



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2017/05.19.19.24-TDI

**ESTUDO DA OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
ALUMINA α NANOPARTICULADA VIA SÍNTESE
QUÍMICA E TRATAMENTO TÉRMICO
CONVENCIONAL**

Adriano Cavalca Alves

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Maria do Carmo de Andrade Nono, e Sergio Luiz Mineiro, aprovada em 29 de maio de 2017.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3NTHB8L>>

INPE
São José dos Campos
2017

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

E-mail: pubtc@inpe.br

**COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO
DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):****Presidente:**

Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação (CPG)

Membros:

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

Dr. André de Castro Milone - Coordenação de Ciências Espaciais e Atmosféricas
(CEA)

Dra. Carina de Barros Melo - Coordenação de Laboratórios Associados (CTE)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação de Engenharia e Tecnologia Espacial
(ETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Dr. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos
Climáticos (CPT)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SID)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Duca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação
(SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2017/05.19.19.24-TDI

**ESTUDO DA OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
ALUMINA α NANOPARTICULADA VIA SÍNTESE
QUÍMICA E TRATAMENTO TÉRMICO
CONVENCIONAL**

Adriano Cavalca Alves

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Maria do Carmo de Andrade Nono, e Sergio Luiz Mineiro, aprovada em 29 de maio de 2017.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3NTHB8L>>

INPE
São José dos Campos
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Alves, Adriano Cavalca.

Al87e Estudo da obtenção e caracterização de alumina α nanoparticulada via síntese química e tratamento térmico convencional / Adriano Cavalca Alves. – São José dos Campos : INPE, 2017.

xx + 61 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2017/05.19.19.24-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2017.

Orientadores : Drs. Maria do Carmo de Andrade Nono, e Sergio Luiz Mineiro.

1. Nanoparticulado. 2. Aluminas de transição. 3. Alumina α . 4. Aglomerados. 5. Síntese sol-gel. I.Título.

CDU 620.3:666.762.11



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aluno (a): **Adriano Cavaca Alves**

Título: "ESTUDO DA OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ALUMINA α
NANOPARTICULADA VIA SÍNTESE QUÍMICA E TRATAMENTO TÉRMICO
CONVENCIONAL"

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de **Mestre** em
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono



Presidente / Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Sergio Luiz Mineiro



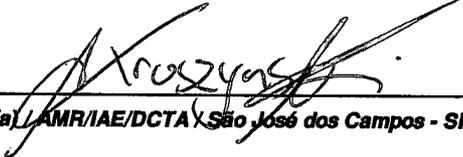
Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. João Paulo Barros Machado



Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. João Marcos Kruszynski de Assis



Convidado(a) / AMR/IAE/DCTA / São José dos Campos - SP

Este trabalho foi aprovado por:

() maioria simples

unanimidade

São José dos Campos, 29 de maio de 2017

“Para cada esforço disciplinado há uma retribuição múltipla”.

Jim Rohn

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Ao Instituto de Pesquisas Espaciais (INPE) pela oportunidade de realizar o Curso de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais e pela disponibilidade de materiais e infraestrutura para a execução deste trabalho de dissertação aonde as pesquisas foram feitas;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos;

Aos Orientadores, Profs. Drs. Maria do Carmo de Andrade Nono e Sergio Luiz Mineiro pela orientação;

Aos professores de disciplinas do Curso de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais do INPE, na Área de Concentração em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores pelos ensinamentos;

E à minha família e amigos pelo apoio psicológico e emocional.

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho foi estudar e determinar os parâmetros de processamento e procedimentos para obtenção de pós nanoparticulados de aluminas de transição e alumina estável (α). Estes materiais foram obtidos via síntese sol-gel, por precipitação a partir de solução aquosa de nitrato de alumínio $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ com hidróxido de amônio (NH_4OH), obtendo alumina hidratada, e subsequentes tratamentos térmicos até 1200 °C. Para estudo da formação de aglomerados e agregados das partículas precipitadas, estas foram solvatadas com substâncias químicas com tamanhos de moléculas e polaridades diferentes: água, álcool etílico e ácido acético. As obtenções das aluminas de transição e estável (α) foram feitas utilizando tratamentos térmicos em forno convencional. Na etapa de solvatação das partículas das aluminas hidratadas precipitadas estudou-se o efeito da secagem estática (na temperatura ambiente) no estado de aglomeração/agregação destas partículas dos pós. De forma comparativa estudou-se as características morfológicas dos pós de alumina obtidos em diferentes calcinações em forno convencional em relação à formação de aglomerados e agregados em função da temperatura e tempo no tratamento térmico. Os pós foram caracterizados quanto à morfologia, forma e estado de aglomeração/agregação por FEG-MEV (microscópio eletrônico de varredura de alta resolução), identificação das fases cristalinas por difratometria de raios X (DRX) e determinação da área específica pelo método BET (Brunauer Emmett Teller). De acordo com os resultados de caracterização as aluminas tratadas até 1100 °C são compostas por nanopartículas aglomeradas, e partir de 1200 °C por partículas submicrométrica. A alumina hidratada e solvatada, com solução aquosa de ácido acético a 40 %, além de ser nanoparticulada, apresentou a menor temperatura de formação de fase cristalina estável (fase α) após calcinação em 1100 °C

Palavras-chave: Aglomerados nanoparticulados. Aluminas hidratadas. Alumina α . Síntese sol-gel.

STUDY OF THE OBTAINATION AND CHARACTERIZATION OF A- NANOPARTICULATED ALUMINES VIA CHEMICAL SYNTHESIS AND CONVENTIONAL THERMAL TREATMENT

ABSTRACT

The main objective of this work was to study and determine the processing parameters and procedures for obtaining nanoparticulate powders of transition aluminas and stable alumina (α). These materials were obtained by sol-gel synthesis by precipitation from aqueous solution of aluminum nitrate [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] with ammonium hydroxide (NH_4OH), obtaining hydrated alumina, and subsequent thermal treatments up to 1200 °C. To study the formation of clusters and clusters of precipitated particles, they were solvated with chemicals of different molecule sizes and polarities: water, ethyl alcohol and acetic acid. The transition and stable alumina (α) were obtained using conventional furnace heat treatments. In the solvation step of the precipitated hydrated alumina particles, the effect of static drying (at room temperature) on the agglomeration / aggregation state of these powders particles was studied. In a comparative way, the morphological characteristics of the alumina powders obtained in different conventional kiln calcination were studied in relation to the formation of agglomerates and aggregates as a function of temperature and time in the heat treatment. The powders were characterized in terms of morphology, shape and state of agglomeration / aggregation by FEG-MEV (high resolution scanning electron microscope), identification of crystalline phases by X-ray diffractometry (XRD) and determination of the specific area by BET method Brunauer Emmett Teller). According to the characterization results the aluminas treated up to 1100 ° C are composed of agglomerated nanoparticles, and from 1200 ° C by submicron particles. The alumina hydrated obtained from solvation with acetic acid and calcined at 1100 °C, resulted in nanoparticles agglomerates and α alumina.

Keywords: Nanoparticulate agglomerates. Aluminas hydrates. Alumina α . Clusters. Aggregates. Sol-gel synthesis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Transformações de fases cristalinas de aluminas hidratadas em função das temperaturas de tratamento térmico.	6
Figura 2.2 – Estrutura cristalina da alumina α hexagonal.....	6
Figura 2.3 – (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 camada bidimensional e (d) esquema do arranjo de camadas sobrepostas mostrando a região interlamelar.	7
Figura 2.4 - a) Representação esquemática de aglomerado de nanopartículas esféricas e b) imagem obtida por MET de aglomerado de nanopartículas de alumina γ	9
Figura 2.5 - a) Representação esquemática de agregado de nanopartículas esféricas e b) imagem obtida por MEV de agregados de nanopartículas de zircônia.	10
Figura 2.6 – Reações envolvidas no equilíbrio sol-gel	11
Figura 2.7 – Produtos obtidos pelo processo sol-gel.....	12
Figura 2.8 - Representação esquemática dos tipos de solvatação para a prevenção a aglomeração das partículas em suspensões.....	14
Figura 2.9 – Comparação entre a formação de gel a partir de sol.	16
Figura 2.10 - Equações químicas mostrando a formação das aluminas de transição e da alumina α e as respectivas temperaturas de mudança de fase, para cada tipo de alumina hidratada precursora.	18
Figura 3.1 - Representação esquemática de um equipamento para análise termogravimétrica.....	29
Figura 3.2 - Representação esquemática de um equipamento para DSC.....	29
Figura 3.3 - Representação do DSC com fluxo de calor.....	29
Figura 3.4 - Fluxograma completo do procedimento experimental para obtenção de alumina hidratada, aluminas de transição e alumina α a partir de nitrato de alumínio nonahidratado.....	32

Figura 4.1 - Curva de análise por DSC/TGA do pó de alumina hidratada lavado com água e seco, obtido neste trabalho.....	34
Figura 4.2 - Curva de análise por DSC/TGA do pó de alumina hidratada lavado com álcool etílico e seco, obtido neste trabalho.....	35
Figura 4.3 - Curva de análise por DSC/TGA do pó de alumina hidratada lavado com água e depois imerso numa solução aquosa de ácido acético 40 %, seco, obtido neste trabalho.....	35
Figura 4.4 - Difratogramas de raios X dos pós lavado/solvatado com água seco e tratados em diversas temperaturas.....	37
Figura 4.5 - Difratogramas de raios X dos pós solvatado com álcool etílico com etanol e tratados em várias temperaturas.....	38
Figura 4.6 - Difratogramas de raios X dos pós solvatados com ácido acético 40% e tratados em várias temperaturas.....	39
Figura 4.7 - Representação do esquema de cálculo da meia altura e 2θ do pico de maior intensidade da difração de raios X.....	41
Figura 4.8 – Imagens obtidas por FEG-MEV das aluminas hidratadas solvatadas com: a) água, b) álcool etílico, c) ácido acético.....	48
Figura 4.9 – Imagens obtidas por FEG-MEV dos pós de alumina hidratada, lavado/solvatado com água, sem e com tratamentos térmicos em várias temperaturas.....	48
Figura 4.10 – Imagens obtidas por FEG-MEV dos pós de alumina hidratada solvatados com álcool etílico, sem e com tratamento térmico em várias temperaturas.....	50_Toc486507136
Figura 4.11 - Imagens obtidas por FEG-MEV dos pós de alumina hidratada solvatada com água e imerso numa solução aquosa de ácido acético, sem e com tratamentos térmicos em várias temperaturas.....	51
Figura 4.12 – Imagem obtida por MEV para a alumina hidratada solvatada com álcool etílico.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Composição química do pó de nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), fornecido pelo fabricante.....	20
Tabela 3.2- Composição química do hidróxido de amônio (NH_4OH), fornecida pelo fabricante.....	21
Tabela 3.3 - Composição química do ácido acético glacial ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$), fornecida pelo fabricante.	21
Tabela 4.1 – Valores estimados dos tamanhos médios dos nanocristais nos pós de alumina hidratada (solvatado com água, álcool etílico e ácido acético) secos e após os tratamentos térmicos.	42
Tabela 4.2 - Valores de área superficial específica dos pós de alumina hidratada, aluminas de transição e alumina α em diferentes sínteses químicas e temperaturas de tratamentos térmicos.....	44
Tabela 4.3 - Valores de volume e raio médio de poros dos pós de alumina hidratada, aluminas de transição e alumina α com diferentes sínteses químicas e temperaturas de tratamentos térmicos.....	45
Tabela 4.4 - Valores de diâmetro de partículas dos pós de alumina solvatada em rotas químicas e temperaturas diferentes.....	47

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura.

EDX – Espectroscopia por dispersão de energia de raios X.

DRX – Difractometria de raios X.

LAS – Laboratório Associado de Sensores e Materiais.

CTE – Centro de Tecnologias Espaciais.

TECAMB – Grupo de Pesquisas em Micro e Nanotecnologia de Cerâmicas e Compósitos.

TGA – Análise Termogravimétrica.

DSC – Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial.

BET – Brunauer-Emmet-Teller (Análise de área superficial por BET).

K - fator de forma adimensional de partículas aproximadamente esféricas

θ - ângulo de Bragg (em graus).

As – área superficial específica.

ρ – densidade teórica.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO: JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS	1
2. PÓS NANOPARTICULADOS DE ALUMINA	5
2.1. Introdução	5
2.2. Alumina	5
2.3. Síntese de alumina α nanoparticulada	7
2.4. Processo sol-gel e precipitação.....	10
2.5. Lavagem do precipitado e solvatação	12
2.6. Secagem	14
2.7. Calcinação.....	16
3. MATERIAIS E METODOLOGIA	19
3.1. Materiais.....	20
3.2. Procedimento experimental.....	22
3.2.1. Precipitação.....	22
3.2.2. Etapa de Lavagem e Solvatação.....	23
3.2.3. Etapa de secagem	25
3.2.4. Caracterização dos Precipitados.....	25
3.2.5. Tratamentos térmicos.....	25
3.2.6. Caracterização dos pós calcinados	26
3.2.7. Descrição dos principais métodos de caracterização.....	27
3.2.8. Fluxograma do procedimento experimental	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
4.1. Análise termogravimétrica (TGA) e calorimétrica exploratória diferencial (DSC)	33
4.2. Fases cristalinas presentes nos pós	36
4.3. Tamanho médio dos cristalitos dos pós	40
4.4. Área superficial dos pós e raio médio dos poros.....	43
4.5. Morfologia das partículas dos pós.....	47
5. CONCLUSÕES	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

1 INTRODUÇÃO: JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

Atualmente, o estudo de sínteses de materiais nanoparticulados e nanoestruturados é uma área em desenvolvimento mundial, com o objetivo de melhorar suas propriedades mecânica, ótica, magnética e eletrônica em relação ao material microestruturado e/ou obter novas propriedades [1-6].

As propriedades dos materiais cerâmicos microestruturados são conhecidas e os tornam eficientes em aplicações que exijam refratariedade alta, resistência mecânica em temperaturas altas, resistência ao desgaste, inércia química, além de propriedades elétricas e magnéticas [1-2]. A pesquisa e o desenvolvimento de nanopós e nanocerâmicas estão em plena evolução, que conciliados à abundância de matérias-primas tornam estes materiais cerâmicos candidatos potenciais à obtenção de novas propriedades e aplicações [3].

Inúmeros processos para a obtenção de pós-cerâmicos nanoparticulados e de cerâmicas nanoestruturadas estão sendo estudados, tais como: síntese química, síntese mecânica, reações via fase vapor, síntese por plasma [6-12].

Entre os materiais cerâmicos com maior quantidade de utilização tecnológica está a alumina (óxido de alumínio – Al_2O_3) [13-14]. A alumina α (alfa) tem larga aplicação por causa de suas propriedades: mecânicas (alta dureza); químicas (resistência a maioria dos reagentes químicos); elétricas (alta resistividade elétrica) e térmicas (alta temperatura de fusão). É usada como material abrasivo, revestimento de fornos, confecção de cadinhos e componentes médicos para implantes ortopédicos e odontológicos (produtos biocerâmicos) e também como pedras preciosas em joalheria. As aluminas são utilizadas também como componentes em naves espaciais, satélites, usinas nucleares, sensores (umidade, gases e outros), ferramentas de corte, etc.

Nas últimas décadas, os pós nanoparticulados e cerâmicas de alumina nano-estruturadas vêm sendo objetos de pesquisas e desenvolvimentos mundiais [11-24].

A utilização da alumina nanoestruturada em catálise é uma das mais antigas aplicações tecnológicas deste material. E este material é utilizado como

suporte de substâncias catalizadoras para reações químicas. Neste caso, as alumina utilizadas são de transição (metaestáveis com a temperatura) e tem sido obtidas na forma nanoestruturadas [1-2, 10,14].

Um dos processos mais eficazes na obtenção de pó nanoparticulado de alumina de transição é a precipitação química pelo método sol-gel a partir de soluções salinas. A utilização de solução aquosa de nitrato de alumínio nona-hidratado é um dos métodos de síntese utilizados para obtenção de partículas sólidas de alumina hidratada com tamanhos na escala nanométrica (≤ 100 nm). Este método envolve a transição de um sistema líquido (solução salina – sol) em um sistema sólido composto por partículas muito pequenas denominado gel [2,15-17].

No processo sol-gel ocorre a síntese química de óxidos envolvendo sais hidrolisáveis que passam pela transição sol-gel. Os precursores como sais inorgânicos que passam por reações de hidrólise e formam um sistema coloidal ou sol. Há então a formação de um gel (pectização) com o ajuste do pH e a desidratação do sistema. Assim o processo sol-gel pode ser usado para o processamento de pós através de uma síntese química [1-2].

O processo sol-gel apresenta algumas vantagens em relação a outros processos de obtenção de sol por métodos convencionais, tais como [1-2]:

- Formação de produtos homogêneos;
- Obtenção do gel em temperaturas baixas;
- Área superficial elevada;
- Processo econômico em relação ao consumo de energia;
- Facilidade de obtenção de precipitados nanoparticulados;
- Controle da composição química e do grau de pureza do pó;
- Utiliza equipamentos de laboratório relativamente simples e
- Reprodutibilidade alta.

Uma das desvantagens no procedimento sol-gel é que a hidrólise do precursor (sal inorgânico) é muito sensível à água. Mesmo agitando-se vigorosamente, a taxa de hidrólise é tão alta que as partículas do material precipitam assim que a água é adicionada. Com isso, pode haver uma área

superficial menor das partículas do pó, ou seja, produzindo pós em escala não nanométrica [3].

