

Universidade Federal de Campina Grande

Centro de Ciências e Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

TESE DE DOUTORADO

**SÍNTESE DE ALUMINA UTILIZANDO ATIVAÇÃO
QUÍMICA E ENERGIA TÉRMICA**

Juliana de Melo Cartaxo

Orientador: Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves

Co-Orientador: Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes

Campina Grande

2011

Universidade Federal de Campina Grande

Centro de Ciências e Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

**SÍNTESE DE ALUMINA UTILIZANDO ATIVAÇÃO QUÍMICA E
ENERGIA TÉRMICA**

Juliana de Melo Cartaxo

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como
requisito parcial à obtenção do título
de DOUTOR EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves

Co-Orientador: Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes

Agência Financiadora: CNPq

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

C322s Cartaxo, Juliana de Melo.
 Síntese de alumina utilizando ativação química e energia térmica /
 Juliana de Melo Cartaxo. - Campina Grande, 2011.
 146f.: il. col.

 Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade
Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

 Orientadores: Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves e Prof. Dr. Romualdo
Rodrigues Menezes.
 Referências.

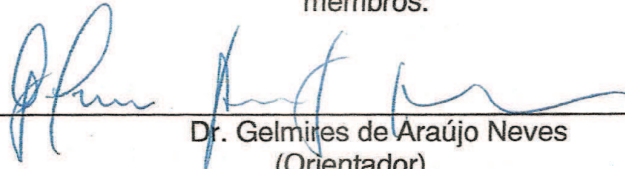
 1. Alumina alfa. 2. Ativação química. 3. Microondas. I. Título

CDU 666.762.11(043)

**SINTESE DE ALUMINA UTILIZANDO ATIVAÇÃO QUÍMICA E ENERGIA
TÉRMICA**

Juliana de Melo Cartaxo

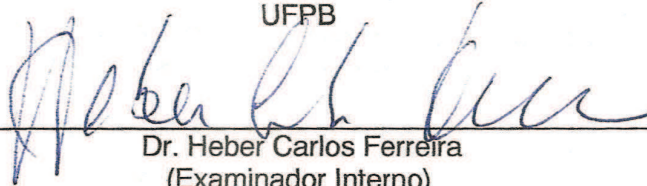
Tese Aprovada em 01/11/2011 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



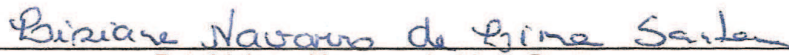
Dr. Gelmires de Araújo Neves
(Orientador)
UAEMA/UFCG



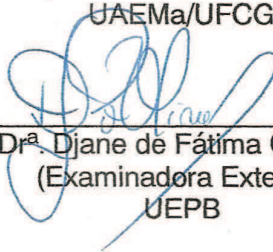
Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
(Co-Orientador)
UFPB



Dr. Heber Carlos Ferreira
(Examinador Interno)
UAEMA/UFCG



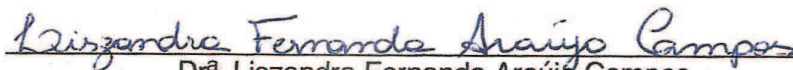
Dr. Lisiane Navarro de Lima Santana
(Examinadora Interna)
UAEMA/UFCG



Dr. Djane de Fátima Oliveira
(Examinadora Externa)
UEPB



Dr. Heber Sivini Ferreira
(Examinador Externo)
UFPB



Dr. Liszandra Fernanda Araújo Campos
(Examinadora Externa)
UFPB

Dedicatória

Ao meu pai, **Marcos Antonio Cartaxo** (*in memoriam*) pelo exemplo de caráter, honestidade e amor, exemplos estes que servirão de farol na minha caminhada.

VITAE DO CANDIDATO

- Química Industrial pela UEPB (2003).
- Especialista no Ensino de Química pela UEPB (2005).
- Mestre em Engenharia Química pela UFCG (2008).

AGRADECIMENTOS

A Deus que nunca me deixou desistir, mesmo quando as coisas pareciam andar em sentido contrário ao meu progresso.

A minha querida mãe, Estela de Melo Cartaxo, que sempre incentivou e acreditou no meu potencial.

Ao meu filho Arthur, por existir em minha vida...

Aos meus familiares que estiveram ao meu lado nesta árdua caminhada, me apoiando e incentivando.

Aos professores Dr. Heber Carlos Ferreira e Dr. Gelmires de Araújo Neves (orientador) que me acolheram em um momento crucial de minha vida, os meus mais sinceros agradecimentos.

Ao meu Co-Orientador Prof.Dr.Romualdo Rodrigues Menezes pela orientação, amizade, incentivo e paciência.

Aos meus grandes amigos Heber Sivini e Lizzandra Campos que foram verdadeiros anjos em minha vida.

Aos colegas do Laboratório de Resíduos Sólidos – ResidLab pelo apoio.

A Márcia, secretária do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo apoio e incentivo.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo apoio financeiro.

Síntese de Alumina Utilizando Ativação Química e Energia Térmica

RESUMO

Frente à grande importância tecnológica da alumina, essa pesquisa teve por objetivo desenvolver um processo de síntese de alumina alfa utilizando ativação química e energia térmica. Neste estudo foram utilizados como precursor o acetato de alumínio, cloreto de alumínio, nitrato de alumínio e sulfato de alumínio, que foram tratados e submetidos à ativação química. Os precursores foram decompostos e os materiais resultantes submetidos à solução de ácido nítrico e em seguida foi realizada sua calcinação em forno convencional, ciclos lentos e rápidos de queima, e em forno de microondas. Os produtos da ativação química e das calcinações foram caracterizados por análise térmica diferencial (DTA) e gravimétrica (ATG), difração de raios X (DRX) e determinação de área superficial pelo método de BET (AS). Os resultados evidenciaram que o melhor precursor foi o nitrato de alumínio, que apresentou para os pós ativados quimicamente e calcinados em forno convencional a 1000°C materiais constituídos por alumina alfa, com áreas específicas variando entre 4 e 16m²/g com diâmetros de poros entre 213 e 336nm. Os materiais sintetizados por microondas apresentaram áreas específicas variando de 3 a 15m²/g com diâmetros de poros entre 190 a 485nm. Para os materiais submetidos aos ciclos de queima rápida, verificou-se que não houve influência da ativação química utilizada, uma vez que os pós sintetizados apresentaram-se basicamente constituídos por alumina alfa.

Palavras-chave: Alumina alfa; ativação química; microondas.

Synthesis of Alumina Using Chemical and Thermal Energy Activation

ABSTRACT

In the face of great technological importance of alumina, this research aimed to develop a process of synthesis of alpha alumina using chemical activation and thermal energy. This study used as the precursor aluminum acetate, aluminum chloride, aluminum nitrate and aluminum sulfate, which were treated and subjected to chemical activation, varying concentration and duration of exposure to nitric acid solution. The synthesized materials were subjected to conventional furnace annealing, rapid firing cycles and energy microwave then were characterized by differential thermal analysis (DTA) and gravimetric (TGA), X-ray diffraction (XRD) and surface area (SA) . The results showed that the best precursor was aluminum nitrate, which showed for the post activated chemically and calcined in a conventional oven at 1000°C materials consisting of alpha alumina, with specific areas ranging from 4 to 16m² / g with pore diameters from 213 to 336 nm. The materials synthesized by microwave showed specific areas ranging from 3 to 15m² / g with pore diameters between 190 to 485 nm. For materials subject to rapid firing cycles, it was found that there was no influence of chemical activation used, since the powders synthesized showed basically consisting of alpha alumina.

Keywords: Alpha Alumina, chemical activation, microwave.

PUBLICAÇÕES

- Expansão por Umidade de Revestimentos Cerâmicos Incorporados com Resíduos de Caulim e Granito. A.M.G. de Mendonça, J.M.Cartaxo, R.R.Menezes, L.N.L.Santana, G.A.Neves, H.C.Ferreira. Aprovado para publicação na Revista Cerâmica em 09 de agosto de 2011.
- Influência das Variáveis de Processo na Obtenção de Argilas Organofílicas. H.S.Ferreira, L.F.A.Campos, R.R.Menezes, J.M.Cartaxo, L.N.L.Santana, G.A.Neves, H.C.Ferreira. Submetido a Revista Cerâmica em 14 de junho de 2011.
- Síntese de Alumina- α Utilizando Acetato de Alumínio. Juliana de Melo Cartaxo, Mariana Nascimento Galdino, Romualdo Rodrigues Menezes, Heber Sivini Ferreira, Gelmires de Araújo Neves. Submetido na Revista Eletrônica de Materiais e Processos – REMAP em 26 de outubro de 2011.
- Effects of reduction of percent of template (HMI) on the structure of MCM-22 zeolite. Romulo Charles Nascimento Leite, Everton Ranny Ferreira dos Santos, Juliana de Melo Cartaxo, Meiry Gláucia Freire Rodrigues. Eighth International Latin-American Conference on Powder Technology - PTECH, Florianopolis – Brasil, 2011 (Prelo).
- Synthesis of Multilayer Nanometric from Delaminated Bentonite – Study of the Percentage of Stages and Size of Crystal. Gomes, J., Cartaxo, J.M., Menezes, R.R., Neves, G.A., Brasileiro, M.I., Santana, L.N.L.. Eighth International Latin-American Conference on Powder Technology - PTECH, Florianopolis – Brasil, 2011(Prelo).
- Characterization of Mesoporous Molecular Sieve by SEM SBA-15. Lima, L.A. ; Rodrigues, J.J. ; Nogueira, A.C. ; Pereira, K.R. ; Cartaxo, J. M. ; Rodrigues, M.G.F. . In: International Microscopy Congress, 2011, Rio de Janeiro - Brasil. Revealing the Nanoworld in Life and Materials Sciences, 2011.
- Synthesis and Morphological Characterization of Zeolite Membranes (Y / γ -alumina). Queiroz, M.B. ; Araújo, A.P. ; Lima, W.S. ; Cartaxo, J. M. ; Rodrigues, M.G.F. .. In: International Microscopy Congress, 2011,

Rio de Janeiro - Brasil. Revealing the Nanoworld in Life and Materials Sciences, 2011.

- Caracterização da Lama de Bauxita da Alumar para ser Utilizada como Geopolímero. Soares, A. F. B. ; Menezes, R.R. ; Cartaxo, J. M. ; Sousa, B. V. In: 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011, Porto de Galinha - PE. 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011.
- Espectroscopia na Região do Infravermelho e Difração de Raios X do Agregado de Trióxido Mineral. Barros, C.M.B. ; Oliveira, S.V. ; Silva, M.C. ; Cartaxo, J. M. ; Fook, M.V.L. In: 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011, Porto de Galinha - PE. 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011.
- Estudo da argila brasgel visando sua utilização na remoção do metal pesado zinco em efluentes analíticos. Patricio, A. C. L. ; Silva, M. M. ; Lima, W.S. ; Cartaxo, J. M. ; Rodrigues, M.G.F. . In: 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011, Porto de Galinha - PE. 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011.
- Caracterização de argilas usadas para cerâmica estrutural. Ramos, S.O. ; Macedo, R.S. ; Cartaxo, J. M. ; Menezes, R.R. ; Santana, L.N. ; Neves, G.A. . Revista Eletrônica de Materiais e Processos - REMAP, v. 5, p. 65-70, 2010.
- Caracterização da Vermiculita e Obtenção da Organovermiculita. Silva, A.L. ; Sousa, F.K.A. ; Ferreira, H.C. ; Neves, G.A. ; Cartaxo, J. M. ; Santana, L.N. . In: VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 2010, Campina Grande. VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 2010.

SUMÁRIO

Agradecimentos	i
Resumo.....	ii
Abstract.....	iii
Publicações.....	iv
Sumário.....	vi
Índice de Tabelas	viii
Índice de Quadros.....	viii
Índice de Figuras.....	ix
Simbologia e Abreviaturas	xviii
Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 – Objetivos	2
1.1.1 – Objetivo Geral.....	2
1.1.2 – Objetivos Específicos	2
Capítulo 2 – Fundamentação Teórica	3
2.1 Nanotecnologia	3
2.2 Alumina	10
2.2.1 Tipos de óxidos e hidróxidos.....	14
2.2.2 Síntese de alumina.....	16
2.3 Processamento por energia de microondas	20
Capítulo 3 – Materiais e Métodos.....	26
3.1 Materiais.....	26
3.2 Metodologia.....	26
3.2.1 Produção e Tratamento dos Precursores.....	28
3.2.2 Calcinação.....	28

3.2.3 Caracterização	28
3.2.3.1 Difração de Raios X (DRX).....	29
3.2.3.2 Análise Térmica Diferencial (DTA) e gravimétrica (TGA)	29
3.2.3.3 Área Superficial (AS).....	29
Capítulo 4 – Resultados e Discussão.....	31
4.1 Caracterização da matéria-prima	31
4.2 Caracterização dos pós sintetizados.....	39
4.2.1 Acetato de Alumínio como precursor	39
4.2.2 Cloreto de Alumínio como precursor	63
4.2.2.1 Caracterização do Material sem Tratamento Ácido.....	63
4.2.2.2 Caracterização do Material com Tratamento Ácido.....	64
4.2.3 Nitrato de Alumínio como precursor	94
4.2.3.1 Caracterização do Material sem Tratamento Ácido.....	94
4.2.3.2 Caracterização do Material com Tratamento Ácido.....	95
Capítulo 5 – Conclusões	137
Capítulo 6 – Referências Bibliográficas.....	139

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Tabela descritiva da área superficial e difração de raios X 132

LISTA DE QUADRO

Quadro 2.1 – Propriedades dos nanomateriais 3

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Representação esquemática de pós aglomerados e agregados	5
Figura 2.2 Aplicabilidade dos nanomateriais	6
Figura 2.3: Estrutura cristalina da alumina α	11
Figura 2.4: Transformações de fase do hidróxido de alumínio, a partir de diferentes minerais, em função da temperatura de calcinação	12
Figura 2.5: Estrutura atômica do hidróxido de alumínio	14
Figura 2.6: (a) estrutura de uma unidade octaédrica $Al(OH)_6$; (b) estrutura da espécie formada por duas unidades $Al(OH)_6$ compartilhando uma aresta; (c) esquema do arranjo de unidades $Al(OH)_6$ em uma camada bidimensional; (d) esquema do arranjo de camadas sobrepostas mostrando a região interlamelar	16
Figura 2.7: Padrão de aquecimento em a) forno convencional e b) forno de microondas	21
Figura 2.8 Interação das microondas com os materiais	23
Figura 3.1 Fluxograma de realização da pesquisa	27
Figura 4.1 – Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do acetato de alumínio	31
Figura 4.2 – Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do cloreto de alumínio	32
Figura 4.3 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do nitrato de alumínio	33
Figura 4.4 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do sulfato de alumínio	34
Figura 4.5 Padrão de difração de raios X para a decomposição do acetato de alumínio	35
Figura 4.6 Padrão de difração de raios X para a decomposição do cloreto de alumínio	36
Figura 4.7 Padrão de difração de raios X para a decomposição do nitrato de alumínio	37
Figura 4.8 Padrão de difração de raios X para a decomposição do sulfato de alumínio	38

Figura 4.9 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do acetato de alumínio ativado com solução de 0,5M por 30 minutos.....	39
Figura 4.10 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do acetato de alumínio ativado com solução de 0,5M por 60 minutos.....	40
Figura 4.11 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do acetato de alumínio ativado com solução de 0,5M por 240 minutos.....	41
Figura 4.12 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do acetato de alumínio ativado com solução de 2M por 30 minutos.....	42
Figura 4.13 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do acetato de alumínio ativado com solução de 2M por 60 minutos.....	43
Figura 4.14 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do acetato de alumínio ativado com solução de 2M por 240 minutos.....	44
Figura 4.15 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do acetato de alumínio ativado com solução de 3M por 30 minutos.....	45
Figura 4.16 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do acetato de alumínio ativado com solução de 3M por 60 minutos.....	46
Figura 4.17 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do acetato de alumínio ativado com solução de 3M por 240 minutos.....	47
Figura 4.18 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do acetato de alumínio ativado com solução de 4M por 30 minutos.....	48
Figura 4.19 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do acetato de alumínio ativado com solução de 4M por 60 minutos.....	49
Figura 4.20 Curva de análise térmica diferencial e termogravimétrica do acetato de alumínio ativado com solução de 4M por 240 minutos.....	50
Figura 4.21 Padrão de difração de raios X da síntese do acetato de alumínio decomposto a 650°C e ativado com solução de 0,5M e calcinado em forno convencional a 900°C.....	51
Figura 4.22 Padrão de difração de raios X da síntese do acetato de alumínio decomposto a 650°C e ativado com solução de 2M e calcinado em forno convencional a 900°C.....	52
Figura 4.23 Padrão de difração de raios X da síntese do acetato de alumínio decomposto a 650°C e ativado com solução de 3M e calcinado em forno convencional a 900°C.....	53

