



MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÕES



sid.inpe.br/mtc-m21d/2021/08.13.16.41-TDI

ESTUDO DA SÍNTESE QUÍMICA DE ALUMINAS NANOPARTICULADAS COM TRATAMENTOS TÉRMICOS POR MICRO-ONDAS

Isabel Christina Franco Silva

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pela Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono, aprovada em 20 de julho de 2021.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34T/4593FUE>>

INPE
São José dos Campos
2021

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE
Coordenação de Ensino, Pesquisa e Extensão (COEPE)
Divisão de Biblioteca (DIBIB)
CEP 12.227-010
São José dos Campos - SP - Brasil
Tel.:(012) 3208-6923/7348
E-mail: pubtc@inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE - CEPPII (PORTARIA Nº 176/2018/SEI-INPE):

Presidente:

Dra. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Coordenação-Geral de Ciências da Terra (CGCT)

Membros:

Dra. Ieda Del Arco Sanches - Conselho de Pós-Graduação (CPG)
Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia, Tecnologia e Ciência Espaciais (CGCE)
Dr. Rafael Duarte Coelho dos Santos - Coordenação-Geral de Infraestrutura e Pesquisas Aplicadas (CGIP)
Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon
Clayton Martins Pereira - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Divisão de Biblioteca (DIBIB)
André Luis Dias Fernandes - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Ivone Martins - Divisão de Biblioteca (DIBIB)
André Luis Dias Fernandes - Divisão de Biblioteca (DIBIB)



MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÕES



sid.inpe.br/mtc-m21d/2021/08.13.16.41-TDI

ESTUDO DA SÍNTESE QUÍMICA DE ALUMINAS NANOPARTICULADAS COM TRATAMENTOS TÉRMICOS POR MICRO-ONDAS

Isabel Christina Franco Silva

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pela Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono, aprovada em 20 de julho de 2021.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34T/4593FUE>>

INPE
São José dos Campos
2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Silva, Isabel Christina Franco.

Si38e Estudo da síntese química de aluminas nanoparticuladas com tratamentos térmicos por micro-ondas / Isabel Christina Franco Silva. – São José dos Campos : INPE, 2021.

xxiv + 55 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21d/2021/08.13.16.41-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2021.

Orientadora : Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono.

1. Nanopartícula. 2. Alumina. 3. Micro-ondas. 4. 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/).



INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

DEFESA FINAL DE DISSERTAÇÃO DE ISABEL CHRISTINA FRANCO SILVA BANCA Nº 102/2021, REG 142549/2017

No dia 20 de julho de 2021, às 14h00min, por Vídeo Conferência, o(a) aluno(a) mencionado(a) acima defendeu seu trabalho final (apresentação oral seguida de arguição) perante uma Banca Examinadora, cujos membros estão listados abaixo. O(A) aluno(a) foi APROVADO(A) pela Banca Examinadora por unanimidade, em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de Mestra em Engenharia e Tecnologia Espaciais / Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. O trabalho precisa da incorporação das correções sugeridas pela Banca Examinadora e revisão final pelo(s) orientador(es).

Título: “Estudo da síntese química de aluminas nanoparticuladas com tratamentos térmicos por micro-ondas”.

Membros da Banca

Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono - Presidente/Orientadora - INPE

Dr. João Paulo Barros Machado - Membro Interno - INPE

Dr. João Marcos Kruszynski de Assis - Membro Externo - AMR/IAE/DCTA



Documento assinado eletronicamente por **João Paulo Barros Machado, Analista em Ciência e Tecnologia**, em 14/10/2021, às 22:48 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maria Do Carmo de Andrade Nono, Pesquisador Titular**, em 21/10/2021, às 12:11 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

Documento assinado eletronicamente por **JOAO MARCOS KRUSZYNSKI DE ASSIS (E), Usuário Externo**, em 27/10/2021, às 19:55 (horário oficial de Brasília),



com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <http://sei.mctic.gov.br/verifica.html>, informando o código verificador **8227387** e o código CRC **520F4FE8**.

Referência: Processo nº 01340.003148/2021-41

SEI nº 8227387

“Não sei se estou perto ou longe demais, se peguei o rumo certo ou errado. Sei apenas que sigo em frente, vivendo dias iguais de forma diferente. Já não caminho sozinho, levo comigo cada recordação, cada vivência, cada lição. E, mesmo que tudo não ande da forma que eu gostaria, saber que já não sou o mesmo de ontem me faz perceber que valeu a pena.”

Albert Einstein

“Dai me Senhor, a perseverança das ondas do mar, que fazem de cada recuo um ponto de partida para um novo avanço”

Cecília Meireles

Dedico ao meu saudoso meu pai, Carlos, à minha mãe Maria Edna, pelo amor, incentivo, e apoio em todos os momentos e aos meus amigos espirituais que sempre estiveram ao meu lado nesta jornada.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela concretização deste estudo.

E a todos que colaboraram diretamente e indiretamente na elaboração desta dissertação.

Especialmente:

À minha orientadora, Prof.^a Dra. **Maria do Carmo de Andrade Nono**, que aceitou me orientar mesmo com todos os obstáculos que encontrei ao longo do curso e com paciência e boa vontade sempre transmitiu seus conhecimentos técnico e teórico.

Ao Prof.^a Dr. **João Paulo Machado**, que sempre esteve à disposição quando precisei tirar dúvidas.

Aos colegas do grupo TECAMB, **Camila Mendes Porto e Anderson Barbosa Nunes**, pelas colaborações e sugestões.

Um agradecimento muito especial ao **Daniel Alessander Nono**, sua colaboração foi de fundamental importância, dando-me suporte necessário para a finalização deste trabalho.

Ao colega **Javier Sierra**, que se colocou à disposição para obter as imagens do MEV/FEG.

Aos **professores da PG-ETE**, pelos ensinamentos.

Aos **membros da Banca Avaliadora**, que se dispuseram a dar suas contribuições.

Aos amigos e familiares, pela compreensão devido ao meu afastamento durante o período do mestrado.

À minha querida mãe, **Maria Edna**, pela vida de amor, carinho e cuidados, mesmo nos momentos mais difíceis. Te amo.

Ao meu falecido pai, **Carlos**, que sempre me incentivou a fazer o mestrado. Infelizmente, não pode em vida presenciar nossa vitória, mas sei que esteve sempre comigo nesta caminhada.

RESUMO

O tratamento térmico pelo uso de micro-ondas tem despertado um grande interesse na pesquisa científica devido sua rapidez, simplicidade e eficiência energética para obter materiais com características e propriedades diferenciadas em nível tecnológico. E como a alumina é uma das cerâmicas mais utilizadas na indústria, por possuir larga aplicação principalmente em materiais cerâmicos especiais, por ser um material inerte, de alta dureza e alto ponto de fusão, tornar-se um fator de motivação para o uso desta energia na etapa do tratamento térmico com o intuito de obter aluminas com propriedades otimizadas em relação aquelas obtidas por métodos convencionais. Os diferentes métodos de síntese da alumina, as fases cristalinas e os tamanhos de partículas estão intimamente ligados com suas propriedades. Este trabalho tem como objetivo produzir pós nanoparticulados de alumina na fase cristalina alfa (α). Foram sintetizadas nanopartículas de alumina pelo método sol-gel por precipitação. Numa solução saturada, utilizou-se como reagentes, nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) dissolvido em álcool etílico e hidróxido de amônio (NH_4OH) para precipitar a alumina hidratada ou hidróxido de alumínio, identificada como baierita. Após, o meio reacional foi exposto a agitação de ultrassom de alta intensidade (sonotron), através de um sistema de sonda de titânio e imersão direta, seguido de centrifugação e secagem dinâmica em banho de ultrassom para minimizar a aglomeração das nanopartículas. As nanopartículas de baierita, obtidas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a análise de área superficial pelo Método Brunauer-Emmett-Teller (BET). Os pós foram submetidos a tratamentos em micro-ondas em diferentes temperaturas (800, 900, 1000, 1100 e 1200°C). De acordo com os resultados de caracterização as aluminas tratadas em temperaturas de até 1100 °C por micro-ondas são compostas por nanopartículas e fase cristalina θ . No entanto, a fase cristalina alumina α está presente no pó tratado em 1200°C e são formados por micropartículas. Os resultados obtidos neste trabalho indicam a necessidade de mais estudos deste material, uma vez que não foi encontrado na literatura informações que possam esclarecer este comportamento.

Palavras chaves: Nanopartícula. Alumina. Micro-ondas. Síntese sol-gel.

STUDY OF THE CHEMICAL SYNTHESIS OF NANOPARTICULATED ALUMINES WITH MICROWAVE THERMAL TREATMENT

ABSTRACT

Thermal treatment using microwaves has aroused great interest in scientific research due to its speed, simplicity and energy efficiency to obtain materials with technologically differentiated characteristics and properties. Alumina is one of the most widely used ceramics in the industry, as it has wide application mainly in special ceramic materials, as it is an inert material, with high hardness and high melting point. The different methods of alumina synthesis, and the phases and sizes of particles are closely linked with its properties. This work aims to produce alpha alumina nanoparticles (α). The different methods of alumina synthesis, its phases and particle sizes are closely linked with its properties; therefore, the use of microwaves in the heat treatment step in order to obtain aluminas with different properties from those obtained by conventional methods is promising. This work aims to produce alumina nanoparticles in the alpha (α) phase using microwaves. Alumina nanoparticles were synthesized by the sol-gel method through precipitation. In a saturated solution, nonhydrated aluminum nitrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) dissolved in ethyl alcohol and ammonium hydroxide (NH_4OH) was used as reagents to precipitate the hydrated alumina, or aluminum hydroxide, identified as bayerite. Afterwards, the reactional system was exposed to high intensity ultrasound (sonotron) through a titanium probe system and direct immersion, followed by centrifugation and dynamic drying in an ultrasound bath to minimize the agglomeration of the nanoparticles. The bayerite nanoparticles obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and surface area analysis by the Brunauer Emmett-Teller Method (BET). The powders were submitted to microwave treatments at different temperatures (800, 900, 1000, 1100 and 1200°C). According to the characterization results, the aluminas treated at temperatures up to 1100 °C by microwave are composed of nanoparticles and a crystalline phase. However, the α alumina crystalline phase is present in the treated powder at 1200°C and are formed by microparticles. The results obtained in this work indicate the need for further studies of this material, since information that could clarify this behavior was not found in the literature.

Keywords: Nanoparticle. Alumina. Microwave. Sol-gel synthesis

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Representação esquemática de um material nanoestruturado, diferenciando os átomos do interior dos grãos (em preto) dos átomos que estão nos contornos de grão (em branco).	5
Figura 3.2 - Representação esquemática de uma partícula, mostrando as partículas primárias e secundárias.	6
Figura 3.3 - Equações químicas representando as transformações térmicas dos hidróxidos de alumínio até a formação da α -alumina, apresentando as faixas de existência das diferentes aluminas de transição.	7
Figura 3.4 - Representação da estrutura de α -alumina (a) e vista superior (b)..	8
Figura 3.5 - Esquema representando a transição sol-gel de um sol para o gel inorgânico e orgânico.	10
Figura 3.6 - Nucleação e crescimento do núcleo para um cristalito ilustrado em duas dimensões. a) núcleo; b) átomos aderem ao núcleo; c) cresce nova camada sobre as faces do núcleo; d) a formação de um cristal pela adição de várias camadas de átomos.	13
Figura 3.7 - Representação das formas de dispersão.....	16
Figura 3.8 - Possíveis estados de materiais particulados e/ou nanoparticulados.	17
Figura 3.9 - Métodos de aquecimento do meio reacional a) convencional b) por radiação de micro-ondas.	21
Figura 3.10 - Representação esquemática da polarização de moléculas de água devido ao campo elétrico gerado pelas micro-ondas.	22
Figura 5.1 - Fluxograma completo do procedimento experimental para obtenção da alumina α a partir de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	26
Figura 5.2 - Reação de precipitação	27
Figura 5.3 - Precipitado após ser submetido a energia ultrassônica direta	28
Figura 5.4 - Processo de secagem do pó em banho de ultrassom.	29
Figura 5.5 - Forno de micro-ondas BP-211(potência 3.200 W e frequência de 2,45 GHz).....	31

Figura 6.1 - Representação do esquema de cálculo da meia altura e 2θ do pico de maior intensidade da difração de raios X.	33
Figura 7.1 - Características visuais do material precipitado: a) após a precipitação, b) durante a decantação e c) durante a secagem dinâmica em ultrassom.....	35
Figura 7.2 - Imagem obtida por MEV para a alumina hidratada (baierita) solvatada com álcool etílico.....	36
Figura 7.3 - Estimativas para as taxas de aquecimento aplicadas durante o tratamento térmico no micro-ondas. Reprodução do gráfico de controle de temperatura (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1.000°C, (d) 1.100°C e (e) 1.200°C.....	37
Figura 7.4 - Imagens obtidas por FEG-MEV dos pós de alumina hidratada solvatadas com álcool etílico, sem e com tratamento térmico em várias temperaturas	39
Figura 7.5 - Secção transversal de um aglomerado com filme de metal condutor na superfície.....	40
Figura 7.6 - Difrátogramas dos pós secos obtidos na síntese química.	41
Figura 7.7 - Difrátogramas de raios X do pó obtido neste trabalho e tratado termicamente em diversas temperaturas.	42
Figura 7.8 - Sequência de transformações da baierita identificada por DRX neste trabalho.	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Constante dielétricas de alguns solventes	18
Tabela 4.1 - Substâncias químicas utilizadas e suas funções no processo sol-gel.	23
Tabela 7.1 - Valores estimados dos tamanhos médios dos cristalitos nos pós de alumina hidratada solvatado com álcool etílico.	43
Tabela 7.2 - Valores de área superficial específica dos pós de alumina hidratada, aluminas de transição e α - alumina em diferentes sínteses químicas e temperaturas de tratamentos térmicos.....	44
Tabela 7.3 - Valores de volume e raio médio de poros dos pós de alumina e temperaturas de tratamentos térmicos.....	45
Tabela 7.4 - Valores de diâmetro das nanopartículas nos pós tratados volume e raio médio de poros dos pós de alumina e temperaturas de tratamentos térmicos.....	46

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ATD – Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial.

ATD – Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial.

BET – Modelo para determinação de Área específica – siglas a partir das iniciais do nome dos autores Brunauer, Emmet e Teller.

CTE – Centro de Tecnologias Espaciais.

DRX – Difractometria de raios X.

EDX – Espectroscopia por dispersão de energia de raios X.

ICCD – International Centre for Diffraction Data.

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

LABAS – Laboratório Associado de Sensores e Materiais.

MEV-FEG – Microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo.

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

LISTA DE SÍMBOLOS

Al_2O_3 - Alumina ou óxido de alumínio.

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - Alumina trihidratada ou gibsita.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - Alumina trihidratada alfa ou baierita.

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - Alumina monohidratada ou diáspora.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - Alumina monohidratada gama ou boemita ou psedoboemita.

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - Nitrato de alumínio nonahidratado.

NH_4OH - Hidróxido de amônio.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - Alumina-alfa.

$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ - Alumina-delta.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - Alumina-gama.

$\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ - Alumina-chi.

$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ - Alumina-teta.

$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ - Alumina-eta.

$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ - Alumina-chi.

SiC - Carbetto de silício.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ - Álcool etílico.

GHz - Giga Hertz.

MHz - Mega Hertz.

nm - Nanometro ou 10^{-9}m .

rpm – rotação por minuto.

ϵ - constante dielétrica.

K - fator de forma adimensional de partículas aproximadamente esféricas.

θ - ângulo de Bragg (em graus).