Os pós de alumina com tamanhos de partículas na escala nanométrica podem também ser obtidos por métodos de precipitação na presença de um agente precipitante, que pode ser o hidróxido de amônio (NH_4OH), que reage quimicamente com soluções aquosas de sais de alumínio como o nitrato de alumínio obtendo o precipitado hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Este precipitado sólido é filtrado e lavado. Os tamanhos das partículas precipitadas podem ser controlados de acordo com os parâmetros utilizados no processo, produzindo um sólido gelatinoso (xerogel) que passa do estado sol para o estado gel (pectização) e por fim passam por tratamento térmico obtendo o produto final óxido de alumínio (Al_2O_3) [18-24].

Os pós nanoparticulados e as cerâmicas nanoestruturadas de alumina alfa (α) têm apresentado propriedades melhores do que aqueles microestruturados, como exemplo, melhor homogeneidade química e tamanho menor de partículas. Sendo assim, a pesquisa nestes nanomateriais e o desenvolvimento de nanotecnologia deverão conduzir a aplicações inovadoras [18-24]. No entanto, apesar dos inúmeros estudos, a disponibilidade comercial de pós nanoparticulados de alumina na fase cristalina α ainda é limitada e o material é muito caro.

Alguns integrantes do Grupo de Pesquisas em Micro e Nanotecnologia em Cerâmicas e Compósitos (TECAMB) investigaram a síntese e calcinação de aluminas hidratadas para a obtenção de aluminas de transição nanoparticuladas com sucesso [25 e 27]. Estes pós foram obtidos pela precipitação de alumina hidratada a partir de soluções de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em álcool etílico e isopropílico. Os estudos foram focados na obtenção de pós nanoparticulados de aluminas de transição calcinadas até 500°C , em fornos convencionais [25-26] e de micro-ondas [27]. No entanto, ainda não foram realizados estudos visando à obtenção de alumina nanoparticulada na fase α .

A alumina na fase cristalina α (alumina α) apresenta potencial de utilização em aplicações estruturais, que é objeto de interesse do INPE para

uso espacial. Como *spin off* a aplicação potencial seria como biomaterial para ortopedia e odontologia.

Assim, o objetivo principal deste trabalho de dissertação de mestrado foi determinar os parâmetros de processamento para a obtenção de pós nanoparticulados de alumina α , utilizando a síntese sol-gel por precipitação química a partir de solução aquosa de nitrato de alumínio $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ com hidróxido de amônio (NH_4OH). Com o propósito de manter as características de pós nanoparticulados, foram estudadas três tipos de rotas químicas de solvatação para obtenção de nanopartículas precipitadas: água, álcool etílico e ácido acético.

Os objetivos específicos deste trabalho foram estudar e analisar os:

- o efeito da agitação por ultrassom na eficiência da etapa de lavagem das nanopartículas precipitadas das aluminas hidratadas;
- as menores temperaturas de tratamentos térmicos, em forno convencional, para a calcinação de alumina hidratada para a obtenção de aluminas de transição e de alumina α ;
- de forma comparativa, os tamanhos de cristais e as características morfológicas dos pós de alumina hidratada para a obtenção de aluminas de transição e de alumina α obtidas em diferentes tratamentos térmicos em temperaturas diferentes que variam de 300° C até 1200 °C no forno convencional e
- a influência do tipo de síntese química nas características e nas temperaturas de transformação de fases cristalinas dos materiais obtidos.

2. PÓS NANOPARTICULADOS DE ALUMINA

2.1. Introdução

A organização estrutural ou molecular do pó nanoparticulado apresenta tamanhos de partículas menores que 100 nm, ou seja, estão em escala nanométrica. Com isso permite modificar o arranjo dos átomos e moléculas, melhorando as propriedades físicas e químicas do produto final [5].

O estudo de técnicas de obtenção de material nanoparticulado tem possibilitado a melhora nas seguintes propriedades: mecânica (tensão de fratura, dureza, tenacidade à fratura), termomecânica (superplasticidade), óptica, magnética e eletrônica comparando com os materiais microparticulado. Os pós nanoparticulados apresentam temperatura de síntese menor, área superficial específica alta, pequenos defeitos, melhor adsorção e reação de superfície e maior homogeneidade comparando com os pós microparticulados [5].

2.2. Alumina

As principais propriedades da alumina ou óxido de alumínio são: alta estabilidade térmica, alto ponto de fusão (2050 °C), baixa condutividade térmica, elevada resistividade elétrica e alta resistência química. Porém a alumina apresenta resistência baixa, tanto no aspecto de início de nucleação de trincas como na resistência aos danos por choque térmico e mecânico.

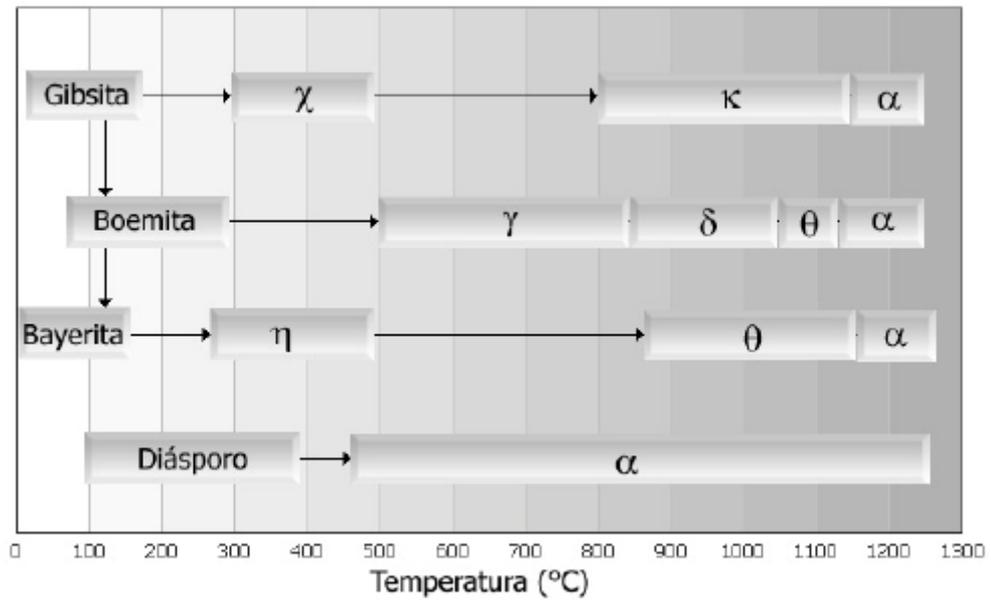
As aluminas hidratadas $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, conhecidas como gibsite, boemita, bayerita ou diásporo, quando tratadas termicamente produzem uma variedade de aluminas de transição (fases cristalinas metaestáveis) chamadas de alumina γ , η , κ , χ , δ , θ [13-17]. A fase cristalina alumina α é estável em temperaturas acima de 1100 °C, exceto para o diásporo, como mostrado na Figura 2.1.

A Figura 2.1 representa a estrutura cristalina da alumina hexagonal na fase alfa (α) obtida por tratamento térmico a partir de 1100°C [13-14].

A bayerita, por exemplo, é formada por unidades octaédricas de $[Al(OH)_6]$ que compartilha arestas com outras unidades por meio de formação de ligações Al-OH-Al (pontes hidroxiladas). O arranjo da unidade forma uma camada

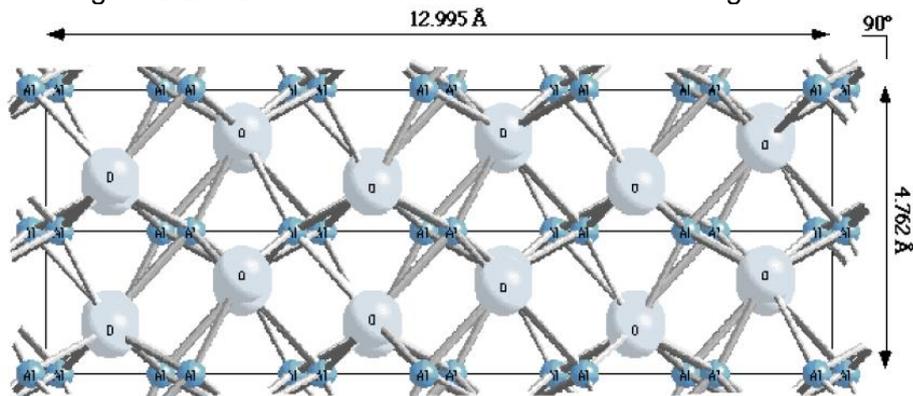
bidimensional que tem ânion hidroxila (OH^-). As camadas bidimensionais empilham-se estabelecendo interações ponte de hidrogênio. A diferença entre as aluminas hidratadas dos tipos gibsite e bayerita está na sobreposição das camadas, onde a gibsite apresenta o valor do espaçamento basal de 4,85 enquanto a bayerita é de 4,72 Å (Figura 2.1 e 2.2) [14,28-33].

Figura 2.1 – Transformações de fases cristalinas de aluminas hidratadas em função das temperaturas de tratamento térmico.



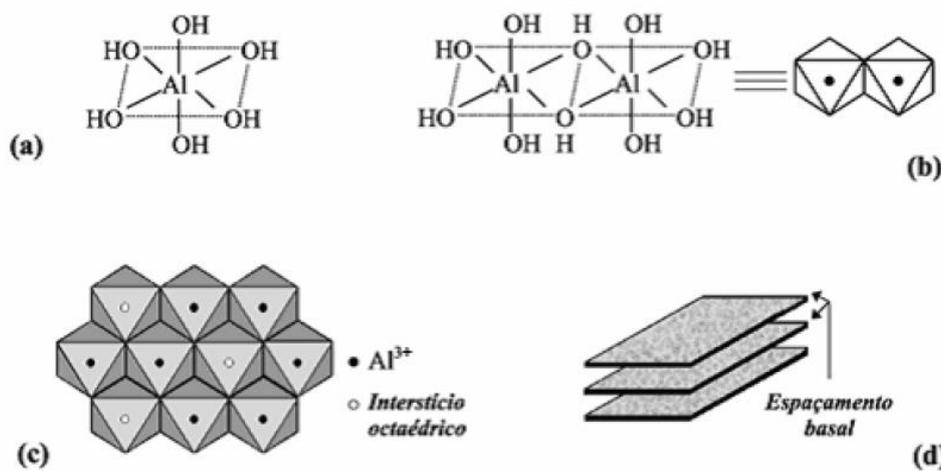
Fonte: adaptada de [14]

Figura 2.2 – Estrutura cristalina da alumina α hexagonal.



Fonte: [28]

Figura 2.3 – (a) Estrutura de uma unidade octaédrica $[Al(OH)_6]$, (b) estrutura da espécie formada por duas unidades $[Al(OH)_6]$ compartilhando uma aresta, (c) esquema do arranjo de unidades $[Al(OH)_6]$ em camada bidimensional e (d) esquema do arranjo de camadas sobrepostas mostrando a região interlamelar.

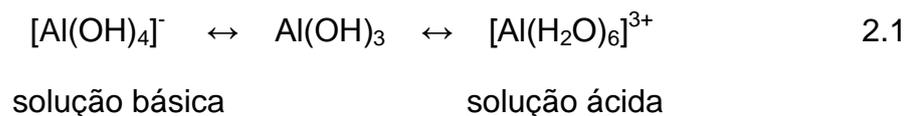


Fonte: [30]

2.3. Síntese de alumina α nanoparticulada

Os pós de alumina com tamanhos de partículas na escala nanométrica na fase cristalina alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) é um material quimicamente mais resistente, maior dureza, boa resistência ao desgaste, excelente estabilidade contra ataque químico à oxidação e boa estabilidade térmica [34-35].

Inúmeros trabalhos têm sido realizados para obtenção da alumina α de alta pureza através da desidratação de aluminas hidratadas. Um dos métodos utilizados é a síntese de partículas de alumina através da precipitação e sol-gel a partir de solução aquosa de sais de alumínio, como o nitrato de alumínio, reagindo com hidróxido de amônio formando hidróxido de alumínio que apresenta caráter anfótero, ou seja, em soluções de pH menor que 9,5 a solubilidade do alumínio na forma de íons $[Al(OH)_4]^-$ diminui gerando o gel de $Al(OH)_3$ e em soluções de pH menor que 4 o hidróxido gera solução de íons complexos $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. A Equação 2.1 representa o comportamento da solução hidróxido de alumínio em relação à variação do valor do pH [36].



Existem muitos métodos, via química, para a obtenção de alumina α nanoparticulada [37]. No entanto, os pós de alumina nanoparticulada disponíveis comercialmente são de alumina γ para uso como suporte de catalizadores. Estes pós, na sua grande maioria, são obtidos utilizando precursores organometálicos e processos de obtenção que exigem um grande controle de parâmetros, encarecendo o produto final. Os pós de alumina α são obtidos pelo método Bayer e precisam ser moídos para se obter pós com partículas de tamanhos na escala apenas até submicrométrica. No entanto, existem muito poucos relatos na literatura sobre métodos que permitam a obtenção de pós nanoparticulados de alumina α em escala industrial e com custo baixo.

As características dos pós de alumina hidratada, como o tamanho e a forma de partículas de aglomerados e/ou agregados variam em função da temperatura, concentração do sal precursor, pH do meio reacional e do grau de agitação da solução [38].

As concentrações das soluções salinas são importantes na formação do precipitado, uma vez que influenciam nos tamanhos das partículas e no tamanho de poros no estado de aglomeração. A literatura registra que quanto maior a concentração do sal na solução, maior será a quantidade de núcleos formados e maior será a probabilidade de formação de partículas menores [39]. Para a obtenção de precipitados com estas características e com grau de homogeneidade alto também é importante manter o sistema sob agitação constante.

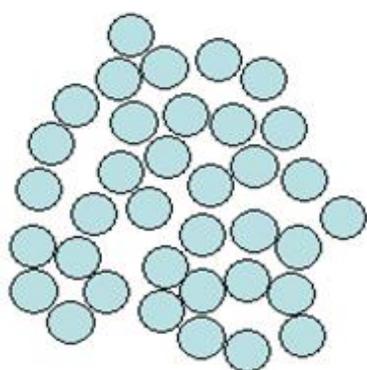
No processamento por síntese química uma das etapas críticas é a lavagem do precipitado sólido para a retirada de todo o produto líquido da reação. Uma técnica comumente utilizada é extração líquido-líquido que permite a remoção da fase líquida dos componentes solúveis (miscíveis) e reagentes em excesso presentes no meio reacional da precipitação. Além disso, esta técnica permite a substituição da fase líquida que envolve a

partícula sólida precipitada, conhecida como solvatação das nanopartículas. As aluminas hidratadas precipitadas podem ser solvatadas com moléculas de diversas substâncias, desde a água até moléculas orgânicas polares como os álcoois. Esta solvatação tende a manter as nanopartículas separadas e, como resultado, minimiza a aglomeração destas partículas e dificulta a sua agregação [25-27,39].

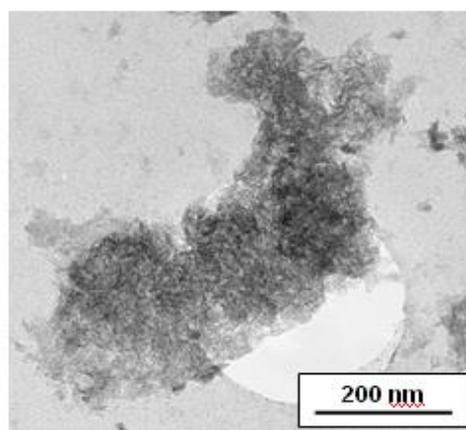
As partículas com tamanhos na escala nanométrica apresentam áreas superficiais grandes e geralmente se aglomeram formando partículas secundárias para diminuir a superfície total ou a energia interfacial do sistema [40].

Os pós nanoparticulados possuem a características de se aglomerar ou se agregar. Os aglomerados são definidos como um conjunto de nanopartículas mantidas próximas por forças fracas (ligações químicas secundárias) do tipo van der Waals (Figura 2.4. a) e b). Os agregados são formados de nanopartículas fortemente ligadas entre si (ligações químicas primárias) (Figura 2.5. a) e b)). Os agregados são indesejáveis nestes pós, pois eles possuem tamanhos maiores que não se classificam como nanométricos e a sua redução de tamanho seria por moagem, que é pouco eficiente [25-27,41].

Figura 2.4 - a) Representação esquemática de aglomerado de nanopartículas esféricas e b) imagem obtida por MET de aglomerado de nanopartículas de alumina γ .



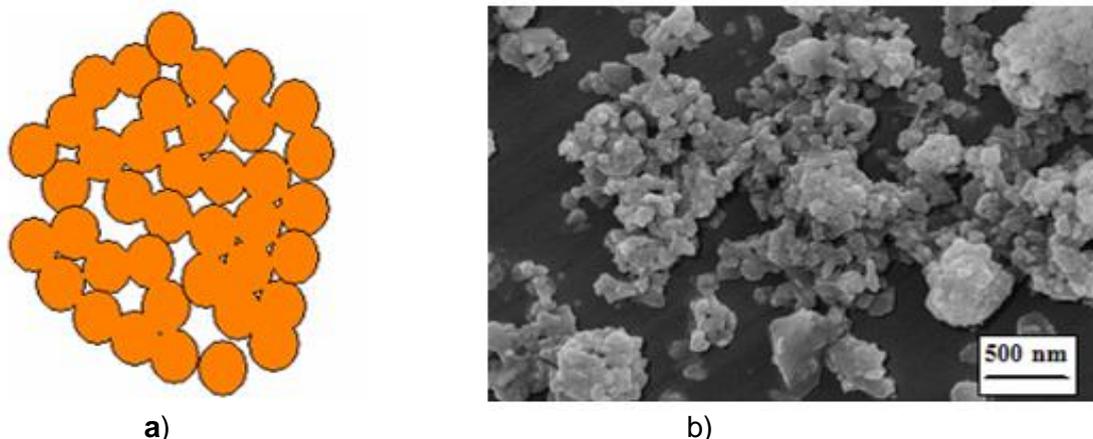
a)



b)

Fonte: [25]

Figura 2.5 - a) Representação esquemática de agregado de nanopartículas esféricas e b) imagem obtida por MEV de agregados de nanopartículas de zircônia.