Figura 4.24 Padrão de difração de raios X da síntese do acetato de alumínio decomposto a 650°C e ativado com solução de 4M e calcinado em forno convencional a 900°C.....	54
Figura 4.25 Padrão de difração de raios X da síntese do acetato de alumínio decomposto a 650°C e ativado com solução de 0,5M e calcinado em forno convencional a 1000°C.....	55
Figura 4.26 Padrão de difração de raios X da síntese do acetato de alumínio decomposto a 650°C e ativado com solução de 2M e calcinado em forno convencional a 1000°C.....	56
Figura 4.27 Padrão de difração de raios X da síntese do acetato de alumínio decomposto a 650°C e ativado com solução de 3M e calcinado em forno convencional a 1000°C.....	57
Figura 4.28 Padrão de difração de raios X da síntese do acetato de alumínio decomposto a 650°C e ativado com solução de 4M e calcinado em forno convencional a 1000°C.....	58
Figura 4.29 Padrão de difração de raios X da síntese do acetato de alumínio decomposto a 650°C e ativado com solução de 0,5M e calcinado em forno convencional a 1100°C.....	59
Figura 4.30 Padrão de difração de raios X da síntese do acetato de alumínio decomposto a 650°C e ativado com solução de 2M e calcinado em forno convencional a 1100°C.....	60
Figura 4.31 Padrão de difração de raios X da síntese do acetato de alumínio decomposto a 650°C e ativado com solução de 3M e calcinado em forno convencional a 1100°C.....	61
Figura 4.32 Padrão de difração de raios X da síntese do acetato de alumínio decomposto a 650°C e ativado com solução de 4M e calcinado em forno convencional a 1100°C.....	62
Figura 4.33 Difração de Raios X para o cloreto de alumínio decomposto a 350°C e calcinado em forno convencional a 1000° e 1100°C	63
Figura 4.34(a): Isotermas de adsorção e dessorção do cloreto de alumínio decomposto a 350°C e irradiado por microondas por 20 minutos.....	64
Figura 4.34(b): Isotermas de adsorção e dessorção do cloreto de alumínio decomposto a 350°C e calcinado a 1100°C por 2 horas	64

Figura 4.35 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do cloreto de alumínio ativado com solução de 0,5M por 30 minutos.....	65
Figura 4.36 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do cloreto de alumínio ativado com solução de 0,5M por 60 minutos.....	66
Figura 4.37 Curva de análise térmica diferencial e termogravimétrica do cloreto de alumínio ativado com solução de 0,5M por 240 minutos.....	67
Figura 4.38 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do cloreto de alumínio ativado com solução de 2M por 30 minutos.....	68
Figura 4.39 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do cloreto de alumínio ativado com solução de 2M por 60 minutos.....	69
Figura 4.40 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do cloreto de alumínio ativado com solução de 2M por 240 minutos.....	70
Figura 4.41 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do cloreto de alumínio ativado com solução de 3M por 30 minutos.....	71
Figura 4.42 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do cloreto de alumínio ativado com solução de 3M por 60 minutos.....	72
Figura 4.43 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do cloreto de alumínio ativado com solução de 3M por 240 minutos.....	73
Figura 4.44 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do cloreto de alumínio ativado com solução de 4M por 30 minutos.....	74
Figura 4.45 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do cloreto de alumínio ativado com solução de 4M por 60 minutos.....	75
Figura 4.46 Curva de análise térmica diferencial e termogravimétrica do cloreto de alumínio ativado com solução de 4M por 240 minutos.....	76
Figura 4.47 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 0,5M e calcinado em forno convencional a 900°C.....	77
Figura 4.48 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 2M e calcinado em forno convencional a 900°C.....	78
Figura 4.49 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 3M e calcinado em forno convencional a 900°C.....	79
Figura 4.50 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 4M e calcinado em forno convencional a 900°C.....	79
Figura 4.51 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 0,5M e calcinado em forno convencional a 1000°C...	80

Figura 4.52 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 2M e calcinado em forno convencional a 1000°C.....	81
Figura 4.53 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 3M e calcinado em forno convencional a 1000°C.....	82
Figura 4.54 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 4M e calcinado em forno convencional a 1000°C.....	83
Figura 4.55 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 0,5M e calcinado em forno convencional a 1100°C...	84
Figura 4.56 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 2M e calcinado em forno convencional a 1100°C.....	85
Figura 4.57 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 3M e calcinado em forno convencional a 1100°C.....	86
Figura 4.58 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 4M e calcinado em forno convencional a 1100°C.....	86
Figura 4.59 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 0,5M e irradiados por microondas durante 15 minutos	87
Figura 4.60 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 2M e irradiados por microondas durante 15 minutos.	88
Figura 4.61 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 3M e irradiados por microondas durante 15 minutos.	89
Figura 4.62 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 4M e irradiados por microondas durante 15 minutos.	89
Figura 4.63 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 0,5M e irradiados por microondas durante 20 minutos	90
Figura 4.64 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 2M e irradiados por microondas durante 20 minutos.	91
Figura 4.65 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 3M e irradiados por microondas durante 20 minutos.	92
Figura 4.66 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 4M e irradiados por microondas durante 20 minutos.	93
Figura 4.67 Difração de raios X do nitrato de alumínio decomposto a 650°C calcinados em forno convencional a 1000° e 1100°C	94

Figura 4.68(a): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C e irradiados por microondas durante 20 minutos	95
Figura 4.68(b): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C e calcinado a 1100°C por 2 horas	95
Figura 4.69 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do nitrato de alumínio ativado com solução de 0,5M por 30 minutos.....	96
Figura 4.70 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do nitrato de alumínio ativado com solução de 0,5M por 60 minutos.....	97
Figura 4.71 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do nitrato de alumínio ativado com solução de 0,5M por 240 minutos.....	98
Figura 4.72 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do nitrato de alumínio ativado com solução de 2M por 30 minutos.....	99
Figura 4.73 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do nitrato de alumínio ativado com solução de 2M por 60 minutos.....	100
Figura 4.74 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do nitrato de alumínio ativado com solução de 2M por 240 minutos.....	101
Figura 4.75 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do nitrato de alumínio ativado com solução de 3M por 30 minutos.....	102
Figura 4.76 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do nitrato de alumínio ativado com solução de 3M por 60 minutos.....	103
Figura 4.77 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do nitrato de alumínio ativado com solução de 3M por 240 minutos.....	104
Figura 4.78 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do nitrato de alumínio ativado com solução de 4M por 30 minutos.....	105
Figura 4.79 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do nitrato de alumínio ativado com solução de 4M por 60 minutos.....	106
Figura 4.80 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do nitrato de alumínio ativado com solução de 4M por 240 minutos.....	107
Figura 4.81 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 0,5M e calcinado em forno convencional a 900°C...	108
Figura 4.82 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 2M e calcinado em forno convencional a 900°C.....	109
Figura 4.83 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 3M e calcinado em forno convencional a 900°C.....	110

Figura 4.84 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 4M e calcinado em forno convencional a 900°C.....	111
Figura 4.85 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 0,5M e calcinado em forno convencional a 1000°C.	112
Figura 4.86 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 2M e calcinado em forno convencional a 1000°C....	113
Figura 4.87 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 3M e calcinado em forno convencional a 1000°C....	114
Figura 4.88 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 4M e calcinado em forno convencional a 1000°C....	115
Figura 4.89 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 0,5M e calcinado em forno convencional a 1100°C.	116
Figura 4.90 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 2M e calcinado em forno convencional a 1100°C....	117
Figura 4.91 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 3M e calcinado em forno convencional a 1100°C....	118
Figura 4.92 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 4M e calcinado em forno convencional a 1100°C....	118
Figura 4.93 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 0,5M e irradiados por microondas durante 15 minutos	119
Figura 4.94 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 2M e irradiados por microondas durante 15 minutos	120
Figura 4.95 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 3M e irradiados por microondas durante 15 minutos	121
Figura 4.96 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 4M e irradiados por microondas durante 15 minutos	122
Figura 4.97 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 0,5M e irradiados por microondas durante 20 minutos	123

Figura 4.98 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 2M e irradiados por microondas durante 20 minutos	124
Figura 4.99 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 3M e irradiados por microondas durante 20 minutos	125
Figura 4.100 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 4M e irradiados por microondas durante 20 minutos	125
Figura 4.101 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução ácida e sinterizado em queima rápida a 1200°C	126
Figura 4.102 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução ácida e sinterizado em queima rápida a 1400°C	127
Figura 4.103(a): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 0,5M por 60 minutos e calcinado a 900°C por 2 horas	128
Figura 4.103(b): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 0,5M por 30 minutos e calcinado a 1000°C por 2 horas	128
Figura 4.103(c): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 0,5M por 60 minutos e calcinado a 1000°C por 2 horas	128
Figura 4.103(d): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 0,5M por 240 minutos e irradiado por microondas por 15 minutos	128
Figura 4.103(e): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 0,5M por 60 minutos e irradiado por microondas durante 15 minutos	129
Figura 4.103(f): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 0,5M por 60 minutos e irradiado por microondas durante 20 minutos	129
Figura 4.104(a): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 2M por 30 minutos e calcinado a 1000°C por 2 horas	130

Figura 4.104(b): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 2M por 60 minutos e calcinado a 900°C por 2 horas	130
Figura 4.104(d): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 2M por 240 minutos e irradiado por microondas durante 15 minutos	130
Figura 4.104(e): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 2M por 240 minutos e irradiado por microondas durante 20 minutos	130
Figura 4.104(c): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 2M por 1h e calcinado a 1000°C por 2 horas	131
Figura 4.105(a): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 3M por 30 minutos e irradiado por microondas durante 20 minutos	134
Figura 4.105(b): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 3M por 240 minutos e irradiado por microondas durante 20 minutos	134
Figura 4.106(a): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 4M por 60 minutos e calcinado a 900°C por 2 horas	135
Figura 4.106(b): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 4M por 60 minutos e calcinado a 1000°C por 2 horas	135
Figura 4.106(c): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 4M por 30 minutos e irradiado por microondas durante 20 minutos	135
Figura 4.106(d): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 4M por 240 minutos e irradiado por microondas durante 20 minutos	135

SIMBOLOGIA E ABREVIATURAS

Lista de Símbolos

μ - potencial químico

C_p – calor específico

ΔS – entropia

K_b – constante de Boltzmann

Å – angstrom

u^2 – deslocamento quadrático médio

T_c – temperatura crítica

nm – nanômetro

ϵ_{eff}'' – perdas efetivas

D_{BET} – diâmetro médio equivalente

S_{BET} – área superficial determinada por BET

ρ – densidade teórica

Lista de Abreviaturas

FCC – face centrada cúbica

FCH – face centrada hexagonal

$R\bar{3}c$ – estrutura cristalina romboédrica

CFC – arranjo cúbico de face centrada

HCP – arranjo hexagonal de face centrada

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

TGA – análise térmica gravimétrica

DTA – análise térmica diferencial

DRX – difração de raios – X

AS – área superficial

BET – Brunauer, Emmett e Teller

BJH – Brunauer, Joyner e Halenda

Nitr650_1100 – nitrato de alumínio decomposto a 650°C e calcinado a 1100°C

Nitr650_M20 – nitrato de alumínio decomposto a 650°C e irradiado por microondas durante 20 minutos

Nitr650_0,5M_30min_900 – nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução de 0,5M por 30 minutos e calcinado a 900°C

Nitr650_0,5M_60min_900 – nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução de 0,5M por 60 minutos e calcinado a 900°C

Nitr650_0,5M_30min_1000 – nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução de 0,5M por 30 minutos e calcinado a 1000°C

Nitr650_0,5M_60min_1000 – nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução de 0,5M por 60 minutos e calcinado a 1000°C

Nitr650_0,5M_60min_M15 – nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução de 0,5M por 60 minutos e irradiado por microondas durante 15 minutos

Nitr650_0,5M_240min_M15 – nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução de 0,5M por 240 minutos e irradiado por microondas durante 15 minutos

Nitr650_0,5M_60min_M20 – nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução de 0,5M por 60 minutos e irradiado por microondas durante 20 minutos

Nitr650_0,5M_240min_M20 – nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução de 0,5M por 240 minutos e irradiado por microondas durante 20 minutos

Nitr650_2M_30min_900 – nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução de 2M por 30 minutos e calcinado a 900°C

Nitr650_2M_60min_900 – nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução de 2M por 60 minutos e calcinado a 900°C

Nitr650_2M_30min_1000 – nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução de 2M por 30 minutos e calcinado a 1000°C

Nitr650_2M_60min_1000 – nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução de 2M por 60 minutos e calcinado a 1000°C

Nitr650_2M_240min_M15 – nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução de 2M por 240 minutos e irradiado por microondas durante 15 minutos

Nitr650_2M_240min_M20 – nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução de 2M por 240 minutos e irradiado por microondas durante 20 minutos

Nitr650_3M_30min_M20 – nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução de 3M por 30 minutos e irradiado por microondas durante 20 minutos

Nitr650_3M_240min_M20 – nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução de 3M por 240 minutos e irradiado por microondas durante 20 minutos

Nitr650_4M_60min_900 – nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução de 4M por 60 minutos e irradiado por calcinado a 900°C

Nitr650_4M_60min_1000 – nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução de 4M por 60 minutos e calcinado a 1000°C

Nitr650_4M_30min_M20 – nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução de 4M por 30 minutos e irradiado por microondas durante 20 minutos

Nitr650_4M_240min_M20 – nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução de 4M por 240 minutos e irradiado por microondas durante 20 minutos

1. Introdução

As pesquisas e estudos na obtenção e processamento de nanomateriais são intensificados a cada dia, em virtude das possibilidades de propriedades que esses materiais oferecem. No que tange à tecnologia cerâmica, a síntese e o processamento de nanomateriais vêm se mostrando a nova fronteira na obtenção de cerâmicas com alto desempenho, alargando os horizontes e possibilidades de aplicação desses materiais (KRELL,1995; KRELL et al.,2003).

No entanto, ainda há um grande número de barreiras e desafios ao desenvolvimento da nanotecnologia cerâmica, que dependem do tipo do material em questão. Em alguns casos a síntese de nanopós vem sendo realizada com sucesso, muitas vezes em larga escala, abrindo possibilidades para uma série de “novas” propriedades nos produtos finais, em outros, os procedimentos e técnicas de síntese ainda precisam ser melhorados a fim de produzir materiais com características adequadas e custos compatíveis com suas aplicações.

No caso da alumina (Al_2O_3) alfa, as principais dificuldades que são observadas na sua síntese são a obtenção de pós sem a presença de agregados e partículas anisométricas, com estreita distribuição do tamanho de partículas e a um custo condizente com suas aplicações comerciais. Ademais, a tecnologia comercial de produção de pós de alumina (alfa) utilizada atualmente é dominada por uma pequena quantidade de grupos de pesquisa e empresas internacionais. O que limita o número de fornecedores mundiais desse material eleva significativamente o seu preço e restringe seu uso.

A alumina principalmente a alfa, é um dos materiais cerâmicos mais importantes e utilizados atualmente, sendo empregado em várias áreas da engenharia, em aplicações que requerem desde resistência ao aquecimento e ao desgaste como também em áreas como a ótica e nos biomateriais (TOK et al., 2006; WANG et al.,2006). Por outro lado, já se observa que a utilização de alumina submicrométrica ou nanoestruturadas possibilita obter propriedades significativamente superiores em algumas aplicações comerciais. Assim, verifica-se que há um enorme campo de aplicabilidade e importância tecnológica e econômica para esse material em vários segmentos industriais.

Vários pesquisadores em todo o mundo vêm se dedicando exaustivamente ao desenvolvimento de técnicas economicamente viáveis para a produção de alumina alfa em larga escala, no entanto, não se observa sucesso na grande maioria dessas pesquisas. Alguns trabalhos apresentam resultados interessantes, entretanto as técnicas de síntese utilizadas ou são muito caras e/ou de tempo muito longo, ou então produzem materiais com elevada quantidade de aglomerados duros e agregados, o que dificulta sua aplicação comercial.

Com base nas observações realizadas até momento, acredita-se que há uma grande necessidade de pesquisas na área de síntese de alumina alfa e que o presente trabalho pode contribuir em muito nesse sentido, favorecendo incisivamente o desenvolvimento da nanotecnologia no país. Assim, a presente pesquisa tem por objetivo desenvolver um processo de síntese de alumina alfa livre de aglomerados duros, através do uso de ativação química e uso de energia por microondas.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver um processo de síntese de alumina alfa utilizando ativação química e energia térmica.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar física e mineralogicamente a matéria-prima;
- estudar a influência das variáveis de processo na ativação química;
- avaliar a influência do tempo e potência de irradiação de microondas para as sínteses de alumina alfa;
- obter um processo de síntese que reduza a temperatura de obtenção da alumina alfa;
- caracterizar os produtos sintetizados.

2. Fundamentação Teórica

2.1 Nanotecnologia

A nanotecnologia pode ser entendida como sendo o termo utilizado para descrever a criação, manipulação e exploração de materiais com escala nanométrica (INSTITUTO INOVAÇÃO, 2008a).

Ela figura como uma das áreas mais atraentes e promissoras para o desenvolvimento tecnológico deste século. Na literatura científica são encontrados diversos termos relacionados à nanociência, dentre os quais podemos citar: nanopartículas, nanocristais, nanofibras, nanotubos e nanocompósitos (MACIEL et al., 2003).

As propriedades físicas e químicas de materiais em escala nanométrica (normalmente definida no intervalo de 1-100nm) são de imenso interesse e crescente importância para futuras aplicações tecnológicas. Materiais nanoestruturados geralmente exibem propriedades diferenciadas com relação aos demais materiais (GLEITER,2000), conforme ilustra o Quadro 2.1.

Quadro 2.1: Propriedades dos nanomateriais

Propriedades dos nanomateriais
Materiais leves e resistentes
Materiais programáveis
Dispositivos inovadores
Uso de fabricação molecular e atômica
Controle das características desejáveis
Otimização do uso de recursos
Desenvolvimento de fármacos com menores efeitos colaterais
Aumento da capacidade de processamento de sistemas computacionais

Fonte: MACIEL et al.,2003; INSTITUTO INOVAÇÃO, 2008b

Esses foram alguns exemplos onde a nanotecnologia acena como a provável forma de mudança pelos quais materiais e dispositivos serão produzidos no futuro. Roco (1999), já no século passado, evidenciava que a habilidade de sintetizar

crystalitos, na escala nanométrica, com tamanhos e composições controladas e em seguida montados em grandes estruturas, com propriedades e funções únicas, iria revolucionar os segmentos de toda a fabricação de materiais, o que já é observado em vários setores tecnológicos.