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO: UM BREVE RELATO	1
2 OBJETIVOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Materiais cerâmicos nanoestruturados.....	4
3.2 Alumina	6
3.3 Principais métodos de síntese de alumina nanoparticulada.....	8
3.3.1 O processo Sol-gel	9
3.3.2 Obtenção de hidróxidos a partir de sais	12
3.3.3 Estabilidade de precipitação coloidal.....	15
3.3.4 Precipitação em meio não aquoso.....	17
3.4 Tratamentos térmicos de pós nanoparticulados.....	18
3.4.1 Calcinação em forno micro-ondas	20
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	23
4.1 Materiais.....	23
4.2 Equipamentos utilizados	24
5 METODOLOGIA	25
5.1 Procedimento experimental da obtenção e caracterização do pó nanoparticulado.....	25
5.2 Síntese de alumina e obtenção do gel	26
5.3 Etapas de lavagem e secagem	28
5.3.1 Lavagem por extração líquido-líquido.....	28
5.3.2 Etapa de secagem dos precipitados.....	29
5.4 Tratamentos térmicos por Micro-ondas.....	29
6 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS	32
6.1 Fases cristalinas e tamanho do cristalito.....	32
6.2 Análise microestrutural.....	33
6.3 Área superficial	34
6.4 Tamanho das nanopartículas.....	34
7 RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
7.1 Estimativa das taxas de aquecimento nos tratamentos térmicos	36

7.2	Morfologia das partículas dos pós.....	38
7.3	Fases cristalinas presentes nos pós	40
7.4	Tamanho médio dos cristalitos nos pós	43
7.5	Superfície específica e distribuição de tamanho de poros	43
8	CONCLUSÃO.....	47
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	48

1 INTRODUÇÃO: UM BREVE RELATO

O estudo dos nanomateriais é uma área em desenvolvimento mundial, que abriu para a possibilidade de manipular a matéria em escala atômica e molecular associada aos diferentes comportamentos observados nos materiais de dimensionalidade reduzida, com estruturas de tamanhos entre 1 a 100 nm. Dando a oportunidade de melhorar as propriedades mecânica, ótica, magnética e eletrônica em relação ao material microestruturado e/ou obter condições inovadoras, devido a efeitos de tamanho e de superfície em comparação às usuais dimensões micrométricas [1-6].

A pesquisa e o desenvolvimento de “cerâmica avançada” (cerâmica fina ou cerâmica de alta tecnologia), obtidas por meio de reações químicas estão em plena evolução na área de materiais, tratando-se atualmente de um dos domínios tecnológicos mais atrativos e de maior crescimento [7]. A “revolução nano” promete produtos inovadores em áreas estratégicas como, por exemplo, a de energia, medicina, informação, aeroespacial, segurança, ambiental e indústria.

A alumina (Al_2O_3) ou óxido de alumínio, é um material que alcançou notável importância tanto no ramo da cerâmica tradicional como na cerâmica avançada, devido as suas excelentes propriedades. A α -alumina (alfa), seu polimorfo mais estável, possui larga aplicação principalmente em materiais cerâmicos especiais, por ser um material inerte, de alta dureza, alto ponto de fusão (2.045°C), apresenta comportamento de isolante elétrico e não dissolve em soluções aquosas ácidas ou básicas [2,3]. O que possibilita ser utilizado como material abrasivo, na confecção de pedras preciosas, revestimento de fornos, componentes médicos para implantes ortopédicos e odontológicos e aplicações nas áreas espaciais e aeroespaciais.

Entretanto, a alumina alfa dificilmente se encontra comercialmente em tamanho nanométrico. Este fato é devido à dificuldade de produzir pós cerâmicos nanométricos por processos convencionais, como o processo Bayer, tal fase necessita de uma temperatura em torno de 1200°C para se formar completamente. Esse tipo de estrutura cristalina constitui através de uma

transformação reconstrutiva das fases de transição precursoras (com quebra e rearranjo de ligações químicas) seguida de um processo de nucleação e crescimento. Uma vez que a energia de ativação é alta para a ocorrência desses fenômenos, a alumina alfa se obtém em uma forma bastante agregada. Torna-se uma tarefa difícil, portanto, obter a fase alfa em forma de nanopartículas isoladas.

A síntese de hidróxidos de alumínio e seus produtos de desidroxilação tem sido foco do Grupo de pesquisas de Micro e Nanotecnologia em Cerâmicas e Compósitos (TECAMB). Dentre os trabalhos realizados dedicado ao estudo dos hidróxidos e óxidos de alumínio, o mais recente vem sendo colocado em rotas de síntese química para obter o pó na forma nanométrica.

Já investigaram a síntese e calcinação de aluminas submicroparticulada e nanoparticuladas com grande sucesso [8-11]. Estes óxidos nanoparticulados foram obtidos pela precipitação de alumina hidratada a partir de soluções de nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

No presente estudo são propostas investigações não convencionais nas etapas de síntese da alumina nanoparticulada, lavagem, secagem e calcinação de forma a minimizar a formação de agregados tanto no pó seco quanto calcinado. Na síntese do pó partiu-se do reagente inorgânico, nitrato de alumínio nonahidratado e, através da reação de precipitação associado a química sol-gel por co-precipitação, em agitação de banho ultrassônica, obteve-se um precipitado com características de óxido hidratado de alumínio, na forma cristalina de baierita, um trihidróxido. Seguido de lavagem em ultrassom e centrifugação, com intuito de separar os produtos solúveis de reação. Após o processo de secagem, para extração da parte líquida absorvida em contínua agitação em banho de ultrassom e calcinação em forno de micro-ondas obteve o óxido de alumínio – alumina.

O produto obtido neste estudo foi um pó de granulometria reduzida. Este produto foi caracterizado quanto ao método de obtenção, comportamento térmico, distribuição granulométrica e morfologia.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral desta dissertação constitui-se na obtenção e caracterização de pós de α -alumina nanoparticulada através de síntese sol-gel por precipitação e tratamentos térmicos por micro-ondas.

Como objetivos específicos foram propostos os seguintes trabalhos investigativos:

- Na etapa de precipitação, a agitação por banho de ultrassom, para minimizar a aglomeração/agregação de nanopartículas do precipitado;
- Na etapa de lavagem, agitação por sonotron (para desaglomerar as nanopartículas) e separação do precipitado por centrifugação (para diminuir as perdas na etapa de filtragem);
- Secagem do precipitado em banho de ultrassom, para minimizar a agregação de nanopartículas;
- Tratamentos térmicos dos pós obtidos em forno de micro-ondas nas temperaturas de 800 a 1200°C, e o tempo de tratamento térmico da alumina hidratada para a obtenção de α -alumina nanoparticulada e
- Caracterização as nanopartículas com técnicas microscópicas, difratométricas e BET para a determinação da área superficial.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Materiais cerâmicos nanoestruturados

A palavra “nano” é derivada do grego, que significa anão, sendo 1 nm equivalente a 10^{-9} m. Assim, nanotecnologia é o termo geral que se refere às técnicas, métodos de estudo, desenvolvimento de materiais e fabricação de dispositivos em escala atômica ou molecular. A obtenção e caracterização de materiais cerâmicos em nanoescala têm atraído considerável atenção na pesquisa fundamental e de desenvolvimento tecnológico, com a expectativa do impacto que os materiais nanoestruturados podem causar na melhoria da qualidade de vida e na preservação do meio ambiente.

Os materiais nanoestruturados são materiais nos quais os grãos ou partículas que os compõem são de tamanhos na escala nanométrica, grãos da ordem de tamanho, de 1 a 100 nm. E apresentam elevado grau de homogeneidade, e está relacionado com a distribuição e o tamanho das partículas nesse material. Esses nanopós podem ser obtidos por diversos processos: processamento químico, moagem de alta energia, entre outros. Os nanopós ou materiais nanoparticulados são pós compostos por nanopartículas [12].

Nanopartículas são termodinamicamente instáveis e têm a tendência natural de se agregarem e crescerem. Dessa forma, a ciência de nanomateriais se faz necessária, uma vez que a reprodutibilidade de características físicas e químicas de pós nanoparticulados é motivo de muitos estudos devido à dificuldade a ser alcançada.

Grande parte dos átomos em um material nanoestruturado estão localizados na superfície da partícula, por possuírem tamanho reduzido. Sendo assim, os materiais cerâmicos nanoestruturados por apresentarem esse tipo de estrutura, se caracterizam por possuírem uma grande fração volumétrica de contornos de grãos (ou interfaces), que corresponde até 50 % do volume total do material, com textura orientada ao acaso e o restante dos átomos situados nestes contornos. Na Figura 3.1 exemplifica um modelo físico de um material nanoestruturado,

diferenciando os átomos do interior dos grãos (preto) dos átomos nos contornos de grãos (branco) [13].

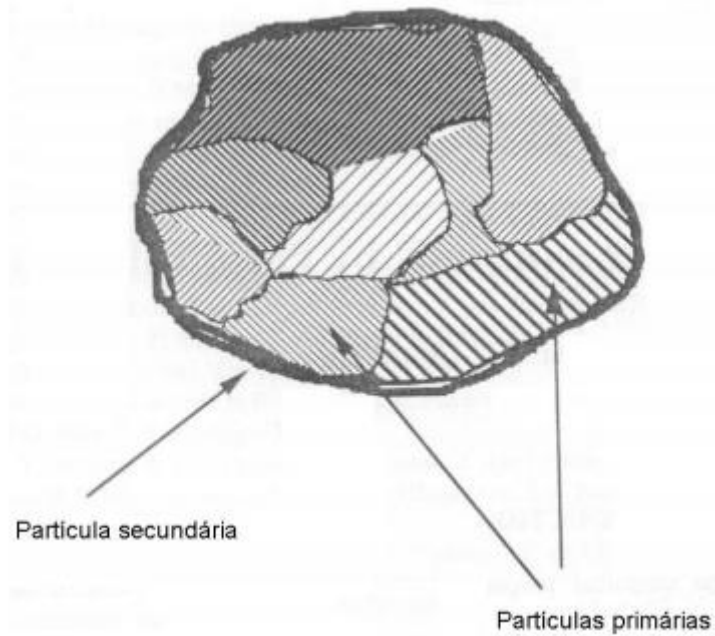
Figura 3.1 - Representação esquemática de um material nanoestruturado, diferenciando os átomos do interior dos grãos (em preto) dos átomos que estão nos contornos de grão (em branco).



Fonte: [13].

O tamanho do pó refere-se à dimensão da partícula, como pode ser observado por diferentes técnicas de imagem, tais como microscópio eletrônico de varredura (MEV) e o microscópio de transmissão (MET). As partículas podem ser classificadas em primárias e secundárias [14] de acordo com a Figura 3.2 e se apresentam como policristalinas, monocristalinas e/ou amorfas. Partículas primárias formam uma rede de partículas interconectadas com poros, chamado de estado de aglomeração, cuja natureza de ligação são por forças superficiais maiores que a força da gravidade como forças eletrostáticas, de Van der Waals, capilares [15]. Uma partícula secundária pode ser formada por várias subunidades de partículas primárias, identificado como agregado (aglomerado forte), cuja ligações são de natureza forte provenientes de processos de calcinação, fusão, reação química ou adição de um ligante. A partícula primária pode ser formada por um ou vários cristalitos. No caso das nanopartículas, o tamanho do cristalito pode coincidir com o tamanho da partícula primária [16].

Figura 3.2 - Representação esquemática de uma partícula, mostrando as partículas primárias e secundárias.



Fonte: [14].

3.2 Alumina

A alumina é o óxido de alumínio, Al_2O_3 , e é encontrada na natureza na forma minério de coríndon e de esmeril (coríndon natural impuro), como nas pedras preciosas safira e rubi. Também pode ser encontrada na forma de óxido hidratado, componente da bauxita.

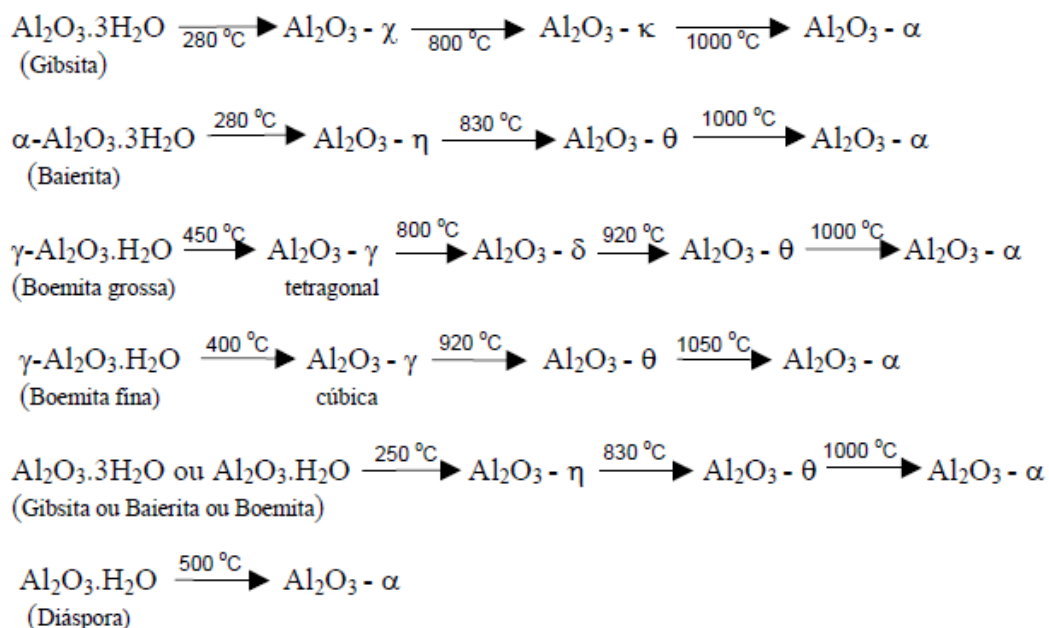
A partir da Segunda Guerra Mundial a alumina destacou-se e passou a ser utilizada como material base para a fabricação de isoladores de velas de ignição em substituição a porcelana e na fabricação de equipamentos de laboratórios, até então era só utilizada para a produção de alumínio.

O óxido de alumínio tem uma vasta área de aplicação, como por exemplo nas áreas: química (catálise), farmacêutica (desodorantes), eletrônica (isolantes elétricos), mecânica (ferramentas de corte), biológico e médico (implantes dentários), entre outras. Sua diversidade de aplicações está relacionada as suas

diferentes fases cristalográficas metaestáveis distintas, as quais são designadas por letras gregas, (α , θ , δ , κ , γ , η , χ), também chamados de polimorfos da alumina ou de aluminas de transição [17-20].

As fases de aluminas de transição obtidas abaixo de 1000°C não podem ser consideradas verdadeiros polimorfos, pois podem ainda conter ânions OH residuais. Há uma sequência de transformações seguidas pelos principais tipos de aluminas hidratadas, gibsite, baierita e boemita, bem como, as diversas transformações de fases cristalinas que se transformam pelo aquecimento em outras aluminas de transição. Estas fases são comumente obtidas a partir de uma das rotas de processamento apresentadas nas seguintes equações da Figura 3.3 [19,21].

Figura 3.3 - Equações químicas representando as transformações térmicas dos hidróxidos de alumínio até a formação da α -alumina, apresentando as faixas de existência das diferentes aluminas de transição.