Fonte: [27]

2.4. Processo sol-gel e precipitação

O processo sol-gel, que envolve a conversão de um sol em um gel, é um dos processos mais utilizados na síntese de pós nanoparticulados de aluminas hidratadas. Este processo tem como vantagem a obtenção de nanopartículas com tendência à forma esférica, pós com tamanhos de partículas em escala nanométrica (com valores grandes de área de superfície específica), pós com grau alto de homogeneidade de tamanhos e formas das nanopartículas precipitadas [42-43].

As reações químicas envolvidas no processo sol-gel ocorrem entre moléculas reativas ou nas superfícies dos colóides. Os tamanhos das partículas dos pós são determinados pela concentração do sal precursor na solução. Este método de síntese química de materiais inorgânicos geram óxidos, onde o cátion (Al^{3+}) é hidrolisado a partir de uma solução contendo excesso de agente hidrolisante como o hidróxido de amônio (NH_4OH) [25-27,44-50].

Atualmente o hidróxido de amônio vem sendo utilizado para a preparação de nanopó de alumina pelo método de precipitação sol-gel a partir de soluções aquosas de sais de alumínio. Através da reação química entre o hidróxido de amônio com o nitrato de alumínio obtem-se o hidróxido de alumínio que apresenta um caráter anfótero. [39,51].

Solução coloidal é a dispersão de partículas com tamanho médio entre 1 e 100 nm e as partículas coloidais apresentam massa entre 10.000 e 100.000 unidades de massa atômica. As partículas coloidais são formadas por moléculas grandes ou grupos de moléculas ou íons [1-3,43].

A diferença entre solução coloidal gel e sol pode ser descrita da seguinte forma: o gel é formado por líquido disperso em sólido onde predomina a fase sólida e o sistema adquire forma definida, enquanto o sol é formado por disperso sólido e dispersante líquido onde predomina a fase líquida e o sistema não tem forma definida [44].

Na síntese da alumina ocorre a conversão de um sol em um gel (precipitado coloidal) como esquematicamente mostrado na Figura 2.6.

Figura 2.6 – Reações envolvidas no equilíbrio sol-gel



Fonte: Adaptada de [2]

O processo sol-gel, para a obtenção de nanopós, pode ser dividido em quatro etapas: formação do gel, geletificação, envelhecimento e secagem [1-3].

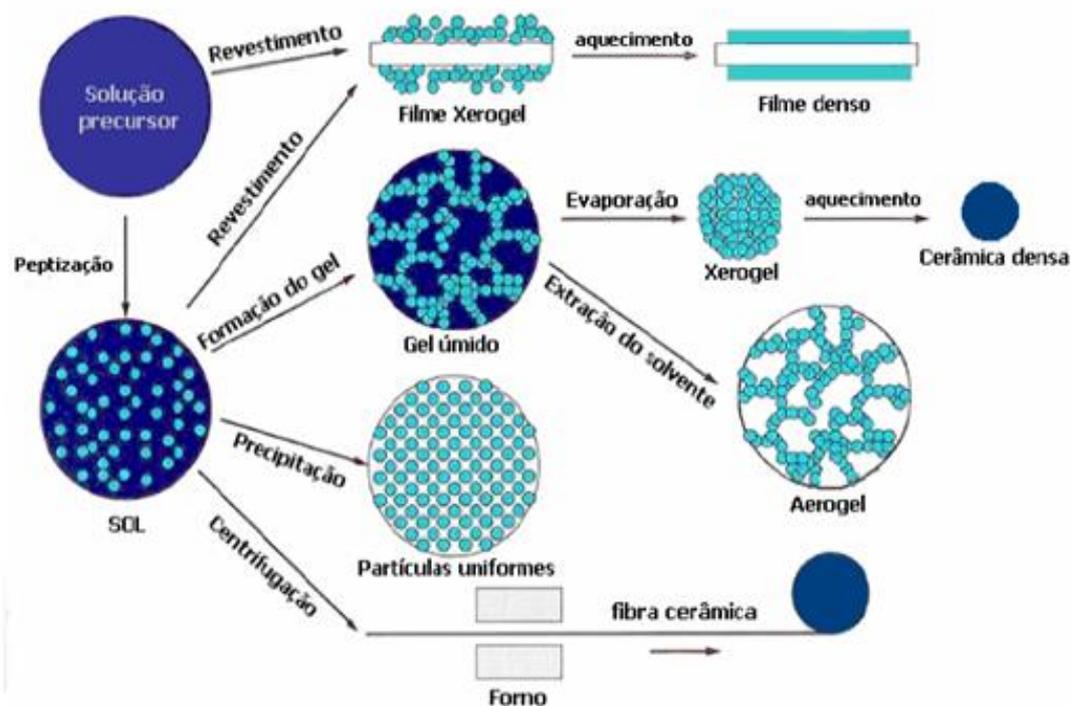
A primeira etapa do processo sol-gel ocorre quando os componentes são misturados formando uma solução ou sol, como exemplo, o precursor nitrato de alumínio dissolvido em meio aquoso ou alcoólico. Ocorre a formação de um precipitado que indica a segregação de um dos componentes [1-3].

O sol pode sofrer a transição para o estado gel através do processamento de uma síntese química envolvendo concentração do sol, adição de reagentes, temperatura e/ou controle do pH [1-3].

No processo sol-gel coloidal há formação de partículas com diâmetros na faixa de 1 a 100 nm em meio líquido. A junção das partículas resulta na desestabilização da dispersão coloidal formando o gel (precipitado) [1-3].

A Figura 2.7 representa os produtos que podem ser obtidos pelo uso do processo sol-gel, como nanoparticulados e corpos sólidos.

Figura 2.7 – Produtos obtidos pelo processo sol-gel.



Fonte: Adaptada de [2]

As principais vantagens da utilização do processo sol-gel para síntese da alumina hidratada é obter partículas de pós com formatos aproximadamente esféricos de diâmetros em média de até 1,5 nm, área de superfície específica elevada e homogeneidade em escala atômica [52].

2.5. Lavagem do precipitado e solvatação

A lavagem do precipitado tem como objetivo a extração dos produtos de reação, componentes solúveis ou miscíveis em um líquido, reagentes em excesso do precipitado. E esse processo pode ser realizado em diversos métodos, como exemplo a extração líquido-líquido que promove a solvatação que proporciona a desaglomeração das partículas. [2,53].

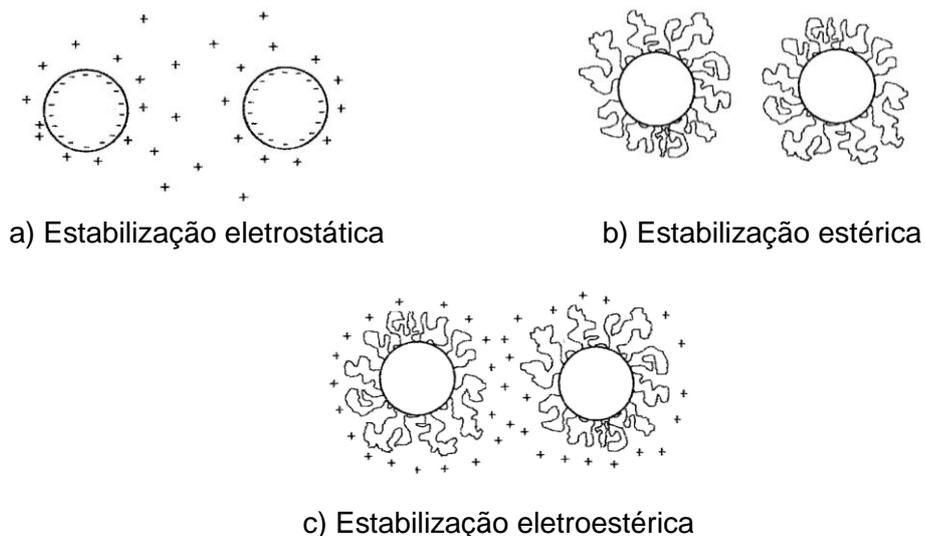
Na extração líquido-líquido torna-se mais difícil quando o precipitado é formado por aglomerados de nanopartículas, que são partículas extremamente pequenas e estão bem próximas umas das outras e com isso pode não ocorrer a desaglomeração e ainda formar agregados. Para esta extração é necessário que as partículas do precipitado sejam dispersas em meio líquido (líquido de lavagem) para obter um melhor resultado. Uma técnica que tem se mostrado adequado para este propósito e baseia-se na aplicação de energia ultrassônica (método de sonificação) [2].

Um método eficiente é a utilização da sonificação direta, onde o sonotrodo (eletrodo ultrassônico) é imerso no líquido com as partículas a serem desaglomeradas. Esta técnica também é muito eficaz para a extração líquido-líquido para a solvatação de partículas, que consiste na troca do meio líquido que envolve o precipitado. A força de solvatação tem que ser maior do que a força de aglomeração para obter partículas em escala nanométrica, por isso a utilização do sonicador.

O efeito do ultrassom introduzido em líquidos cria pequenas bolhas de vácuos ou vazios no líquido, e quando essas bolhas atingem um volume em que já não podem absorver energia, desmoronam durante o ciclo de alta pressão. Este fenômeno é denominado cavitação, onde a implosão da bolha resulta em jatos de líquido com alta velocidade e essa força faz a extração do material intraparticular. Uma vantagem da extração assistida por ultrassom baseia-se na influência e controle sobre parâmetros do processo [50].

A solvatação é utilizada para minimizar a aglomeração das nanopartículas e impedir a agregação das nanopartículas de pós durante a etapa de secagem [2,54]. A solvatação é uma consequência da estabilização de suspensões de partículas sólidas em líquidos e ocorre segundo três mecanismos básicos: a estabilização eletrostática, estabilização estérica e estabilização eletroestérica (Figura 2.8) [54].

Figura 2.8 - Representação esquemática dos tipos de solvatação para a prevenção a aglomeração das partículas em suspensões.



Fonte: [54]

Na estabilização eletrostática ocorre a formação de uma nuvem de íons que envolvem de cada partícula sólida, conhecida como camada elétrica dupla. Esta camada de íons acompanha os movimentos da partícula no meio líquido, de modo que a repulsão eletrostática entre as partículas tende a mantê-las afastadas. Este tipo de estabilização é consequência da adsorção de moléculas ionizadas. Na estabilização estérica ocorre a adsorção de moléculas polarizadas nas superfícies das partículas sólidas, formando uma camada protetora ao redor delas. E, finalmente, na estabilização eletroestérica ocorrem simultaneamente os dois tipos de estabilização descritos, pela adsorção de moléculas ionizadas e de moléculas polarizadas [54].

2.6. Secagem

A etapa de secagem é uma das mais críticas na obtenção de nanopós. Se não for adequadamente realizada as nanopartículas do pó podem se agregar resultando no crescimento destes promovendo a formação de micropartículas [22-27,55-59].

Nesta etapa de secagem dos nanopós de alumina hidratada é realizada a retirada do líquido absorvido e adsorvido fisicamente na superfície das partículas precipitadas. No tratamento térmico de secagem das aluminas

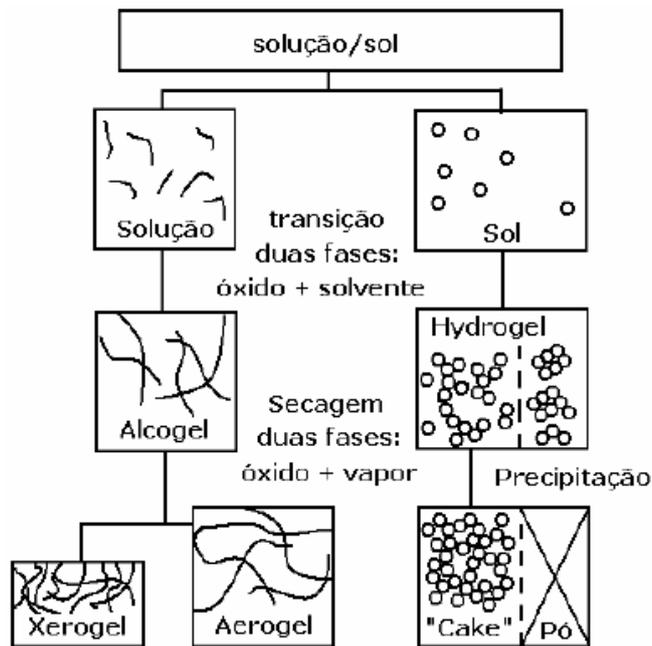
hidratadas em suspensão em meio aquoso, as moléculas de água absorvida são evaporadas em até 110 °C e a água adsorvida em até 200 °C [25,27]. No entanto, se o meio líquido for álcool é possível diminuir a temperatura de sua vaporização para a remoção da fase líquida. Desta maneira observa-se que o uso do álcool etílico resulta na formação de agregados de partículas [25-27,56].

Existem várias técnicas para a secagem de precipitados de forma a manter o pó seco e composto predominantemente por aglomerados de nanopartículas. Dentre as técnicas inovadoras que vem sendo utilizadas podem ser citadas a liofilização, aquecimento/ultrassom e evaporação rotativa [2].

No processo de sol-gel na etapa de adição do hidróxido de amônio durante a reação química produz um sol-gel com poros uniformemente grandes e com a presença do ácido acético (ácido etanoico) adicionado após gelificação produz uma rede menor e distribuição estreita de poros [58].

Há vários tipos de géis como: xerogel, sonogel, criogel, vapogel e aerogel (Figura 2.9). A diferença na obtenção dos géis está no método de obtenção. A formação do xerogel ocorre na evaporação natural do solvente para a atmosfera, o sonogel utiliza-se um ultrassom, no criogel usa-se um aparelho de congelamento a seco, enquanto o vapogel ocorre na injeção de tetracloreto de silício [2,57]. Enquanto o aerogel é obtido através do aumento da temperatura e pressão acima do ponto crítico do solvente para ultrapassar a interface do vapor-líquido do sol (ou solução) [58].

Figura 2.9 – Comparação entre a formação de gel a partir de sol.

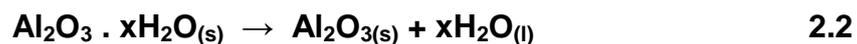


Fonte: [2]

2.7. Calcinação

O tratamento térmico de calcinação das aluminas hidratadas resulta na formação de alumina, aglomerados de nanopartículas que podem se transformar em agregados, devido à difusão atômica termicamente ativada [2,25,27,59].

A água estrutural (ou água de hidratação) é evaporada em temperaturas maiores que 200 °C, dependendo do tipo inicial de alumina hidratada ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) [13-14]. O tratamento térmico que resulta na perda de água estrutural e consequente formação de aluminas de transição é chamado de calcinação, como mostrado na Equação química 2.2. e Figura 2.10.



A decomposição térmica da alumina hidratada como a gibsitá, boemita, baierita ou diásporo resulta nas aluminas cristalinas de transição chamadas como: γ , η , κ , χ , δ ou θ . A alumina na fase cristalina α é termicamente estável [13-14].

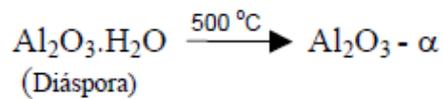
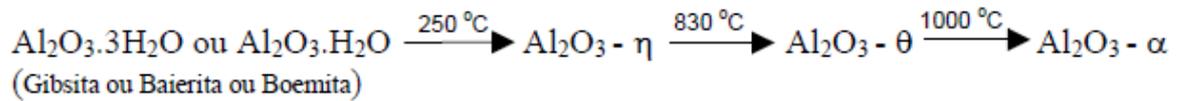
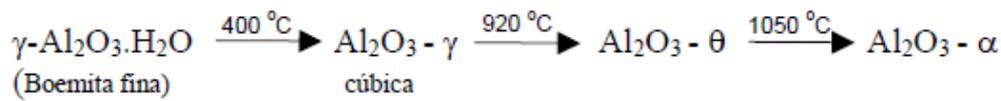
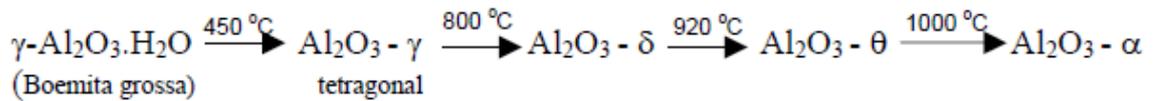
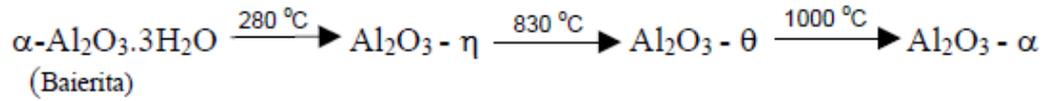
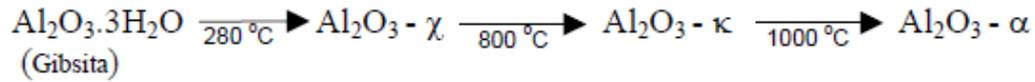
A alumina apresenta fases cristalinas diferentes que são variantes estruturais, também chamadas de aluminas de transição. Dependendo do método de preparação, os óxidos e hidróxidos de alumínio podem formar desde partículas discretas (com tamanhos na escala nanométrica até micrométrica) até redes poliméricas tridimensionais [60].

