_{3,611}$), além das fases de alumina citadas acima.

3. Através das análises térmicas, pode-se acompanhar o desenvolvimento das diferentes fases metaestáveis até a formação do produto final estável. Também se pôde averiguar que o método sol-gel proporciona uma redução na temperatura de início de sinterização de compostos de alumina, devido ao fato de que através desta metodologia formam-se partículas de tamanho reduzido e, por este motivo, com grande energia superficial e maior, portanto, sua sinterabilidade.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

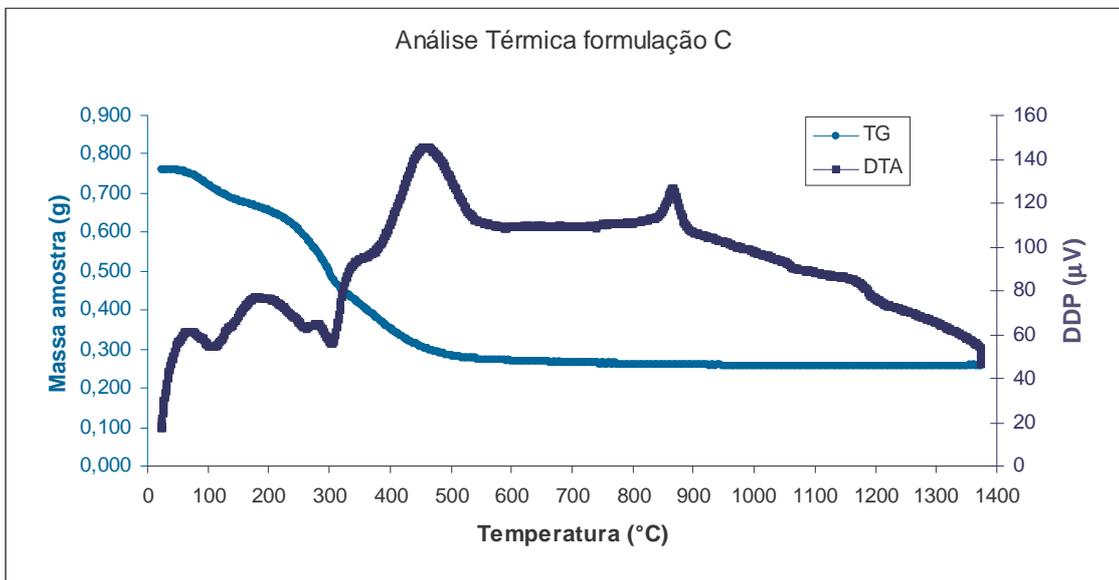
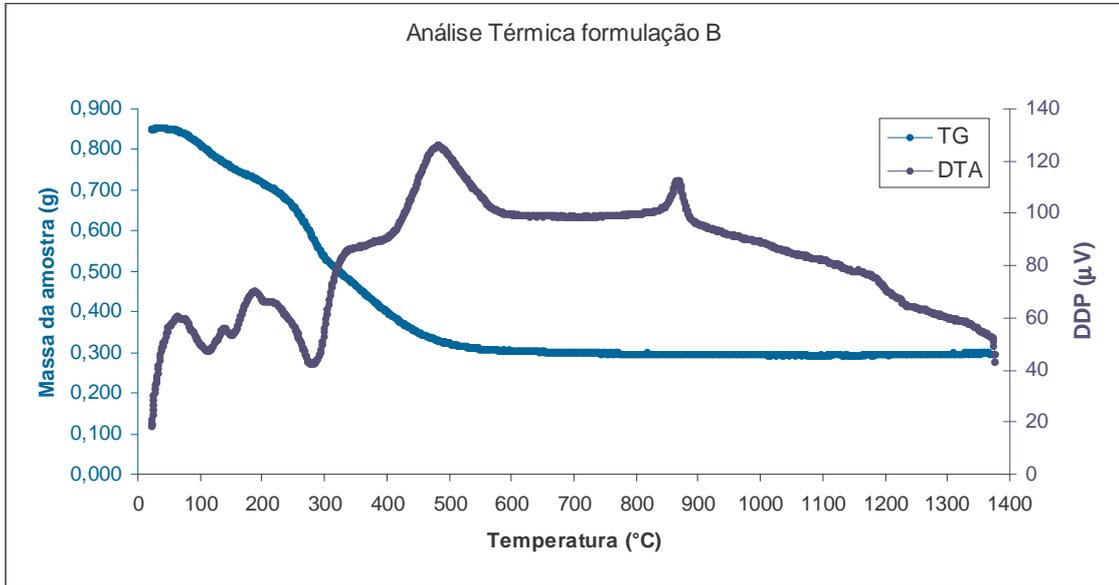
- ü Estudo da obtenção de pós nanométricos para diversas aplicações tecnológicas,
- ü Desenvolvimento da tecnologia sol-gel para a fabricação de fibras cerâmicas (*whiskers*),
- ü Desenvolvimento de metodologia de obtenção de corpos cerâmicos com porosidade controlada, para a fabricação de filtros, membranas,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