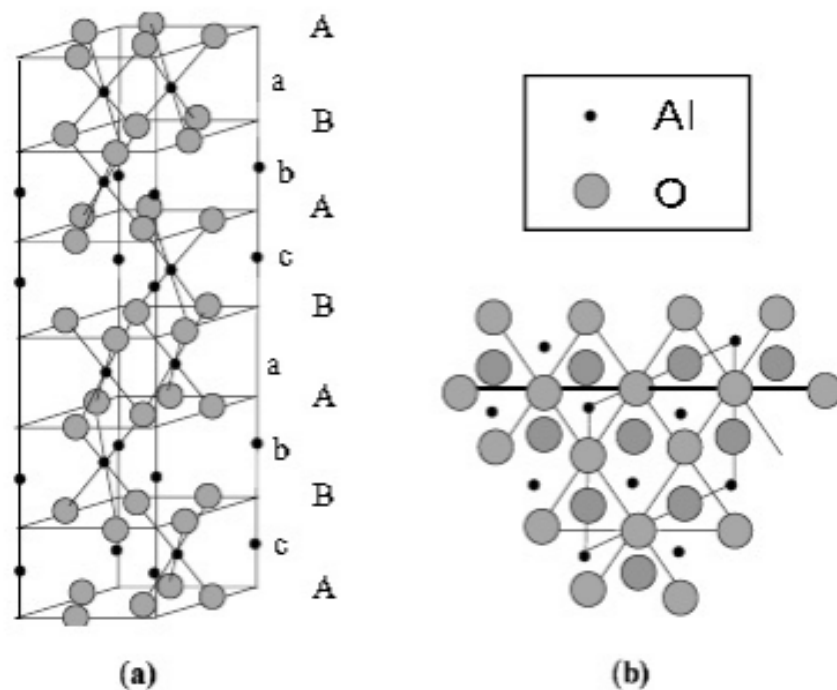


Fonte: Adaptado de [2,3, 6,9].

Os pós calcinados em temperatura acima de 1000°C ocorre a nucleação e o crescimento das partículas para a transformação na fase mais estável do óxido de alumínio, fase α . A alumina estável (fase α) se cristaliza no sistema

hexagonal-trigonal (romboédrica) cuja rede é representada por um empacotamento hexagonal de íons oxigênio (planos A e B) em que cada íon alumínio é coordenado a seis átomos de oxigênio. Neste arranjo, os cátions Al^{3+} ocupam dois terços dos sítios octaédrico formando três diferentes camadas contendo íons alumínio (a,b e c), como representado na Figura 3.4 [18].

Figura 3.4 - Representação da estrutura de α -alumina (a) e vista superior (b).



Fonte: [17].

3.3 Principais métodos de síntese de alumina nanoparticulada

Inicialmente, não há um método adequado para produzir materiais nanoestruturados. Os seguintes métodos têm sido utilizados para a produção de materiais nanoestruturados: síntese física via gasosa e síntese química via úmida.

A obtenção de nanopartículas de alumina via gasosa, ocorre pelo método evaporação e condensação (nucleação e crescimento) em um gás inerte. Várias outras técnicas têm sido registradas por melhorarem o índice de produção de nanopartículas de alumina, como por exemplo, o processamento via aerossol,

que incluem a síntese por combustão via chama, plasma, ablação a laser, condensação de vapor químico, pirólise de aspersão, entre outras. Para a produção via rota química úmida, destacam-se as técnicas sol-gel, síntese por combustão, co-precipitação, entre outras [23-25].

A síntese sol-gel é uma síntese química via úmida que pode ser usada na geração de nanopartículas de alumina através da formação de gel, precipitação, e tratamento térmico [26].

É desejável que as nanopartículas apresentem características como: aglomerado fraco ou ausência de agregados, alta pureza e distribuição de tamanhos de partículas homogêneas.

3.3.1 O processo Sol-gel

O processo sol-gel é uma técnica extremamente versátil para preparar materiais baseados em óxido de metais, e refere-se à formação de uma fase sólida amorfa, o gel, a partir de um líquido homogêneo, uma dispersão molecular ou uma suspensão coloidal. É comum as dispersões coloidais serem definidas como intermediárias entre as soluções verdadeiras e os sistemas heterogêneos (mistura), na qual as partículas dispersas são maiores que as das moléculas. Dessa forma, não são observadas (a olho nu) partículas dispersas com dimensões suficientes para favorecer um processo de decantação por ação da gravidade, tornando o sistema muito similar ao homogêneo macroscopicamente [27].

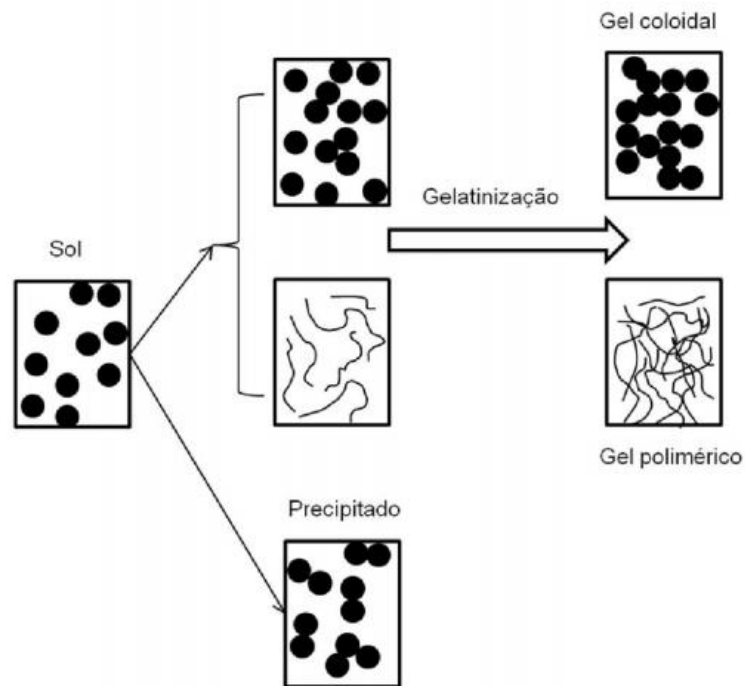
Define-se dispersão coloidal um sistema no qual partículas de dimensões coloidais (geralmente na faixa de 1 a 1000 nm) e de qualquer natureza física (gás, líquido ou sólido) estão dispersas em uma fase contínua de diferente composição ou estado. Um sol é uma dispersão de partículas sólidas de dimensões coloidais num meio líquido. O meio líquido é, comumente, água, mas pode ser qualquer líquido orgânico que não interfira na estabilidade das partículas, tal como etanol. Estas partículas, em concentrações adequadas, se juntam em cadeias formando uma estrutura rígida tridimensional preenchida com a fase líquida mecanicamente ligada. Esta estrutura é denominada gel, possui

poros e contém uma pequena quantidade da fase dispersa e apresentam alguma rigidez e elasticidade associadas com a interação entre partículas que podem estar ligadas umas às outras por ligações covalentes, pontes de hidrogênio, interações de dipolo, forças de Van der Waals ou apenas mecanicamente [21,27-29].

O sistema coloidal pode ser considerado polidisperso, quando as partículas dispersas possuem tamanhos diferentes, ou monodisperso onde as partículas dispersas possuem o mesmo tamanho.

Na Figura 3.5 é mostrada uma ilustração esquemática dos processos que ocorrem durante a transformação do sol em gel ou em precipitado nanoparticulado.

Figura 3.5 - Esquema representando a transição sol-gel de um sol para o gel inorgânico e orgânico.



Fonte: Adaptado de [10,21].

As vantagens que o processo sol-gel apresenta com relação aos métodos de processamento cerâmico convencionais podemos citar: os produtos sol-gel podem ser obtidos na forma de pó, como peças moldadas (monólitos), filmes

finos devido às propriedades singulares de conformação na transição do sol em gel. Os pós de óxidos produzidos têm uma estreita e controlada distribuição de tamanho, e pode ser obtido de uma forma extremamente pura ou combinada com outros metais [30,31].

As dificuldades encontradas no emprego do processo sol-gel está ligada ao controle do processo, dentre alguns podemos citar: rota da síntese, pH e temperatura e a agitação do meio de reação, concentração dos reagentes. A combinação destes fatores tem dificultado a compreensão dos mecanismos de formação dos géis de alumina hidratada, induzindo à dificuldade na reprodutibilidade das propriedades das aluminas resultantes. Um maior entendimento dos mecanismos de reações moleculares, da termodinâmica, da cinética e das modificações estruturais ainda são necessários [32-35].

Existem duas vidas básicas para o processo sol-gel, dependendo do precursor ser um sal inorgânico ou um composto organometálico (geralmente um alcóxido).

Na via inorgânica o gel é obtido pela hidrólise e polimerização em solução aquosa de um sal inorgânico (geralmente nitrato ou cloreto) através do controle de pH. Na via organometálica envolve a hidrólise e condensação de alcóxidos.

Os géis obtidos são lavados (para a remoção de moléculas adsorvidas nas superfícies das nanopartículas), filtrados, secos, calcinados e desagregados.

No presente, a rota química mais utilizada para a produção de óxidos na forma de pós com reatividade alta é a precipitação de suspensões coloidais de sais precursores do óxido (geralmente hidróxidos), chamada de co-precipitação química [8].

Na literatura química, o termo co-precipitação indica uma impureza adsorvida ligada à superfície do cristal precipitado por cátions indesejáveis, que normalmente são solúveis nas condições da precipitação dos cátions, os quais se deseja precipitar. Assim, o co-precipitado é um componente que contamina o precipitado de interesse. Na área de ciências e engenharia de materiais, o termo co-precipitação baseia-se na preparação de soluções homogêneas contendo os cátions desejados e na precipitação simultânea e estequiométrica desses cátions em solução, na forma de hidróxidos, oxalatos etc. Neste trabalho para o

processo de síntese da alumina foi adotado o termo co-precipitação, assim como, utilizado na área de ciência e engenharia dos materiais [36].

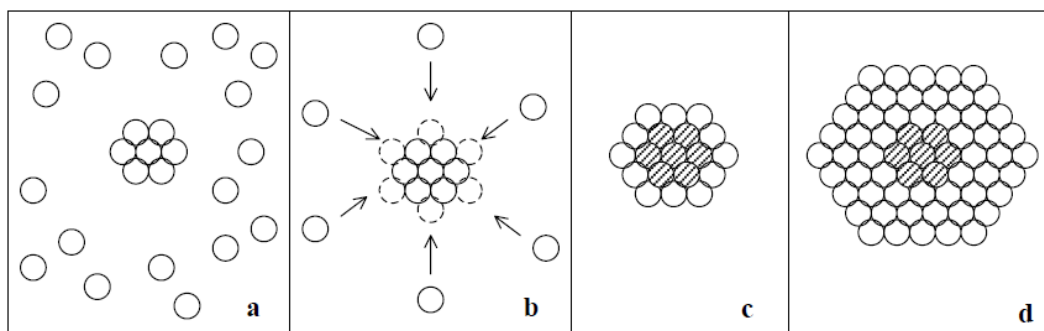
3.3.2 Obtenção de hidróxidos a partir de sais

O princípio básico de precipitação de uma dada substância consiste em formar duas soluções, uma contendo os cátions de interesse, e a outra contendo o agente precipitante. Ao misturar as duas soluções, o agente precipitante excede o limite de solubilidade das espécies de interesse que precipitam, o que resulta na nucleação e crescimento de partículas sólidas. O precipitado é separado do líquido sobrenadante por filtração, lavado e calcinado para obtenção do óxido correspondente aos cátions. O precipitante mais frequentemente utilizado na técnica de precipitação é o hidróxido de amônio, por apresentar um custo baixo e ser facilmente removido por calcinação, caso fique ocluso ou adsorvido no precipitado.

Na síntese química, via solução, as características finais dos hidróxidos precipitados, como o controle das características físicas do pó (tamanho e forma de partículas e/ou de aglomerados), podem variar em função da temperatura, da concentração do sal, do pH do meio e do grau de agitação da solução-precipitado [9,37,38].

A cristalização a partir de uma solução são fatores importantes na formação dos precipitados, influenciando o tamanho das partículas e dos aglomerados, como também a porosidade destes aglomerados (estado de aglomeração). Quanto mais concentrada é a solução, maior é o número de núcleos que podem ser formados e maiores são as possibilidades de se ter partículas e/ou aglomerados menores. Desta forma, um grau alto de saturação da solução pode aumentar a taxa de nucleação e assim produzir partículas com tamanhos menores [9,37,38]. A formação dos hidróxidos de alumínio ocorre em duas etapas, conforme demonstrado na Figura 3.6: nucleação e crescimento cristalino.

Figura 3.6 - Nucleação e crescimento do núcleo para um cristalito ilustrado em duas dimensões. a) núcleo; b) átomos aderem ao núcleo; c) cresce nova camada sobre as faces do núcleo; d) a formação de um cristal pela adição de várias camadas de átomos.



Fonte: [16].

O grau de agitação do sistema também é importante, pois contribui para a homogeneização deste, além de dificultar a formação de aglomerados grandes. A velocidade de mistura e a temperatura devem ser controladas para se obter um precipitado com um alto grau de homogeneidade químico-estequiométrica [9].

Na maior parte dos casos, os pós obtidos pelo uso desta técnica são formados por aglomerados de partículas na escala nanométrica. Os pós compostos por aglomerados são desejáveis, pois devido ao caráter fraco das interações entre as nanopartículas, eles podem ser destruídos durante a conformação, no que resulta em um corpo cerâmico com empacotamento de partículas homogêneo [9].

Um dos procedimentos mais utilizados para evitar a formação desses aglomerados consiste em fazer a lavagem do precipitado em meio alcoólico [39]. Esta etapa de lavagem com solventes orgânicos facilita a remoção de compostos solúveis presentes no meio reacional. A composição da solução de lavagem depende da solubilidade e das propriedades químicas do precipitado bem como de sua tendência à peptização, das impurezas a serem removidas e da influência de traços da solução de lavagem sobre o tratamento posterior do precipitado [40]. Apesar de ter demonstrado ser bastante eficaz, esse procedimento não elimina completamente a água residual do precipitado.

Uma forma simples de eliminar a maior parte da água dos géis e, com isto, evitar a formação desses aglomerados sólidos nesta fase do processamento, é a aplicação de energia ultrassônica (método de sonificação). Para esta extração é necessário que as partículas do precipitado sejam dispersas em meio líquido (líquido de lavagem).

Um método eficiente é a utilização da sonificação direta, onde o sonotrodo (eletrodo ultrassônico de alta potência) 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 sonificador [11, 41-43].

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 [44,45].

Após a lavagem por ultrassom, visando remover o máximo de componentes em excesso do meio e de separar nanopartículas por tamanho é aplicada a técnica de centrifugação. A etapa de centrifugação é importante para concentrar e purificar as amostras, como também para recuperar nanopartículas muito pequenas que no método convencional, filtração à vácuo, não seria possível. No entanto, nessa etapa formam-se agregados indesejáveis de nanopartículas. A aglomeração ocorre porque a centrifugação aproxima as nanopartículas, que tendem a se aderir umas às outras.

Esta etapa é bastante eficaz mas não elimina completamente a água residual do precipitado (água adsorvida fisicamente), porém, é uma técnica relativamente simples, de baixo custo, sendo que o restante da água residual é facilmente retirado durante a etapa de secagem do pó.

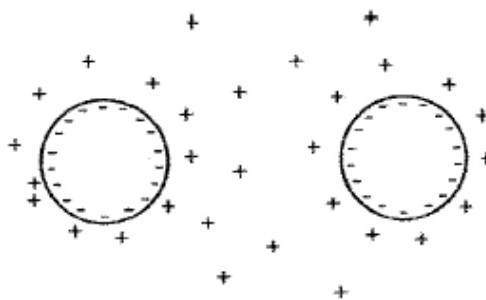
3.3.3 Estabilidade de precipitação coloidal

O grande desafio de obtenção das nanopartículas em dispersão se deve à característica intrínseca de coloides, sua instabilidade termodinâmica. Nanopartículas possuem características bastante específicas: massa elevada e alto valor na relação área superficial/volume da fase dispersa devido ao pequeno tamanho das partículas, e tendem a se aglomerar e/ou agregar para diminuir essa energia. As interações da superfície a serem consideradas incluem as eletrostáticas, de Van der Waals, de repulsão e solvatação, em que as propriedades físicas e químicas das fases puras são responsáveis pelo controle da estabilidade do sistema. Sendo assim, as propriedades da interface entre as duas fases, disperso e dispersante, determinam o comportamento dos sistemas coloidais e as diferentes interações envolvidas constituem um dos pontos críticos de formação e da termodinâmica dos coloides [27].