A relação entre propriedades e o tamanho de partículas é conhecida desde o século XIX, quando Faraday mostrou que a cor de partículas coloidais de Au pode ser modificada em função do seu tamanho. No entanto, apesar da longa história que envolve este assunto, o interesse em nanopartículas foi significativo apenas nos últimos 15 anos. As atividades de pesquisas relacionadas a esta área foram impulsionadas pela habilidade de controle das propriedades dos materiais através do controle do tamanho de partículas (MACIEL et al., 2003).

Uma das grande dificuldade do processamento de pós ultrafinos deve-se a facilidade de se formar aglomerados que afetam as propriedades finais, por exemplo, baixa densificação.

A formação de aglomerados normalmente se deve a grande área superficial e do excesso de energia livre comuns em pós nanométricos, dificultando a compactação e homogeneização de misturas. A não eliminação dos aglomerados durante a conformação produz heterogeneidades na densidade de empacotamento, na orientação e na distribuição de partículas e poros interaglomerados no corpo a verde, responsável por defeitos microestruturais após sinterização (BARRY, 1997). A elevada presença de defeitos não eliminados durante o processo de sinterização leva a formação de compactos com baixa resistência mecânica.

Durante o processamento de pós cerâmicos pode ocorrer dois tipos de aglomerados, aglomerados fracos e aglomerados fortes. Aglomerados fortes também são denominados agregados, conforme apresenta a Figura 2.1.

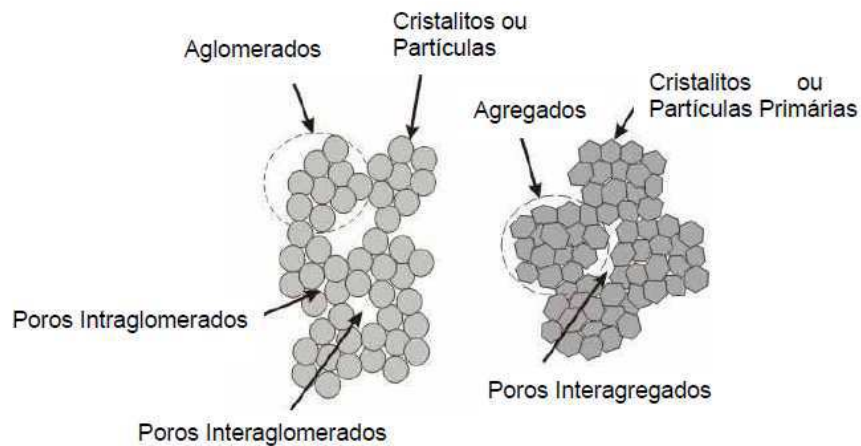


Figura 2.1 - Representação esquemática de pós aglomerados e agregados

Fonte: MAYO, 1996

Os Estados Unidos e o Japão são os países que apresentam os maiores investimentos neste setor. No Brasil, os investimentos em nanotecnologia, tanto da parte do governo quanto das empresas, ainda são muito baixos quando comparados aos dos países desenvolvidos. Os progressos neste ramo se concentram nos seguintes setores: eletrônica, ótica, comunicações, materiais, transportes aéreo e naval, biotecnologia, agronegócios, etc.

Conforme ilustra a Figura 2.2 pode-se perceber a aplicabilidade dos nanomateriais em diversos ramos da sociedade em geral. E pode-se destacar que à medida que o conhecimento em nanomateriais se desenvolve, suas múltiplas possibilidades de aplicação estimulam a imaginação e abrem perspectivas promissoras de inovação tecnológica.

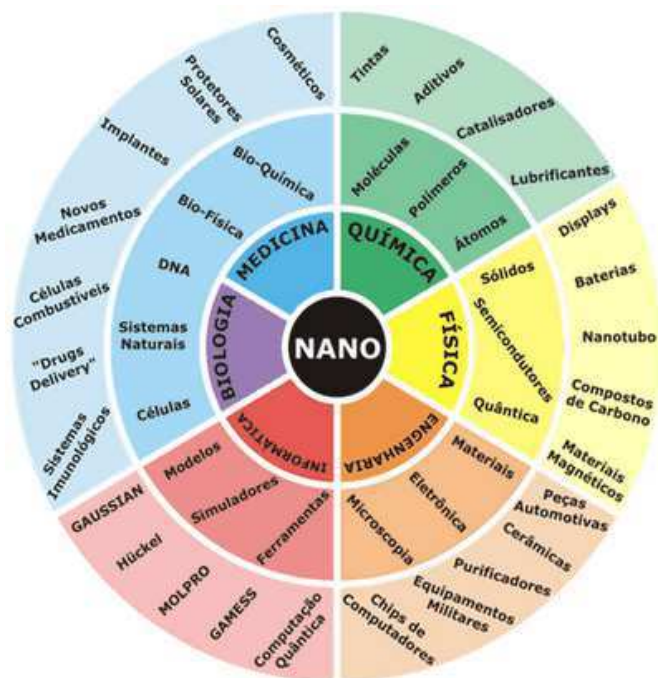


Figura 2.2 Aplicabilidade dos nanomateriais

Fonte: INOVABRASIL,2009

Um levantamento do número de patentes em nanotecnologia depositadas no Brasil revela que, entre os depositantes brasileiros, a maioria resulta de instituições públicas, sendo as maiores depositantes a Unicamp e a UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul). No entanto, os maiores depositantes de patentes no Brasil em nanotecnologia são empresas estrangeiras (GALEMBECK, 2008), que visam à proteção de suas tecnologias, desenvolvidas fora do país.

Existem muitos artigos de revisão na literatura que descrevem exhaustivamente as propriedades de nanomateriais (GLEITER,1989; TONG & CHEN, 2004; WAGNER, 1992; HERR et al., 2003). Baseados nessas referências são apresentados a seguir, de maneira sucinta, alguns exemplos de propriedades físicas tocadas pelos efeitos de redução das dimensões físicas do material, tais como:

- **Difusão**

As numerosas interfaces dos nanomateriais propiciam uma alta densidade de caminhos curtos de difusão. Então, estes materiais apresentam auto difusividade, maior que aquela reportada para os policristais convencionais de mesma composição química. As difusividades medidas para os nanomateriais podem ultrapassar em até 20 ordens de grandezas aquelas medidas para policristais,

abrindo uma ampla aplicabilidade tecnológica destes materiais em áreas que requerem sólidos com alta difusividade (GLEITER,1989).

Estudos reportados na literatura sobre a difusão de Ni em Cu nanocristalino mostraram que, apesar do rápido crescimento de grãos com as temperaturas testadas (500° e 700°C), as difusividades observadas (3.8×10^{-16} e $7.6 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$, respectivamente) são superiores em algumas ordens de grandeza as observadas para materiais massivos (GLEITER,1989).

• Solubilidade

A solubilidade de um soluto (A) em um solvente (B) é controlada pelo potencial químico μ_A de A em B. Logo, se a estrutura de B muda (com sua nanoestruturação), então o potencial químico de A muda e a solubilidade também. Assim sendo, espera-se que os nanomateriais tenham solubilidades diferentes daquelas encontradas para os cristais ou amorfos de mesma composição química. Os resultados publicados na literatura confirmam essa expectativa, a solubilidade de alguns elementos em nanomateriais foi relatada como sendo até 104 vezes maior que em materiais massivos (GLEITER,1989). Além disso, outros fenômenos relacionados com a energia extra armazenada na componente interfacial dos nanomateriais foram relatados, como por exemplo, a segregação de átomos dissolvidos em redes com baixa solubilidade e a formação de ligas compostas de materiais que no estado sólido e líquido eram imiscíveis (TONIOLO, 2004).

• Calor específico

Nanomateriais apresentam aumentos de 10% até 50% no calor específico (C_p) em relação aos materiais massivos. Testes para verificar a origem dos aumentos no C_p de nanomateriais mostraram que os mesmos estão ligados ao componente interfacial, pois a redução desta, via tratamento térmico, resultou na redução dos valores de C_p a valores comparáveis àqueles reportados para materiais massivos. Vale ressaltar que inúmeras anomalias têm sido reportadas para o comportamento do C_p a baixas temperaturas (GLEITER,1989).

• Entropia

A medida do excesso de C_p em nanomateriais pode ser usada para calcular o excesso de entropia (ΔS) devido aos contornos de grãos. Estimativas do excesso de entropia (ΔS) em nanomateriais à temperatura ambiente mostraram valores 4(quatro) vezes maiores que a entropia de fusão ($\sim 1\kappa B$ – onde κB é a constante de Boltzmann), observada para a grande maioria dos metais; sendo comparável a entropia de evaporação ($\sim 10\kappa B$) destes metais na forma massiva (TONIOLO, 2004).

• Expansão Térmica

As componentes cristalinas dos nanomateriais parece contribuir insignificamente para o aumento do coeficiente de expansão térmica, assim os altos valores reportados para a expansão térmica de nanomateriais (4 vezes maior que a expansão da rede cristalina ordinária) deve-se a expansão térmica dos arranjos atômicos na componente interfacial. De fato, medidas de difração raios X indicam um deslocamento quadrático médio ($\langle u^2 \rangle$) dos átomos nas regiões de contorno de grãos, a temperatura ambiente, da ordem de $0,012 \text{ \AA}^2$, que é praticamente o dobro do valor observado para um material massivo ($0,007 \text{ \AA}^2$) (GLEITER,1989).

• Propriedades Magnéticas e Elétricas

A magnetização de saturação dos nanomateriais é cerca de 40% menor que a do material na forma massiva, muito menor que para os materiais vítreos convencionais, onde essa redução gira em torno de 2%. Além disso, tem sido relatada a redução da temperatura crítica T_c em aproximadamente 40°C com a redução do tamanho médio de cristalitos a 70 nm (GLEITER,1989).

A resistividade elétrica dos nanomateriais aumenta com a redução do tamanho de cristalito. Além disso, a dependência desse parâmetro com a temperatura tende a diminuir com as reduções das dimensões do sistema. Esses efeitos podem ser compreendidos em termos de espalhamentos de elétrons dentro dos cristalitos e de espalhamentos de elétrons pela componente interfacial. A interação dos contornos de grãos com os elétrons de condução tem sido tratada considerando as componentes interfaciais como barreiras de potencial com altura e largura características. Este espalhamento pode ser descrito como reflexão ou

transmissão dos elétrons pelos contornos de grãos e pode ser resumido por dois efeitos: *i)* se a barreira de potencial aumenta e/ou alarga, o espalhamento pelos contornos se torna mais importante; e *ii)* se o tamanho de cristalito se aproximar do livre caminho médio dos elétrons, o espalhamento proveniente dos contornos de grão predomina e a condutividade, bem como, os coeficientes de temperatura diminuem.

• Propriedades Mecânicas

As constantes elásticas dos nanomateriais (metálicos e cristais iônicos) são pelo menos 30% menores que as encontradas para policristais metálicos e até 50% menores no caso de materiais iônicos. Esses resultados são interpretados considerando que, devido ao grande volume livre da componente interfacial, os espaçamentos interatômicos desta são maiores que os espaçamentos encontrados nas redes cristalinas e que os potenciais interatômicos são iguais nas duas componentes dos nanomateriais. Assim, as constantes elásticas dos nanomateriais devem ser menores do que aqueles para o estado cristalino devido à diminuição do módulo elástico da componente Interfacial (GLEITER, 1989).

As curvas de tensão-deformação de nanomateriais diferem daquelas de materiais massivos. Quando a carga é retirada deformações da ordem de 3% foram observadas para os nanomateriais. Medidas de tempo de vida de pósitrons no Ni revelam que acima de 1GPa uma nova componente deve ser incluída na interpretação dos resultados. Essa nova componente está relacionada com a deformação de aglomerados de vacâncias. Assim, estabeleceu-se que para tensões <1,1GPa o deslizamento da componente interfacial é o modo de deformação dominante, resultando na emissão de vacâncias devido à ascensão das discordâncias nas regiões de contorno de grãos. Para tensões maiores, as vacâncias se condensam formando aglomerados. Agregados de tais aglomerados formam microfissuras que propiciam núcleos/centros frágeis de fratura.

2.2 Alumina

Óxido de alumínio, Al_2O_3 (alumina), pode existir em diversas formas cristalográficas, dependendo da rota de processamento que é usada para produzi-las, podendo sofrer uma variedade de transformações, quando aquecida em altas temperaturas (SIMPSON et al, 1998). As estruturas metaestáveis da Al_2O_3 podem ser divididas em duas grandes categorias: a cúbica de faces centradas (FCC) ou hexagonal (FCH), dependendo dos arranjos dos íons de oxigênio.

É a distribuição dos cátions dentro de cada subgrupo que resulta em diferentes polimorfismos. As estruturas de Al_2O_3 com base em empacotamentos FCC de oxigênio incluem γ , η (cúbico), θ (monoclínico) e δ (tetragonal ou ortorrômbica), enquanto que as estruturas da Al_2O_3 com base em empacotamentos FCH são representadas pelas fases α (trigonal), κ (ortorrômbica), e χ (hexagonal) (LEVIN E BRANDON, 1998).

A alumina é um dos materiais mais utilizados e estudados na área de materiais cerâmicos avançados. A abundância relativa e o baixo custo desse material são bastante vantajosos principalmente para aplicações comerciais, enquanto que a disponibilidade em altos graus de pureza torna-os adequados para estudos fundamentais em pesquisa de materiais.

Entre as suas características desejáveis, a alumina compartilha com outras cerâmicas avançadas características de estabilidade a altas temperaturas e à manutenção da resistência. Essas características são freqüentemente citadas como os atributos mais importantes de cerâmica estrutural. Ironicamente, os dados de propriedade de alumina à temperatura elevada, muitas vezes não são facilmente acessíveis na literatura, e os dados que estão disponíveis normalmente pertencem a diferentes especificações de material (MUNRO, 1997).

A alumina é utilizada para a fabricação de refratários, abrasivos (MIMANI, 2000), porcelanas e cerâmicas avançadas como revestimentos de silos e moinhos (HE E SCHOENUNG, 2002), suportes catalíticos (BREEN et al., 2002), prevenção de poluentes (KHALEEL et al., 1999), elementos moedores (esferas e cilindros), guia-fio para indústria têxtil, camisas e pistões de bombas, bicos de pulverização agrícolas, substratos para microeletrônica, tubos de alumina translúcida para lâmpadas de sódio, peças de implantes (ALVES, 2005), dentre outras aplicações.

A grande maioria das propriedades da alumina está associada a sua forma polimórfica alfa (α), que apresenta elevada estabilidade e resistência a ambientes agressivos. A alumina α , cuja estrutura cristalina é ilustrada na Figura 2.3 (estrutura cristalina romboédrica $R\bar{3}c$) devido sua pequena ocorrência natural, é obtida principalmente pela calcinação do hidróxido de alumínio contido em minerais como: gibsita ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$), boemita ($\gamma\text{-AlOOH}$), bayerita ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$) e diásporo ($\alpha\text{-AlOOH}$).

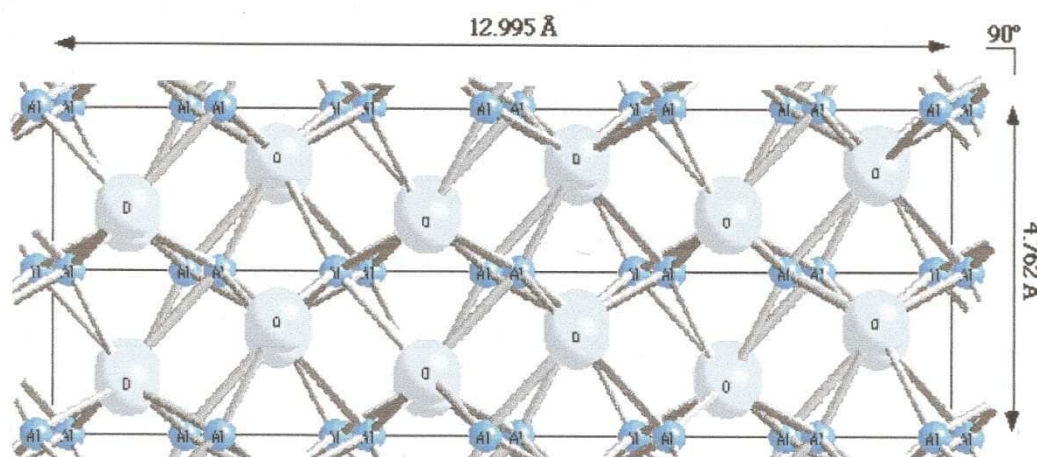


Figura 2.3: Estrutura cristalina da alumina α

Fonte: KIRK-OTHMER, 1992

A alumina existe em mais de 15 fases cristalográficas metaestáveis distintas, as quais são intermediárias e, levam por tratamento térmico, a sua estrutura mais estável, a alumina α (PARK et al., 2002; WANG et al., 2004). Já foi observado por diversos autores (CLAR et al., 2003; BALAGOPAL et al., 1993; AGARWAL et al., 2004; PIJOLAT et al., 1987) que alguns fatores como: natureza e tamanho das partículas das matérias-primas; grau de desordem ou atividade do material; presença de gases, impurezas e aditivos na atmosfera de calcinação que promovam ou suprimam o crescimento dos cristais ou afetam outras propriedades; rotas e condições de preparação e tratamentos térmicos influenciam na sequência de transição, bem como na fase do óxido de alumínio formado.

A Figura 2.4 apresenta as transformações de fase do hidróxido de alumínio a partir de diferentes minerais, em função da temperatura de calcinação, segundo Mackenzie et al. (2000).