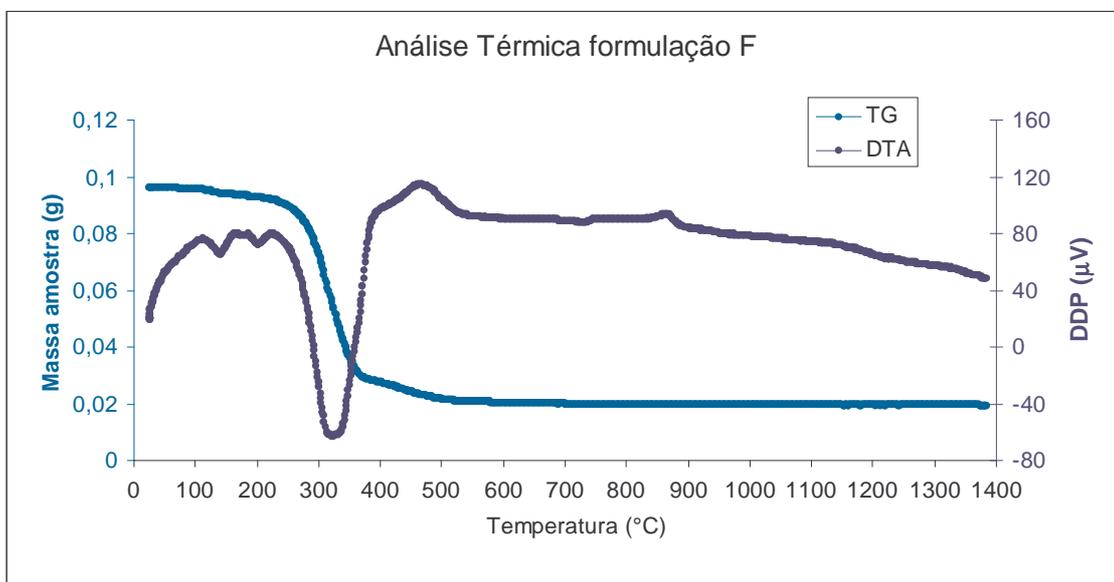
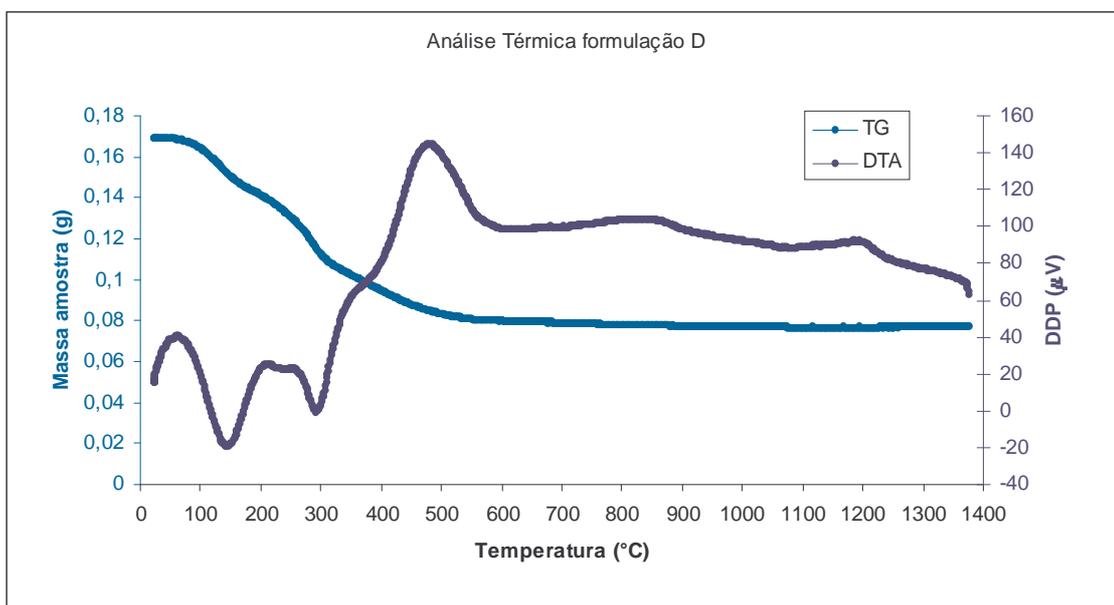
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