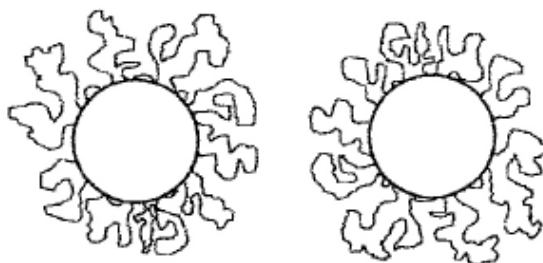
Nas interfaces de separação entre a fase dispersa e o meio contínuo, manifestam-se fenômenos de superfície característicos, tais como: efeitos de adsorção de moléculas e dupla camada elétrica [28].

A estabilidade de uma suspensão coloidal trata do balanço entre forças atrativas e repulsivas entre as partículas em suspensão provenientes do processo de síntese, e pode ser controlada por intermédio de dois mecanismos básicos: estabilização eletrostática e a estabilização estérica. E existe a possibilidade destes mecanismos serem combinados, resultando em um terceiro mecanismo conhecido como estabilização eletroestérica, como representado na Figura 3.7.

Figura 3.7 - Representação das formas de dispersão.



a) Estabilização eletrostática



b) Estabilização estérica

Fonte: [17].

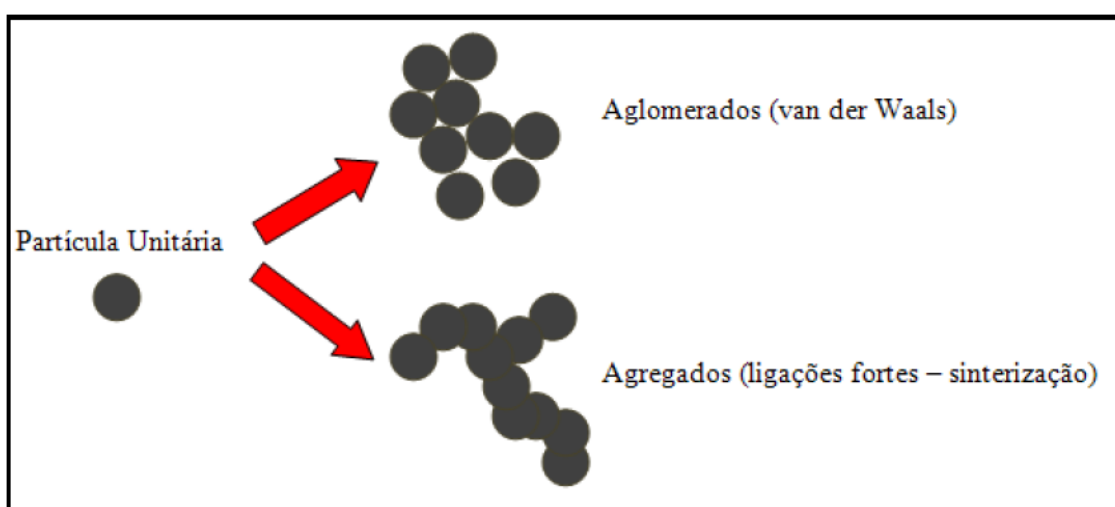
Na estabilização eletrostática, o acúmulo de cargas na superfície da partícula causa acúmulo de contra-íons ao seu redor e esta imobilização de cargas dá origem a uma dupla camada elétrica. À medida que a partícula se movimenta, a nuvem de íons é arrastada junto com ela, de modo que a repulsão eletrostática entre elas tende a mantê-las afastadas. Este tipo de estabilização coloidal é dependente do pH do meio [10,29,46,47].

Na estabilização estérica, ocorre a adsorção de moléculas de outra espécie química aderida à superfície das nanopartículas, formando uma espécie de colóide protetor ao redor delas. Assim, as partículas são mecanicamente impedidas de se aproximarem o suficiente para entrar no campo de atuação das forças de van der Waals e, deste modo, a suspensão permanece defloculada. Para este tipo de estabilização geralmente são utilizadas moléculas orgânicas, pequenas e lineares, com polaridade relativamente baixa [10,29,46,47]. Também

é possível combinar os dois métodos para promover uma estabilização tanto eletrostática quanto estérica e para isso utiliza-se polieletrólitos.

Em geral, num pó nanopó suas partículas podem apresentar-se em um sistema na forma de aglomerados ou agregados, como mostrados na Figura 3.8. Materiais particulados ou nanoparticulados que se encontram agregados dificilmente produzem suspensões estáveis, pela baixa dispersabilidade dos mesmos [16].

Figura 3.8 - Possíveis estados de materiais particulados e/ou nanoparticulados.



Fonte: [16].

Uma maneira de controlar a aglomeração é na etapa de processamento, aplicar a técnica de centrifugação seguida de lavagem para remover os íons remanescentes da síntese adsorvidos na superfície da partícula. Pois, os íons remanescentes levam a aglomeração devido a atração por forças eletrostáticas entre partículas primárias e entre partículas e aglomerados [26].

3.3.4 Precipitação em meio não aquoso

A técnica escolhida nesta dissertação foi a precipitação do sal inorgânico em total meio alcoólico (álcool etílico). O álcool etílico é menos polar que a água e há, com isso, diminuição das interações por pontes de hidrogênio. A constante dielétrica (ϵ) do álcool etílico é cerca de um terço do valor da água, o que indica

menor capacidade da substância atenuar a interação entre cargas elétricas. Na Tabela 3.1 são mostradas as constantes dielétricas para alguns solventes.

Tabela 3.1 - Constante dielétricas de alguns solventes.

Solvente	Constante dielétrica (ϵ)
Água	80,10
Metanol	33,2
Acetona	21,01
Etanol	25,3

Valor da constante dielétrica em 20°C.

Fonte:[19].

No meio alcoólico, o sal utilizado para síntese não se dissolve, ele apresenta bem pouco dissociado, devido o valor da constante dielétrica do meio diminuir, ou seja, em constantes dielétricas mais baixas diminuem o poder de solvatação da solução. Portanto, os íons passam a interagir mais fortemente, sendo que parte deles acabará se unindo, formando cristais que se precipitam, permanecendo uma menor quantidade deles dissolvida. Deste modo, a solubilidade diminui e se consegue que uma maior quantidade do composto inorgânico se cristalize, aumentando, conseqüentemente, o rendimento do processo de cristalização.

Outro fator que não pode deixar de ser considerado importante ao utilizar solventes orgânicos no processo de precipitação é a diminuição do tempo de secagem, que é uma etapa crítica do processo para obter um pó de óxidos hidratados dispersos.

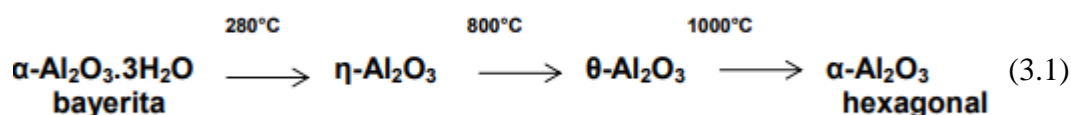
3.4 Tratamentos térmicos de pós nanoparticulados

A calcinação é um procedimento aplicado a minérios e outros materiais sólidos a fim de provocar uma decomposição térmica, alterar a estrutura cristalina de determinadas substâncias ou provocar a remoção de uma fração volátil. Sendo assim, a calcinação do nanopó tem como objetivo a transformação da alumina

trihidratada (baierita) em alumina (óxido de alumínio), para a retirada de água não composicional remanescente do processo de precipitação, como também, para eliminar resíduos orgânicos e inorgânicos oriundos do processo de síntese [11].

O tratamento térmico aplicado às aluminas é uma etapa crítica, pois as temperaturas nas quais se iniciam e terminam as mudanças de fases são fortemente influenciadas pela atmosfera e velocidade de aquecimento, e exercem grande influência na estrutura de cristal, do tamanho de partícula e área superficial do pó resultante [8].

A temperatura e o tempo do tratamento térmico devem ser suficientes para que ocorra a formação da alumina alfa sem que ocorra a coalescência entre as partículas primárias presentes. A temperatura de calcinação geralmente é obtida pelas técnicas de análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD) [8]. De acordo com os resultados de trabalhos anteriores [8-11] a alumina hidratada obtida é a baierita fina de fórmula química $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Com isso, espera-se que a calcinação deva ocorrer de acordo com a Equação química 3.1 representada abaixo:



No entanto, esta equação é válida somente para pó micro e submicroparticulado (com tamanho de partículas $> 0,1 \mu\text{m}$) e para tratamento térmico convencional. Assim, para verificar as reais temperaturas de formação de fases cristalinas para os pós obtidos neste trabalho foram selecionadas temperaturas de tratamentos térmicos pela equação química e por já ter sido estudado até a temperatura de 450°C [10].

De um modo geral, à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta, a área superficial das partículas diminui. Devido à área superficial grande em relação ao volume da nanopartícula, mesmo em temperaturas baixas, ocorrem os mecanismos de difusão no estado sólido termicamente ativado. Neste caso,

o mecanismo de difusão superficial é o dominante [10,48]. Assim sendo, a formação de aglomerados de nanopartículas dependerá da taxa de transferência de massa pela superfície [10].

Uma forma de diminuir o valor desta taxa de difusão no estado sólido na etapa de calcinação é a diminuição do tempo de tratamento térmico [10,49]. Uma técnica que pode ser promissora para este tipo de tratamento é a utilização do aquecimento por micro-ondas.

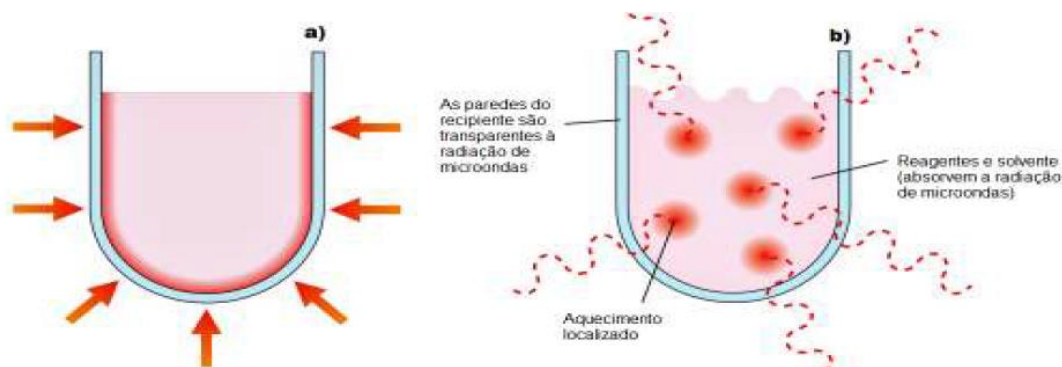
3.4.1 Calcinação em forno micro-ondas

O aquecimento por micro-ondas desponta na atualidade, como uma tecnologia inovadora para promover a calcinação da alumina hidratada, pois busca benefícios como, microestruturas mais finas e homogêneas, melhores propriedades mecânicas e altas taxas de aquecimento em tempo reduzido, o que ocasiona menor consumo energético [50,51]. Embora haja muito interesse em processar pós de alumina ou cerâmica por micro-ondas, existem poucos estudos sobre a calcinação de pós nanoparticulados.

As micro-ondas constitui uma radiação não ionizante compreendida em uma banda larga de frequência que se estende entre 300 MHz a 300 GHz, estão situadas no espectro eletromagnético entre a radiação infravermelha e as ondas de rádio. Como a energia dos fótons de micro-ondas é mais baixa que a energia geralmente necessária para quebrar as ligações químicas, esta apenas excita as moléculas aumentando sua energia cinética. A frequência mais comumente utilizada em fornos de micro-ondas é a 2,45 GHz [50,53-56].

A vantagem do tratamento por micro-ondas consiste em aquecer diretamente o meio reacional através da absorção de radiação pelo solvente e/ou reagentes presentes no sistema, a energia é fornecida aos materiais por meio da interação molecular com o campo eletromagnético formado pelas radiações, resultando em um aquecimento volumétrico e homogêneo. Enquanto, no processo térmico convencional o calor demora mais para atravessar as barreiras do recipiente que contém a solução e atingir o centro do sistema. A Figura 3.9 mostra estes dois tipos de aquecimento do meio reacional.

Figura 3.9 - Métodos de aquecimento do meio reacional a) convencional b) por radiação de micro-ondas.

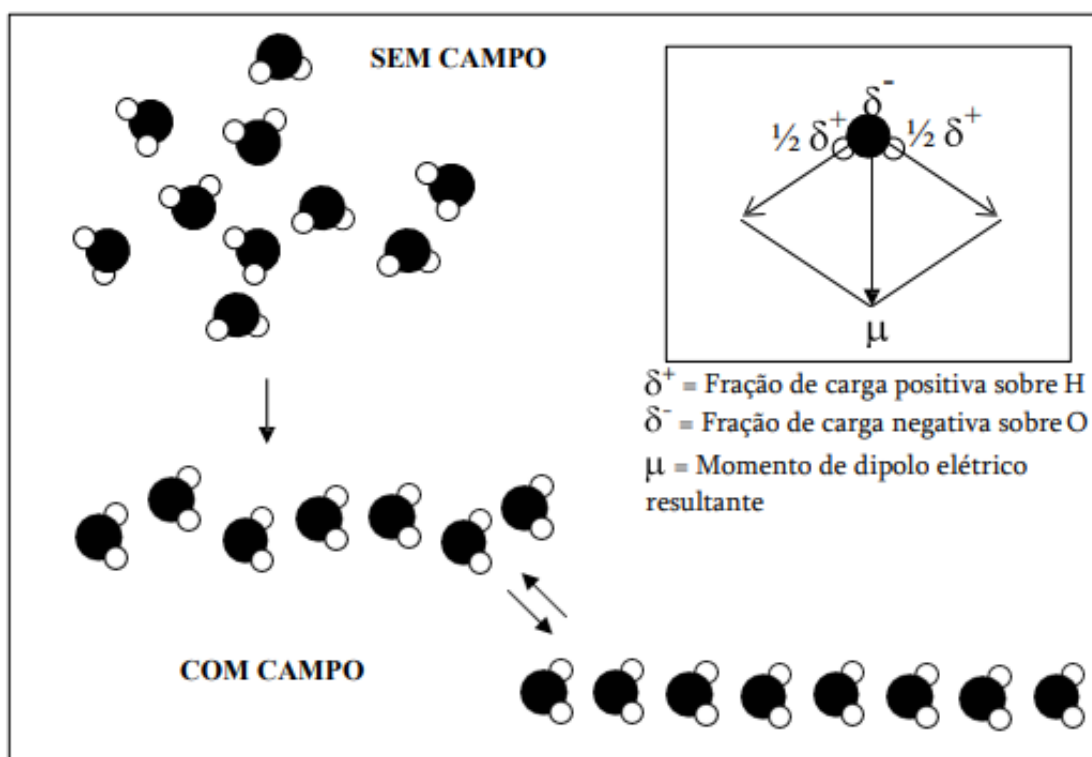


Fonte: Adaptada de [57].

A absorção de radiação de micro-ondas pelas espécies químicas ocorre de duas formas: através da rotação de dipolo e da condução iônica. A rotação dipolar consiste na interação da onda eletromagnética com as moléculas do material que possuem dipolo elétrico. O movimento rotacional das moléculas polares, que buscam se alinhar ao campo elétrico da radiação de micro-ondas a todo instante, resulta no aumento de sua energia cinética e em transferência de energia para o meio reacional [50]. Como mostra a Figura 4, para as moléculas de água. Em processos de secagem de materiais em fornos de micro-ondas, o principal fenômeno responsável pelo aquecimento e consequente extração de água, é a rotação dipolar.

A segunda forma de transferência de energia é a condução iônica, que ocorre se existem íons livres ou espécies iônicas no meio reacional. O campo elétrico da radiação de micro-ondas gera movimentação dos íons presentes, aumentando a energia cinética dos mesmos e, consequentemente, a temperatura do sistema [58].

Figura 3.10 - Representação esquemática da polarização de moléculas de água devido ao campo elétrico gerado pelas micro-ondas.