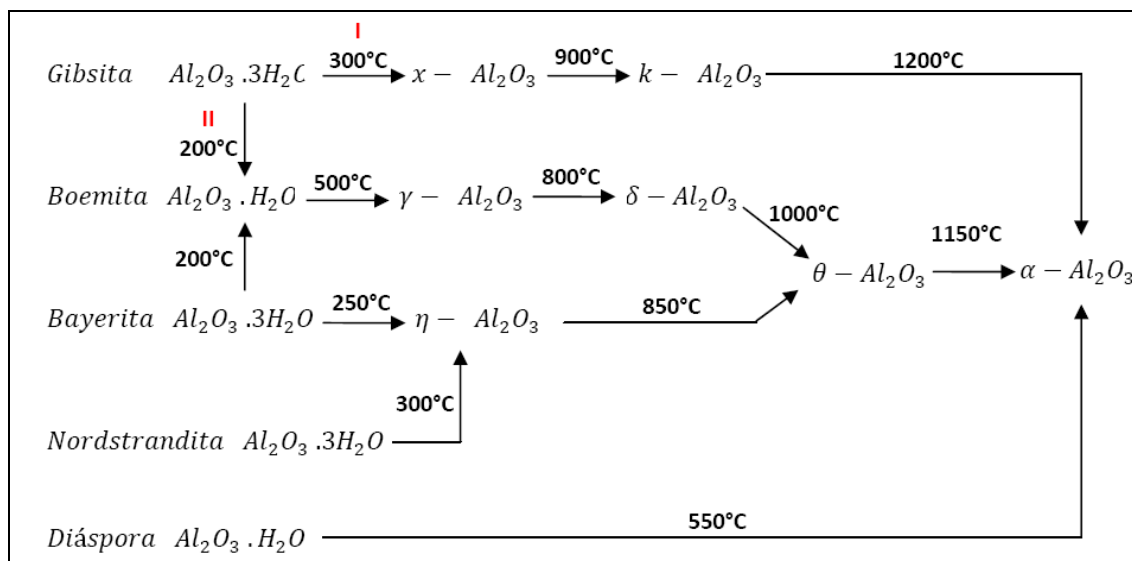


Figura 2.4: Transformações de fase do hidróxido de alumínio, a partir de diferentes minerais, em função da temperatura de calcinação

Fonte: MACKENZIE et al., 2000

A decomposição térmica da bohemita leva à formação de diversas fases metaestáveis da alumina, tais como: η , γ , δ e θ , antes de se converter em alumina α (MANI et al., 1994; PRADHAN et al., 2000). Além disso, pode haver também a formação de fases de transição menos conhecidas e investigadas, tais como: χ , κ e ρ .

As redes cristalinas dessas fases podem ser divididas em dois grupos baseados no arranjo cúbico de face centrada (CFC) ou hexagonal compacta (HCP) dos ânions. Dentro de cada um desses grupos, a posição do cátion é que dá origem aos diferentes polimorfismos (MACEDO e BERTRAN, 2001). As aluminas γ e η são baseadas em estruturas espinélio, apesar do termo η algumas vezes está associado à estrutura cúbica e o termo γ a estruturas cúbicas e levemente tetragonais distorcidas. Atualmente, é aceito que a estrutura tetragonal se forma pela calcinação de hidróxidos em presença de umidade residual, enquanto que a estrutura espinélio cristaliza-se da alumina amorfa não distorcida (MACEDO E BERTRAN, 2001).

No que se refere aos fatores que podem afetar a seqüência de transformações de fases tem-se que a presença de íons como sódio e potássio aumentam a temperatura de transição das aluminas nas fases gama, delta e alfa e que a presença de ferro trivalente reduz a temperatura de transição da alumina gama para a alfa. No que se refere à alumina Bayer, foi observado que a temperatura de

transição das aluminas delta e gama para a fase alfa pode ser reduzida de 1150°C para 1050°C quando o teor de Na₂O é inferior a 0,08%. (GITZE, 1970)

Saito et al. (1998) estudou o efeito do SiO₂ como aditivo na transição de fases da γ -Al₂O₃ para α -Al₂O₃. O estudo mostrou que a utilização deste tipo de aditivo acelerou o processo de transição da Al₂O₃ e que a fase em que o mesmo se encontra (SiO₂ amorfo ou cristalino) também influencia na temperatura de transição das fases de óxido de alumínio estudadas.

Sabe-se também que a adição de sílica entre 2,7 a 29% estabiliza a calcinação de bohemita na fase theta a 1150°C por 10 horas com concentração baixa e na fase gama por 24 horas com maior concentração.

Wefers e Misra (ALVES, 2005) afirmam em seu trabalho que a transformação térmica da bohemita em alumina γ ocorre a temperatura de calcinação de 500°C. Contudo, de acordo com os estudos de Souza Santos et al (1992), a transformação de fase de bohemita à alumina γ é encontrada em temperaturas variando de 400° a 700°C, acima da qual a transformação em alumina δ é observada. Acima de 900°-950°C, ainda segundo Souza Santos et al (1992), observa-se a formação da fase alumina θ , o aquecimento acima de 1000°C dá início à formação da fase alumina α .

Bragwell et al. (1999) estudaram a cinética de transformação isotérmica da alumina α e γ utilizando vapor de água. Observaram que, utilizando aquecimento com ar seco a alumina α foi produzida com energia de ativação de 567KJ/mol em uma temperatura de 1050°C/1h, já utilizando vapor de água ocorre uma redução da energia de ativação para 350KJ/mol em uma temperatura de 925°C/1h. Acredita-se que esse aumento na cinética, utilizando vapor de água, deve-se ao aumento da difusão superficial do material produzido, o que de certa forma pode ser considerado uma ativação química, só que em alta temperatura (já que acompanhou o processo de calcinação). Essas alterações nas taxas e energias de ativação para produção de alumina α demonstram a forte dependência deste material com relação a nucleação e crescimento das partículas e agentes externos atuantes durante o processo.

Sabe-se que os fluoretos, cloretos e borato ou tetraborato de sódio (bórax) (Na₂B₄O₇.10H₂O) aceleram o crescimento de cristais de alumina alfa e que atmosferas de ácido clorídrico induz a formação da alumina alfa a 850°C, enquanto que atmosferas de SO₃, HBr, Cl₂, NO₂ e SO₂ produzem apenas alumina gama. Também foi observado que é possível converter alumina amorfa para alumina alfa

por aquecimento em atmosfera contendo óxidos de nitrogênio e uma pequena quantidade de nitrato de sódio a uma temperatura de 400°C. A adição do ácido bórico (H_3BO_3) sólido pode inibir a formação de alumina alfa (GITZEN, 1970).

Estudos evidenciam que a temperatura de transição da alumina gama para alfa foi reduzida pelas adições de 1 a 10% de MgO, NiO, CuO, MnO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 ou SiO_2 . A redução máxima foi de 250°C, com acréscimo de 10% e 150°C com 1%. Quanto maior o íon metálico do óxido e a pressão de vapor do óxido na temperatura de transformação da alumina, maior o efeito. Outros pesquisadores utilizaram o método Pechine com adição de flúor para reduzir a temperatura de conversão para alumina alfa durante a calcinação (GITZEN, 1970).

2.2.1 Tipos de óxidos e hidróxidos

Uma vez que em nossa pesquisa estaremos sempre abordando os hidróxidos de alumínio (fases transitórias para a síntese da alumina alfa), vale ressaltar as principais características desta função química.

A Figura 2.5 apresenta a estrutura atômica do hidróxido de alumínio (gibbsite).

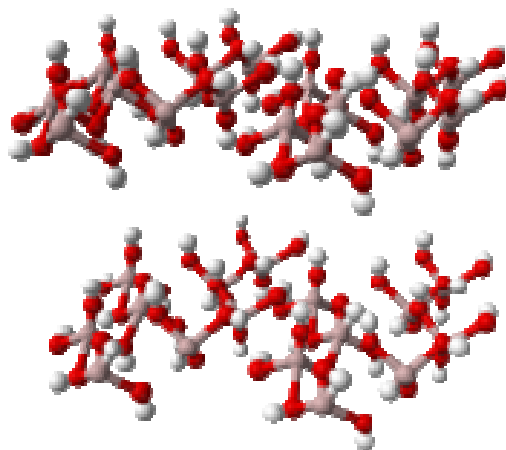


Figura 2.5: Estrutura atômica do hidróxido de alumínio

Fonte: WIKIPÉDIA,2010

O óxido de alumínio é o principal componente da bauxita (mineral rico em gibbsite, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), o principal minério de alumínio. Industrialmente, a bauxita é purificada e transformada em óxido de alumínio através do processo Bayer.

Já os hidróxidos são uma função química caracterizada por um cátion (geralmente um metal, exceção feita apenas ao cátion amônio) e o ânion hidroxila (OH^-). Todos os hidróxidos de elevado grau de ionização (bases fortes) são sempre solúveis em água, já que são fortemente iônicos. Já os demais, por seu caráter covalente são pouco solúveis ou insolúveis em água. Uma das características marcante dos hidróxidos é seu caráter básico.

O hidróxido de alumínio (também conhecido como alumina tri-hidratada), composto químico de fórmula $\text{Al}(\text{OH})_3$, é a mais estável forma de alumínio nas condições normais. Ele é encontrado na natureza como o mineral gibbsita (também conhecido como hidrargilita). Relacionado-se com o óxido hidróxido de alumínio ($\text{AlO}(\text{OH})$) e óxido de alumínio (Al_2O_3), diferindo destes somente pela quantidade de água (hidroxilas) na estrutura. Estes compostos juntos são os maiores componentes do minério de alumínio bauxita.

O hidróxido de alumínio pode ser encontrado em diversas formas, sendo as principais: gibbsita ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$), boemita ($\gamma\text{-AlOOH}$), bayerita ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$) e diásporo ($\alpha\text{-AlOOH}$).

A gibbsita é um dos tipos de hidróxidos de alumínio mais importantes do ponto de vista comercial, obtida principalmente através da cristalização de soluções supersaturadas de aluminato de sódio (ou da neutralização dessas soluções pela reação com CO_2), provenientes do processo Bayer (ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA, 1992) (APBLETT e KING, 1995) (CONSTANTINO et al., 2002). A mesma tem uma típica estrutura de hidróxido metálico com ligações de hidrogênio. O hidróxido de alumínio é um anfótero, isto é se dissolve em ácido, formando $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ou seus produtos de hidrólise. Também se dissolve em álcalis fortes, formando $\text{Al}(\text{OH})_3^+$.

A gibbsita (como também a bayerita) é formada por unidades octaédricas de $\text{Al}(\text{OH})_6$, conforme Figura 2.6a, que compartilham arestas com outras unidades (Figura 2.6b) por meio de formação de ligações Al-OH-Al . Essas unidades octaédricas arranjam-se de modo a originar uma camada bidimensional ou lamela que contém íons OH^- acima e abaixo do plano onde se situam os íons metálicos (Figura 2.6c).

Vale ressaltar que nas lamelas da gibbsita, 1/3 dos sítios octaédricos não estão preenchidos por íons Al^{3+} , ou seja, existem interstícios de simetria octaédrica. As lamelas neutras empilham-se face a face, estabelecendo interações do tipo ligação

de hidrogênio (Figura 2.6d). A diferença entre os tri-hidróxidos gibbsita, bayerita e nordstrandita está na maneira como as lamelas se empilham ou se sobrepõem o que leva a valores distintos de espaçamento basal para as três formas: 4,85; 4,72 e 4,79Å, respectivamente (ALVES, 2005).

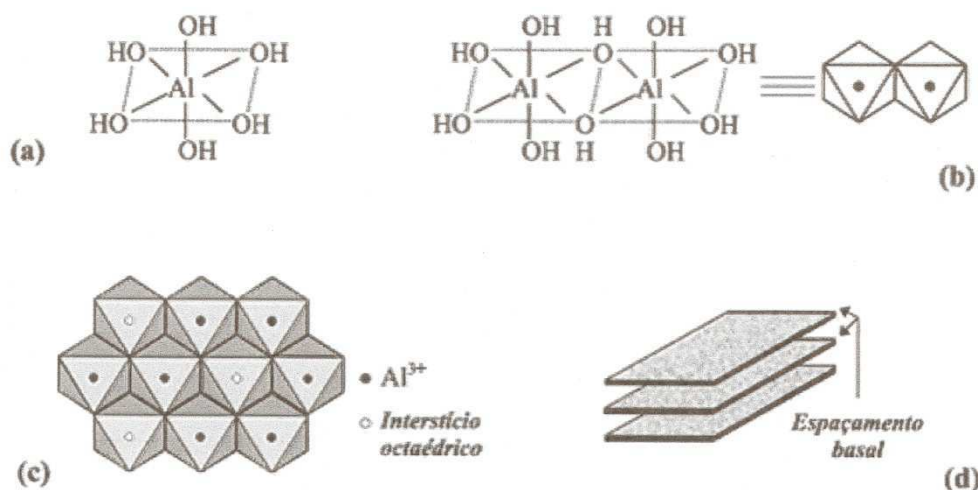


Figura 2.6: (a) estrutura de uma unidade octaédrica $\text{Al}(\text{OH})_6$; (b) estrutura da espécie formada por duas unidades $\text{Al}(\text{OH})_6$ compartilhando uma aresta; (c) esquema do arranjo de unidades $\text{Al}(\text{OH})_6$ em uma camada bidimensional; (d) esquema do arranjo de camadas sobrepostas mostrando a região interlamelar (ALVES, 2005)

As formas polimorfas bohemita ($\text{AlO}(\text{OH})\text{-}\gamma$) e diásporo ($\text{AlO}(\text{OH})\text{-}\alpha$), contêm cadeias duplas de octaédros AlO_6 que compartilham arestas (BLAKE E WALTER, 1996). Na primeira forma, essas cadeias arranjam-se formando lamelas enrugadas ou pregueadas enquanto na segunda, o arranjo das cadeias gera uma estrutura tridimensional.

2.2.2 Síntese de alumina

Atualmente diversos estudos vêm sendo desenvolvidos utilizando métodos para a síntese de pós, os mais comuns são: sol-gel, co-precipitação, síntese por combustão, hidrotérmica, com fase gasosa, síntese por vácuo, moagem de alta energia, eletroquímica, “spray” pirólise (e técnicas derivadas), etc.

Uma das grandes dificuldades encontradas nestes tipos de trabalhos é a qualidade dos produtos obtidos, que geralmente são obtidos em elevadas temperaturas, o que leva ao crescimento dos cristais, agregação e sinterização das partículas, dificultando sobremaneira a síntese de nanopartículas (WANG et al., 2006; BAGWELL et al., 1999; BAHLOWANE et al., 2000).

Pathak et al. (2002) estudaram a produção de nanopartículas de alumina por síntese de combustão utilizando nitrato de alumínio, ácido cítrico e nitrato de amônia, com o controle de pH. O estudo mostrou a formação de partículas de alumina em forma de flocos para baixos valores de pH, no entanto, a formação de partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ só ocorreu após calcinação a temperaturas entre 1100° e 1200°C.

Sharma et al. (2003) estudaram a produção de nanopartículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ através do processo sol-gel, a partir de um polímero, com o controle de pH. Observou-se com o estudo que foi obtido nanopartículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com tamanho de 70nm e morfologia esférica, no entanto, com o aumento de pH a morfologia se transforma em hexagonal e com tamanho de 750nm.

Hinklin et al (2004) estudaram a produção de nanoaluminas através do método spray pirólise. Observou-se que o processo de combustão que ocorre durante o experimento é capaz de produzir diferentes aluminas, com tamanho de partícula variando de micros a dimensões da ordem de <20nm, conforme o precursor químico utilizado. As maiores partículas foram observadas quando da utilização do cloreto de alumínio. O autor observou que o nitrato de alumínio aparenta fundir durante a combustão formando grandes partículas ocas com tamanhos de partículas >70nm. Foi observado também que quando a síntese da alumina alfa é realizada acima de 1200°C o pó apresenta granulometria grosseira e presença de agregados.

Mazlouni et al. (2006) obtiveram partículas de alumina alfa a partir de uma solução de aluminato de sódio de baixo custo, super saturada (gibbsita e hidróxido de sódio a quente) e envelhecida por 20h com a adição de surfactante. O gel foi calcinado em duas temperaturas distintas 800° e 1200°C por 1h. Os produtos foram lavados varias vezes até atingir pH=7, o filtrado foi seco a 80°C por 24h e caracterizado. Foram obtidos cristalitos de α e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com tamanho médio de 27,7nm e com tamanho médio de partículas de 50nm. Após calcinação a 1200°C foi

obtida α -Al₂O₃ com tamanho médio de partículas de 15nm, mas ainda com resquícios de γ -Al₂O₃.

Peng et al. (2006) estudaram a produção de pós de alumina nanocristalina através da síntese por combustão, utilizando glicina como combustível e nitrato como oxidante, com o controle do pH através de soluções de NH₃OH e HNO₃. Foram obtidos pós de γ - Al₂O₃ e α -Al₂O₃ a 800oC e 1200oC, respectivamente. Foi observado que a variação do pH e a temperatura foram determinantes para a ocorrência de uma reestruturação das partículas de alumina obtidas, no entanto, pode-se observar que por volta de 1200oC, as partículas tinham um diâmetro médio de 21nm, com poucos aglomerados e uma boa cristalinidade. No entanto, pode-se observar o material apresentou-se de forma agregada com tamanho de partículas superiores a 100nm, no formato de “folhas” irregulares.

Lee et al. (2007) obtiveram nanopartículas de α -Al₂O₃ através de emulsão de nitrato de alumínio e ácido oléico, com calcinações a diferentes temperaturas. O estudo mostrou que nanopartículas de α -Al₂O₃ foram formadas por volta de 1000°C com formato esférico e com dimensões nanométricas da ordem de 50-100nm.

Yu et al. (2007) utilizaram a técnica de precipitação para produção de α -Al₂O₃ através da calcinação da bohemita, a qual é produzida a partir do nitrato de alumínio e solução de hidróxido de amônio, com o controle do pH. Nesse estudo foram obtidas partículas de α -Al₂O₃ por volta de 1200°C com dimensões nanométricas da ordem de 100nm, no entanto, as partículas apresentavam-se aglomeradas e com formato assimétrico.