A Figura 2.10 representa as equações químicas com as temperaturas de transformação dos hidróxidos e dos oxi-hidróxidos de alumínio precursores e as respectivas temperaturas de transformação das fases cristalina da alumina [13-14, 25, 34].

Estas sequências de transformações de estruturas cristalinas podem variar em função do precursor, do tamanho de partículas do material original, da presença de impurezas, da história e condições de sinterização (tempo e temperatura) que afetam notadamente a temperatura na qual ocorre cada transformação, o estado de aglomeração e/ou agregação das partículas e os tamanhos destes (nano ou micropartículas) [34, 61].

As temperaturas em que ocorre a perda de líquido absorvido e adsorvido, água de hidratação, transformações de fases de transição e da alumina α podem ser obtidas pelas técnicas de análise termogravimétrica (TGA) e calorimétrica exploratória diferencial (DSC) [61-62]. A difratometria de raios X permite a identificação das fases cristalinas nos pós tratados termicamente [63].

Figura 2.10 - Equações químicas mostrando a formação das aluminas de transição e da alumina α e as respectivas temperaturas de mudança de fase, para cada tipo de alumina hidratada precursora.



Fonte: Adaptada de [13-14,25]

3. MATERIAIS E METODOLOGIA

O trabalho experimental foi desenvolvido no TECAMB/LAS/INPE. Os parâmetros de processamento para a obtenção do pó precipitado de alumina hidratada utilizado neste trabalho foram baseados em dados da literatura [2,20, 22,24].

Foi utilizado uma solução aquosa saturada de nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e o agente precipitante foi o hidróxido de amônio (NH_4OH), para a obtenção de precipitados gelatinosos de alumina hidratada (anteriormente conhecida com hidróxido de alumínio).

As obtenções de pós nanoparticulados de alumina hidratada foram feitas utilizando três diferentes rotas químicas de solvatação das partículas precipitadas, visando desaglomerar as partículas. Após a solvatação foi realizado um estudo comparativo de aglomeração e/ou agregação das nanopartículas. Foram utilizados os procedimentos de solvatação com água, álcool etílico e ácido acético, baseando-se no tamanho e polaridade das moléculas dos agentes solvatantes [25,27].

Em cada rota química foram obtidos pós, que foram submetidos aos tratamentos térmicos em 11 temperaturas diferentes realizados em forno convencional, ao ar. Estas temperaturas foram definidas de acordo com curvas de TGA (análise termogravimétrica) e DSC (análise calorimetria exploratória diferencial), obtidas para os pós resultantes de cada rota adotada.

Os pós obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-MEV), espectroscopia por espalhamento de raios X (EDX), difratometria de raios X (DRX) e superfície específica por BET (método Brunauer, Emmett, Teller) [20,25,27,62,63].

Todas as etapas de processamento e de caracterização deste trabalho foram focadas na reprodutibilidade e confiabilidade dos processos e dos testes utilizados.

3.1. Materiais

O sal precursor para obtenção do pó de alumina nanoparticulado utilizado neste trabalho foi o nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) com grau de pureza P.A., produzido pela empresa Neon Produtos Laboratórios Ltda. A composição química deste material fornecida pelo fabricante é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Composição química do pó de nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), fornecido pelo fabricante.

COMPONENTE QUÍMICO	QUANTIDADE (% em massa)
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	≥ 98
Ferro (Fe)	$\leq 20(*)$
Materiais Insolúveis	$\leq 0,005$
Metais Pesados (como Pb)	$\leq 10(*)$
Cloreto (Cl^-)	$\leq 0,001$

(*) em ppm

O reagente analítico utilizado para precipitação foi o hidróxido de amônio (NH_4OH) com grau de pureza P.A., produzido pela empresa Synth Produtos Laboratórios Ltda. A composição química deste material, fornecida pelo fabricante, é fornecida na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Composição química do hidróxido de amônio (NH₄OH), fornecida pelo fabricante.

COMPONENTE QUÍMICO	QUANTIDADE (% em massa)
Teor NH ₃	≥ 27
Cloreto (Cl ⁻)	≤ 0,001
Ferre (Fe)	≤ 0,2(*)
Fosfatos (PO ₄)	≤ 0,001
Metais pesados como Pb	≤ 0,005

(*) em ppm

O ácido acético glacial (CH₃CO₂H) utilizado na produção da solução aquosa de ácido acético 40% em volume (mL / mL), apresenta grau de pureza 99,8% P.A., produzido pela empresa Neon Produtos Laboratórios Ltda. A composição química deste material, fornecida pelo fabricante, é mostrada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Composição química do ácido acético glacial (CH₃CO₂H), fornecida pelo fabricante.

COMPONENTE	QUANTIDADE (%)
Ferro (Fe)	≤ 1 (*)
Cloreto (Cl)	≤ 0,0001
Metais pesados com chumbo (Pb)	≤ 1 (*)
Água (K.F.)	≤ 0,2
Sulfato (SO ₄)	≤ 0,0001

(*) em ppm

3.2. Procedimento experimental

Foram investigados os pós nanoparticulados de alumina hidratada obtidos na dissolução com precursor nitrato de alumínio nonahidratado $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ em água destilada formando uma solução saturada e posteriormente adicionado excesso do agente precipitante hidróxido de amônio (NH_4OH) sob agitação constante. Houve uma reação química formando um precipitado gelatinoso e branco, chamado de alumina trihidratada ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), que foi lavado com água destilada.

Após a lavagem, o precipitado foi dividido em três amostras e solvatado em três rotas químicas diferentes, visando um estudo comparativo. A primeira rota química foi hidratação, a segunda foi solvatado com álcool etílico e finalmente na terceira rota foi solvatado com solução de ácido acético 40% volume em volume.

Depois da secagem do material no dessecador obteve-se o produto seco e sofreu tratamento térmico em diversas temperaturas para produzir alumina na fase de transição (η e θ) e na fase estável (α).

3.2.1. Precipitação

A precipitação da alumina hidratada foi realizada a partir de solução aquosa do precursor nitrato de alumínio nonahidratado na presença de hidróxido de amônio.

A preparação da solução aquosa saturada foi realizada através da dissolução do nitrato de alumínio nonahidratado $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ em água destilada de concentração 824 g/L, que ocorreu sob agitação constante em uma chapa aquecida com agitador magnético em 70 °C durante 1 hora.

O agente precipitante hidróxido de amônio (NH_4OH) foi adicionado lentamente na solução aquosa de nitrato de alumínio gota a gota sob agitação constante a 70 °C, formando o precipitado de alumina trihidratada ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$).

A reação química referente à precipitação da alumina hidratada a partir do nitrato de alumínio nonahidratado na presença de hidróxido de amônio é dada pela Equação 3.1.



Após a reação química ocorreu a formação de um precipitado coloidal gelatinoso branco (gel de alumina hidratada) que foi separado através da filtração em vácuo.

Na etapa de precipitação estabeleceu os parâmetros para obtenção de um precipitado sólido branco formado por partículas com tamanhos na escala nanométrica (precipitado nanoparticulado). Os parâmetros desse trabalho foram: temperatura de precipitação, agitação, pH do meio reacional e tempo de reação química. O pH esteve na faixa de 1,8 após a dissolução do nitrato de alumínio nonahidratado em água destilada e pH 9,4 quando foi adicionado nitrato de amônio na solução aquosa de nitrato de alumínio. Na etapa final após a filtração e formação do precipitado hidróxido de alumínio o pH foi de 6,5. O rendimento do processo foi em torno de 40%.

Todas as etapas de dissolução e precipitação foram realizadas no Laboratório de Cerâmicas do TECAMB, no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS/INPE) em São José dos Campos, SP.

3.2.2. Etapa de Lavagem e Solvatação

As etapas de lavagem e solvatação do precipitado úmido de alumina hidratada foram realizadas através de três rotas químicas diferentes:

a) Lavagem e solvatação com água destilada.

O precipitado úmido foi lavado várias vezes através da pisseta com água destilada com objetivo de remover os reagentes em excesso e de todo o produto de reação na fase líquida $\text{NH}_4(\text{NO}_3) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. E para obter uma melhor eficácia o precipitado foi imerso em água destilada e agitado em ultrassom por tempo e frequência determinado experimentalmente, que foi de 5 minutos e 0,1 pulso, promovendo o processo é chamado de hidratação.

b) Lavagem convencional com água destilada e solvatação por extração líquido-líquido com álcool etílico.

Neste procedimento o precipitado também foi lavado várias vezes com água destilada com a pisseta. E para obter uma melhor eficiência da lavagem do precipitado, que foi imerso em álcool etílico e agitado por energia ultrassônica por 5 minutos e 0,1 pulso. Este processo é chamado de método de extração líquido-líquido promovendo a solvatação das partículas do precipitado, ou seja, houve a extração da água destilada por álcool etílico.

Essa lavagem tem como objetivo a remoção dos reagentes utilizados em excesso e de todo o produto de reação na fase líquida do nitrato de amônio nonahidratado ($\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e extração da água do sistema.

c) Lavagem convencional com água destilada e imersão em solução aquosa de ácido acético.

O precipitado foi lavado várias vezes com água destilada com auxílio de uma pisseta para remoção dos reagentes utilizados em excesso e de todo o produto de reação na fase líquida ($\text{NH}_4(\text{NO}_3) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). E para melhorar a eficácia da remoção da fase líquida o precipitado foi imerso em água destilada e agitado em ultrassom por 5 minutos e 0,1 pulso e na etapa final o precipitado de alumina hidratada foi imerso numa solução aquosa de ácido acético 40 % e depois colocado num dessecador.

Em todos os métodos após cada lavagem foi retirada uma amostra do precipitado que foi colocado num dessecador. O pó foi caracterizado por difratometria de raios X para a identificação das fases cristalinas presentes. Este procedimento permitiu a determinação do número de lavagens necessárias para a remoção do excesso de reagentes e do nitrato de amônio nonahidratado.

As etapas de lavagens/solvatação de precipitação através dos três métodos foram realizadas no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS/INPE).

3.2.3. Etapa de secagem

A etapa de secagem dos precipitados úmidos obtidos pelas três rotas químicas foi realizada de forma estática na temperatura ambiente no dessecador à vácuo com sílica gel para evitar a agregação das nanopartículas. Este procedimento foi realizado no LAS/INPE.

3.2.4. Caracterização dos Precipitados

Para a determinação das temperaturas de tratamento térmico, em forno convencional do pó da alumina hidratada foram utilizadas curvas de análises termogravimétricas e calorimetria exploratória diferencial (TG-DSC).

Para caracterização dos precipitados secos (nanopós de alumina) foram utilizados os seguintes métodos:

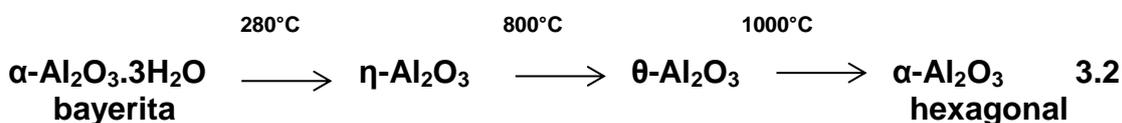
- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA) para a medição das temperaturas de desidratação e de transformações de fases (LCP/INPE);
- Espectrometria por Energia Dispersiva de Raios X (EDX) para a verificação da composição semiquantitativa dos elementos químicos presentes nos pós (LAS/CTE/INPE);
- Difractometria de Raios X (DRX) para a identificação das fases cristalinas presentes nos pós (LAS/CTE/INPE);
- Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (FEG-MEV) para análises morfológicas das partículas dos pós (tamanhos, formas de partículas, aglomerados e agregados) (LAS/CTE/INPE) e
- Método Brunauer, Emmett, Teller (B.E.T.) para determinação da área superficial específica dos pós (LCP/CTE/INPE).

3.2.5. Tratamentos térmicos

O tratamento térmico de calcinação dos nanopós tem como objetivo a transformação da alumina hidratada (bayerita) em óxido de alumínio (alumina) e também pela retirada de água não composicional remanescente do processo de precipitação.

A temperatura de calcinação foi obtida a partir das curvas de DSC-TGA. O pó nanoparticulado foi calcinado num cadinho de alumina nas temperaturas de 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C no forno convencional durante 60 minutos numa taxa de aquecimento de 10°C/min.

De acordo com os resultados de trabalho anterior [27], a alumina hidratada obtida é a bayerita fina de fórmula química $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Com isso, espera-se que a calcinação deverá ocorrer de acordo com a Equação química 3.2 representada abaixo:



No entanto, esta equação é válida somente para pó micro e submicroparticulado (com tamanho de partículas $> 0,1 \mu\text{m}$). Assim, para verificar as reais temperaturas de formação das fases cristalinas para os pós obtidos neste trabalho foram selecionadas temperaturas de tratamentos térmicos intermediárias àquelas obtidas pelas curvas de TGA-DSC e pela equação química.

A calcinação foi realizada no forno convencional em diversas temperaturas para comparação das características morfológicas dos pós e verificação da temperatura de transformação de fases cristalinas.

Os tratamentos térmicos de calcinação foram realizados no SUCERA/LAS/INPE, num forno tipo mufla, marca EDG, modelo 3P-S.

3.2.6. Caracterização dos pós calcinados

Para caracterização dos pós tratados termicamente foram utilizadas:

- Espectrometria por Energia Dispersiva de Raios X (EDX) para a verificação da composição semiquantitativa dos elementos químicos presentes no pó (LAS/CTE/INPE).

- Difractometria de Raios X (DRX) para a identificação de fases cristalinas presentes nos pós (LAS/CTE/INPE).

- Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-MEV) para análise da morfologia das partículas dos pós (tamanhos, formas de partículas, aglomerados e agregados) (LAS/CTE/INPE) e

- Método B.E.T. para determinação da área superficial específica dos pós (LCP/CTE/INPE).

Os resultados obtidos para cada temperatura de tratamento térmico na obtenção dos pós foram analisados e os resultados comparados.

3.2.7. Descrição dos principais métodos de caracterização

a) Análises termogravimétrica e (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises térmicas utilizadas neste trabalho de dissertação foram análise por termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) com a finalidade de medir as propriedades físicas dos pós nanoparticulados em função da temperatura [62].

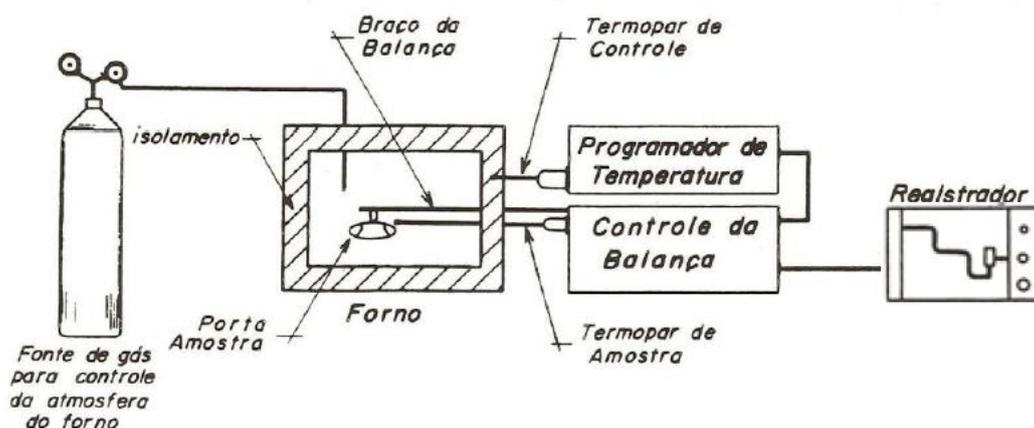
A análise termogravimétrica estudou a variação da massa do pó em função da programação de temperatura e a técnica termo-analítica acompanha a perda e/ou ganho de massa da amostra em função do tempo e temperatura. Essas análises permitem determinar os valores das temperaturas de desidratação (perdas de águas absorvida, adsorvida e estrutural) e de transformações de fases cristalinas nos pós.

O equipamento da análise termogravimétrica é composto principalmente por uma termobalança que é instrumento que permite a passagem contínua de uma amostra em função da temperatura. A termobalança é composta por uma balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador de temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno (Figura 3.1 a 3.3).

A razão de aquecimento pode atingir $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $100\text{ }^{\circ}\text{C}\text{ min}^{-1}$, temperatura do forno pode chegar até $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$, a sensibilidade é de ordem de $0,1\text{ }\mu\text{g}$ e capacidade da massa da amostra até 1 g .

Alguns fatores instrumentais podem afetar as medições da análise termogravimétrica como: taxa de aquecimento do forno, atmosfera do forno, geometria do suporte de amostra, sensibilidade da balança, composição do suporte de amostra e outros fatores da amostra como quantidade de amostra, solubilidade dos gases envolvidos, tamanho das partículas, calor de reação, empacotamento da amostra, natureza da amostra e condutividade térmica [61].

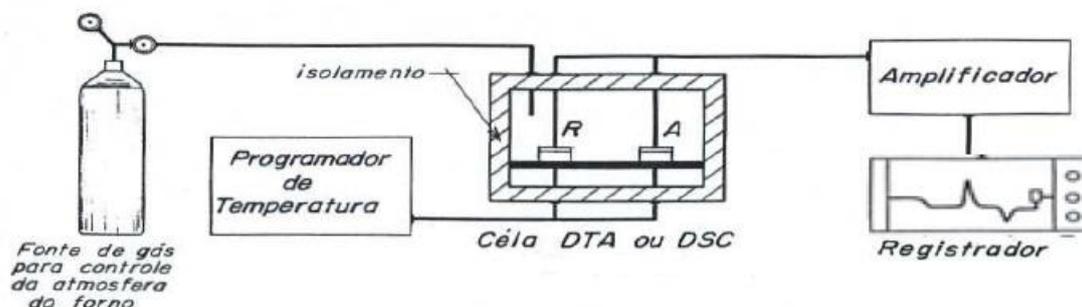
Figura 3.1 – Representação esquemática de um equipamento para análise termogravimétrica.