Fonte: Adaptada de [59].

As micro-ondas são refletidas por superfícies metálicas (condutores) e refratadas por materiais dielétricos (pouco condutores). Sendo assim, os materiais cerâmicos em geral são transparentes às micro-ondas, mas são materiais dielétricos [50,53-56]. Neste caso há a necessidade de combinar o aquecimento por micro-ondas com outras fontes de aquecimento como infravermelho e condução térmica. A técnica mais eficiente e utilizada é o aquecimento híbrido, que se baseia no auxílio de um sistema de aquecimento com a utilização de materiais com altas perdas dielétricas em baixas temperaturas, denominado de *susceptor* [52, 55]. O carbetto de silício (SiC) é o material mais utilizado como *susceptor*, por ele possuir perdas dielétricas elevadas e estabilidade estrutural elevada em temperaturas altas, pois absorve as micro-ondas e possibilita o aquecimento rápido de materiais transparentes às micro-ondas em temperaturas baixas, como é o caso da alumina.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os trabalhos anteriores [10,11] adotaram procedimentos de acordo com o relacionado abaixo:

- Alves [11]: solução aquosa do nitrato de alumínio, solvatação com álcool etílico, filtragem convencional, secagem estática e tratamento térmico convencional.
- Silva [10]: solução aquosa do nitrato de alumínio, solvatação com álcool etílico, filtragem convencional, secagem estática e tratamento térmico com micro-ondas.

Neste trabalho são propostos a obtenção de pós apenas aglomerados, adotando os procedimentos:

- Obtenção de baierita nanoparticulada e apenas aglomeradas adotando os procedimentos: solução do nitrato de alumínio em álcool etílico, solvatação com álcool etílico, filtragem por centrifugação, secagem dinâmica por ultrassom e
- Obtenção de aluminas de transição e alumina α com tratamentos térmicos por micro-ondas.

4.1 Materiais

As substâncias utilizadas para a obtenção do pó de alumina nanoparticulada utilizadas neste trabalho e suas funções nos processos sol-gel estão listados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Substâncias químicas utilizadas e suas funções no processo sol-gel.

Substâncias	Função
Nitrato de alumínio nonahidratado	precursor
Solução aquosa 28-30% amônio	ajuste de pH
Álcool etílico	diluição

Para a produção de hidróxido de alumínio foi usado como precursor o nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), que foi fornecido pela empresa Neon

Comercial Reagentes Analíticos Ltda, com grau de pureza analítico (p.a.). Para o ajuste de pH, foi empregada a solução aquosa 28-30% amônio p.a., produzido pela empresa Neon Comercial Reagentes Analíticos Ltda. O álcool etílico, fornecido por Neon Comercial Reagentes Analíticos Ltda, foi utilizado também para a diluição e como agente acelerador da secagem.

O nitrato de alumínio nonahidratado é um sal que contém o íon de interesse, alumínio, para o processo de síntese de alumina nanoparticulada. Este precursor tem como características que justificam sua escolha seu baixo custo, alta pureza (98%) e alta concentração do íon alumínio. Para o ajuste do pH na faixa básica foi utilizada uma solução aquosa 28-30% amônio, para não interferir no processo de síntese da alumina e, por ser facilmente eliminada com a calcinação (tratamento térmico), não formando compostos estáveis com o precursor.

4.2 Equipamentos utilizados

Para a preparação das amostras foram utilizados diversos equipamentos da infraestrutura do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LABAS/INPE), do grupo TECAMB - Micro e Nanotecnologia de Cerâmicas e Compósitos. A seguir estão listados os equipamentos utilizados durante o trabalho:

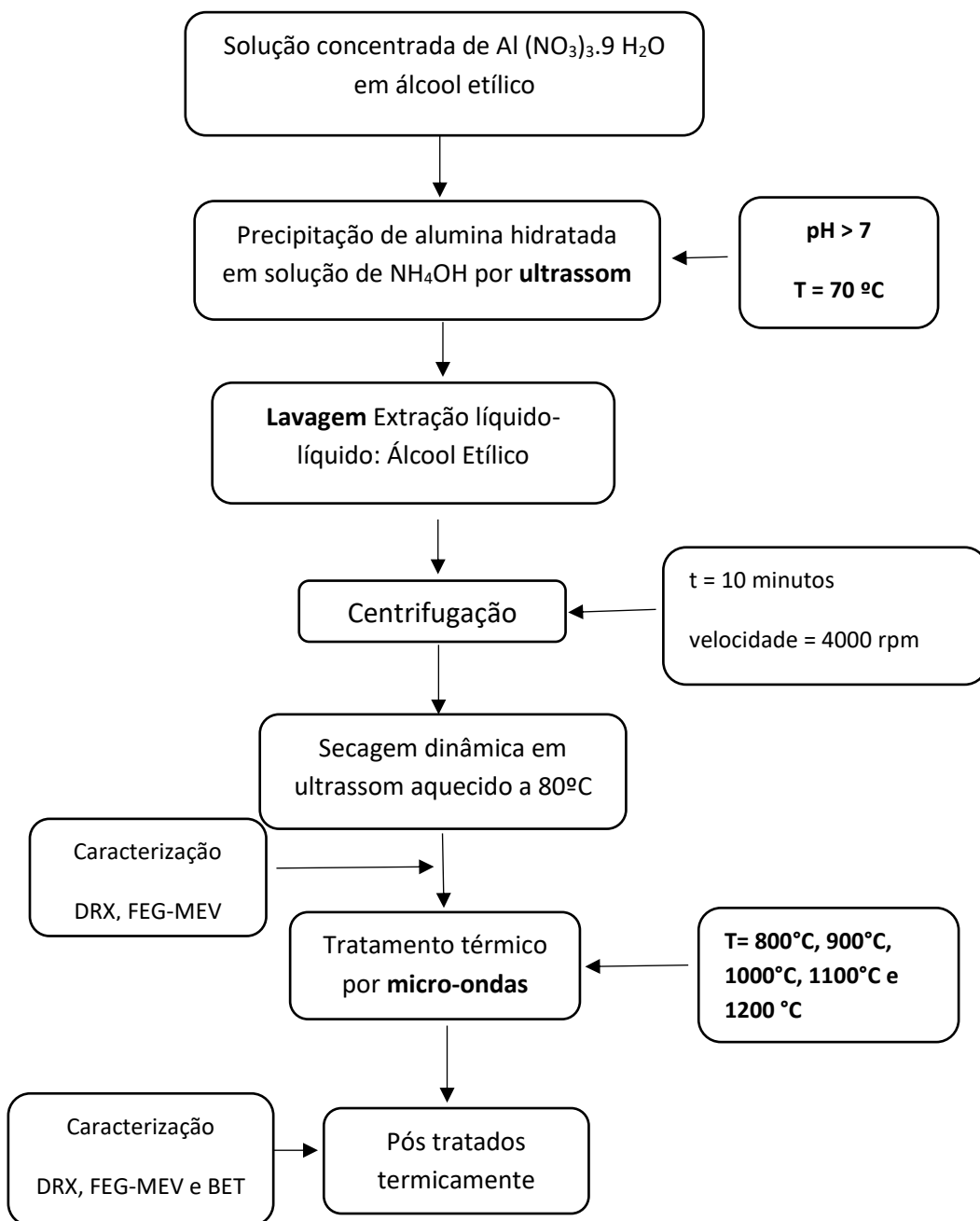
- Agitador Magnético WARMNEST, modelo HJ-3;
- pHmetro digital GEHAKA, modelo PG2000;
- Balança analítica Bel Engineering modelo Mark 210A;
- Processador ultrassônico SONICS & MATERIALS, INC modelo VCX 750, frequência de 20 kHz;
- Lavadora ultrassônica ECO-SONICS, modelo Q5.9/37A, frequência ultrassônica 37 kHz;
- Centrífuga KASVI modelo K14-4000 com o rotor modelo RO-05;
- Forno de micro-ondas MICROWAVE RESEARCH modelo BP-211.

5 METODOLOGIA

5.1 Procedimento experimental da obtenção e caracterização do pó nanoparticulado

A Figura 5.1 é o fluxograma que representa as etapas do procedimento experimental de produção e caracterização do pó nanoparticulado de baierita.

Figura 5.1 - Fluxograma completo do procedimento experimental para obtenção da alumina α a partir de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.



Fonte: Produção do autor.

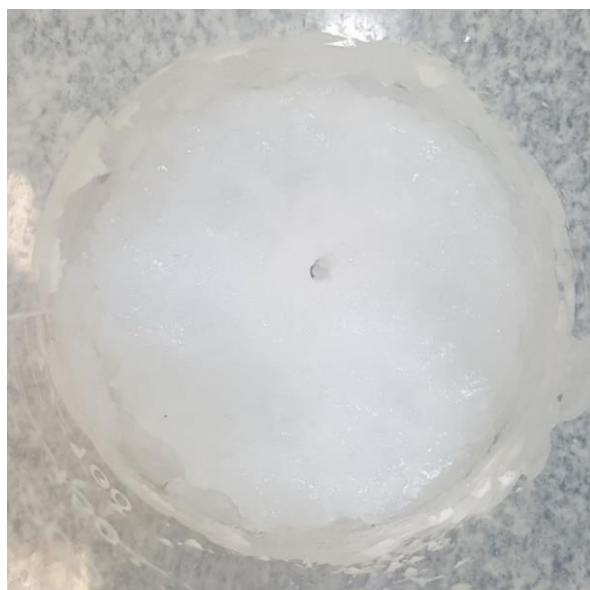
5.2 Síntese de alumina e obtenção do gel

A síntese de partículas de alumina hidratada ou hidróxido de alumínio em tamanho nanométrico foi realizada utilizando o processo sol-gel de co-precipitação. Foram seguidos os parâmetros que o grupo TECAMB vem

pesquisando para a obtenção de pó nanoparticulado: temperatura de precipitação, agitação, pH do meio e tempo de reação [8-11]. Sendo assim, inicialmente foi preparada uma solução saturada de nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) em álcool etílico, na proporção de 1:2, à temperatura ambiente e mantida sob agitação magnética por 15 minutos.

A reação de precipitação foi realizada pela adição lenta da solução de hidróxido de amônio (NH_4OH) concentrada sobre a solução de nitrato de alumínio, sob agitação constante em uma cuba de ultrassom aquecida a $70\text{ }^\circ\text{C}$ durante um período de uma hora, conforme é possível verificar na Figura 5.2 a suspensão coloidal obtida. O pH da solução de nitrato de alumínio em álcool etílico esteve na faixa de 3 e quando foi adicionado nitrato de amônio na solução de nitrato de alumínio esteve na faixa de pH 8. O rendimento do processo foi em média de 65%.

Figura 5.2 - Reação de precipitação.



Fonte: Produção do autor.

A reação química referente à precipitação do hidróxido de alumínio a partir do nitrato de alumínio nonahidratado é dada pela reação de equilíbrio mostrada na equação 5.1, demonstrada abaixo [17]:



Toda a etapa de precipitação foi realizada no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LABAS/INPE), em São José dos Campos.

5.3 Etapas de lavagem e secagem

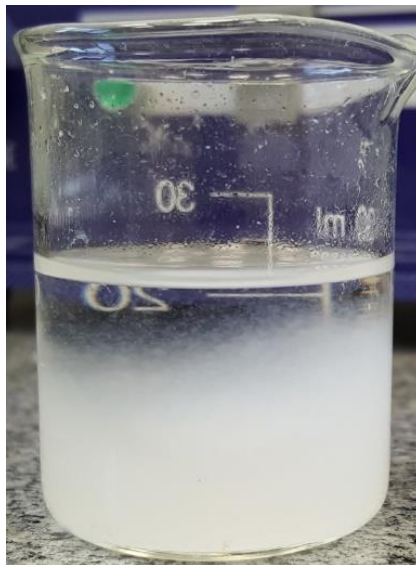
5.3.1 Lavagem por extração líquido-líquido

O precipitado obtido foi lavado sucessivamente com álcool etílico e submetido a energia ultrassônica, por 10 minutos e 0,1 pulso, Figura 5.3. Os objetivos foram: i) remoção dos reagentes utilizados em excesso e de todo o produto de reação na fase líquida ($\text{NH}_4(\text{NO}_3) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ii) extração da água do sistema iii) desaglomerar as nanopartículas iiiii) obter uma suspensão de partículas com uma faixa estreita de tamanhos.

Posteriormente, a suspensão foi centrifugada em 4000 RPM (rotações por minuto) por 10 minutos, para sedimentar as partículas. Foram realizados 3 ciclos de lavagens.

A etapa de lavagem do precipitado foi realizada no Laboratório do TECAMB no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LABAS/INPE).

Figura 5.3 - Precipitado após ser submetido a energia ultrassônica direta.



Fonte: Produção do autor.

5.3.2 Etapa de secagem dos precipitados

Neste procedimento a secagem dos precipitados foi realizada na forma dinâmica através do uso de uma lavadora ultrassônica com aquecimento em 80°C, Figura 5.4, para minimizar a agregação das nanopartículas do pó. Este procedimento foi realizado no Laboratório do TECAMB do LABAS/INPE. Após o procedimento, o pó foi caracterizado por difratometria de raios X (DRX), para a identificação das fases presentes e tamanho médio dos cristalitas.

Figura 5.4 - Processo de secagem do pó em banho de ultrassom.



Fonte: Produção do autor.

5.4 Tratamentos térmicos por Micro-ondas

Foi realizado o tratamento térmico no produto obtido nas temperaturas entre 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C para a completa oxidação do cátion metálico e eliminação da matéria orgânica. A escolha dessas temperaturas foram baseadas nas transformações de fase para obter a alumina na fase alfa a partir da baierita, conforme já descrito neste trabalho na equação 3.1.

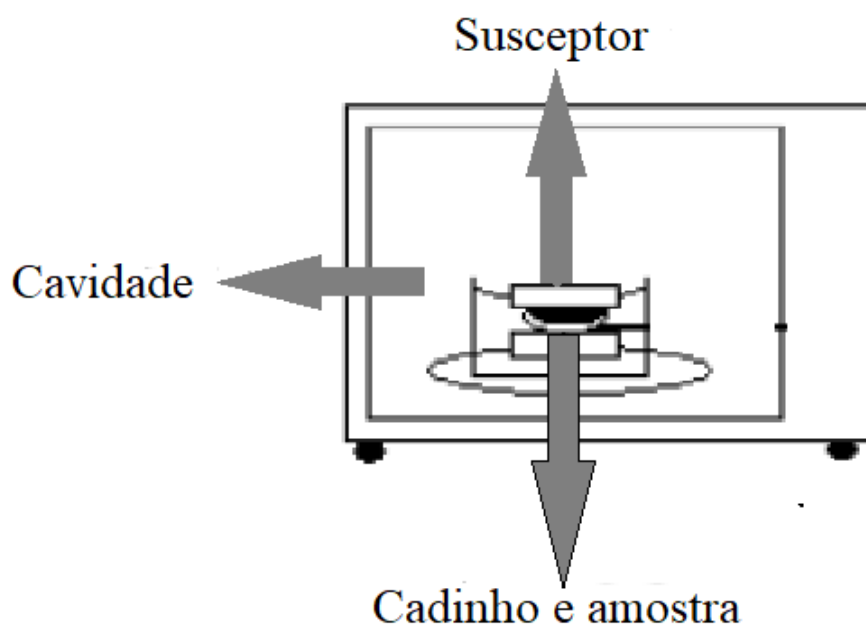
Ressaltando que as faixas de temperaturas são para transformações levando em consideração o tratamento térmico convencional.