Wang et al. (2008) estudaram a produção de partículas nanométricas de γ -Al₂O₃ via método sol-gel utilizando etanol para precipitação. O estudo mostrou que o etanol foi primordial para evitar a formação de aglomerados duros durante a precipitação e que temperaturas entre 686°-1029°C produziram partículas com tamanho na faixa de 5-9nm.

Lepot et al. (2008) estudou a síntese de nanopartículas de alumina γ a partir da bohemita através de via aquosa. Foi utilizada uma síntese hidrotérmica para produção de bohemita a partir do óxido de alumínio com calcinação a 600°C. Obteve-se nanopós de alumina γ com diâmetro variando de 30 a 80nm com baixa aglomeração.

Ibrahim e Abu-Ayana (2009) estudaram o efeito do tipo de precursor sobre as características dos pós de alumina partindo de uma resina de ureia-formaldeído. Foi observado que o acetato de alumínio (precursor) não participa da reticulação da resina, resultando em pós com tamanho de cristalito de 25,8 e 29,2nm, após calcinação nas temperaturas de 1200° e 1300°C, respectivamente. No entanto, a alumina alfa só foi observada após calcinação a 1400°C. Utilizando o fosfato de alumínio, foi observado que o mesmo participou da reticulação da resina, resultando em pós com tamanho de cristalitos de 26,96nm para a temperatura de 1400°C, no entanto, esse material apresentava alumina alfa e ortofosfato de alumínio intimamente misturados. Nessa pesquisa a alumina alfa só foi obtida a partir da calcinação em temperatura da ordem de 1200°C.

Parida et al. (2009) estudaram a síntese de alumina γ pelo método de controle de precipitação utilizando nitrato de alumínio como precursor. No trabalho obteve-se partículas nanométricas e esféricas com tamanho médio de cristalitos na faixa de 4,7-5,7nm, com área superficial de 190m²/g e volume de poros de aproximadamente 0,467cm³/g. Verificou-se que as partículas sintetizadas apresentam forma esférica e tamanho variando de 0,5 a 1 μ m.

Deng et al (2010) sintetizaram nanofios de alumina gama utilizando síntese hidrotérmica e como precursor a boemita. Foram obtidos nanofios de alumina gama com diâmetros de cerca de 10 a 30nm. A partir da decomposição térmica do precursor boemita, também foi comprovado que tanto a morfologia quanto a tamanho da alumina gama foram preservados durante o processo de transformação da boemita para a alumina gama.

Nampi et al. (2011) estudaram a influencia da calcinação da boemita e suas mudanças estruturais sobre a densidade dos produtos obtidos. O estudo evidenciou que os materiais calcinados a 400°C apresentaram área específica de 169m²/g, que foi reduzida para 4m²/g quando calcinado a 1200°C. Observou-se que a boemita calcinada a 400° e 1000°C apresentaram densidade de 88,2 e 96,9%, respectivamente. Boemitas decompostas a 1200°C e sintetizadas a 1500°C apresentaram densidade de 97,6%.

Manivasakan et al. (2011) desenvolveram um novo método de síntese utilizando licor sintético da bauxita e decomposição dos produtos através de moagem, obtendo nanopós de alumina. O estudo evidenciou que a utilização de

ácidos minerais como H₂SO₄, HCl e HNO₃ influenciaram na cristalinidade, área específica, tamanho, volume e forma de poros do material obtido. Foi observado também que o ácido nítrico é um precipitante eficaz para o controle de tamanho de partículas e propriedades texturais de pós de alumina. Foi obtido alumina gama com tamanho de cristalito de 3nm e tamanho médio de partículas de 58nm com área específica de 190m²/g.

Karagedov e Myz (2012) produziram alumina alfa utilizando sementeiras da solução de nitrato de alumínio e adição posterior de amônia e calcinados em temperaturas de 800° e 930°C. Os pós sintetizados apresentaram tamanho de cristalitos de aproximadamente 50-60nm com presença de aglomerados de 10-20µm. O material foi desaglomerado por moagem produzindo pós com densidade de 95-99%, que foram sintetizados a 1300° e 1400°C.

2.3 Processamento por Energia de Microondas

Uma das primeiras ocorrências do uso de forno de microondas em aplicações que não o aquecimento de alimentos, remonta à década de 60 quando foi utilizado pela primeira vez para a secagem de cerâmicas vermelhas.

No campo das ciências, a química analítica foi a primeira a utilizar o forno de microondas, havendo surgido na década de 70 os primeiros relatos de seu uso na preparação de amostras e atividades laboratoriais (BARBOZA et al., 2001).

Nos últimos tempos, o interesse do uso de microondas em outras áreas da ciência dos materiais tem decorrido na redução do número de etapas em muitas sínteses, melhoria de propriedades físicas em cerâmicas tecnológicas e relevante economia de energia/tempo alcançada no processamento de muitos materiais (RAO et al., 1999).

Utilizando-se aparatos especialmente projetados, reatores e câmaras de processamento por microondas têm sido desenvolvidos tanto para aplicação na pesquisa quanto na indústria. Em particular, algumas simples adaptações efetuadas sobre um forno de microondas doméstico têm possibilitado um novo e eficiente equipamento de utilidade na pesquisa científica (KEYSON et al., 2006).

No processamento térmico convencional, ocorre, inicialmente, o aquecimento da superfície do material e só em seguida, através de processos de convecção e

condução, a energia térmica é transferida para o interior do corpo cerâmico. Em contraste, a energia de microondas é transformada em calor diretamente dentro do material através da interação das moléculas e átomos com o campo eletromagnético, o que possibilita o aquecimento interno e volumétrico do material, provocando a formação de gradientes de temperaturas e fluxos de calor invertidos, comparativamente ao processo de aquecimento convencional (AGRAWAL, 1998).

Essas características permitem o aquecimento de peças grandes de maneira rápida e uniforme, sem a geração de elevadas tensões térmicas que podem causar trincas ou danos às peças. Como a absorção de energia de microondas varia com a composição e estrutura das fases, aquecimento seletivo também é possível. A Figura 2.7 ilustra a diferença na forma de aquecimento do processamento convencional e daquele que usa microondas.

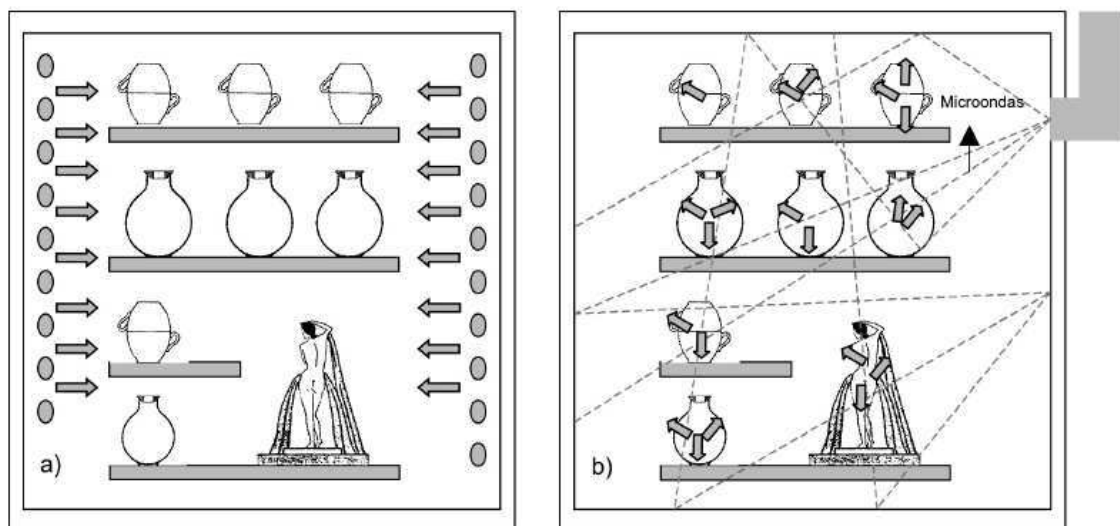


Figura 2.7: Padrão de aquecimento em a) forno convencional e b) forno de microondas

Fonte: MENEZES, 2007a

De forma geral, pode-se dividir as áreas de processamento de materiais cerâmicos com microondas em: recuperação (beneficiamento de minerais e reciclagem de resíduos); síntese (pirólise, combustão, decomposição, catálise); remoção de fases (secagem, volatilização de solventes, queima de orgânicos); fabricação (soldagem, CVI, cobertura – “coatings”); consolidação (secagem,

sinterização, fusão, cura); processos de pós-fabricação (tratamento térmico, modificação superficial, nucleação/cristalização) (CLARK et al, 1996).

Os primeiros trabalhos abordando a utilização da energia de microondas no processamento cerâmico datam do início da década de 60, tendo conduzido a algumas aplicações comerciais. Estudos voltados ao processamento em elevadas temperaturas, tais como fusão e sinterização, começaram no final da década de 60 e início da década de 70. Todavia, muito da teoria sobre o comportamento dielétrico dos materiais e dados sobre a interação material/microondas, que forneceram uma grande base para o uso das microondas no processamento de materiais cerâmico, foram reportados já na década de 50 (SUTTON, 1989).

Durante a década de 70, houve um aumento no interesse pela utilização da energia de microondas em virtude da escassez de gás natural. Entretanto, apenas a partir do final da década de 80, com os simpósios internacionais abordando o uso de microondas no processamento de materiais, que começaram a ser realizados a partir de 1988 e integraram a comunidade científica e industrial, ocorreu uma intensificação nos estudos voltados ao processamento de cerâmicas em microondas (CLARK et al, 1996).

Microondas são ondas eletromagnéticas que têm uma faixa de frequência no espectro de energia de 0,3 a 300 GHz, com o correspondente intervalo de comprimento de onda de 1m a 1mm. As microondas, tal como as ondas visíveis (luz visível), obedecem às leis da óptica e podem ser transmitidas, absorvidas ou refletidas dependendo do tipo de material. A Figura 2.7 ilustra os tipos de interação das microondas com os materiais (MENEZES, 2007a).

Através da Figura 2.8, pode-se observar que existem basicamente três tipos de materiais, com relação à forma de interação com as microondas. Os materiais transparentes às microondas permitem a total passagem das ondas através de si, sem perdas significativas de energia. Um exemplo dessa categoria de materiais é a alumina, em temperatura ambiente. As cerâmicas são em geral transparentes às microondas; no entanto, quando aquecidas acima de uma determinada temperatura (temperatura crítica), passam a absorver mais eficientemente a radiação de microondas (MENEZES, 2007a).

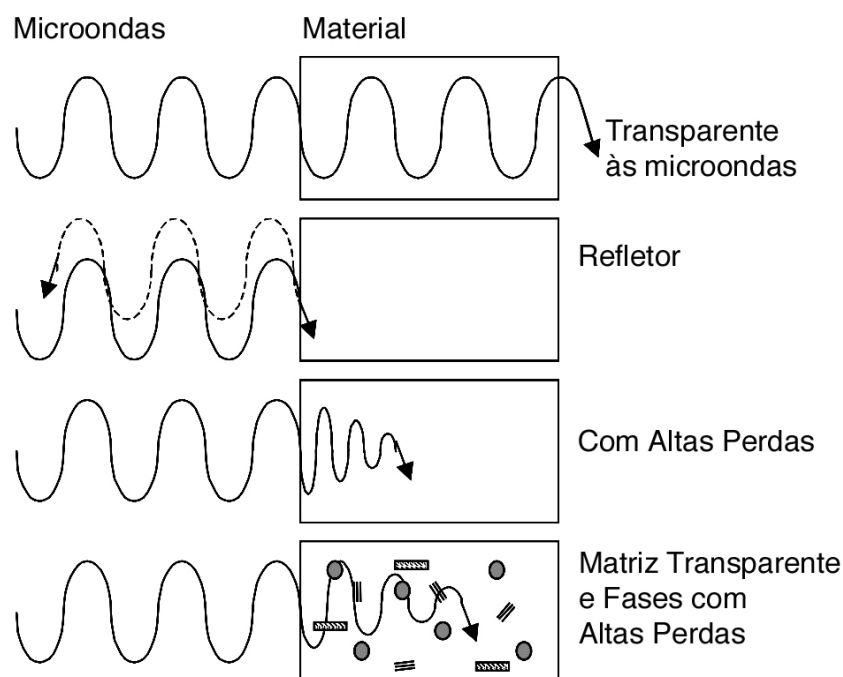


Figura 2.8 Interação das microondas com os materiais

Fonte: SUTTON, 1989

Os materiais opacos refletem as ondas eletromagnéticas, sendo os metais os principais representantes dessa categoria. A última categoria de materiais pode ser dividida em duas. A primeira subdivisão abrange os materiais com elevadas perdas dielétricas, que contêm uma ou mais fases. Nessa categoria estão, por exemplo, o Co_2O_3 , MnO_2 , NiO , CuO , BC , SiC , etc. Esses materiais interagem com as microondas absorvendo-as eficientemente, o que provoca o seu rápido aquecimento.

A segunda subdivisão é a categoria de materiais de absorção mista, em que a matriz é um isolante com baixas perdas, e a fase dispersa (ou fases) é constituída por materiais com elevadas perdas dielétricas. A adição de fases condutoras ou magnéticas possibilita aumentar a absorção de energia de microondas dos materiais “transparentes” à radiação de microondas. No compósito formado, as fases com altas perdas dielétricas irão aquecer preferencialmente, transferindo a energia para a matriz, o que permite que também aqueça rapidamente (MENEZES, 2007a).

Quando as microondas penetram e se propagam através de um material dielétrico, o campo elétrico interno, gerado dentro do volume afetado, induz ao movimento translacional das cargas livres e ligadas (“bond charges”), como íons ou elétrons, e à rotação de cargas complexas, como os dipolos. A resistência a esses

movimentos induzidos, devido à inércia elástica e forças de atrito, causa perdas e atenua o campo elétrico. Como consequência dessas perdas, ocorre o aquecimento do material (CLARK, 1996).

Assim, de forma geral, tem-se que a radiação de microondas pode interagir com os materiais através de processos de polarização ou condução. A polarização envolve o deslocamento a curta distância das cargas, através da formação e rotação dos dipolos elétricos (ou dipolos magnéticos se estiverem presentes). A condução requer transporte de cargas de “longa” distância (comparativamente à rotação). Ambos os processos propiciam perdas em determinadas frequências, e não é geralmente fácil diferenciar experimentalmente entre os dois mecanismos. Conseqüentemente, as perdas são tipicamente reportadas como perdas efetivas, ϵ_{eff} , quando os mecanismos de perdas são desconhecidos ou não podem ser claramente separados (SUTTON, 1989).

A tecnologia de microondas aplicada a materiais beneficia-se das características do aquecimento rápido, mas também, de peculiaridades do aquecimento por microondas, tais como o “efeito microondas” (ANDRYUSHKOVA et al., 1997; BEHMANESH et al., 2008). Características do processamento com microondas sugerem que o aquecimento com microondas intensifica as taxas de densificação e cinética dos processos.

Na maioria dos trabalhos abordando processamento com a utilização de microondas reporta-se algum tipo de aceleração no processo, aceleração essa comumente manifestada através da redução no tempo e/ou temperatura de sinterização ou com maiores taxas de reação e/ou cinéticas de reações, que são significativamente diferentes das observadas no processamento convencional (AGRAWAL, 1998; BEHMANESH et al., 2008).

Nesse sentido, segundo Marthis (1997) e Agrawal (1998) o uso da ativação química associada à energia de microondas aumenta a cinética dos processos de difusão e dessa forma observou-se uma aceleração das transformações polimórficas dos materiais, diminuindo assim suas temperaturas de transição. Dessa forma, conseguiram acelerar os processos de síntese e sinterização de cerâmicas eletrônicas e óxido de titânio.

Assim, acredita-se que a ativação química associada com a energia de microondas apresenta um enorme potencial para a síntese de alumina α , por

acelerar o processo de difusão e diminuir a temperatura de formação da alumina. A produção de alumina α seria inédita por essa técnica, havendo um enorme potencial para o desenvolvimento de uma tecnologia nacional, geração de patentes, redução de custos de produção e aumento de produtividade. Os dados da literatura (MARTHS, 1997; AGRAWAL, 1998) indicam que o procedimento é rápido e muito mais simples que a grande maioria dos métodos de síntese de nanomateriais utilizados atualmente.

No que se refere à síntese de nanoalumina observa-se pouquíssimos estudos utilizando ativação química, a maioria das pesquisas em desenvolvimento estão relacionadas à utilização de ativação mecânica e a maioria utilizando energia de microondas apenas na forma assistida da síntese.

3. Materiais e Métodos

3.1 Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho de pesquisa são: o acetato de alumínio P.A ($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{AlOH}$), o cloreto de alumínio P.A ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), o nitrato de alumínio P.A ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e o sulfato de alumínio P.A ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$), todos da marca VETEC com pureza PA; e ácido nítrico, PA, (HNO_3) da marca cinética. Os materiais fonte de Al foram utilizados como agentes precursores para a síntese da nanoalumina alfa, sendo, designados como precursores no decorrer do texto.

3.2 Metodologia

A metodologia utilizada para a realização deste trabalho de pesquisa está descrita no fluxograma da Figura 3.1.

O comportamento de decomposição térmica dos precursores foram caracterizados através de análise térmica diferencial (DTA) e gravimétrica (TGA) e difração de raios X, de modo a caracterizar os precursores utilizados e entender a evolução microestrutural dos materiais utilizados como referência comparativa no desenvolvimento deste trabalho de pesquisa.