Fonte: [62]

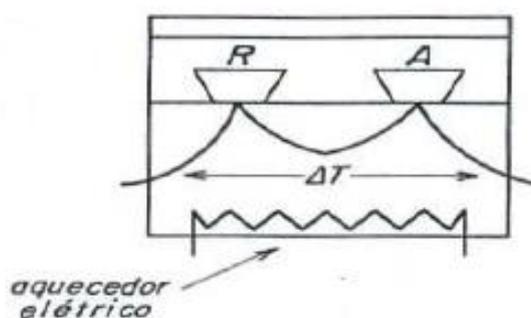
A calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a técnica termo-analítica são ambas submetidas a uma programação controlada de temperatura e as variações de entalpia da amostra são comparadas a um material de referência termicamente inerte. Neste método são medidas as diferenças de energia.

Figura 3.2 – Representação esquemática de um equipamento para DSC.



Fonte: [62]

Figura 3.3 – Representação do DSC com fluxo de calor



Fonte: [62]

Para obtenção das curvas DSC/TGA utilizou-se uma amostra de 1 g que foi submetida a uma variação de temperatura de 15 a 1200 °C e uma taxa de aquecimento de 2 °C/min e fluxo de ar sintético.

Os ensaios de DSC-TG foram realizados no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP/INPE), em Cachoeira Paulista, utilizou-se uma termobalança, marca Setaram, modelo TG_DTA92.

b) Difractometria de raios X (DRX)

A análise por difratometria de raios X (DRX) tem como principal finalidade a identificação das fases (estruturas) cristalinas e a identificação semiquantitativa de constituintes dos nanopós utilizados neste trabalho.

Foram obtidos difratogramas de raios X dos pós nanoparticulados por precipitação antes e após cada etapa de tratamento térmico variando de 100 em 100 °C em uma faixa de temperatura de 300 até 1200 °C, em forno convencional e ao ar, com o objetivo de identificar as fases cristalinas dos pós.

Os raios X são espalhados e formam ângulos que são característicos da estrutura cristalina. A intensidade da radiação espalhada é característica da composição atômica e de 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, Stwarthmore, EUA)*, 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).

O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X da marca PANalytical, modelo Xpert Pro, alocado no LAS/CTE/INPE.

c) Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-MEV)

A microscopia eletrônica de varredura de alta resolução tem como principal objetivo a observação da morfologia (tamanhos, forma e aglomerados/agregados) das nanopartículas dos pós.

O estudo foi realizado nos três tipos de pós obtidos neste trabalho antes e após cada etapa de tratamento térmico na faixa de temperatura de 300 °C até 1200 °C, em forno convencional pelo tempo de 1 hora.

Para a realização desse procedimento de análise dos nanopós foi necessário realizar um recobrimento de ouro para as superfícies das amostras ficarem condutoras já que as aluminas não são condutoras.

Para a obtenção das imagens de MEV e análises por EDX foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução, Marca TESCAN, modelo MIRA 3, alocado no LAS/CTE/INPE.

d) Método B.E.T.

O método B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller) é uma teoria matemática com o objetivo de descrever a adsorção física de moléculas de gás adsorvida fisicamente por uma superfície sólida e serve como base para uma técnica de análise importante para medição de área superficial específica de um material.

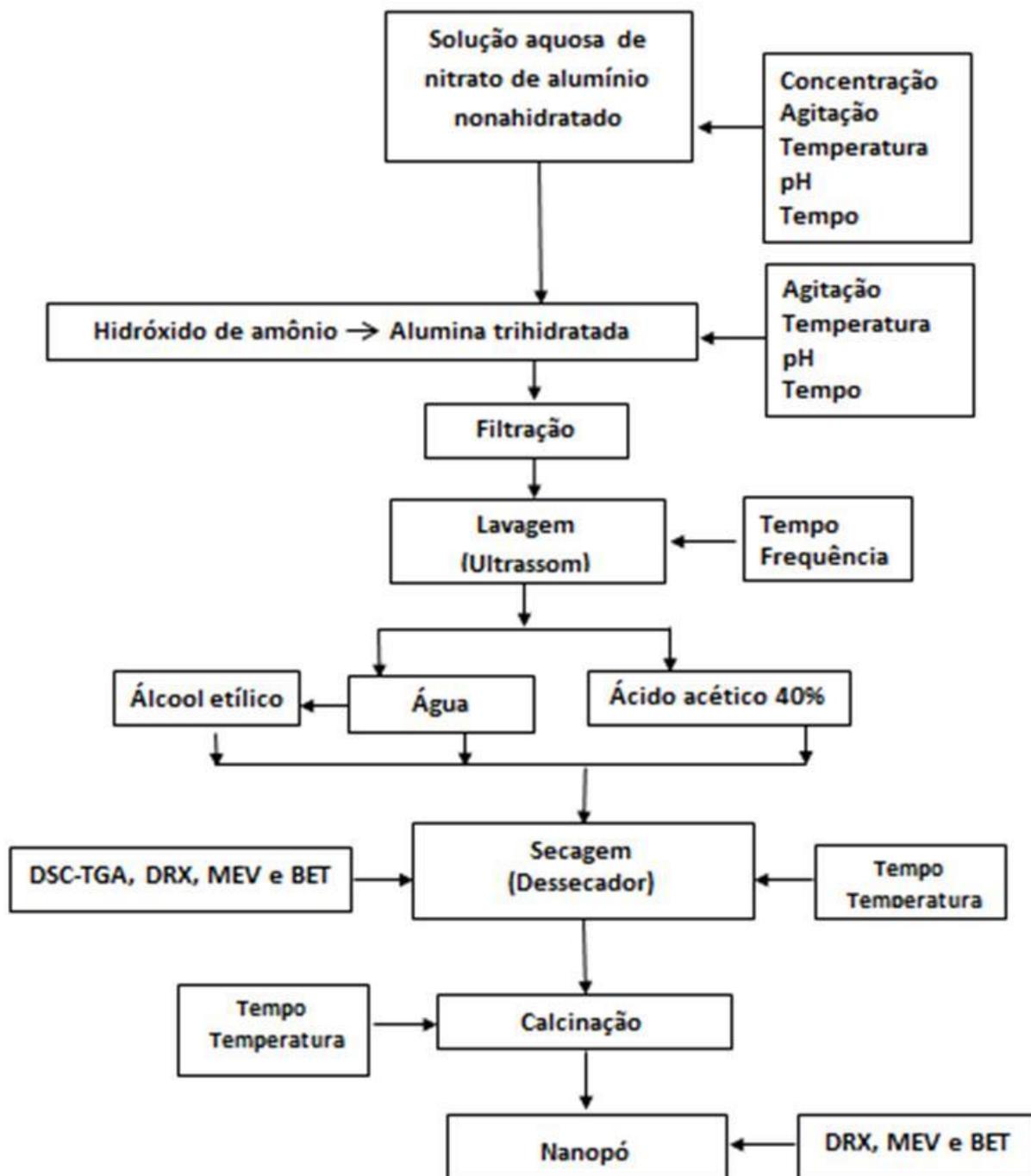
A análise da área superficial mostra os valores que podem ser relacionados ao tamanho das nanopartículas e os poros interconectantes presentes no pó. Esta técnica foi utilizada para comparar a área superficial do pó lavado (solvatado) com água destilada, etanol e solução aquosa de ácido acético 40%. Outro objetivo desta técnica é confirmar a presença de nanopartículas que apresentam uma elevada área superficial quando estão na forma de aglomerados [64].

Os ensaios foram realizados no LCP/INPE, pela técnica B.E.T por adsorção de nitrogênio em um equipamento da marca Quantachrome Nova, modelo 1000.

3.2.8. Fluxograma do procedimento experimental

O resumo do procedimento experimental realizado neste trabalho de dissertação para obtenção da alumina na fase alfa a partir do nitrato de alumínio nonahidratado é mostrado na Figura 3.4.

Figura 3.4 - Fluxograma completo do procedimento experimental para obtenção de alumina hidratada, aluminas de transição e alumina α a partir de nitrato de alumínio nonahidratado.



Fonte: Produção do autor

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Análise termogravimétrica (TGA) e calorimétrica exploratória diferencial (DSC)

Neste capítulo mostra a representação das curvas de análise do DSC/TGA, difratogramas de raios X e imagens do MEV das aluminas obtidas nas três rotas químicas.

As Figuras 4.1 a 4.3 mostram as curvas de TGA e DSC para os três tipos de pós de alumina hidratada produzido neste trabalho.

As curvas de DSC indicam as variações de entalpia do pó em relação ao aumento da temperatura. Neste método é medido o fluxo de calor em watts por grama, para cada evento ocorrido durante o aquecimento do pó. Enquanto as curvas TGA indicam a perda de massa (em porcentagem) do pó em função da temperatura.

Na curva TGA observa-se uma perda de massa na faixa de 0 a 300 °C devido à evaporação de moléculas de água absorvida e adsorvida na superfície das partículas do pó. Enquanto na faixa de 300 a 400 °C ocorre desidratação do pó indicada pela perda de massa associada à decomposição da água estrutural (Figura 4.1).

O comportamento da curva DSC (Figura 4.1) indica a presença de um pico endotérmico em 60 °C, que está na região de evaporação da água absorvida fisicamente e um pico exotérmico em 247 °C relacionado à perda de água estrutural (desidratação). Na faixa de temperatura entre 300 e 650 °C ocorre pico exotérmico largo. De acordo com a literatura [13-14], este pico exotérmico corresponde à transformação da fase cristalina da alumina hidratada para alumina de transição η . Em temperatura maior que 800 °C ocorre a transformação de fase η em fase θ . Acima de 1000 °C da fase θ em α , cujo pico ocorre em 1085 °C.

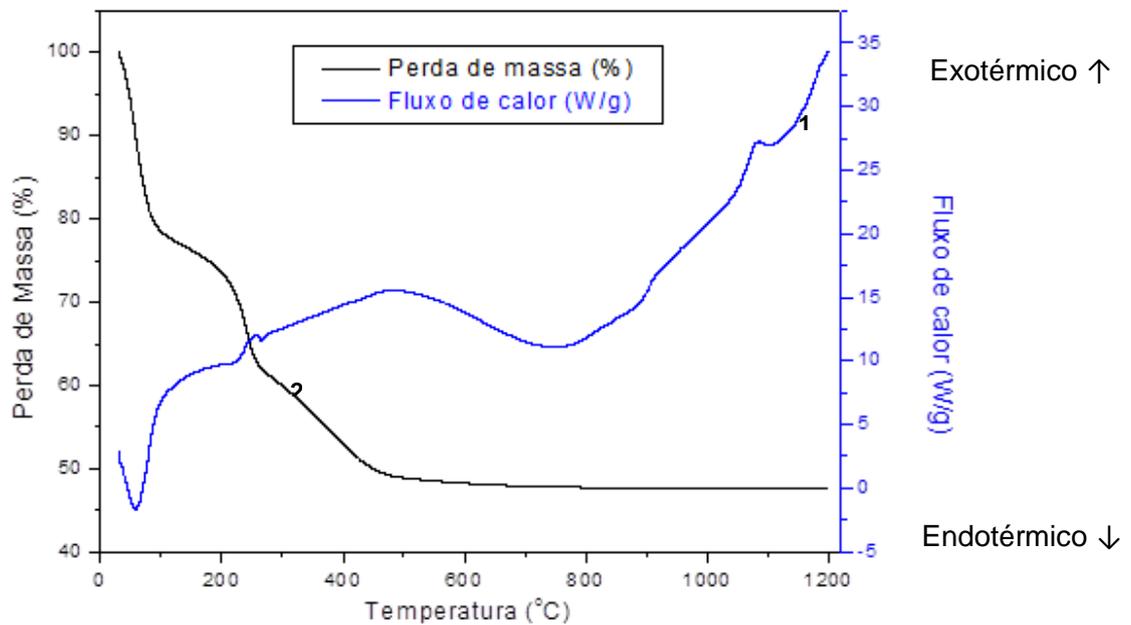
Os comportamentos das curvas de TGA e DSC, mostradas na Figura 4.2 (para o pó lavado/solvatado com álcool etílico), são semelhantes aqueles exibidos na Figura 4.1 (para o pó lavado/solvatado com água), apresentando

pequenas variações das temperaturas em que ocorrem os picos endotérmicos e exotérmicos.

As curvas de TGA e DSC (Figura 4.3) para o pó de alumina hidratada solvatada com ácido acético 40 % também apresenta comportamentos semelhantes aos apresentados nas Figuras 4.2 e 4.3. Neste caso também os picos endotérmicos e exotérmicos apresentam pequenas variações nos valores das temperaturas.

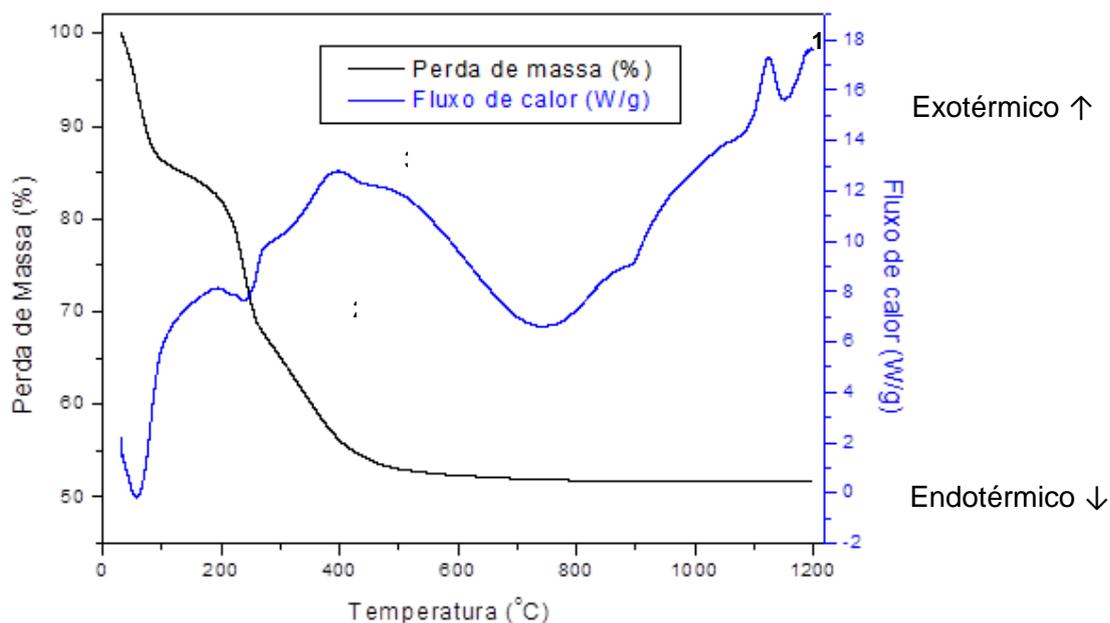
Estas curvas foram obtidas com taxa de aquecimento de 2 °C/min (limite do equipamento utilizado). Para uma melhor resolução dos picos seria necessário adotar uma taxa de aquecimento menor.

Figura 4.1 - Curva de análise por DSC/TGA do pó de alumina hidratada lavado com água e seco, obtido neste trabalho.



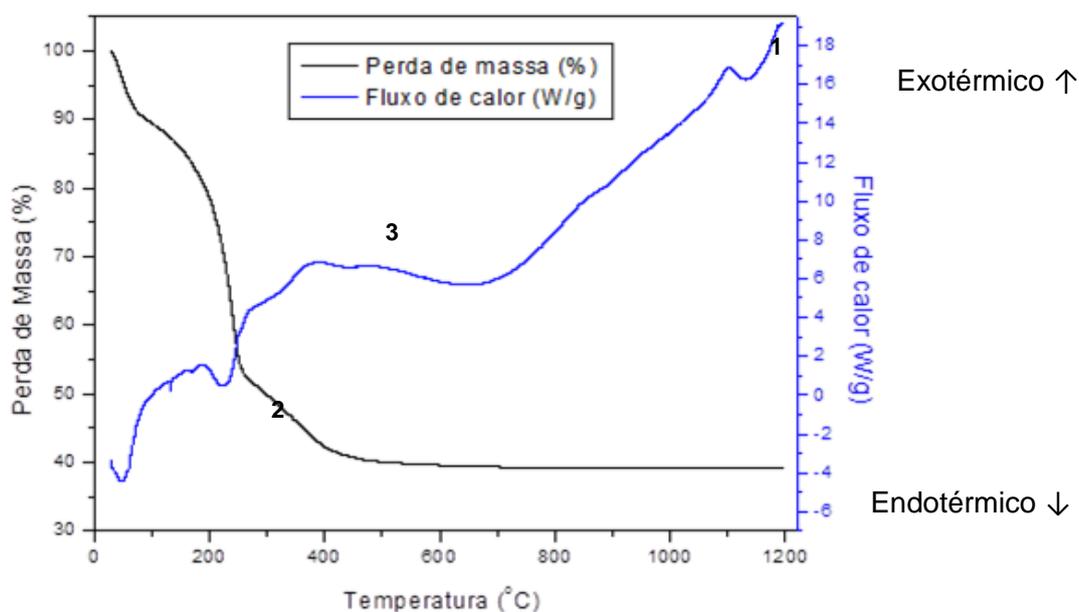
Fonte: Produção do autor

Figura 4.2 - Curva de análise por DSC/TGA do pó de alumina hidratada lavado com álcool etílico e seco, obtido neste trabalho.