O tratamento térmico por micro-ondas foi realizado no forno industrial alocado no LABAS/INPE. O porta amostra é constituído de uma placa de alumina com o elemento absorvedor de micro-ondas (susceptor) apoiado sobre ela. Na cavidade formada pelo susceptor é colocado um cadinho com o pó a ser calcinado. Utiliza-se um protetor térmico tipo manta (isolante) à base de sílica-alumina, envolvendo o porta amostra para reduzir a perda térmica para a cavidade do forno. O elemento susceptor é constituído de carbetto de silício e tem a função absorver a radiação micro-ondas e transformar em energia térmica, e transferir energia para a amostra. [10]

Figura 5.5 - Forno de micro-ondas BP-211 (potência 3.200 W e frequência de 2,45 GHz)
(a) Vista externa (b) Representação esquemática.



(a)



(b)

Fonte: Produção do autor.

6 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

6.1 Fases cristalinas e tamanho do cristalito

A identificação das fases cristalinas presentes nos pós nanoparticulados foi realizada por difratometria de raios X. Foram analisados os difratogramas de raios X da alumina hidratada (pó precipitado e seco) e da alumina submetida ao tratamento térmico em forno de micro-ondas nas temperaturas de 800°C, 900°C, 1000°C, 1100 °C e 1200°C.

Os raios X interagem com os elétrons da rede cristalina e são difratados pelo cristal, quando são obedecidas as condições da lei de Bragg, Equação 6.1, que estabelece a relação entre as posições angulares (2θ) dos feixes difratados, o comprimento de onda (λ) da radiação de raios X e as distâncias interplanares (d) dos planos cristalinos.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (6.1)$$

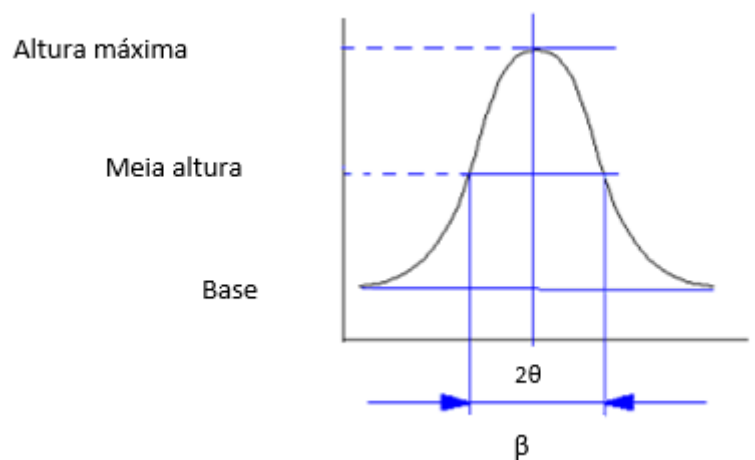
Os difratogramas foram obtidos num difratômetro da marca PANalytical, modelo Xpert Pro, alocado no LABAS/CTE/INPE., com radiação incidente de cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,54439 \text{ \AA}$), potência de 2,2 kW e aceleração de 60 kV, intervalo angular 2θ de 10 a 80°, velocidade 005° e tempo de contagem de 2 segundos, realizados à temperatura ambiente. A indexação dos picos observados nos difratogramas foi possível através de comparações com as fichas do JCPDS/ICDD. A utilização do programa X`Pert HighScore contribuiu para a identificação das fases presentes no material óxido de alumínio.

A análise dos difratogramas também permitiu a obtenção do tamanho médio dos cristalitos da amostra. Para calcular o tamanho médio do cristalito nas nanopartículas (D_{hkl}), foi considerado que o nanocristal é esférico, e utilizou-se a equação de Debye Scherrer [57], Equação 6.2.

$$D_{hkl} = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6.2)$$

Onde: D_{hkl} é o diâmetro médio do cristalito em nm; k é uma constante que depende da forma das partículas assumindo que o nanocristal é quase esférico, cujo valor é igual a 0,9; λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, θ é o ângulo de difração e β é a largura na metade da altura do pico de difração, como ilustrado na Figura 6.1.

Figura 6.1 - Representação do esquema de cálculo da meia altura e 2θ do pico de maior intensidade da difração de raios X.



Fonte: [11].

6.2 Análise microestrutural

A análise da microestrutura tem como principal objetivo averiguar a morfologia das nanopartículas dos pós: forma e o tamanho dos aglomerados e/ou agregados de partículas.

No presente estudo, foi realizado nos pós obtidos antes e após cada etapa de tratamento térmico na faixa de temperatura de 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C, em forno micro-ondas. 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/FEG foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução, Marca TESCAN, modelo MIRA 3, alocado no LABAS/INPE.

6.3 Área superficial

A análise de área superficial pelo Método BrunauerEmmett-Teller (BET), se baseia nas propriedades de adsorção física do gás nitrogênio em temperaturas muito baixas, utilizando nitrogênio líquido, sob a superfície de diversos tipos de materiais. A determinação desta área superficial é determinada através da isoterma de BET e o equipamento utilizado foi o modelo Meso 400 de marca JWGB e está localizado no Laboratório de Catalisadores para o Refino de Petróleo – Labcat na Universidade do Vale do Paraíba - Univap. Essa técnica foi aplicada com objetivo de confirmar a presença de nanopartículas que apresentam uma elevada área superficial quando estão na forma de aglomerados.

6.4 Tamanho das nanopartículas

O diâmetro médio das nanopartículas para cada amostra pode ser calculado pelo uso da equação 6.3, que relaciona com os valores de BET [58].

$$D_m = 6 \times 10^{-6} / \rho A_s \quad (6.3)$$

Onde:

D_m = diâmetro médio de partículas (m)

ρ = densidade teórica do pó (g/cm^3) ($\rho_{\text{alumina}} = 3,95 \text{ g/cm}^3$)

A_s = área superficial específica (em m^2/g)

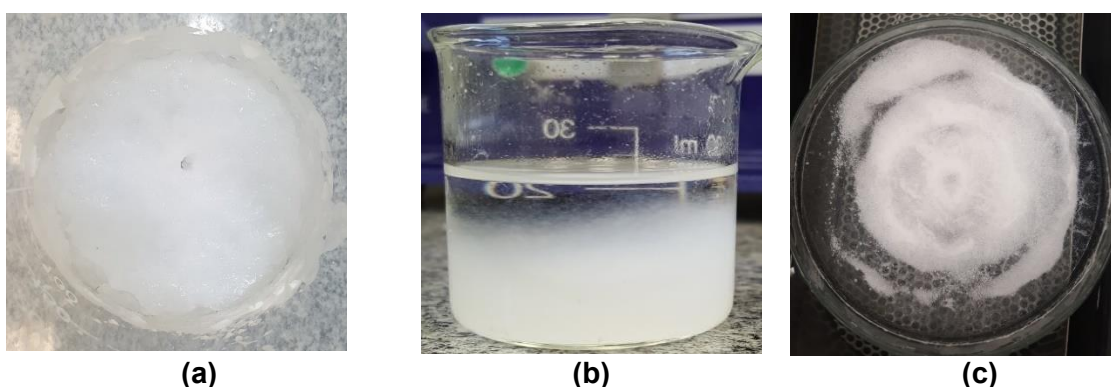
A utilização desta equação apresenta algumas limitações que afetam a confiabilidade nos valores calculados [58]:

- 1 – As partículas precisam estar totalmente separadas umas das outras, ou seja, estas partículas podem estar aglomeradas mas não agregadas e
- 2 – As partículas precisam ser esféricas ou quase esféricas.

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 7.1 foi observado o estado gelatinoso do precipitado antes da etapa de secagem. De acordo com a literatura, a suspensão de partículas coloidais (neste caso as partículas nanométricas individuais têm a aparência de um gel transparente. À medida que estas partículas se aglomeram o gel se torna turvo e translúcido, condição para se tornar completamente opaco. Este comportamento pode ser observado na Figura 7.1, onde o precipitado alumina hidratada inicia com a aparência de coloide + aglomerados de nanopartículas e torna-se branco opaco quando seco.

Figura 7.1 - Características visuais do material precipitado: a) após a precipitação, b) durante a decantação e c) durante a secagem dinâmica em ultrassom.

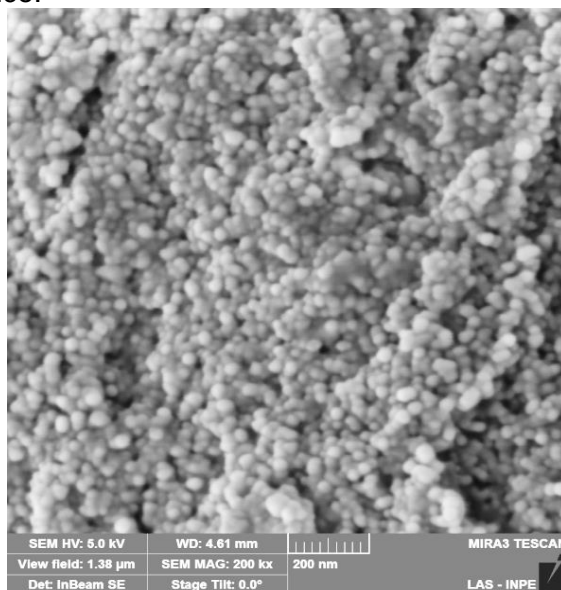


Fonte: Produção do autor.

De acordo com trabalhos anteriores realizados no TECAMB [9-11] com este material, os aglomerados das nanopartículas individuais possuem valores de diâmetros de 49 a 57 nm.

Este material após foi identificado nos trabalhos anteriores [8-11] como baierita (α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e, conforme relatado por Alves [11] a grande maioria das nanopartículas possui na forma esférica (Figura 7.2).

Figura 7.2 - Imagem obtida por MEV para a alumina hidratada (baierita) solvatada com álcool etílico.



Fonte: [11].

7.1 Estimativa das taxas de aquecimento nos tratamentos térmicos

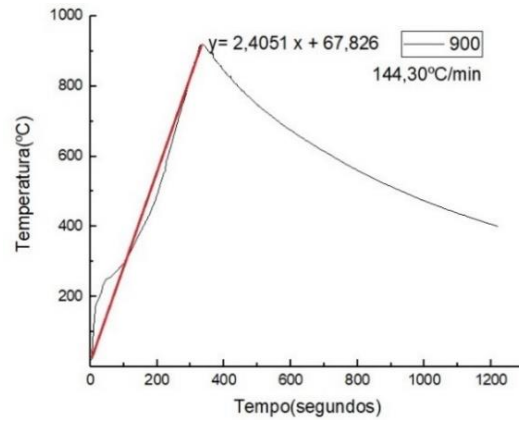
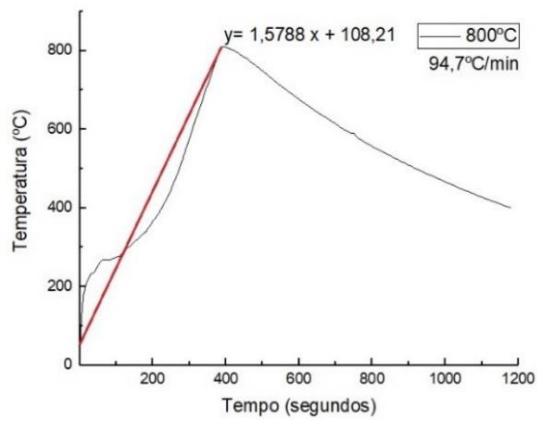
A Figura 7.3 mostra os gráficos de controle operacional levantado para os ciclos térmicos de aquecimento nas temperaturas de 800 a 1200°C em forno de micro-ondas dos pós secos de alumina hidratada obtidas neste trabalho.

Através do gráfico de controle operacional (Figura 7.3) foi possível estimar as taxas de aquecimento aplicadas durante o processo de tratamento térmico no micro-ondas com potência aplicada de 30%. Os cálculos das taxas exibem uma aproximação linear para os dados.

As taxas de aquecimento nas temperaturas de 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C foram estimadas em 94,70°C/min, 144,30°C/min, 114,84°C/min, 131,46°C/min e 141,38°C/min, respectivamente.

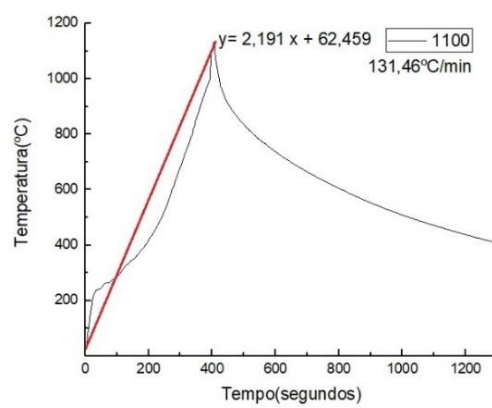
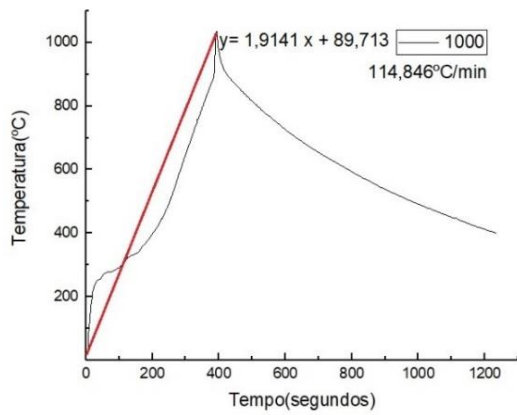
Os pós aquecidos atingiram cada uma das temperaturas do tratamento térmico em um tempo médio de 6,41 minutos. Em seguida, o forno de micro-ondas foi desligado para aguardar o resfriamento de cada amostra até a temperatura ambiente.

Figura 7.3 - Estimativas para as taxas de aquecimento aplicadas durante o tratamento térmico no micro-ondas. Reprodução do gráfico de controle de temperatura (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C, (d) 1100°C e (e) 1200°C.



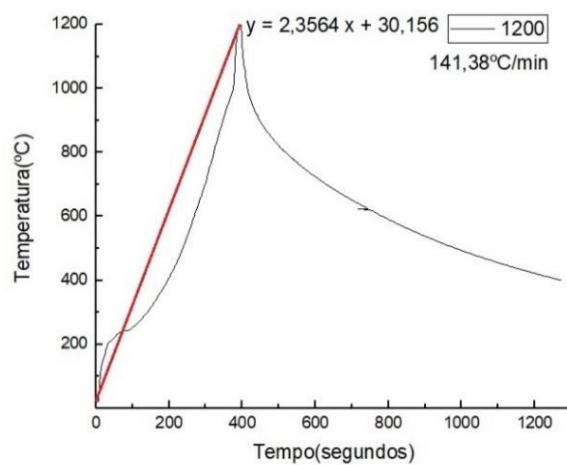
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

Fonte: Produção do autor.

As curvas apresentam o crescimento exponencial da temperatura ambiente até em torno de 300°C, o que evidência ser a evaporação de água absorvida e adsorvida na superfície das partículas do pó. Na faixa de temperatura de 290 a 1200 °C, a curva mostra a perda de massa associada à decomposição da água constitucional (desidratação), levando em consideração as análises de ATG e de ATD realizadas em trabalhos anteriores do grupo TECAMB [8-11], para determinar os valores das temperaturas de desidratação/calcinação (perda de água estrutural) e dos demais tratamentos térmicos do pó de alumina.