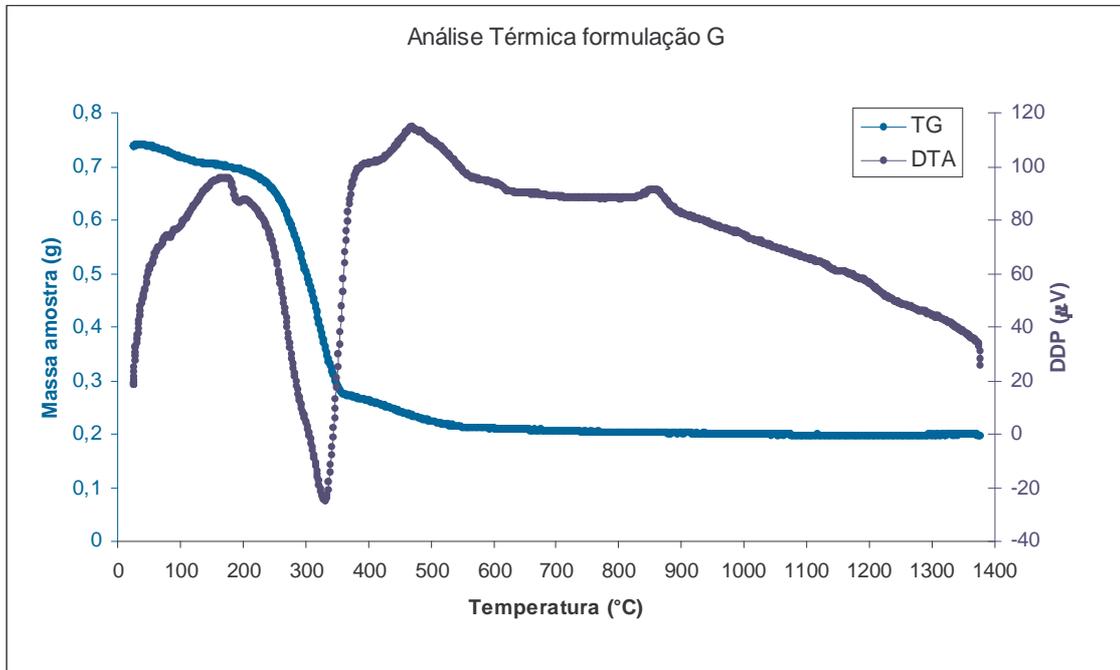
- [1] MAURITZ, K. "Sol-Gel Technology". Chemat Technology, Inc. 1998.
- [2] KUROKAWA, Y., IMAI, Y., KOBAYASHI, Y. "Preparation of transparent alumina film doped with organic dye by the sol-gel process". Journal of Material Science Letters, No 7, p. 1148-1150, 1988.
- [3] ENGINEERED MATERIAL HANDBOOK – Vol. 4 – Ceramic and Glasses. 1991.
- [4] FELTRE, R., "Química"., Vol. 2 – Físico-química. Ed. Moderna p. 67-76. 1995.
- [5] KUMAGAI, Y., U.S. Patent No.5.204. 300, 1993
- [6] YOLDAS, B., U.S. Patent No.3.681.113, 1972
- [7] 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, No 11, p. 1605-1607, 1992.
- [8] CHAKRABARTI, S., SAHU, J., BISWAS, A., ACHARYA, H.N., "Relationship between weight loss and shrinkage during gel drying". Journal of Material Science Letters, No 11, p. 763-766, 1992.
- [9] HALLORAN, J.W. "Calcination". Engineering Materials Handbook, vol. 4 – Ceramics and Gases, ASM International. The Materials Information Society, 1991, p.110-112.
- [10] KONZEN, C.R. "Avaliação da resistência ao choque térmico da zirconita aditivada com Al_2O_3 - TiO_2 oriundo de um rejeito industrial" – Dissertação de Mestrado, PPGEM – UFRGS, Porto Alegre-RS, 1997. p97.
- [11] MORREL, R. "An Introduction for the Engineer and Designer. Part 1". Handbook of Properties of Technical & Engineering Ceramics, National Physical Laboratory, London, 1985, p.78-85.
- [12] TURNER, L.W. "Circuitos e Dispositivos Eletrônicos". Ed. Hemus, Biblioteca Profissionalizante de Eletrônica, cap. 14, p. 76-85.
- [13] Catálogo Joint Committee on Powder Diffraction Standards – JCPDS (International Center for Diffraction Data), Swarthmore, PA, USA, s/data.
- [14] PADILHA, A.F. e FOLHO, F.A. Técnicas de Análise Instrumental. Ed. Hemus, cap. 4.
- [15] SPEYER, Robert. "Thermal Analysis: Essential Factor in Quality Control". Ceramic Industry, 37, June 1992, p.37 a 47.

ANEXO I

Análises térmicas das amostras B, C, D, F e G







ANEXO II

Análises Térmicas das amostras H e I