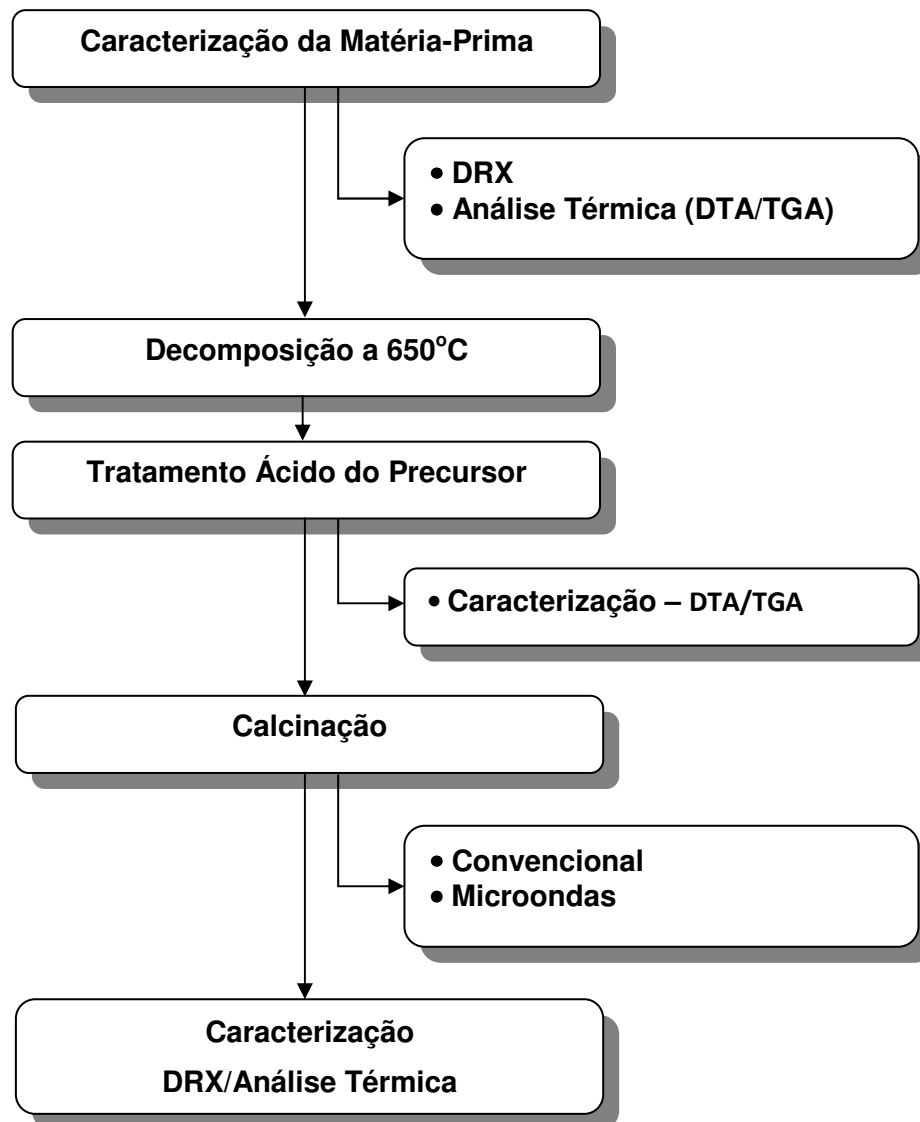


Figura 3.1 – Fluxograma de realização da pesquisa

3.2.1 Produção e Tratamento dos Precursores

Os precursores foram produzidos a partir da decomposição térmica, em forno mufla utilizando taxa de aquecimento de 5°C/min e patamar de 2 horas.

Após decomposição os materiais foram desaglomerado em almofariz de ágata e passado em peneira ABNT nº 200 (abertura de 0,074mm).

Os precursores foram submetidos à ativação química por tratamento com solução de ácido nítrico. O sistema precursor-solução foi aquecido em manta térmica. Foram utilizadas várias concentrações e tempos de tratamento a fim de definir qual o melhor procedimento para a síntese da alumina alfa.

Após ativação química os materiais foram secos a uma temperatura de 300°C e posteriormente desaglomerado em almofariz e passado em peneira ABNT nº 200 (abertura de 0,074mm).

3.2.2 Calcinação

Os materiais sintetizados foram submetidos à calcinação em fornos convencionais em temperaturas variando de 900° a 1100°C com atmosfera ambiente, em forno mufla, utilizando taxa de aquecimento de 5°C/min e tempo de calcinação de 2 horas. Para os ciclos de queima rápida foram utilizadas temperaturas de 1200° e 1400°C, com taxa de aquecimento de 60°C/min. Para temperaturas de sinterização em microondas foi utilizado um forno confeccionado artesanalmente no Laboratório de Resíduos Sólidos – RESILAB, operando com frequência de 2,45GHz na potência de 1,6kW com tempos de irradiação de 15 e 20 minutos. Os ensaios foram realizados na Universidade Federal de Campina Grande e na Universidade Federal de São Carlos.

3.2.3 Caracterização

Os materiais sintetizados neste trabalho de pesquisa foram caracterizados pelos seguintes métodos: análise termogravimétrica (TGA), análise térmica diferencial (DTA), difração de raios X (DRX) e área superficial (AS).

3.2.3.1 Difração de Raios X (DRX)

Os materiais sintetizados obtidos após ataque químico foram passados em peneira ABNT nº200 (0,074mm) e prensados manualmente em porta amostra de alumínio para análise por difração de raios X, em equipamento XRD 6000 da Shimadzu.

A radiação utilizada foi $K\alpha$ do cobre (40kV/30mA); o modo de operação será o de tempo fixo com tempo de permanência de 0,60 segundos e passo de $0,02^\circ$. A interpretação será efetuada por comparação com padrões contidos no PDF 02 (ICDD, 2003), do pacote de dados do programa da Shimadzu.

As análises por difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

3.2.3.2 Análise térmica diferencial (DTA) e gravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) e térmica diferencial (DTA) são bastante úteis em processos de produção de materiais cerâmicos para indicar as faixas de temperaturas onde ocorrem as perdas de massas e as temperaturas em que ocorrem as transformações de fase, endotérmicas e exotérmicas. As curvas térmicas foram obtidas por meio de um sistema de Análises Térmicas Shimadzu TA 60H, com razão de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e atmosfera de ar comprimido. A temperatura máxima para ambos os casos foi de 1200°C e o padrão óxido de alumínio (Al_2O_3) calcinado.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Resíduos Sólidos da Universidade Federal de Campina Grande.

3.2.3.3 Área Superficial (AS)

A determinação da área superficial dos materiais sintetizados nessa pesquisa foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) visando determinar a área superficial específica dos materiais obtidos. A partir de isotermas de adsorção de gases sobre os pós é

possível obter as características de suas texturas. Esta técnica também será usada para determinar o tamanho médio de aglomerados de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da seguinte equação (3.1) (REED et al., 1999):

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad \text{Eq.(3.1)}$$

onde: D_{BET} é diâmetro médio equivalente (nm), S_{BET} é área superficial determinada pelo método BET (m^2/g) e ρ é densidade teórica (g/cm^3).

A densidade teórica utilizada será determinada a partir do pacote de dados do programa da Shimadzu. O volume e o diâmetro de poros serão determinados pela teoria desenvolvida por Brunauer, Joyner e Halenda (BJH). Será utilizado um analisador de área superficial e porosimetria da marca Quantachrome, modelo NOVA 3200e.

As análises para determinação de área superficial foram realizadas no Laboratório de Síntese e Processamento da UFSCar.

4.0 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização da Matéria Prima

Na Figura 4.1 estão representadas as curvas de DTA e TGA para o acetato de alumínio.

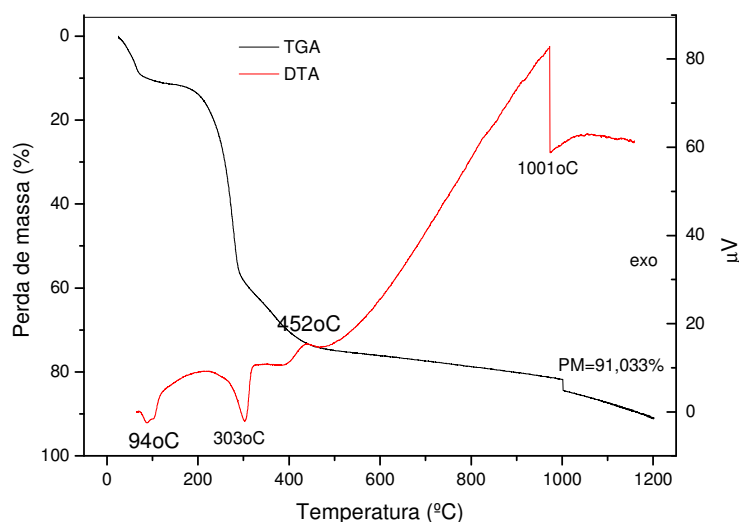


Figura 4.1 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do acetato de alumínio.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.1, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 91%, correspondente perda de água livre e adsorvida, bem como a decomposição do acetato de alumínio.

Em relação à DTA, observou-se dois picos endotérmicos em aproximadamente 94° e 303°C, relacionados a presença de água livre e decomposição de hidróxidos, respectivamente. Observou-se também um pico exotérmico em aproximadamente 452°C possivelmente referente à queima do acetato. Há uma variação na linha de base por volta de 1000°C na curva da DTA indicando, possivelmente, uma modificação da capacidade calorífica do material, relacionado a uma nucleação de nova fase.

A Figura 4.2 representa as curvas de DTA e TGA para o cloreto de alumínio.

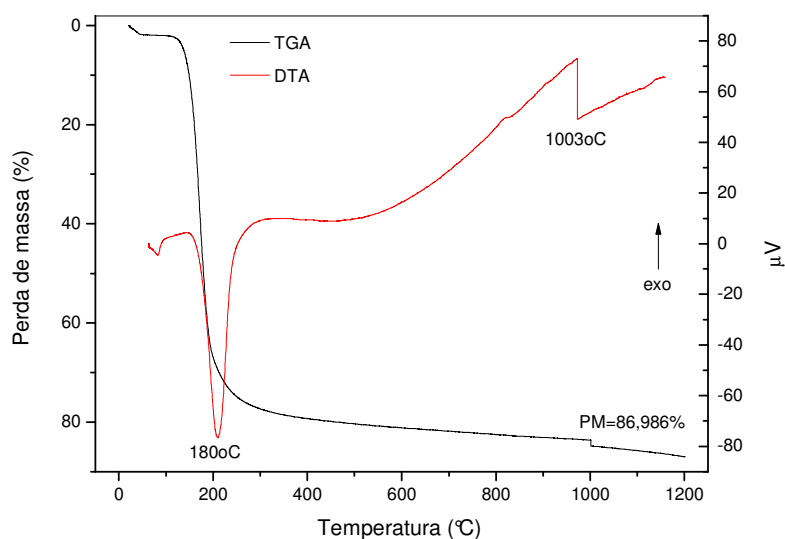


Figura 4.2 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do cloreto de alumínio.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.2, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 86%, correspondente a perda de água adsorvida, bem como a decomposição do cloreto de alumínio.

Em relação à DTA, observou-se um pico endotérmico em aproximadamente 180°C, relacionados à presença de água livre no material. Observou-se também uma variação na linha de base por volta de 1000°C na curva de DTA, indicando uma possível modificação da capacidade calorífica do material e provável desenvolvimento de uma nova fase.

Na Figura 4.3 estão representadas as curva de DTA e TGA para o nitrato de alumínio.

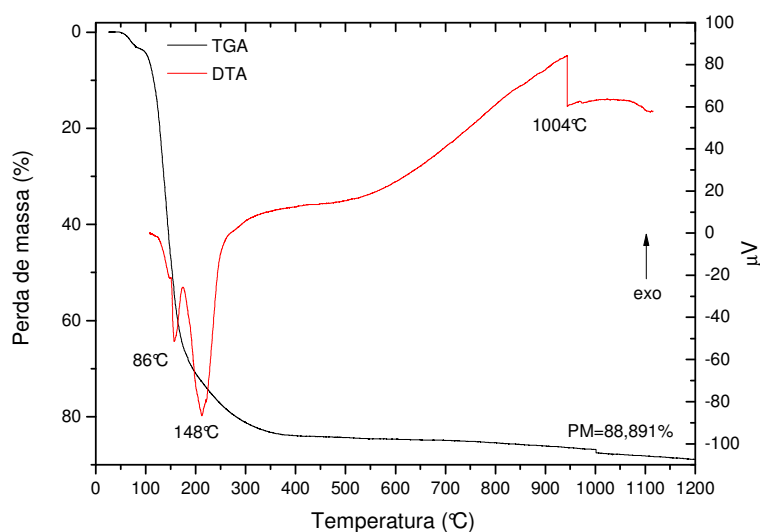


Figura 4.3 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do nitrato de alumínio.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.3, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 88%, correspondente a perda de água livre e adsorvida, bem como a decomposição do nitrato de alumínio.

Em relação à DTA, observou-se dois picos endotérmicos em aproximadamente 86° e 148°C, relacionados à presença de água livre e adsorvida no material. Observou-se também uma variação na linha de base por volta de 1000°C na curva da DTA, o que indica uma possível modificação da capacidade calorífica do material e provável desenvolvimento de uma nova fase.

Na Figura 4.4 estão representadas as curvas de análise térmica para o sulfato de alumínio.

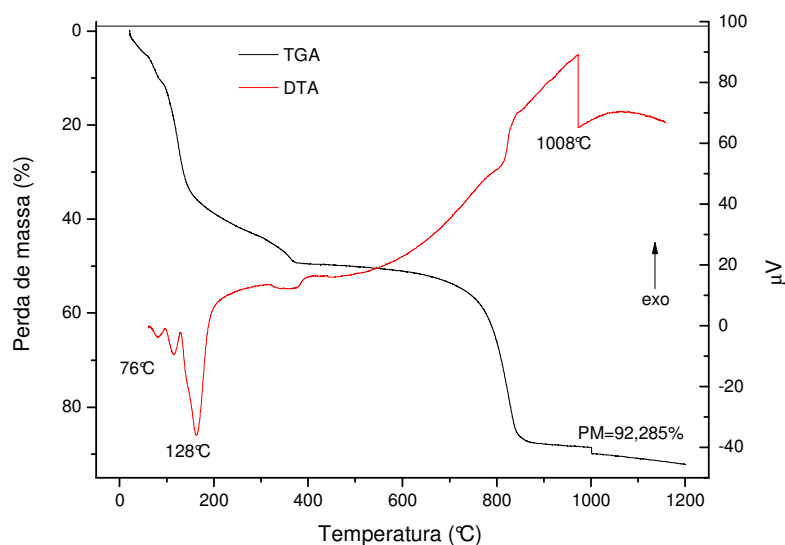


Figura 4.4 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do sulfato de alumínio.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.4, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 92%, correspondente a perda de água livre e adsorvida, bem como a decomposição do sulfato de alumínio.

Em relação à DTA, verificaram-se dois picos endotérmicos em aproximadamente 76° e 128°C, relacionados à presença de água livre e adsorvida no material. Assim como os demais precursores, também foi observado uma variação na linha de base por volta de 1000°C na curva de DTA, indicando uma possível modificação da capacidade calorífica do material e possível desenvolvimento de uma nova fase. No entanto, para a total decomposição do precursor são necessárias elevadas temperaturas, superiores a 900°C, diferentemente dos demais materiais.

A Figura 4.5 apresenta os difratogramas de decomposição do acetato de alumínio após calcinação em forno convencional.

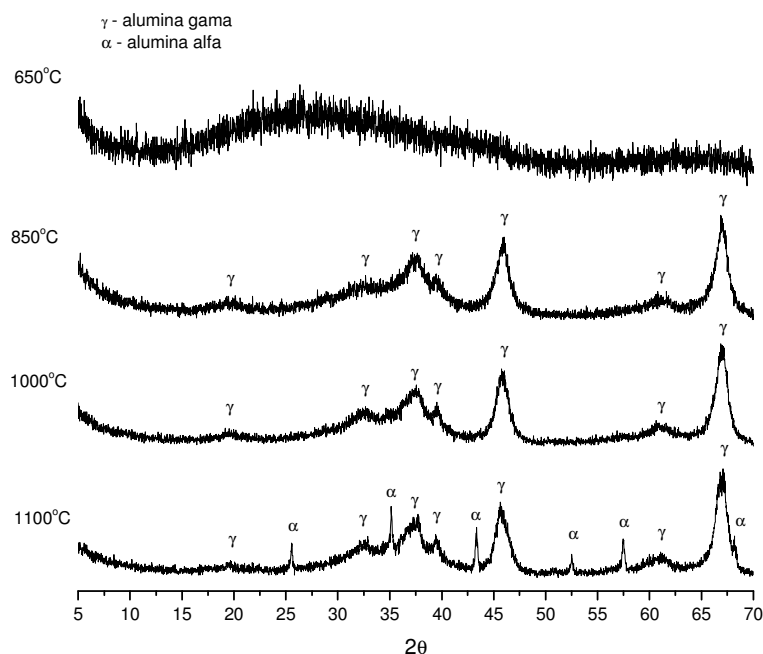


Figura 4.5 Padrão de difração de raios X para a decomposição do acetato de alumínio.

Analisando os difratogramas da Figura 4.5, verificou-se que após a calcinação a 650°C o material obtido foi basicamente amorfo, enquanto que para as temperaturas de decomposição de 850°C e 1000°C, verificou-se a presença de picos característicos da alumina gama (γ). Para a calcinação a 1100°C verifica-se as presenças das fases gama (γ) e alfa (α). Os difratogramas evidenciaram a dificuldade de formação da alumina alfa a partir da calcinação do acetato. Segundo Gitze (1970), para temperaturas superiores a 1000°C a energia cinética poderá propiciar a agregação e crescimento dos cristais de alumina indicando provavelmente pós sem dimensões nanométricas.

A Figura 4.6 apresenta os difratogramas de decomposição do cloreto de alumínio após calcinação em forno convencional.