Fonte: Produção do autor

Figura 4.3 - Curva de análise por DSC/TGA do pó de alumina hidratada lavado com água e depois imerso numa solução aquosa de ácido acético 40 %, seco, obtido neste trabalho.



Fonte: Produção do autor

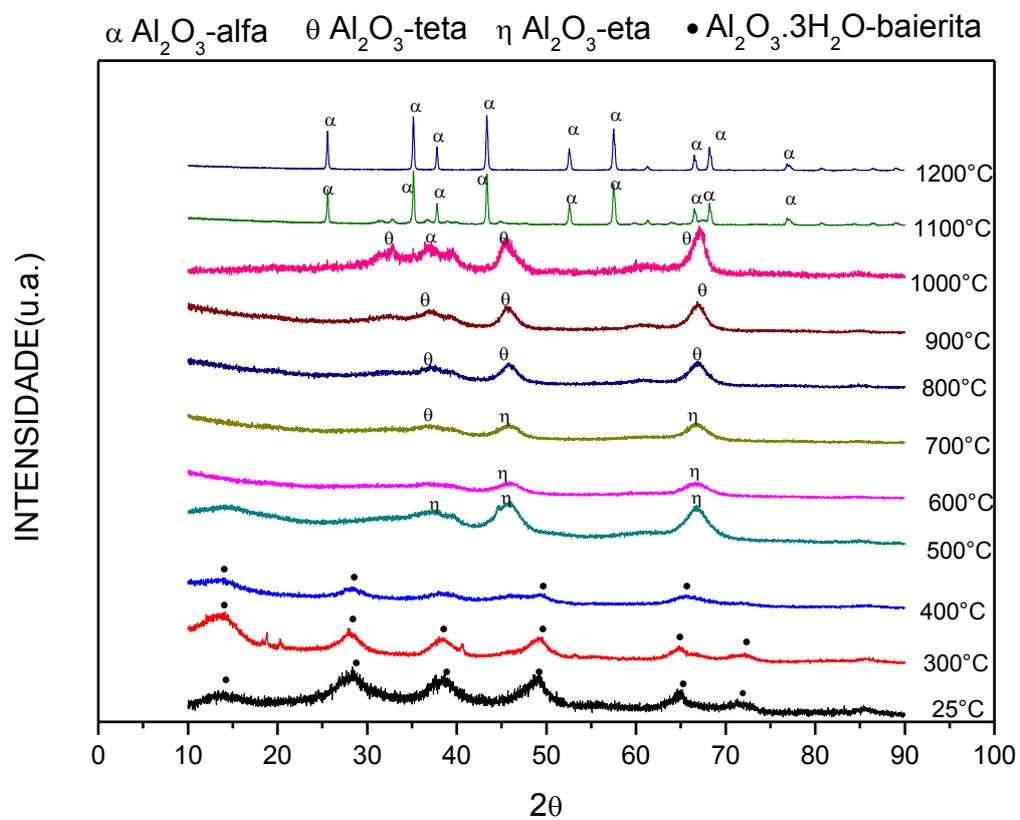
4.2. Fases cristalinas presentes nos pós

Os difratogramas de raios X (DRX) dos três tipos de pós secos e tratados termicamente em forno convencional e em diferentes temperaturas (de 300 até 1200 °C) são mostrados nas Figuras 4.4 a 4.6.

Os picos mais largos indicam a presença de outras fases cristalinas presentes no pó de difícil identificação e já os picos mais finos as fases são mais facilmente identificadas. Os difratogramas de raios X com alargamentos dos picos indicam que os pós são compostos por cristais muito pequenos com tamanhos na escala nanométrica.

A Figura 4.4 mostra os difratogramas de raios X do pó lavado/solvatado com água destilada. Observa-se que o pó seco (alumina hidratada) e aqueles tratados termicamente até 400 °C indicam a presença da fase cristalina baierita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Nos tratados termicamente de 400 °C até 700 °C é possível identificar a presença da fase cristalina alumina neta ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$) e entre 700 °C e 1000°C observa-se a fase cristalina alumina teta ($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$). Nos pós tratados em 1100 °C e 1200 °C observa-se a fase cristalina alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) que é a fase cristalina estável da alumina, com estreitamento dos picos de DRX.

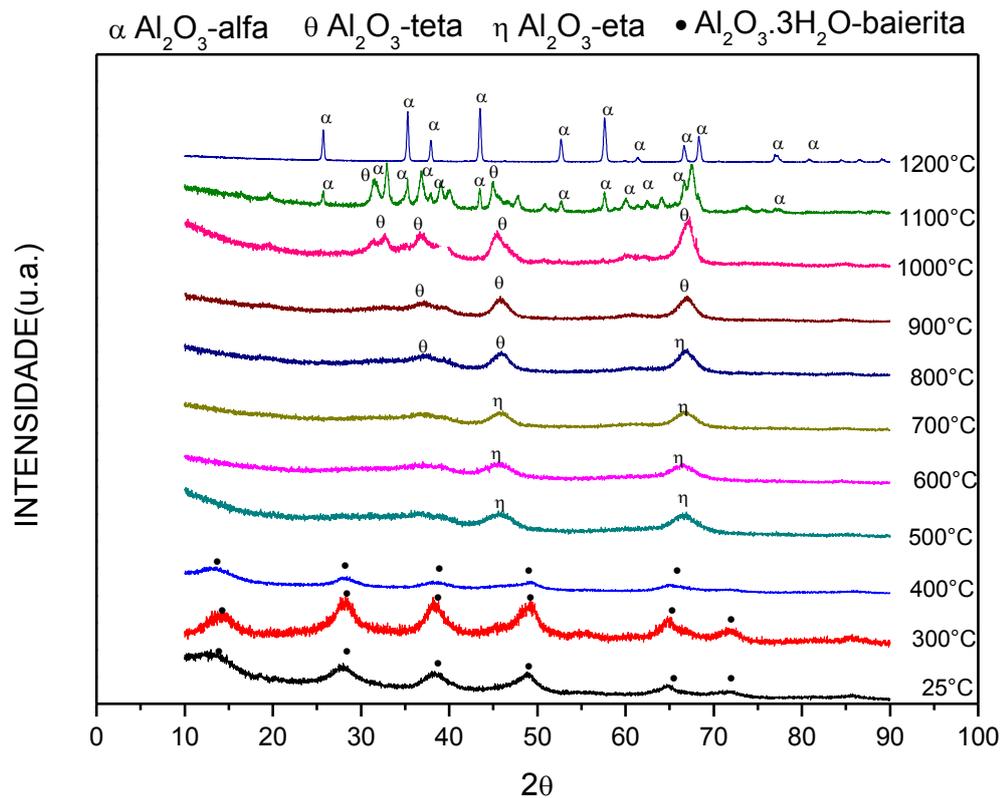
Figura 4.4 - Difratoogramas de raios X dos pós lavado/solvatado com água seco e tratados em diversas temperaturas.



Fonte: Produção do autor

A Figura 4.5 mostra os difratogramas de raios X dos pós solvatados com álcool etílico. Nota-se que os pós secos (alumina hidratada) e os tratados termicamente até 900 °C apresentam as mesmas fases de alumina de transição identificadas para os pós solvatados com água (mostrados na Figura 4.4). O difratograma de raios X do pó tratado termicamente em 1100 °C mostra picos característicos da alumina na fase mais estável α alumina de transição θ . Conclui-se que o álcool etílico proporciona o retardamento da formação da alumina na fase α . O pó tratado em 1200 °C apresenta picos de difração estreitos e bem definidos característicos da fase cristalina alfa da alumina (α - Al_2O_3).

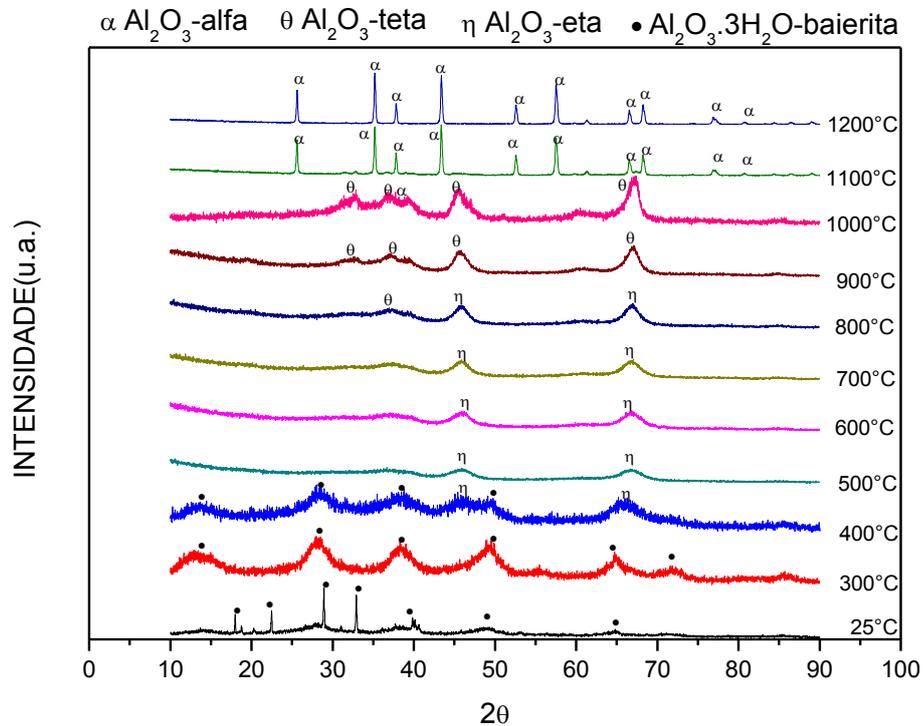
Figura 4.5 - Difratogramas de raios X dos pós solvatado com álcool etílico com etanol e tratados em várias temperaturas.



Fonte: Produção do autor

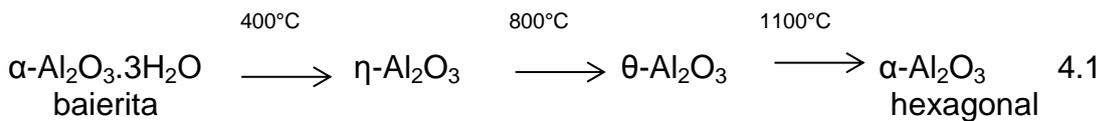
Os difratogramas de difração de raios X mostrados na Figura 4.6 são semelhantes àqueles mostrados na Figura 4.5., exceto para o pó seco. Assim, apresentam as mesmas fases cristalinas nas aluminas de transição e um estreitamento dos picos de DRX da alumina presente nos tratamentos térmicos em 1100 °C e 1200 °C. Observa-se que a presença do ácido acético acelera a formação da alumina na fase α .

Figura 4.6 - Difratogramas de raios X dos pós solvatados com ácido acético 40 % e tratados em várias temperaturas.



Fonte: Produção do autor

Os resultados obtidos das curvas na análise termogravimétrica (TGA) e dos difratogramas de raios X (DRX) indicam a ocorrência da seguinte reação química mostrada na seguinte equação química 4.1:



4.3. Tamanho médio dos cristalitos dos pós

O alargamento dos picos de difração de raios X (DRX) é um indicativo de que o material é composto por cristais muito pequenos (com tamanhos na escala nanométrica). Neste caso, foi realizada uma estimativa de tamanho médio dos nanocristais presentes nos pós de alumina hidratada, aluminas de transição e alumina α .

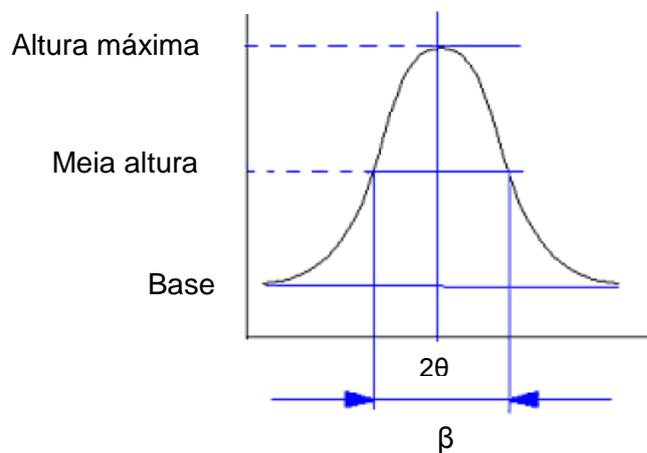
O diâmetro médio dos cristais ($D_{\text{médio}}$) foi determinado utilizando a equação de Scherrer (equação 3.2).

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad 3.2$$

O valor do K (fator de forma adimensional de partículas aproximadamente esférica) foi de 0,9, o λ para a radiação K_{α} do cobre foi de 0,15428 nm e os valores de 2θ (ângulo de Bragg) foi obtido através do pico de maior intensidade do difratograma de raios X.

Já o valor do β é calculado através do pico de máxima intensidade presente no difratograma de raios X (DRX) para cada temperatura de tratamento térmico das três rotas químicas para obtenção do pó de alumina. Primeiramente subtrai a altura máxima da base do pico, e esse resultado é dividido pela metade e somado com o valor da base obtendo o valor da meia altura. A diferença entre as extremidades do pico na linha da meia altura tem-se o valor do ângulo de Bragg.

Figura 4.7. Representação do esquema de cálculo da meia altura e 2θ do pico de maior intensidade da difração de raios X.



Os valores estimados para os tamanhos médios dos cristais nos pós de alumina hidratada seca e tratados termicamente nas temperaturas de 300 a 1200 °C são mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. – Valores estimados dos tamanhos médios dos nanocristais nos pós de alumina hidratada (solvatado com água, álcool etílico e ácido acético) secos e após os tratamentos térmicos.

Tratamento Térmico (°C)	Tamanho Médio de Cristalito – Água (nm)	Tamanho Médio de Cristalito – Álcool (nm)	Tamanho Médio de Cristalito – Ácido (nm)
seco	3,0	3,2	3,0
300	3,3	3,3	2,9
400	3,3	3,4	3,0
500	3,3	3,5	3,2
600	3,3	3,5	3,7
700	3,4	3,7	4,3
800	3,7	4,3	4,3
900	4,3	5,2	4,6
1000	4,7	6,0	6,1
1100	10,3	9,8	14,5
1200	25,4	17,1	20,3

Os valores de tamanhos de cristalitos para os pós obtidos neste trabalho indicam que, com tratamentos térmicos até 1200 °C, todos os pós são compostos por nanocristalinos, com variação pequena nos tamanhos dos cristais. Estes resultados foram comparados com as tabelas da literatura e estão coerentes.

4.4. Área superficial dos pós e raio médio dos poros

Os valores das áreas superficiais dos pós obtidos por diferentes sínteses químicas e tratamentos térmicos diferentes foram realizados pelo método BET e são mostrados na Tabela 4.2. Observa-se que os nanopós de alumina obtidos neste trabalho são compostos predominantemente por aglomerados de nanopartículas.

A técnica de B.E.T. avalia apenas as superfícies abertas para o meio ambiente, como as superfícies de pós aglomerados [27]. Desta forma, os pós com aglomerados de nanopartículas possui uma área superficial específica muito maior do que o pó agregado de nanopartículas. Sendo assim, o valor da área superficial do pó está diretamente relacionado à quantidade e estado de aglomeração ou agregação das nanopartículas do pó [27].

Os valores apresentados na Tabela 4.2 mostram que ocorreu uma diminuição dos valores de área superficial específica com o aumento da temperatura de tratamento térmico, que são resultados coerentes com a literatura. No entanto, observa-se que a alumina na fase cristalina α apresenta valores de área superficial específica menor do que os demais materiais, indicando aglomeração das nanopartículas. Apenas a alumina obtida por solvatação com álcool etílico e calcinada em 1100 °C apresentou valores coerentes com aqueles característicos para pó composto por aglomerados de nanopartículas. A alumina hidratada solvatada com álcool etílico apresentou um alto valor de área superficial específica indicando que o pó pode ser composto por nanopartículas aglomeradas.

Esses resultados indicam que a solvatação da alumina hidratada baierita com álcool etílico apresentaram os maiores valores de área superficial específica (exceto para a alumina α tratada em 1200 °C), pressupõe que estes pós são aglomerados de nanopartículas.

Tabela 4.2. - Valores de área superficial específica dos pós de alumina hidratada, aluminas de transição e alumina α em diferentes sínteses químicas e temperaturas de tratamentos térmicos.

Temperatura de Tratamento Térmico (°C)	Área Superficial Água (m ² /g)	Área Superficial Álcool Etílico (m ² /g)	Área Superficial Ácido Acético (m ² /g)
300	11	252	10
500	399	372	318
600	196	346	192
700	186	224	247
800	191	154	201
900	134	172	139
1000	108	120	97
1100	28	60	20
1200	6	9	13

A tabela 4.3 apresenta, evidenciando a diminuição nos tamanhos de poros abertos das partículas do pó. Os valores obtidos são coerentes com aqueles obtidos para área superficial específica, apresentando pequena variação. Este método não permite a medição de volumes dos poros fechados.

Tabela 4.3 - Valores de volume e raio médio de poros dos pós de alumina diferentes sínteses químicas e temperaturas de tratamentos térmicos.