7.2 Morfologia das partículas dos pós

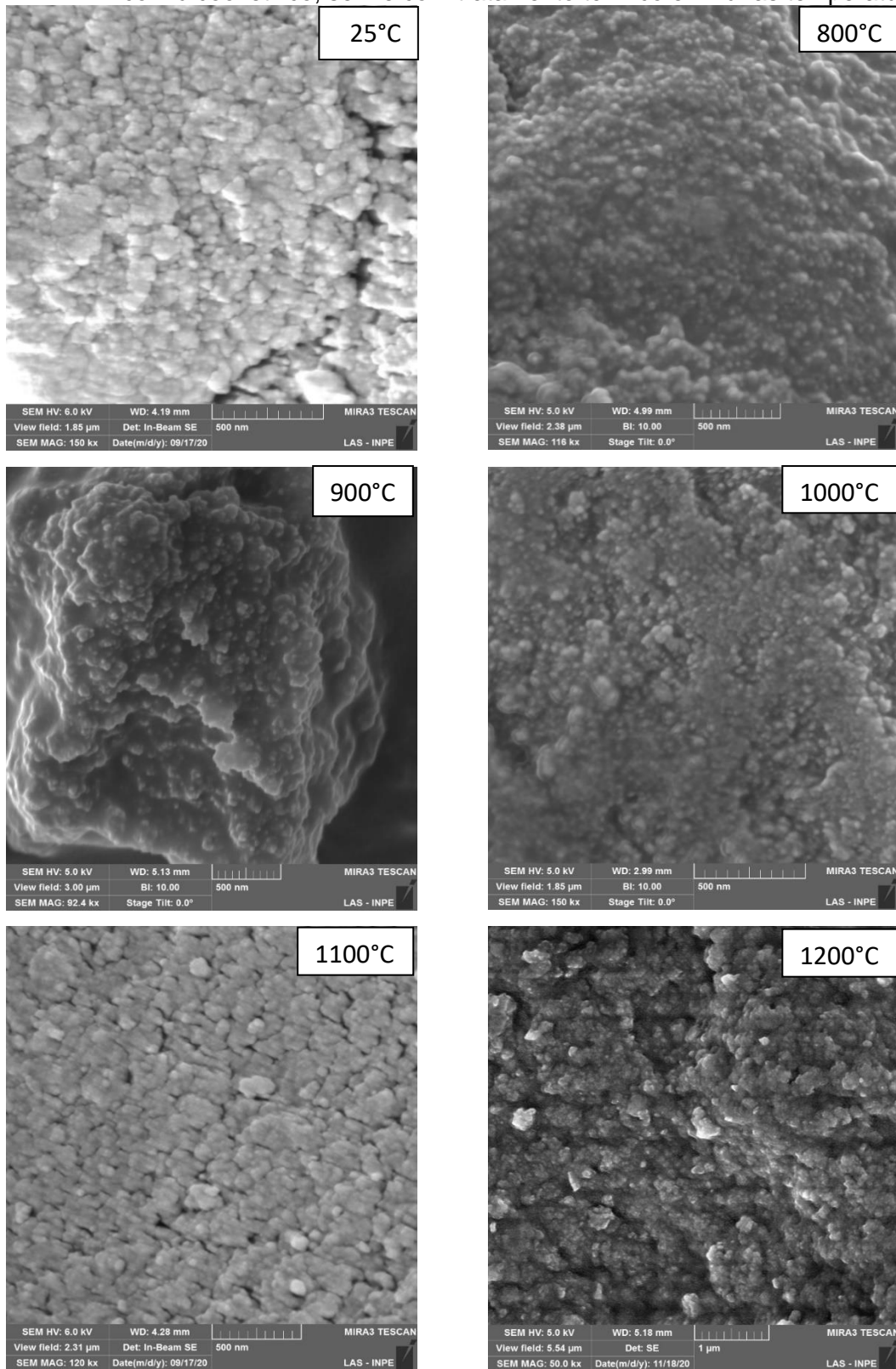
Imagens obtidas por MEV-FEG do pó seco e dos pós tratados termicamente em diversas temperaturas foram utilizadas para a verificação se as transformações térmicas evidenciadas por DRX, tinham repercussão na morfologia das partículas e dos aglomerados e agregados.

Nas imagens mostradas na Figura 7.4, todos os pós se apresentam como agregados de nanopartículas. Na maioria das imagens não é possível observar o tamanho e a forma das nanopartículas individuais, pois elas parecem imersas em um vidro. Existem 2 hipóteses para esta aparência:

- i) este grau de aglomeração das partículas já estava presente no pó precipitado seco e se manteve após os tratamentos térmicos e
- ii) o filme de ouro (depositado por *sputtering*) utilizado para obter a superfície condutora é muito espesso.

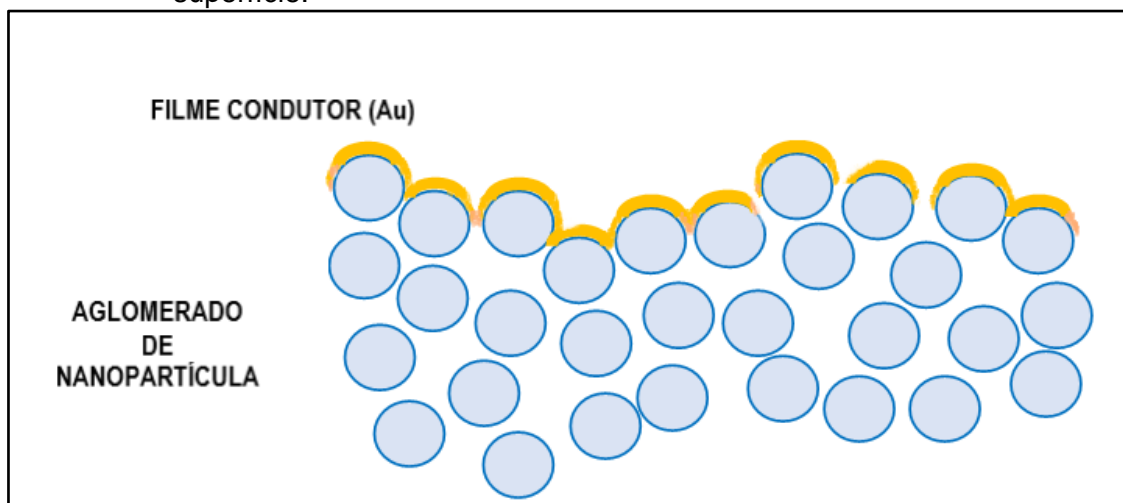
A segunda hipótese é mostrada esquematicamente na Figura 7.5. Observa-se que o filme cobre a maioria dos espaços entre as partículas na superfície do aglomerado, o que não permite fazer medições de diâmetro. Infelizmente, filmes com espessuras menores não permitiram a obtenção de imagens com aumento suficiente (magnificação da ordem de 200 k) para a observação das partículas destes pós.

Figura 7.4 - Imagens obtidas por FEG-MEV dos pós de alumina hidratada solvatadas com álcool etílico, sem e com tratamento térmico em várias temperaturas.



Fonte: Produção do autor.

Figura 7.5 - Secção transversal de um aglomerado com filme de metal condutor na superfície.



Fonte: Produção do autor.

7.3 Fases cristalinas presentes nos pós

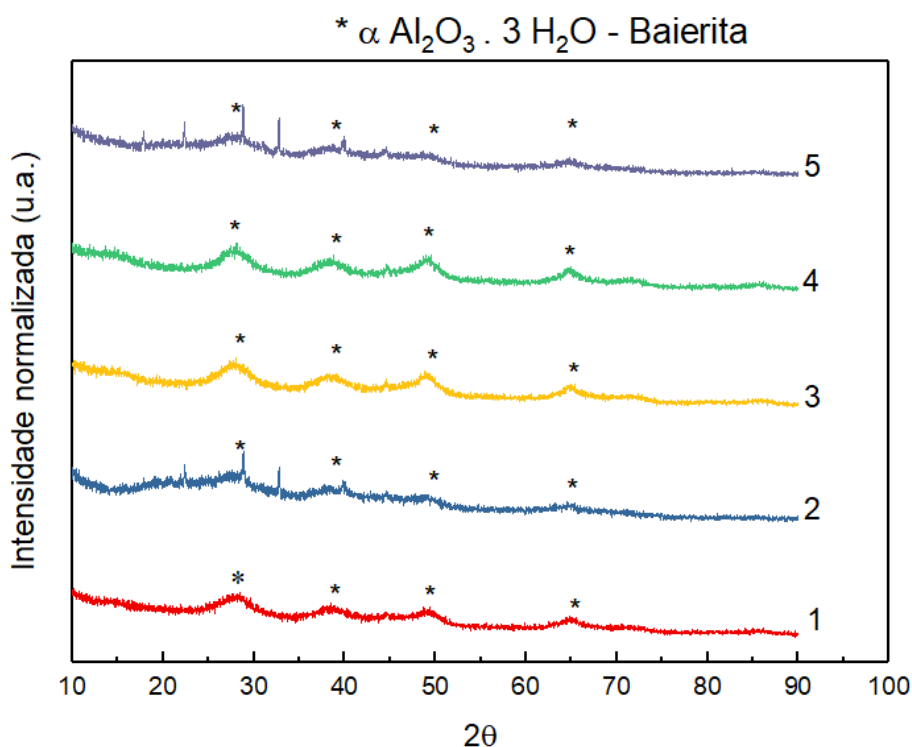
Os difratogramas de raios X (DRX) das cinco amostras dos pós secos e tratados termicamente em forno de micro-ondas e em diferentes temperaturas (de 800 a 1200°C) são mostrados nas Figuras 7.6 e 7.7.

Os picos mais largos podem conter outras fases cristalinas no pó de difícil identificação e já os picos mais finos as fases são mais facilmente identificadas. O alargamento dos picos de difração de raios X, de acordo com a literatura, indicam a presença de cristais com tamanhos em escala nanométrica, conhecidos como cristalitos.

As análises dos difratogramas de raios X dos pós secos indicam a presença de alumina trihidratada ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) que foi identificada como sendo baierita (Figura 7.6). Este resultado é semelhante daquele obtido por Fonseca [9], Silva [10] e Alves [11]. O que diferencia é que os pós de alumina hidratada obtidos neste trabalho foi um pó solto, que não houve a necessidade de passar por desagregação mecânica e peneiramento após a secagem. Este fato pode estar associado à maior quantidade de álcool etílico utilizado, neste trabalho, durante a etapa de precipitação e lavagem com agitação por sonotron e centrifugação (separação do sólido do líquido), assim como, a secagem dinâmica sob vibração ultrassônica. No entanto, 2 entre as 5 amostras apresentaram também picos de

difração de raios X, o que caracteriza mistura de pós nano e microparticulados (agregado de nanopartículas). Para etapa de tratamentos térmicos foram utilizadas baierita com as características dos pós 1, 3 ou 4.

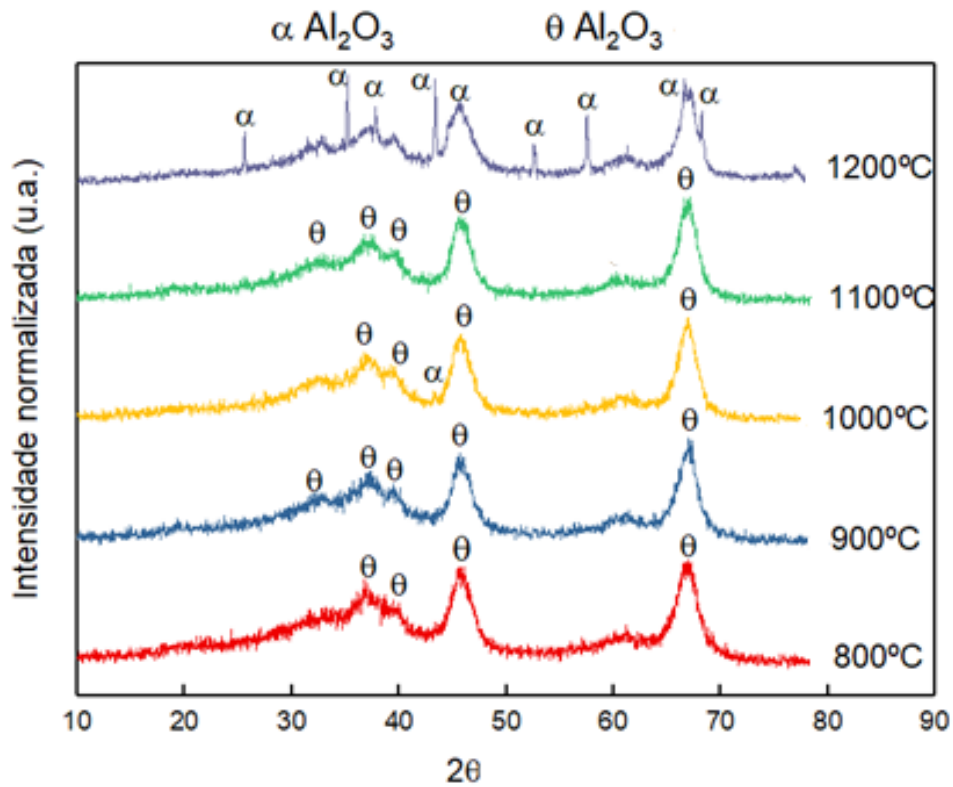
Figura 7.6 - Difratomogramas dos pós secos obtidos na síntese química.



Fonte: Produção do autor.

As curvas de difração de raios X exibidas na Figura 7.7 indicam que o precursor, alumina hidratada (baierita), possui 2 fases cristalinas após os tratamentos térmicos. De 800 a 1100 °C apresenta-se como Al_2O_3 na fase cristalina θ . O difratograma de raios X da baierita tratada em 1200 °C mostra picos definidos da α -alumina alguns picos largos que podem se da fase cristalina θ e/ou α . Nota-se que o pico de difração da α alumina em 2θ igual a aproximadamente 26 graus, e possui intensidade relativa de 75%, está presente apenas na alumina tratada em 1200 °C. De acordo com Alves [11] nas amostras de baierita nanoparticulada tratadas em forno convencional a fase cristalina alumina α é formada a partir de 1000 °C.

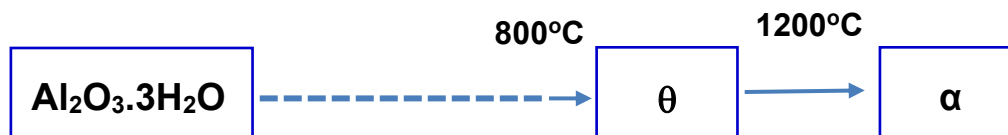
Figura 7.7 - Difratoogramas de raios X do pó obtido neste trabalho e tratado termicamente em diversas temperaturas.



Fonte: Produção do autor.

O precursor cristalino, baierita, evoluiu na sequência de transformações de fases, de acordo com as identificações obtidas por DRX, nas fases θ e α , como mostrado na Figura 7.8.

Figura 7.8 - Sequência de transformações da baierita identificada por DRX neste trabalho.



Fonte: Produção do autor.

7.4 Tamanho médio dos cristalitos nos pós

Os diâmetros médios dos cristalitos foram estimados usando a equação de Scherrer (Equação 6.2), conforme descrito na seção 6.1 deste trabalho.

A Tabela 7.1 mostra os valores dos diâmetros médios de cristalitos para cada um dos pós obtidos nas cinco amostras depois dos tratamentos térmicos nas temperaturas de 800 a 1200°C.

Tabela 7.1 - Valores estimados dos tamanhos médios dos cristalitos nos pós de alumina hidratada solvatado com álcool etílico.

Temperatura de Tratamento Térmico (°C)	Tamanho médio do cristalito (nm)	
	Pó seco	Tratamento térmico
800	4,54	5,89
900	3,82	4,37
1000	7,57	8,88
1100	4,87	5,07
1200	5,87	57,13

Os dados da Tabela 7.1 mostram que os tamanhos médios dos cristalitos apresentaram variação muito pequena entre o pó de baierita inicial e os pós tratados nas temperaturas de 800 a 1100 °C. Observa-se também que esta variação foi pequena com o aumento da temperatura de tratamento térmico por micro-ondas. No entanto, o pó tratado em 1200 °C mostra um valor de cerca de 10 vezes maior em relação ao pó seco precursor.

7.5 Superfície específica e distribuição de tamanho de poros

Os valores de área superficial mostrados na Tabela 7.2 indicam que os pós de alumina obtidos neste trabalho são compostos predominantemente por aglomerados de nanopartículas. Os valores obtidos são coerentes com aqueles obtidos em trabalhos publicados pelo grupo TECAMB [8-11]. Os resultados

obtidos neste trabalho confirmam as evidências apresentadas pelos alargamentos dos picos de difração de raios X, mostrados na Figura 7.7.