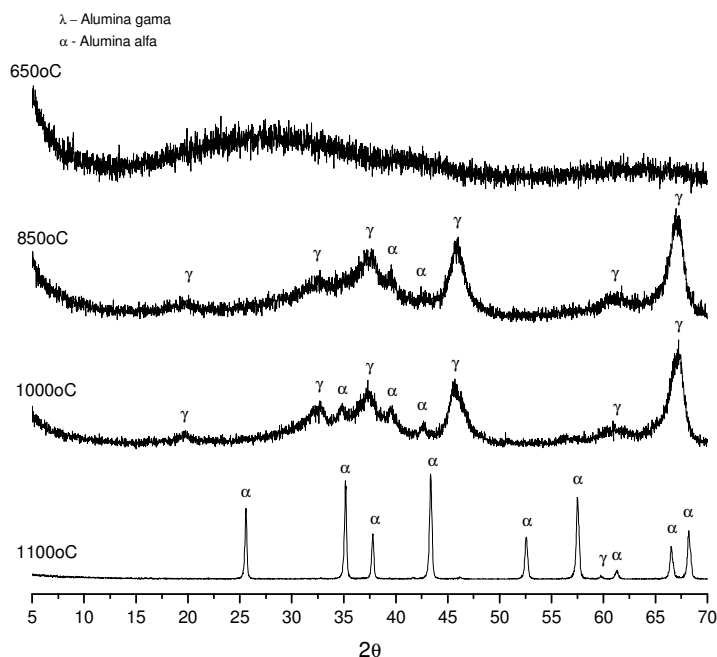


Figura 4.6 Padrão de difração de raios X para a decomposição do cloreto de alumínio.

Observando os difratogramas da Figura 4.6, verificou-se que após calcinação a 650°C o material obtido foi basicamente amorfo. Para as calcinações a 850°C e 1000°C observaram-se as presenças das fases gama (γ) e alfa (α).

Após calcinação a 1100°C observou-se que o material é composto basicamente por alumina alfa (α), entretanto, quando comparado ao difratogramas anteriores verificou-se que seria necessário temperaturas superiores a 1000°C para se obter um material constituído apenas por alumina alfa.

A Figura 4.7 representa os difratogramas de decomposição do nitrato de alumínio após calcinação em forno convencional.

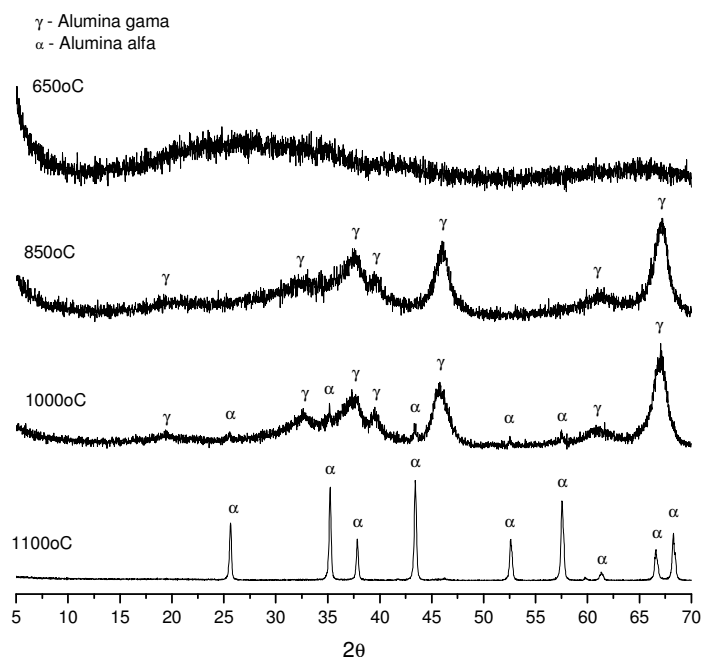


Figura 4.7 Padrão de difração de raios X para a decomposição do nitrato de alumínio.

Analisando a Figura 4.7, observou-se que após calcinação a 650°C o material obtido é amorfo. Após as calcinações de 850°C e 1000°C os materiais apresentaram uma baixa cristalinidade, com presenças de alumina nas fases gama (γ) e alfa (α) e para a temperatura de 1000°C observaram-se picos relacionados às fases gama e alfa. Para a temperatura de 1100°C pode-se perceber um material com boa cristalinidade e com picos característicos da alumina alfa.

Na Figura 4.8 estão apresentados os difratogramas de decomposição do sulfato de alumínio após calcinação.

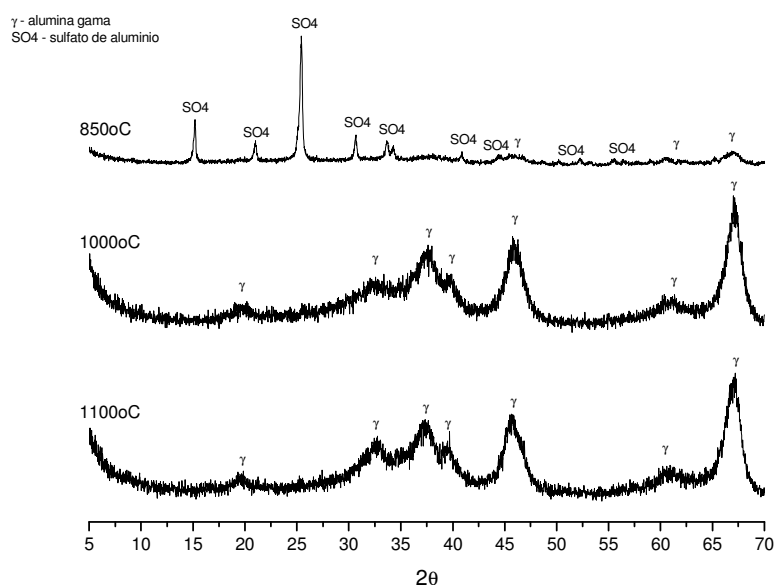


Figura 4.8 Padrão de difração de raios X para a decomposição do sulfato de alumínio.

Observando os difratograma da Figura 4.8, verificou-se que o sulfato de alumínio teve um comportamento distinto em relação aos demais precursores. Após calcinação a 850°C obteve-se um material com baixa cristalinidade, sendo constituído por sulfato de alumínio. Este fato evidencia a necessidade de elevar a temperatura de decomposição, conforme foi observado na análise térmica do material. Após calcinação a 1000°C e 1100°C foram obtidos materiais com baixa cristalinidade e picos característicos da alumina gama.

Com base nos resultados obtidos nos ensaios de caracterização dos precursores, ficou evidenciado que a decomposição do sulfato em altas temperaturas induziria agregação do material, dificultando a obtenção de material nanométrico. A partir desses resultados, estudamos no decorrer desta pesquisa os seguintes precursores: acetato de alumínio, cloreto de alumínio e o nitrato de alumínio.

4.2 Caracterização dos pós sintetizados.

4.2.1 Acetato de alumínio como precursor

- Análise térmica diferencial (DTA) e gravimétrica (TGA)

Na Figura 4.9 estão representadas as curvas de DTA e TGA dos materiais submetidos à solução de 0,5M por 30 minutos.

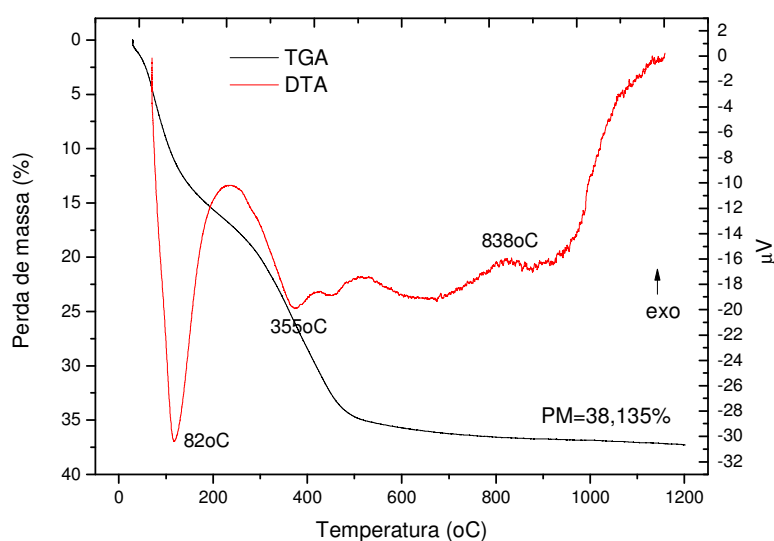


Figura 4.9 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do acetato de alumínio ativado com solução de 0,5M por 30 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.9, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 38%, correspondente a perda de água livre e eliminação de nitratos adsorvidos.

Em relação à DTA, observaram-se dois picos endotérmicos em aproximadamente 82° e 355°C referente à presença de água livre e eliminação de nitratos adsorvidos. Verificou-se também a presença de banda exotérmica por volta de 838°C provavelmente relacionada com possível nucleação de fase da alumina, conforme Mackenzie e colaboradores (2000).

Na Figura 4.10 estão apresentadas as curvas de DTA e TGA do material submetido à ativação química com solução de 0,5M por 60 minutos.

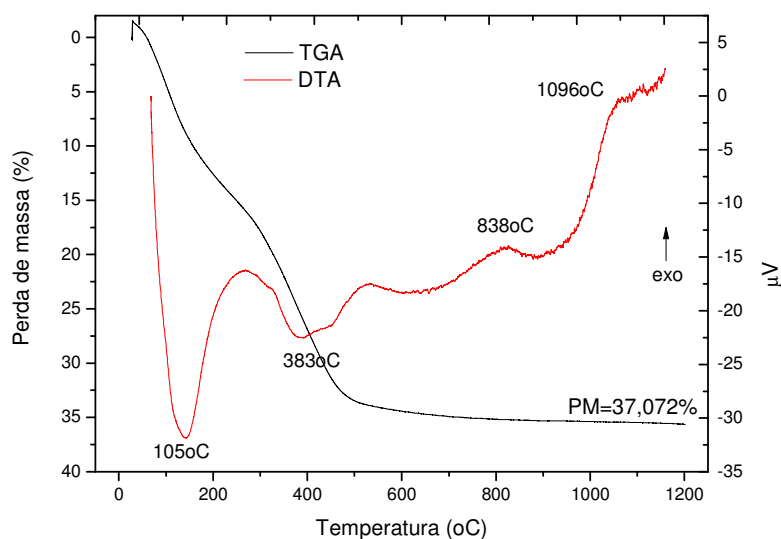


Figura 4.10 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do acetato de alumínio ativado com solução de 0,5M por 60 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.10, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 37%, correspondente a perda de água livre e eliminação de nitratos adsorvidos.

Em relação à DTA, observou-se dois picos endotérmicos em aproximadamente 105° e 383°C referente à presença de água livre e eliminação de nitratos adsorvidos. Observou-se também bandas exotérmicas nas temperaturas de 838° e 1096°C possivelmente relacionados à nucleação de novas fases, segundo Mackenzie e colaboradores (2000).

Na Figura 4.11 estão representadas as curvas de DTA e TGA para o material obtido a partir da exposição em solução ácida de 0,5M por 240 minutos.

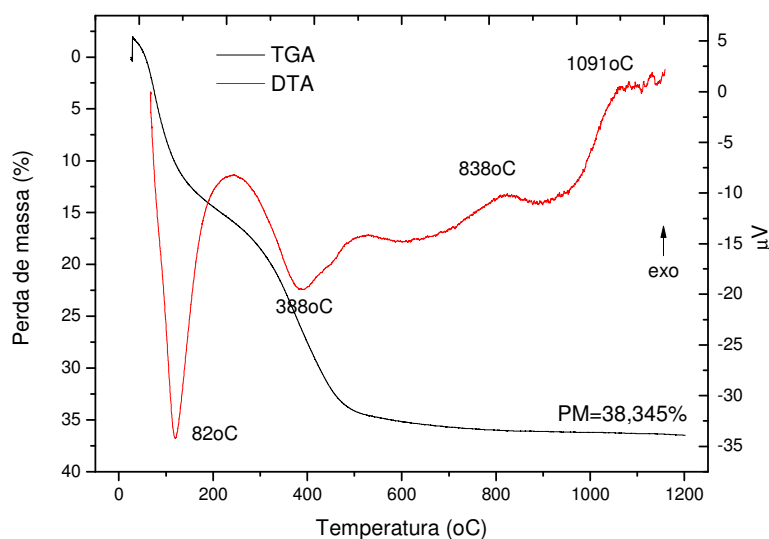


Figura 4.11 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do acetato de alumínio ativado com solução de 0,5M por 240 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.11, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 38%, correspondente a perda de água livre e eliminação de nitratos adsorvidos.

Em relação à DTA, observou-se um pico endotérmico em aproximadamente 82° e 388°C referente à presença de água livre e eliminação de nitratos adsorvidos. Observaram-se também bandas exotérmicas nas temperaturas de 838° e 1091°C possivelmente relacionadas à formação de novas fases da alumina, conforme Mackenzie e colaboradores (2000).

Na Figura 4.12 estão apresentadas as curvas de TGA e DTA para o material exposto a solução de 2M por 30 minutos.

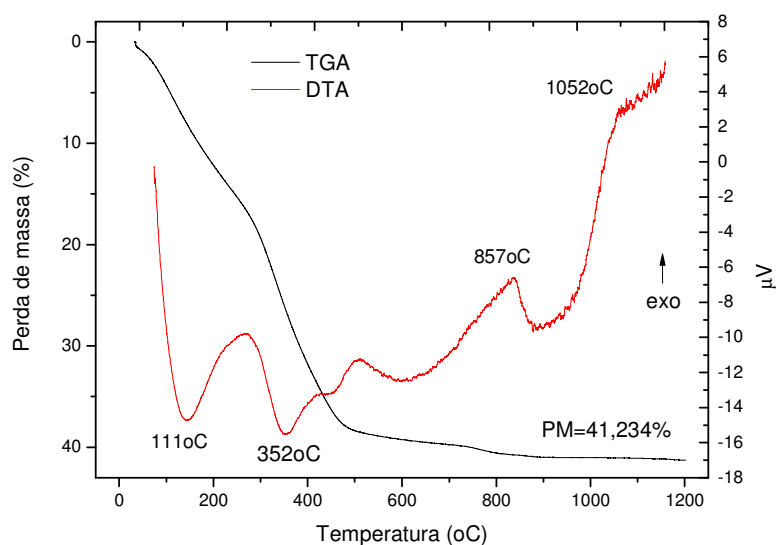


Figura 4.12 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do acetato de alumínio ativado com solução de 2M por 30 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.12, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 41%, correspondente a perda de água livre e eliminação de nitratos adsorvidos.

Em relação à DTA, observaram-se dois picos endotérmicos em aproximadamente 111° e 352°C referentes à presença de água livre e a eliminação de nitratos adsorvidos. Observou-se a presença de bandas exotérmicas em aproximadamente 857° e 1052°C possivelmente relacionadas à formação de novas fases da alumina, conforme Mackenzie e colaboradores (2000).

Na Figura 4.13 estão representadas as curvas de TGA e DTA do material submetido à ativação química com solução de 2M por 60 minutos.

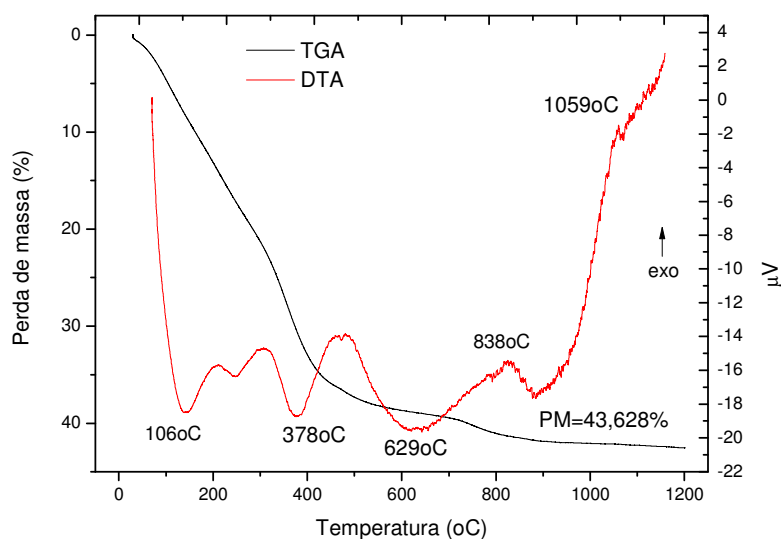


Figura 4.13 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do acetato de alumínio ativado com solução de 2M por 60 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.13, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 43%, correspondente a perda de água livre e eliminação de nitratos adsorvidos.

Em relação à DTA, verificou-se a presença de dois picos endotérmicos por volta de 106° e 378°C, possivelmente relacionados com a presença de água livre e a eliminação de nitratos adsorvidos, respectivamente. Verifica-se a presença de uma banda endotérmica em aproximadamente 629°C possivelmente relacionada com a decomposição do hidróxido de alumínio. Também foram observadas bandas exotérmicas por volta de 838° e 1059°C, possivelmente relacionados à nucleação de novas fases da alumina, segundo Mackenzie e colaboradores (2000).

Na Figura 4.14 estão apresentadas as curvas de TGA e DTA do material obtido a partir da exposição à solução ácida de 2M por 240 minutos.