Alumina-Solvatada	Temperatura-(°C)	Volume Poros (cm³/g)	Raio Poros (nm)
Água	300	0,014	1,548
Água	500	0,256	1,719
Água	600	0,190	1,714
Água	700	0,247	1,708
Água	800	0.373	2,365
Água	900	0,260	2,658
Água	1000	0,256	3,020
Água	1100	0,080	4,938
Água	1200	0.007	1,546
Álcool etílico	300	0,082	1,714
Álcool etílico	500	0,234	1,715
Álcool etílico	600	0,222	1,714
Álcool etílico	700	0,299	2,117
Álcool etílico	800	0,245	1,893
Álcool etílico	900	0,284	2,367
Álcool etílico	1000	0,338	3,490
Álcool etílico	1100	0.203	4,119
Álcool etílico	1200	0.011	1,547
Ácido acético	300	0,012	1,547
Ácido acético	500	0.195	1,714
Ácido acético	600	0,147	1,717
Ácido acético	700	0,272	1,905
Ácido acético	800	0,269	2,118
Ácido acético	900	0.257	2,351
Ácido acético	1000	0,215	3,015
Ácido acético	1100	0,055	4,080
Ácido acético	1200	0,016	1,550

De acordo com os valores da área superficial específica (A_s) em m^2/g dos pós de alumina hidratada, tratadas termicamente a 300 °C, 1100 °C e 1200 °C obtidos na tabela 4.2, e com o valor da densidade teórica da alumina (ρ) em g/cm^3 calcula-se o tamanho do diâmetro médio (D_m) de partículas calculados através da equação 4.1.

$$D_m = \frac{6}{\rho \cdot A_s} \quad \text{Equação 4.1}$$

Os cálculos dos diâmetros médios das partículas da alumina em diferentes sínteses químicas e temperaturas de tratamento térmico diferentes, estão representados na tabela 4.4.

A alumina hidratada (bayerita) solvatada com álcool etílico com tratamento térmico em 300 °C apresentam pós nanoparticulados. Enquanto as aluminas solvatadas com água e ácido acético em 300 °C não apresentam partículas em escalas nanométricas.

Todas as aluminas na temperatura de 1100 °C, solvatadas com água e ácido acético na fase α e solvatadas com álcool etílico na fase de transição θ e fase estável α apresentam partículas em escalas nanométricas.

Observa-se que a alumina solvatada com álcool etílico na fase de θ e α em 1100 °C apresenta menor tamanho de partículas em escala na escala nanométrica. Esse fato, provavelmente está relacionado com a ponto de fusão e força intermolecular.

O álcool etílico apresenta ponto de ebulição 78 °C, a água 100 °C e ácido acético 118 °C. Conclui-se então que o álcool etílico apresenta menor ponto de fusão e conseqüentemente possui uma força intermolecular menos forte.

A força intermolecular presente no álcool etílico, água e ácido acético é do tipo ponte de hidrogênio, e essa força é menos intensa (menos polar) entre os polos positivos do hidrogênio com o polo negativo do oxigênio na molécula do álcool etílico, ocasionando então partículas menores de alumina.

A solvatação do precipitado de alumina com álcool etílico, realizada no procedimento experimental, cria-se uma superfície de grupos etoxi no precipitado que inibe a formação de aglomerados interpartículas, obtendo então um produto não aglomerado [65].

E as aluminas solvatas nas três rotas químicas com tratamento térmico de 1200 °C na fase estável α não apresentam partículas em escalas nanométricas.

Tabela 4.4 - Valores de diâmetro de partícula dos pós de alumina solvatadas em rotas químicas e temperaturas diferentes.

Tratamento Térmico (°C)	Diâmetro de nanopartícula (solvatado água) (nm)	Diâmetro de nanopartícula (solvatado álcool) (nm)	Diâmetro de nanopartícula (solvatado ácido) (nm)
300	216	10	251
1100	54 (α)	25 ($\theta + \alpha$)	75 (α)
1200	252 (α)	168 (α)	116 (α)

4.5. Morfologia das partículas dos pós

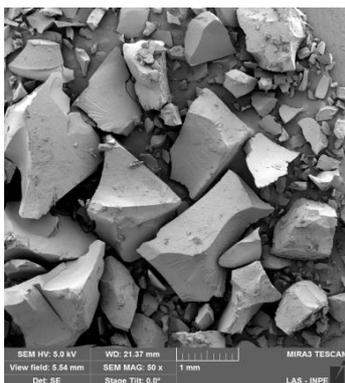
Os três tipos de pós de alumina hidratada foram secos na temperatura ambiente em condições estáticas e submetidos aos tratamentos térmicos de 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C durante 60 minutos em forno convencional e analisadas as imagens obtidas por FEG-MEV. A caracterização morfológica destes pós é verificada nas Figuras 4.8 a 4.11.

Analisando as imagens da Figura 4.8, observa-se que o pó de alumina hidratada e seco na temperatura ambiente as partículas apresentam majoritariamente formato irregular, resultado da secagem estática e desaglomeração parcial em geral. De acordo com as análises das curvas de DRX estes materiais são formados por nanocristais com tamanhos de aproximadamente 30 nm. Este valor é coerente uma vez que as aluminas

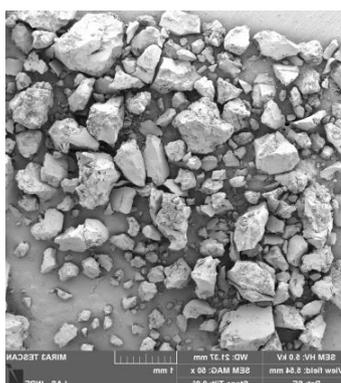
hidratadas foram precipitadas com os mesmos parâmetros de processo, sendo diferenciadas apenas pela substância de solvatação utilizada.

Figura 4.8 – Imagens obtidas por FEG-MEV da superfície do pó aglomerado das aluminas hidratadas solvatadas com:

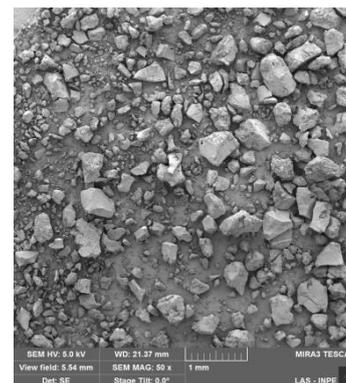
a) água.



b) álcool etílico.



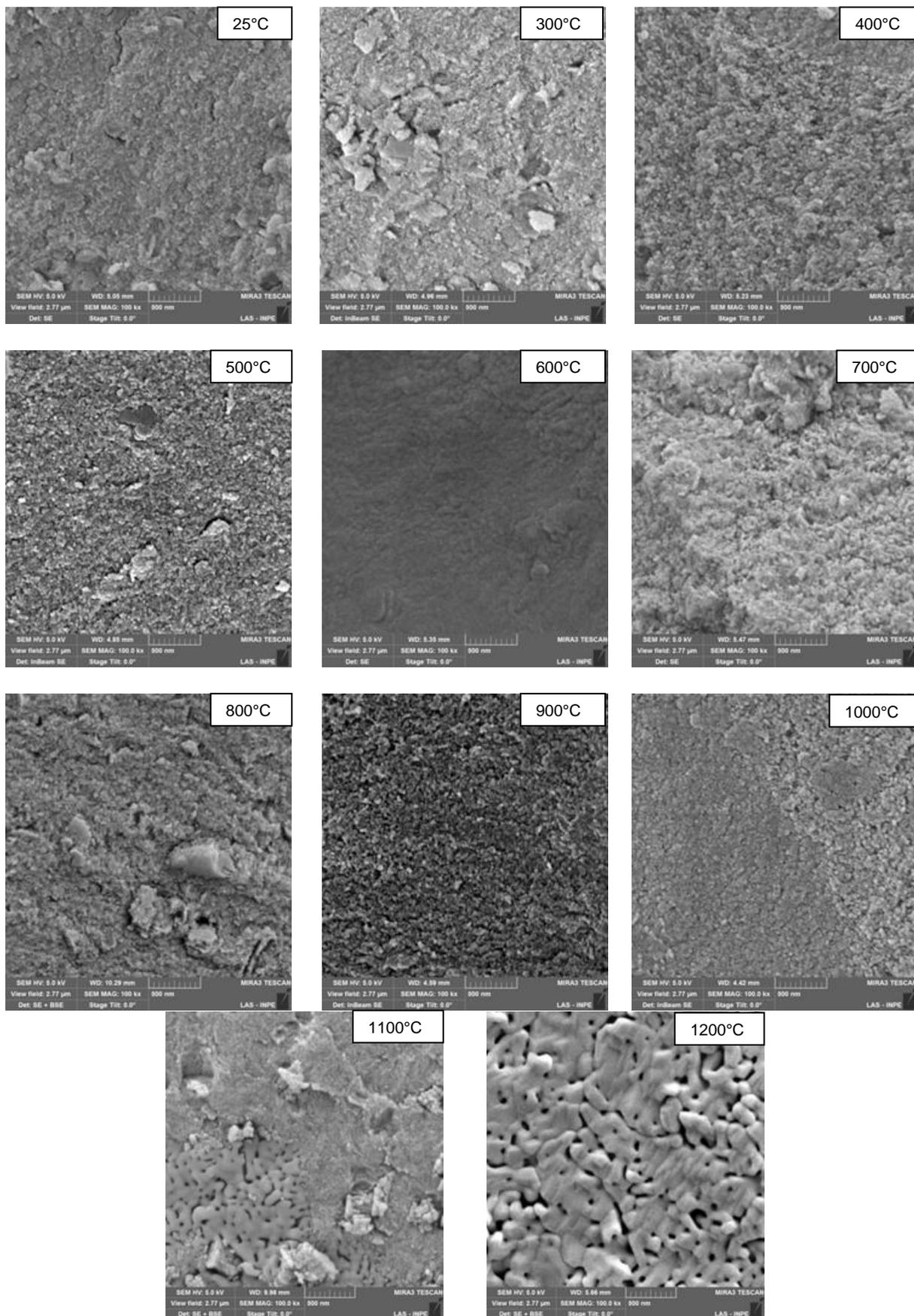
c) ácido acético.



Fonte: Produção do autor

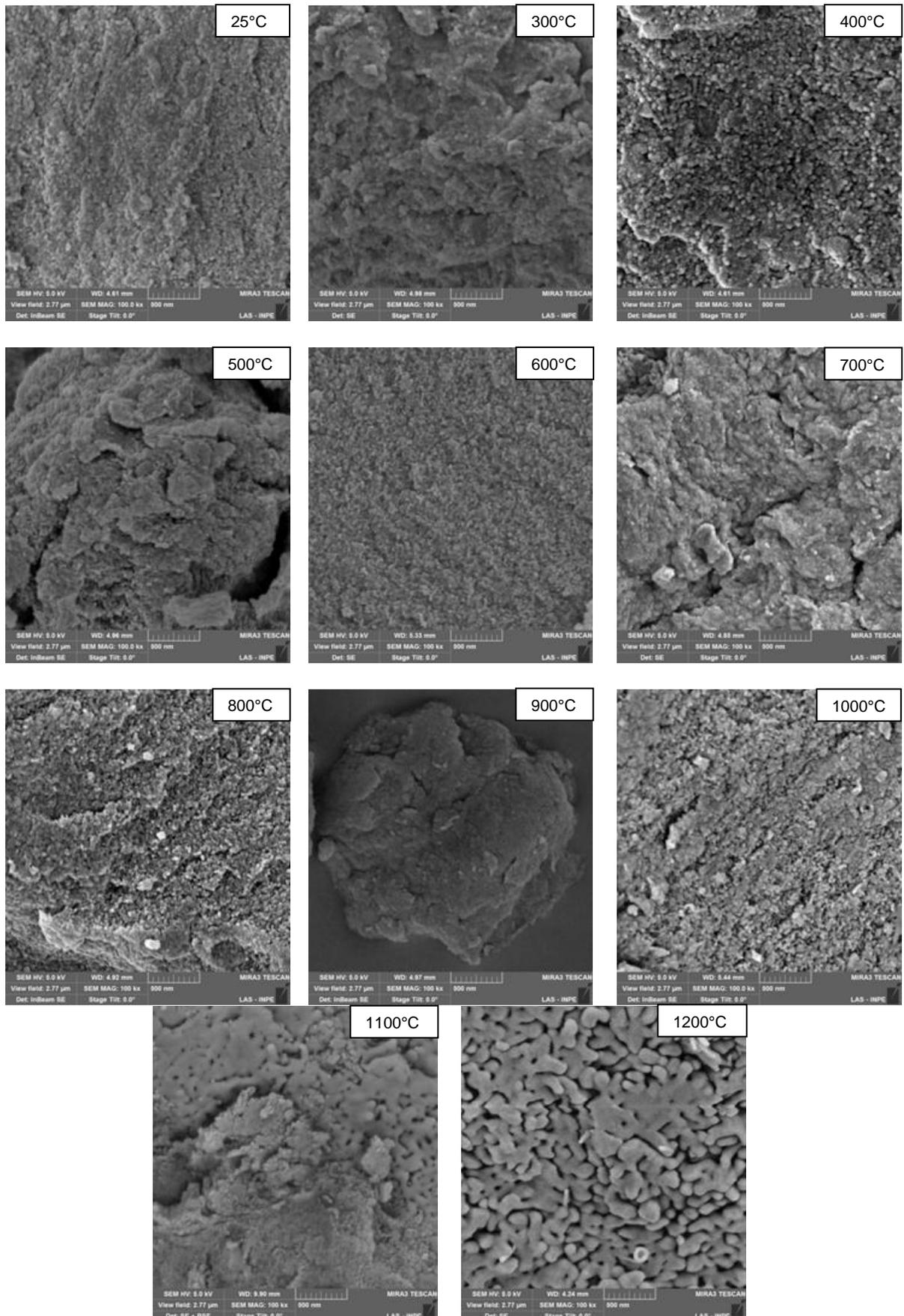
As Figuras 4.9 a 4.11 mostram os pós solvatados com água, álcool etílico e ácido acético e tratados termicamente em várias temperaturas. Apesar da resolução das imagens (100.000x) é difícil visualizar os tamanhos das partículas e seus estados de aglomeração para a alumina hidratada e as aluminas de transição (tratadas até 1000 °C). Observa-se que os pós de alumina tratados em 1100 °C apresentam regiões onde as partículas estão começando a sinterizar, apresentado características de agregação. No entanto, para todas as aluminas α calcinadas em 1200 °C os pós apresentaram características de agregação, com as partículas no segundo estágio de sinterização.

Figura 4.9 – Imagens obtidas por FEG-MEV dos pós de alumina hidratada, lavado/solvatado com água, sem e com tratamentos térmicos em várias temperaturas.



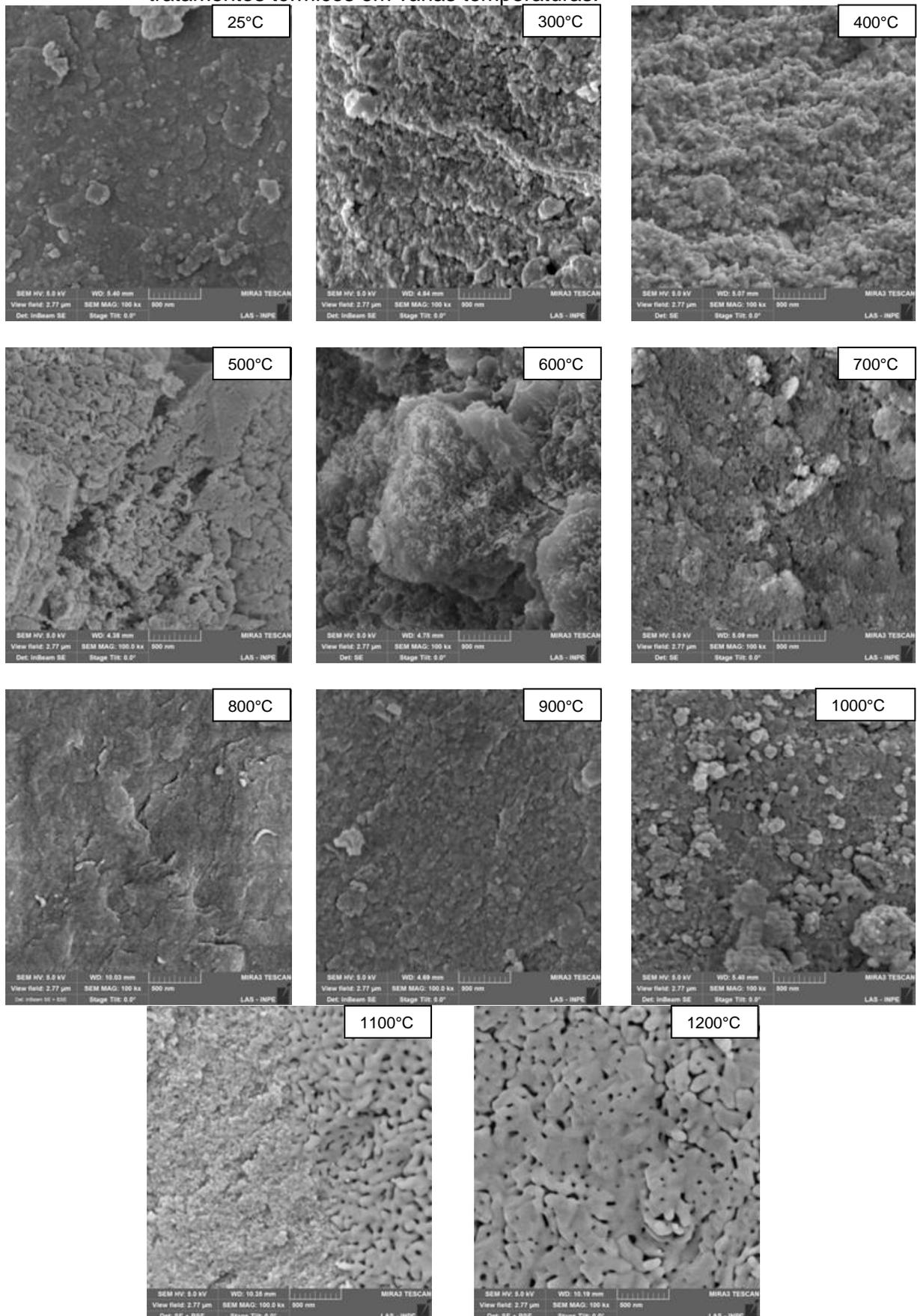
Fonte: Produção do autor

Figura 4.10 – Imagens obtidas por FEG-MEV dos pós de alumina hidratada solvatados com álcool etílico, sem e com tratamento térmico em várias temperaturas.