A técnica de BET avalia apenas as superfícies comunicantes com a superfície do aglomerado ou do agregado. Sendo assim, o aglomerado de nanopartículas possui uma área superficial específica muito maior do que o agregado de nanopartículas, ou seja, o valor da área superficial do pó está diretamente relacionado à quantidade e estado de aglomeração ou agregação das nanopartículas do pó [10].

Os valores, de área superficial específica apresentados na Tabela 7.2, mostram uma variação pequena dos valores de área superficial com o aumento da temperatura de tratamento térmico, porém sem uma tendência da diminuição ou aumento. A amostra tratada em 1200°C apresenta um valor menor do que as demais, indicando a ocorrência de agregados das nanopartículas. Este resultado está coerente com a literatura, sendo justificado pelo fechamento dos poros. Este resultado está coerente com a hipótese de que o filme de ouro (depositado por *sputtering*) utilizado para obter a superfície condutora é muito espesso.

Tabela 7.2 - Valores de área superficial específica dos pós de alumina hidratada, aluminas de transição e α - alumina em diferentes sínteses químicas e temperaturas de tratamentos térmicos.

Temperatura de Tratamento térmico (°C)	Área superficial específica (m ² /g)
800	176
900	136
1000	153
1100	165
1200	102

No geral, os pós tratados por micro-ondas não indicam uma tendência da influência da temperatura de tratamento térmico na agregação das nanopartículas, na faixa de temperatura adotada neste trabalho de 800 a 1100°C.

A Tabela 7.3 apresenta uma tendência a diminuição nos tamanhos de poros abertos das partículas do pó, conforme aumenta a temperatura de tratamento térmico. Os valores obtidos são coerentes com aqueles obtidos para área superficial específica, apresentando pequena variação. A magnitude dos valores obtidos são da ordem dos tamanhos dos cristalitos. Assim, os valores dos raios dos poros indicam que estes poros são aqueles presentes entre as nanopartículas dos aglomerados do pó.

Tabela 7.3 - Valores de volume e raio médio de poros dos pós de alumina e temperaturas de tratamentos térmicos.

Temperatura de tratamento térmico (°C)	Volume dos poros (cm³/g)	Raio dos poros (nm)
800	0,33	3,71
900	0,18	2,63
1.000	0,440	5,75
1.100	0,455	5,52
1.200	0,147	2,91

Os trabalhos anteriores referidos na Tabela 7.4 adotaram procedimentos de acordo com o relacionado abaixo:

- Alves [11]: solução aquosa do nitrato de alumínio, solvatação com álcool etílico, filtração convencional, secagem estática e tratamento térmico convencional
- Silva [10]: solução aquosa do nitrato de alumínio, solvatação com álcool etílico, filtração convencional, secagem estática e tratamento térmico com micro-ondas
- Este trabalho: solução do nitrato de alumínio em álcool etílico, solvatação com álcool etílico, filtração por centrifugação, secagem dinâmica por ultrassom e tratamento térmico com micro-ondas

Este trabalho abordou de forma original: i) solução alcoólica do nitrato de alumínio em álcool etílico; ii) filtração do precipitado por centrifugação; iii) secagem dinâmica por ultrassom em 80°C e iv) tratamento térmico com micro-ondas nas temperaturas de 800 a 1200°C.

Tabela 7.4 - Valores de diâmetro das nanopartículas nos pós tratados de alumina em diferentes temperaturas de tratamentos térmicos.

Temperatura de Tratamento Térmico (°C)	Diâmetro de nanopartículas – Alves (convencional) (nm)	Diâmetro de nanopartículas – Silva (micro-ondas) (nm)	Diâmetro de nanopartículas – Este trabalho (micro-ondas) (nm)
100	57 (Baierita)	49 (Baierita)	-
300	43 (Baierita)	47 (η)	-
500	40 (η)	-	-
600	44 (η)	-	-
700	68 (η)	-	-
800	98 (θ)	-	86 (θ)
900	88 (θ)	-	101 (θ)
1000	125 (θ)	-	98 (θ)
1100	253 ($\theta + \alpha$) (*)	-	92 (θ)
1200	1688 (α) (*)	-	149 (α) (*)

(*) valores estimados pois foram obtidos no limite da validade da equação.

Os tratamentos térmicos com micro-ondas nas temperaturas de 800 a 1200°C. mostrou a formação de alumina α a partir de 1200°C. No tratamento térmico convencional desta baierita, realizado por Alves [11], a alumina α se forma a partir de 1100°C.

As aluminas θ obtidas nos tratamentos térmicos de 800 e 900°C apresentam os valores de diâmetro médio de partículas que as caracterizam como partículas nanométricas. As aluminas submetidas ao tratamento térmico convencional em 1000°C, 1100°C e 1200°C apresentam partículas com diâmetros maiores que 100 nm, que não as classificam como nanopartículas. As aluminas também tratadas por micro-ondas em 1000°C e 1100°C apresenta-se na fase cristalina θ e tamanho de partículas na faixa nanométrica. No entanto, este pó tratado em 1200°C apresenta-se na fase cristalina α . Não foi encontrado na literatura qualquer explicação para este comportamento.

8 CONCLUSÃO

Este trabalho abordou de forma original: i) solução alcoólica do nitrato de alumínio em álcool etílico; ii) filtragem do precipitado por centrifugação; iii) secagem dinâmica por ultrassom em 80°C e iv) tratamento térmico com micro-ondas nas temperaturas de 800 a 1200°C.

Observou-se que a adoção dos procedimentos i, ii e iii, manteve a obtenção de baierita como obtidas por Silva [10] e Alves [11] porém com aglomerados de nanopartículas fracamente ligadas.

Neste trabalho, os tratamentos térmicos com micro-ondas nas temperaturas de 800 a 1200°C mostrou a formação de alumina α somente a partir de 1200°C. No tratamento térmico convencional desta baierita, realizado por Alves [11], a alumina α se forma a partir de 1100°C.

As aluminas obtidas neste trabalho quando na fase cristalina θ apresentaram tamanho médio de partículas na escala nanométrica (menores que 100 nm). A alumina α mostra tamanho médio de partículas na escala nanométrica (maior que 100 nm).

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, fazem-se necessários estudos para:

i) comprovar a diminuição das perdas de baierita pela adoção de centrifugação na etapa de lavagem; ii) que permita a identificação do início da formação da fase cristalina alumina α e iii) verificar a existência de correlação entre tamanho de nanopartículas e fase cristalina de alumina α .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BARRY, C. C.; GRANT, N. M. **Ceramic materials**: science and engineering. [S.l.]: Springer, 2007.
- [2] GITZEN, W. H. **Alumina as a ceramic material**. Columbus: The American Ceramic Society, 1970.
- [3] WEFERS, B. C.; BELL, G. **Oxides and hydroxides of aluminum**. Pittsburg, PA: Alcoa Research Laboratories Center, 1997. Technical Paper n.19.
- [4] SCHMID, G. **Nanoparticles**: from theory to application. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2004.
- [5] KRELL, M.; MA, H. Nanocorundum: advanced synthesis and processing. **Nano Structured Materials**, v. 11, n. 8, p. 1141-1153, 1999.
- [6] GUSEV, A. I. Nanocrystalline materials: synthesis and properties. In: CONTESCU, C.; PUTYERA, K. (Ed.). **Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology**. New York: Marcel Dekker, 2004.
- [7] GLEITER, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructures. **Acta Materialia**, v. 48, p. 1-29, 2000.
- [8] FONSECA, S. T. **Processamento e caracterização de pós e de cerâmicas de alumina total e parcialmente nanoestruturadas**. 2007. 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, 2007.
- [9] 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**, p. 661-664 2006.

- [10] SILVELENE SILVA, A. **Síntese química e calcinação por microondas de pós nanoestruturados de alumina**. 2010. 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.
- [11] ALVES, A.C. **Estudo da obtenção e caracterização de alumina- α nanoparticulada via síntese química e tratamento térmico convencional**. 2017. 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, 2017.
- [12] WILSON, M. **Nanotechnology basic science and emerging technologies**. [S.l.]: Chapman & Hall, 2002. p.56-58.
- [13] ALFANTIS, E.C.; HACKNEY, S. A.; MILLIGAN W.W. **Experimental and theoretical investigations of nanostructured materials and composites**. [S.l.]: Michigan Technological University, 1995. Final contract report.
- [14] EDELSTEIN. A.S.; CAMMARATA, R.C., **Nanomaterials: synthesis properties and applications**. London: Physics Publishing, 1996.
- [15] JUNQUEIRA, L.C; CARNEIRO, J. **Histologia básica**. 8.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1995.
- [16] ABREU, S. L. **Caracterização e dispersão em meio aquoso da α -Alumina com tamanho de partícula submicrométrico e nanométrico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

- [17] SHIRAI, T.; WATANABE, H.; FUJI, M.; TAKAHASHI, M. **Structural properties and surface characteristics on aluminum oxide powders**. Nagoya: Nagoya Institute of Technology, 2009, p. 23-31. (Annual Report, 9).
- [18] LEVIN, I.; BRANDON, D. Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, p. 1995-2012, 1998.
- [19] MACZURA, G.; GOOBDOY, K. P.; KOENG, 1. J. Aluminum compound. In: KIRK-OTHMER (Ed.). **KirtOthmer's encyclopedia of chemical technology**. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 1982. v.2, p. 224-228.
- [20] BORCHARDT-OTT, W. **Crystallography**. 2.ed. Berlin: Springer, 1995.
- [21] LIPPENS, B. C.; STEGGERDA, J. J. **Active alumina in physical and chemical aspects of ads or bents and catalysis**. New York: Academic Press, 1970, p. 40-53.
- [22] ROCHA, G.A. **Síntese e caracterização de hidróxidos de alumínio com duas dimensões nanométricas (morfologia fibrilar) ou com uma dimensão nanométrica (morfologia de placs/lâminas)**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2013.
- [23] ABREU, S. L. **Caracterização e dispersão em meio aquoso da α -Alumina com tamanho de partícula submicrométrico e nanométrico**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- [24] DUMONT, M. R. **Síntese e caracterização de alumina- γ nanoestruturada dopada com céria e zircônia, obtida por rota sol-gel**,

para uso em washcoat de catalisadores automotivos. 2012.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) -
Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

- [25] TONIOLO, J.C. **Síntese de pós de alumina nanocristalina por combustão em solução.** 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre 2004.
- [26] MAMANI, J.B. **Estrutura e propriedades de nanopartículas preparadas vis sol-gel.** 2009. Tese (Doutorado em Física) - Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2009.
- [27] SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies.** [S.l.]: E. Blücher, 1975.
- [28] LIMA, E. R. A. **Cálculo de propriedades físico químicas de sistemas coloidais via equação de Poisson-Boltzmann.** Rio de Janeiro: UFRJ. 2011. p. 144.
- [29] ALEXANDER, A. E.; JOHNSON, P. **Colloid science.** New York: Oxford University Press, 1990. p. 15 - 18.
- [30] BALLARD, C. P.; FANELLI, A. J. Sol-gel route for materials synthesis. In: RAO, C. N. R. (Ed.). **Chemistry of advanced materials.** Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1993. p. 1-17.
- [31] SPICCIA, L.; WATKINS, I. D.; WEST, B. O. Sol-gel processing of ceramics. **Materials Forum**, v. 20, p. 171-91, 1996
- [32] SCHIMDT, H. The sol-gel process for the synthesis and processing of ceramic powders. **Interceram**, v.43, n.2, p.90-93, 1994.

- [33] 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.
- [34] RING, T.A. **Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis**. New York: Academic Press, 1995.
- [35] 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**. [S.l.]: Wiley, 2007. p. 119-138.
- [36] CAMILO, R.L. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de cobalto recobertas por 3-aminopropiltriétoxissilano para uso com material híbrido e nanotecnologia**. 2006. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2006.
- [37] HAHN, H.; PADMANABHAN, K. A. Mechanical response of nanostructured materials. **NanoStructured Materials**, v. 6, n. 1-4, p. 191-200, 1995.
- [38] HAHN, H.; AVERBACK, R. S. Low-temperature creep of nanocrystalline titanium(IV) oxide. **Journal American Ceramic Society**, v. 74, p. 2918-2921, 1991.
- [39] QIU, H.; GAO, L.; FENG, C.; GUO, J.; YAN, D. Preparation and characterization of nanoscale Y-TZP powder by heterogeneous azeotropic distillation. **Journal of Materials Science Letters**, v.30, n.21, p.5508-5513, 1995.

- [37] TADOKORO, S. K.; MUCCILLO, E. N. S. Zircônia tetragonal policristalina: parte 1 – síntese e caracterização. **Cerâmica**, v. 46, n. 300, 2000.
- [38] 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.
- [39] CRUM, L. A.; MASON, T. J.; REISSE, J. L.; SUSLICK, K. S. (Ed.). **Sonochemistry and sonoluminescence**. [S.l.]: Springer, 1999. p. 291-320.
- [40] MARTINES, M.A.U.; DAVOLOS, M.R.; JAFELICCI JÚNIOR, M. . **O efeito do ultrassom em reações químicas**. Araraquara: UNESP,1999.
- [41] TAUROZZI, J. S.; HACKLEY, V. A.; WIESNER, M. R. **Preparation of nanoparticle dispersions from powdered material using ultrasonic disruption**. [S.l.]: NIST, 2012.
- [42] 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.
- [43] OLIVEIRA, R.; STUDART, A. R.; PANDOFELLI, V. C. **Dispersão e empacotamento de partículas**. [S.l.]: Fazenda Arte, 2000. p. 31, 34, 40.
- [44] FERKEL, H.; HELLMIG, R. J. Effect of nanopowder deagglomeration on the densities of nanocrystalline ceramic green bodies and their sintering behaviour. **NanoStructured Materials**, v. 11, n. 5, p. 617-622, 1999.
- [45] CHIANG, Y.-M.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W. D. **Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering**. [S.l.]: John Willey & Sons, 1997.

- [46] BINNER, J. J. G. P. (Ed). **Advanced ceramic processing and technology**. USA: Noyes Publications, 1990. v. 1.
- [47] KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B. **Introduction to microwave sample preparation theory and practice**. Washington: ACS, 1988.
- [48] SUTTON, W. H. Microwave processing of ceramic materials. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 68, n. 2, p. 376-386, 1989.
- [49] WU, X. **Experimental and theoretical study of microwave heating of termal runaway materials**. Virginia: Polytechnic Institute and State University, 2002.
- [50] MENEZES, R. R; SOUTO, P. M; KIMINAMI, R. H. G. A. **Sinterização de cerâmicas em microondas**: parte I - aspectos fundamentais. São Carlos: UFSCar, 2007.
- [51] MENEZES, R. R; SOUTO, P. M; KIMINAMI, R. H. G. A. **Sinterização de cerâmica em microondas parte II**: sinterização de varistores ZnO- CuO, ferrita e porcelana. São Carlos: UFSCar, 2007.
- [52] MENEZES, R. R; SOUTO, P. M; KIMINAMI, R. H. G. A. **Sinterização de cerâmicas em microondas**: parte III - sinterização de Zirconia, mulita e alumina. São Carlos: UFSCar, 2007.
- [53] BARBOZA, A.C.R.N. et al. Aquecimento em forno de microondas/desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais. **Química Nova**, v.24, n.6, p.901-904, 2001.
- [54] HAYES, B.L. **Microwave synthesis**: chemistry at the speed of light. [S.l.]: CEM, 2002.

[55] MINGOS, D. M. P.; BAGHURST, D. R. **Microwave-enhanced chemistry fundamentals, sample preparation and applications.** [S.l.]: American Chemical Society, 1997.

[56] CLARK, E. C.; SUTTON, W. H. Microwave processing of materials. **Annual Review of Materials Science**, v. 26, p. 299 – 331, 1996.

[57] GUINER, A. **X-ray diffraction:** in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies. New York: Dover Publications, 1994.

[58] KIRILLOV, S. A. Surface area and pore volume of a system of particles as a function of their size and packing. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 122, 234–239, 2009.