Fonte: Produção do autor

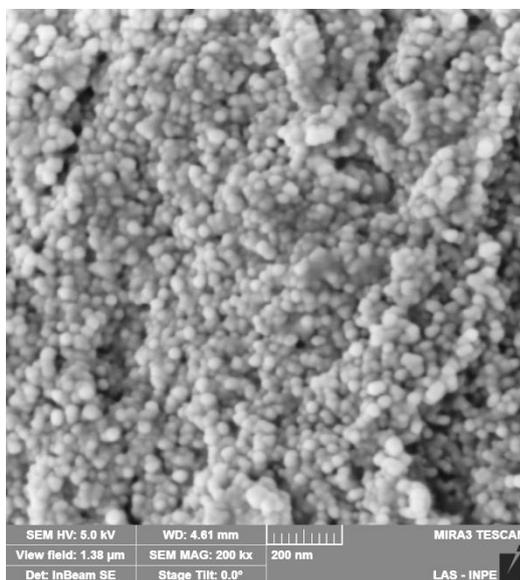
Figura 4.11 - Imagens obtidas por FEG-MEV dos pós de alumina hidratada solvatada com água e imerso numa solução aquosa de ácido acético, sem e com tratamentos térmicos em várias temperaturas.



Fonte: produção do autor

A Figura 4.12 mostra a forma aproximadamente esférica das nanopartículas da alumina hidratada baierita, obtida neste trabalho.

Figura 4.12 – Imagem obtida por MEV para a alumina hidratada solvatada com álcool etílico.



Fonte: Produção do autor

5. CONCLUSÕES

O método da síntese sol-gel utilizado neste trabalho, foi eficaz para a obtenção da alumina hidratada que apresentou um pó que manteve a pureza química e adequada homogeneidade de aglomerados de nanopartículas.

Os resultados obtidos neste trabalho indicaram, através dos difratogramas de DRX, que o pó obtido na precipitação de alumina hidratada e solvatado com solução aquosa de ácido acético a 40 %, apresentou ser composto pela fase cristalina estável da alumina (fase α) após tratamento térmico em 1100 °C. O pó solvatado com álcool etílico somente em 1200 °C apresentou fase alumina α . Conclui-se que na solvatação com álcool etílico ocorre o retardamento da formação da fase α .

De acordo com os valores de diâmetros de partículas do pó, obtidos com dados de área superficial específica através do método BET, todas as partículas dos pós de alumina α calcinadas em 1100 °C apresentaram tamanhos de partículas na escala nanométrica (valores de diâmetros menores que 100 nm).

E em relação ao tratamento térmico (calcinação) realizado em 1200 °C, os pós não formaram nanoparticulados, apresentaram tamanhos de partículas acima da escala nanométrica (maior que 100 nm). Estes pós apresentaram características submicroparticulado, formados por agregados de nanopartículas.

Foram observadas variações nas temperaturas de formação das fases cristalinas das aluminas de transição (η e θ) e da alumina α , comparando com os dados da literatura. Porém, são necessários estudos em intervalos menores de temperatura de tratamentos térmicos para a confirmação destas observações.

Para a obtenção de informações mais confiáveis, as curvas de DSC-TGA, precisam ser obtidas com taxas de aquecimento menores. As curvas apresentadas indicaram cinéticas lentas para a evaporação de água estrutural e para as transformações de fases cristalinas.

Pretende-se, com os resultados deste trabalho, continuar a investigação sistemática deste tipo de síntese, visando a obtenção de pós nanoparticulados de alumina cristalina na fase α para a utilização na obtenção de cerâmicas nanoestruturadas.

Em trabalhos futuros recomenda-se investigar:

- o efeito do agente solvatante no potencial zeta da suspensão de nanopartículas de aluminas hidratadas;

- métodos de secagem dinâmica dos pós para minimizar a formação de aglomerados de nanopartículas grandes e obtenção de uma faixa de distribuição de tamanhos estreita;
- tratamentos térmicos em forno de micro-ondas para estudar as temperaturas de formação de aluminas de transição e alumina α e manter as características morfológicas dos pós nanoparticulados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BARRY, C. C.; GRANT, N. M. *Ceramic Materials: Science and Engineering*. Springer, USA, 2007.
- [2] RING, T.A. *Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis*. Academic Press, New York, 1995.
- [3] GUSEV, A. I. *Nanocrystalline Materials: Synthesis and Properties*. In: CONTESCU, C.; PUTYERA, K. *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology (5 Vols)*. Marcel Dekker, New York, 2004.
- [4] SCHMID, G. **Nanoparticles – from theory to application**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2004.
- [5] GLEITER, H. *Nanostructured Materials: basic concepts and microstructures*. **Acta Mater.**, v. 48, p. 1-29, 2000.
- [6] SESHADRI, R. *Oxide Nanoparticles*. In: RAO, C. N. R.; MULLER, A.; CHEETHAM, A. K. *The Chemistry of Nanomaterials - Synthesis, Properties and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007, p. 94-112.
- [7] MURAMATSU, A. *Liquid-phase processing*. In: WASEDA, Y.; MURAMATSU, A. (ed.) **Morfology Control of Materials and Nanoparticles: Advanced Materials Processing and Characterization**. John Wiley & Sons, USA, 2004, p. 25-64.
- [8] VISWANATHA, R.; SARMA, D. D. *Growth of Nanocrystals in Solution*. In: RAO, C. N. R.; MÜLLER, A.; CHEETHAM, A. K. *Nanomaterials Chemistry – Recent Developments and New Directions*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2007, p. 139-170.
- [9] SIGMUND, W.; PYRGIOTAKIS, G.; DAGA, A. *Theory and Applications of Colloidal Processing*. In: LEE, B.; KOMARNENI, S. *Chemical Processing of Ceramics*, 2nd ed. CRC Press - Taylor & Francis Group, LLC, New York, USA, 2005, P. 269-302.
- [10] NIEDERBERGER, N.; ANTONIETTI, M. *Sol–gel Routes to Nanocrystalline Metal Oxides*. In: RAO, C. N. R.; MÜLLER, A.; CHEETHAM, A. K. *Nanomaterials Chemistry – Recent Developments and New Directions*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2007, p. 119-138.

- [11] WINTERER, M. **Nano-crystalline Ceramics: Synthesis and Structure**. Springer-Verlag, Berlin, Germany, 2002.
- [12] GANGULI, D. **Sol-Gel Derived Powders and Bulk Ceramics**. In: SAKKA, S. (editor). Handbook of Sol-Gel Science and Technology- Volume I: Sol-Gel Processing – processing, Characterization and Application. Springer-Verlag Inc., New York, 2004.
- [13] GITZEN, W. H. **Alumina as a ceramic material**. Columbus: The American Ceramic society, Inc, 1970.
- [14] WEFERS, B. C.; BELL, G. **Oxides and hydroxides of aluminum**. Alcoa Research Laboratories Center, Technical Paper n.19, Pittsburg, USA, 1997.
- [15] 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.
- [16] SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H.; TOLEDO, S. P. Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies. **Mat. Res.**; v. 3 n. 4, p. 1-14, 2000.
- [17] STREKOPYTOV, S.; EXLEY, C. Thermal analyses of aluminium hydroxide and hydroxyaluminosilicates. **Polyhedron**, v. 25, p. 1707–1713, 2006.
- [18] SHIN, D-C et al. Study on α -alumina precursors prepared using different ammonium salt precipitants. **J. Indus. Engin. Chem.**, v. 20, p. 1269-1273, 2014.
- [19] WU, Z.; SHEN, Y.; DONG, Y. (**Study on the morphology of α -Al₂O₃ precursor prepared by precipitation method**). **J. Alloys Comp.**, v. 467, p. 600-604, 2009.
- [20] DU, X.; WANG, Y.; SU, X.; LI, J. The influence of pH on the microstructure and phase transformation of aluminum hydroxide. **Powder Techn.**, v. 192, p. 40-46, 2009.
- [21] SAHA, B. P.; KUMAR, V.; JOSHI, S.V.; BALAKRISHNAN, A.; MARTIN, C. L. Investigation of compaction behavior of alumina nanopowder. **Powder Tech.**, v. 224, p. 90-95, 2012.

- [22] TEMUUJIN, J.; JADAMBAA, Ts.; MACKENZIE, K. J. D.; ANGERER, P.; PORTE, F.; RILEY, F. Thermal formation of corundum from aluminium hydroxides prepared from various aluminium salts. **Bull. Mater. Sci.**, v.. 23, n. 4, p. 301–304, 2000.
- [23] SHIN, D-C et al. Study on α -alumina precursors prepared using different ammonium salt precipitants. **J. Indus. Engin. Chem.**, v. 20, p. 1269-1273, 2014.
- [24] KUMAR, A. **Synthesis and Sintering of Alumina Precursor Powder Prepared in Hydroxyhydrogel Form**. Thesis, Department of Ceramic Engineering National Institute of Technology Rourkela, India, 2013
- [25] FONSECA, S. A. Processamento e caracterização de pós e de cerâmicas de alumina total e parcialmente nanoestruturadas. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais - Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores), Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais e Inovação - INPE, São José dos Campos, SP, 2008, 89p.
- [26] FONSECA, S. T. ; NONO, M. C. A. ; CAIRO, C. A. A. . Microstructure study of alumina ceramics from powder mixtures of nano and microsized particles. *Materials Science Forum*, v. 530, p. 661-664, 2006.
- [27] SILVELENE SILVA, A. Síntese química e calcinação por microondas de pós nanoestruturados de alumina. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais - Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores), Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais e Inovação - INPE, São José dos Campos, SP, 2010, 60p.
- [28] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons: New York, 4^a ed., v. 2, 252-267, 1992.
- [29] BLAKER, R.E., WALTER, L.M. Effects of organic acids on the dissolution of orthoclase at 80°C and pH 6, **Chemical Geology**, n.132, p. 91-102, 1996.
- [30] CLAR, C.; SCIAN, A. N. e AGLIETTI, E. F. Synthesis and characterization of aluminum carboxylate gels. **Thermochimica Acta**, v. 407, pp.33-40, 2003.

- [31] BALAGOPAL, N., WARRIER, K.G.K., DAMODARAN A.D., Colloidal processing of sol-sprayed ceramic particulate composites. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.12, p.449-543, 1993.
- [32] PRADHAN, J. K.; BHATTACHARYA, I. N.; DAS, S. C.; DAS, R. P. e PANDA, R. K. Characterisation of fine polycrystals of metastable η -alumina obtained through a wet chemical precursor synthesis. **Mater. Sci. Eng.**, B77, p. 185-192, 2000.
- [33] MACKENZIE, K.J.D., TEMUJJIN, J., SMITH, M.E., ANGERER, P., KAMESHIMA, Y., Effect of mechanochemical activation on the thermal reactions of boehmite (γ -AlOOH) and γ -Al₂O₃, **Thermochemica Acta**, n. 359, p. 87-94, 2000.
- [34] BAGWELL, R.B.; MESSING, G.L. Critical factors in the production of sol-gel derived porous alumina. **Key Engineering Materials**, v.115, p. 45-63, 1996.
- [35] KRELL, M.; MA, H. Nanocorundum – Advanced synthesis and processing. **NanoStructured Materials**, v. 11, n. 8, p.1141-1153, 1999.
- [36] 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.**, v. 103, p. 299-303, 1999.
- [37] DENG, Z.-Y.; FUKUSAWA, T.; ANDO, M. High-surface-area alumina ceramics fabricated by the decomposition of Al(OH)₃. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 84, n. 3: p. 485-491, 2001.
- [38] HAHN, H.; PADMANABHAN, K. A. Mechanical response of nanostructured materials. **NanoStructurede Materials**, v. 6, n. 1-4, p. 191-200, 1995.
- [39] BIRRINGER, R. nanocrystalline materials. **Materials Science and Engineering A**, v. 117, p. 33-43, 1989.G.
- [40] EDELSTEIN A. S., CAMMARATA R. C. **Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications**, Physics Publishing, London, UK, 1996.
- [41] REED J. S. **Principles of Ceramic Processing**, John Wiley & Sons, New York, 1994.

- [42] SCHMID, G. **Nanoparticles – from theory to application**. [S.I.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2004.
- [43] SCHIMDT, H. The sol-gel process for the synthesis and processing of ceramic powders, **Interceram**, v. 43, n. 2, p. 90-93, 1994.
- [44] RAJAEIYAN, A.; BAGHERI-MOHAGHEGHI, M. M. Comparison of sol-gel and co-precipitation methods on the structural properties and phase transformation of γ and α -Al₂O₃ nanoparticles. **Adv. Manuf.**, v. 1 , p. 176–182, 2013.
- [45] SHOJAIE-BAHAABAD, M.; TAHERI-NASSAJ, E. Economical synthesis of nano alumina powder using an aqueous sol–gel method. **Materials Letters**, v. 62. p. (2008) 3364–3366.
- [46] ZHANG, X. **Nanocrystalline functional alumina and boehmite materials: synthesis, characterization and applications**. Thesis, Tampere University of Technology, Public. 819, 2009, 74p.
- [47] FARAG, H. K.; ENDRES, F. Studies on the synthesis of nano-alumina in air and water stable ionic liquids. **J. Mater. Chem.**, v. 18, p. 442-449, 2008.
- [48] LI, J.; PAN, Y.; GE, Q.; GUO, J. Low temperature synthesis of ultrafine α -Al₂O₃ powder by a simple aqueous sol-gel process. **Ceram. Intern.**, v. 32, 587-591, 2006.
- [49] FARAHMANDJOU, M.; GOLABIYAN, N. Synthesis and characterization of alumina (Al₂O₃) nanoparticles prepared by simple sol-gel method. **Int. J. Bio-Inorg. Hybr. Nanomater.**, v. 5, n. 1, p. 73-77, 2016.
- [50] 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, p. 2377-2380, 2004.
- [51] 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.**, v. 103, p. 299-303, 1999.
- [52] ZARZYCKI, J. New methods in sol-gel synthesis., in São Carlos – SP – Brazil 14-19 august 1989. In: AEGERTER, M. A.; JAFELICCI JR, M.; SOUZA, D. F.; ZANOTTO, E. D. **Proceedings of the Winter School on Glasses and Ceramics from Gels**. World Scientific Publishing Co., Singapore, p. 257-272, 1989.

- [53] DZISKOING, V. A.; IVANOVA, A. S. Formation of aluminum hydroxide during aging. **Kinetika i Kataliz**, v. 17, n. 2, p. 483-490, 1976.
- [54] TAUROZZI, J. S.; HACKLEY, V. A.; WIESNER, M. R. **Preparation of nanoparticle dispersions from powdered material using ultrasonic disruption**. National Institute of Standards and Technology. NIST Special Publication 1200-3, USA, 2012.
- [55] OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. Dispersão e Empacotamento de Partículas – Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico. Fazenda Arte, São Paulo, SP, 2000, 195p.
- [56] GUANG, J., SUN, X., Syntheses and sintering behavior of a nanocrystalline α -alumina powder, **Acta Materialia**, n.48, p.3103-3112, 2000.
- [57] SCHIMDT, H The sol-gel process for the synthesis and processing of ceramic powders, **Interceram**, v. 43, n. 2, p. 90-93, 1994.
- [58] LUAN, W.-L.; GAO, L.; GUO, J.-K. Study on drying stage of nanoscale powder preparation. **NanoStructured Materials**., v.10, n.7, p.1119-1125, 1999.
- [59] BAGWELL, R. B.; MESSING, G. L. Critical factors in the production of sol-gel derived porous alumina. **Key Engineering Materials**, v. 115, p. 45-63, 1996.
- [60] DENG, Z.-Y.; FUKUSAWA, T.; ANDO, M. High-surface-area alumina ceramics fabricated by the decomposition of $\text{Al}(\text{OH})_3$. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 84, n. 3, p. 485-491, 2001.
- [61] SNOOG, D. A.; HOLLER, F. J. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª Edição, Bookman, Porto Alegre, Brasil, 2002, 836p.
- [62] IONASHIRO, M. **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. Giz Editorial, São Paulo, Brasil, 2004, 882p.
- [63] KAMMLER, H. K.; MÄDLER, L. Characterization of Fine Dry Powders. In: LEE, B.; KOMARNENI, S. **Chemical Processing of Ceramics**, 2nd ed. CRC Press - Taylor & Francis Group, LLC, New York, USA, 2005, p. 233-265.

- [64] NONO, M. C. A. Compaction behavior study of powder composed by nanoparticles agglomerates and aggregates. **Materials Science Forum**, v. 530, p. 461-466, 2006.
- [65] READEY, M. J.; LEE, R. ; HALLORAN, J.; HEUER, A., Processing and sintering of ultra fine MgO-ZrO₂ and (MgO,Y₂O₃)-ZrO₂, *J. Am. Ceram. Soc.*, **13(6)**, p.1499-1503,(1990).