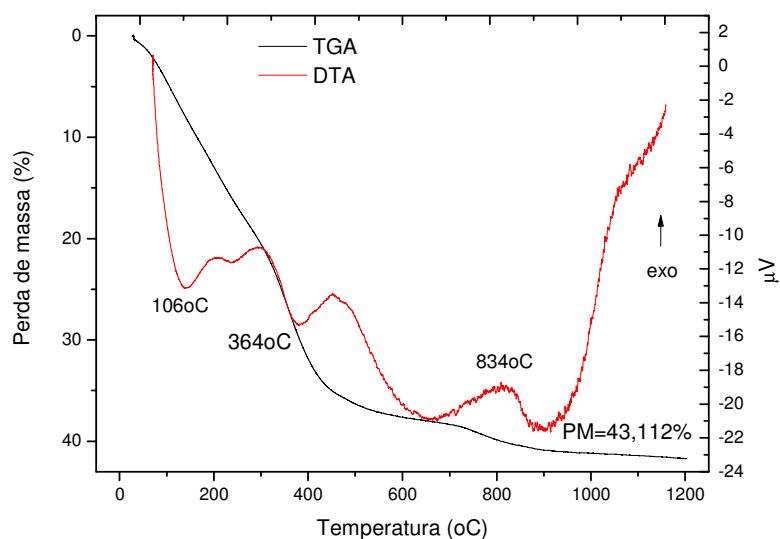


Figura 4.14 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do acetato de alumínio ativado com solução de 2M por 240 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.14, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 43%, correspondente a perda de água livre e eliminação de nitratos adsorvidos.

Em relação à DTA, verificou-se a presença de dois picos endotérmicos por volta de 106° e 364°C, possivelmente relacionados com a presença de água livre e a eliminação de nitratos adsorvidos, respectivamente. Também foi verificado a presença de banda exotérmica na temperatura de 834°C, relacionada com possível nucleação de fase da alumina, conforme Mackenzie e colaboradores (2000).

Na Figura 4.15 estão representadas as curvas de TGA e DTA para o material submetido à ativação química por solução de 3M por 30 minutos.

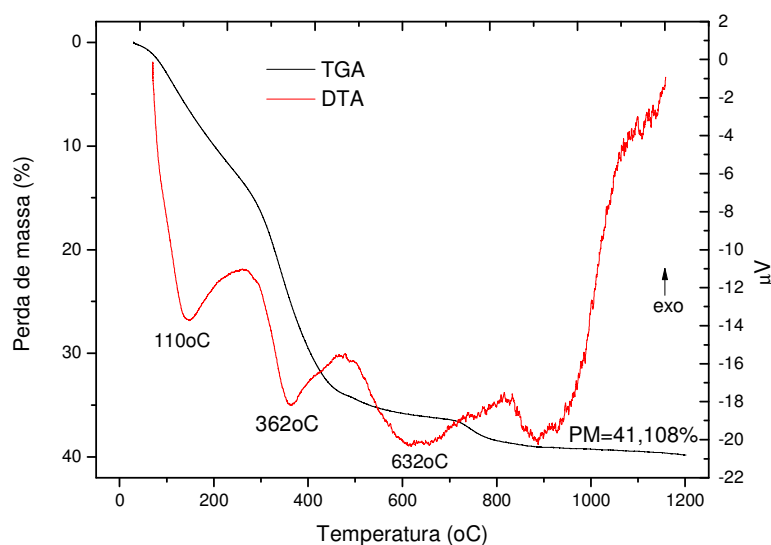


Figura 4.15 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do acetato de alumínio ativado com solução de 3M por 30 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.15, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 41%, correspondente a perda de água livre e eliminação de nitratos adsorvidos.

Em relação à DTA, verificou-se a presença de dois picos endotérmicos por volta de 110° e 362°C, possivelmente relacionados com a presença de água livre e a eliminação de nitratos adsorvidos, respectivamente. Observou-se também a presença de uma banda exotérmica por volta de 632°C possivelmente relacionadas à decomposição do hidróxido de alumínio.

Na Figura 4.16 estão apresentadas as curvas de TGA e DTA para o material submetido à exposição da solução ácida de 3M por 60 minutos.

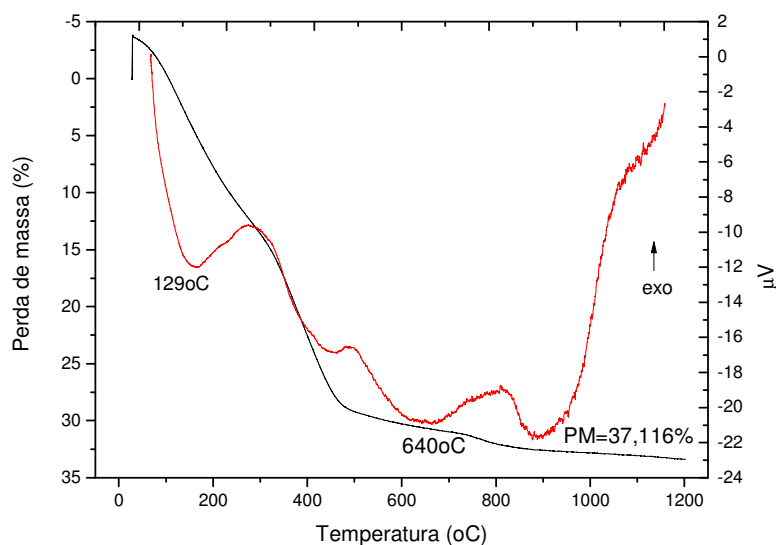


Figura 4.16 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do acetato de alumínio ativado com solução de 3M por 60 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.16, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 37%, correspondente a perda de água adsorvida e eliminação de nitratos adsorvidos.

Em relação à DTA, verificou-se a presença de um pico endotérmico por volta de 129°C, possivelmente relacionados com a presença de água adsorvida e a eliminação de nitratos adsorvidos, respectivamente. Verificaram-se também banda endotérmica na temperatura de 640°C, possivelmente relacionadas com a decomposição do hidróxido de alumínio.

Na Figura 4.17 estão representadas as curvas de TGA e DTA para o material ativado com solução de 3M por 240 minutos.

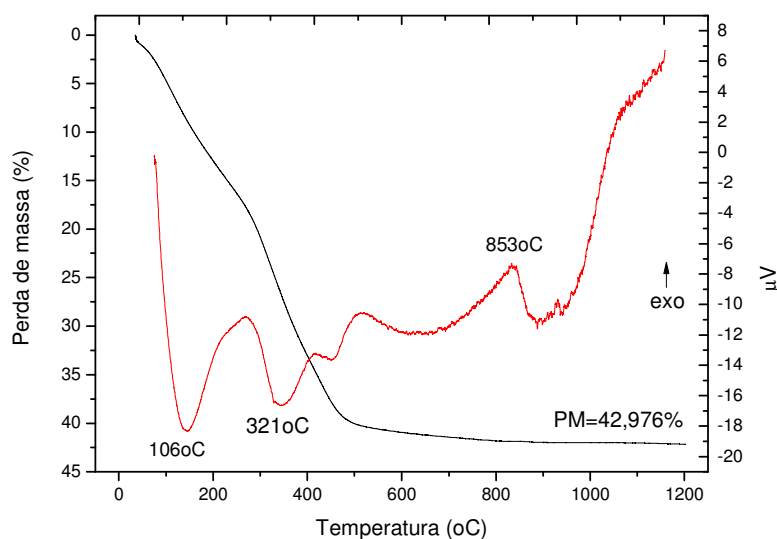


Figura 4.17 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do acetato de alumínio ativado com solução de 3M por 240 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.17, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 42%, correspondente a perda de água livre e eliminação de nitratos adsorvidos.

Em relação à DTA, verificou-se a presença de dois picos endotérmicos por volta de 106° e 321°C, possivelmente relacionados com a presença de água livre e a eliminação de nitratos adsorvidos, respectivamente. Verificou-se também a presença de banda exotérmica por volta de 853°C, relacionada com possível nucleação de fase da alumina, segundo Mackenzie e colaboradores (2000).

Na Figura 4.18 estão representadas as curvas de TGA e DTA para o material submetido a ativação química com solução ácida de 4M por 30 minutos.

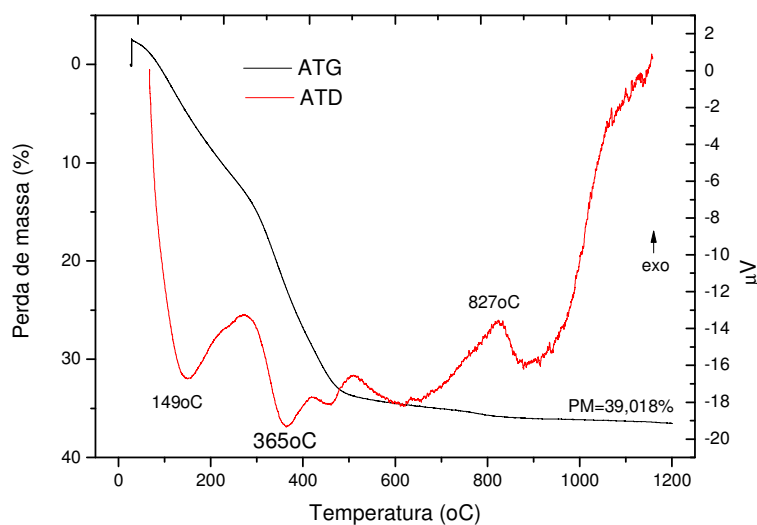


Figura 4.18 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do acetato de alumínio ativado com solução de 4M por 30 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.18, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 39%, correspondente a perda de água adsorvida e eliminação de nitratos adsorvidos.

Em relação à DTA, verificou-se a presença de dois picos endotérmicos por volta de 149° e 365°C, possivelmente relacionados com a presença de água livre e a eliminação de nitratos adsorvidos, respectivamente. Verificou-se também a presença de banda exotérmica por volta de 827°C, relacionada com possível nucleação de fase da alumina, segundo Mackenzie e colaboradores (2000).

Na Figura 4.19 estão representadas as curvas de TGA e DTA para o material submetido a ativação química com solução ácida de 4M por 60 minutos.

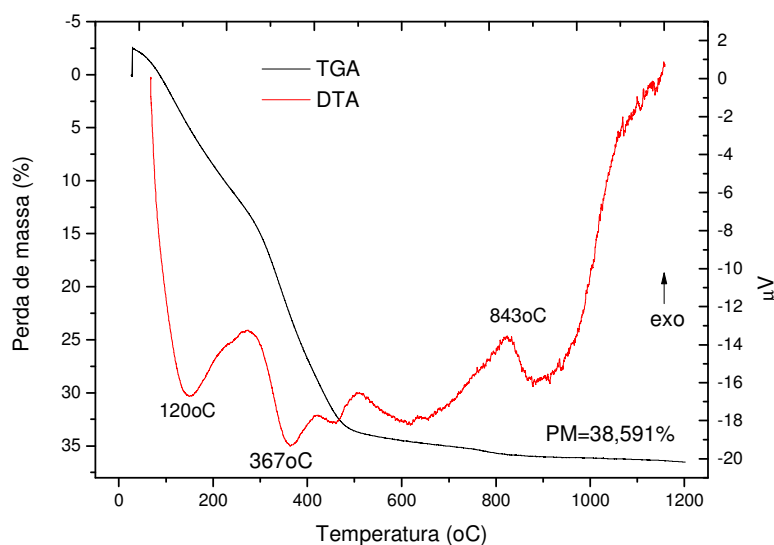


Figura 4.19 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do acetato de alumínio ativado com solução de 4M por 60 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.19, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 38%, correspondente a perda de água adsorvida e eliminação de nitratos adsorvidos.

Em relação à DTA, verificou-se a presença de dois picos endotérmicos por volta de 120° e 367°C, possivelmente relacionados com a presença de água livre e a eliminação de nitratos adsorvidos, respectivamente. Verificou-se também a presença de banda exotérmica por volta de 843°C, relacionada com possível nucleação de fase da alumina, segundo Mackenzie e colaboradores (2000).

Na Figura 4.20 estão representadas as curvas de TGA e DTA para o material submetido à ativação química com solução ácida de 4M por 240 minutos.

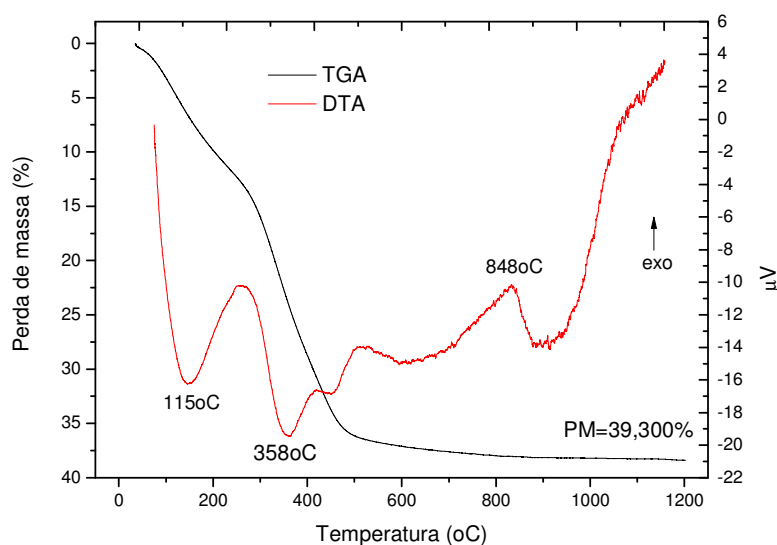


Figura 4.20 Curva de análise térmica diferencial e termogravimétrica do acetato de alumínio ativado com solução de 4M por 240 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.20, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 39%, correspondente a perda de água adsorvida e eliminação de nitratos adsorvidos.

Em relação à DTA, verificou-se a presença de dois picos endotérmicos por volta de 115° e 358°C, possivelmente relacionados com a presença de água livre e a eliminação de nitratos adsorvidos, respectivamente. Verificou-se também a presença de banda exotérmica por volta de 848°C, relacionada com possível nucleação de fase da alumina, segundo Mackenzie e colaboradores (2000).

- Calcinação convencional

Na Figura 4.21 estão apresentados os difratogramas dos materiais sintetizado a partir do acetato de alumínio submetido à ativação química com solução ácida de 0,5M e calcinados em forno convencional a uma temperatura de 900°C.

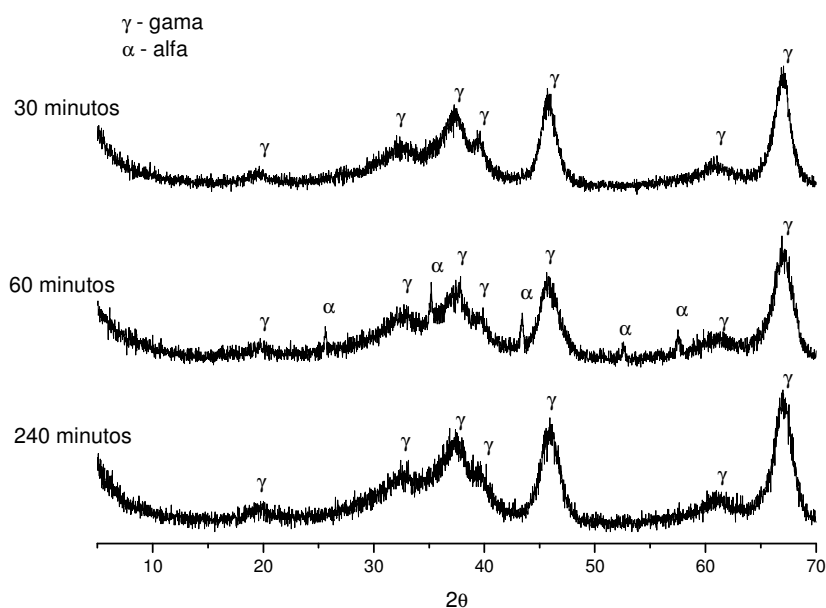


Figura 4.21 Padrão de difração de raios X da síntese do acetato de alumínio decomposto a 650°C e ativado com solução de 0,5M e calcinado em forno convencional a 900°C.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.21, observou-se que o material obtido é constituído por alumina gama para os tratamentos por 30 e 240 minutos. Observou-se a presença de alguns picos referentes à alumina alfa apenas no tempo de exposição de 60 minutos, mas ainda com baixa cristalinidade.

Na Figura 4.22 estão apresentados os difratogramas dos materiais sintetizado a partir do acetato de alumínio submetido a ataque ácido com solução de 2M e calcinados em forno convencional a uma temperatura de 900°C.

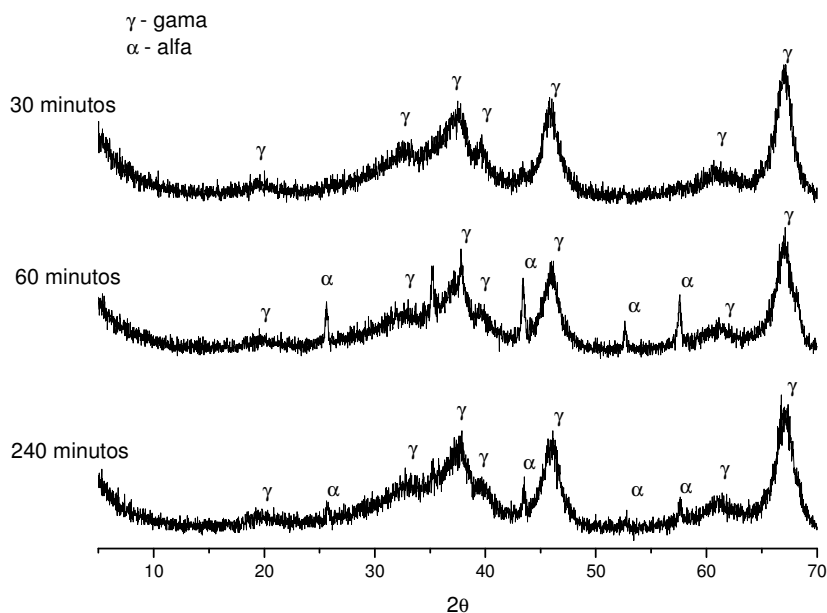


Figura 4.22 Padrão de difração de raios X da síntese do acetato de alumínio decomposto a 650°C e ativado com solução de 2M e calcinado em forno convencional a 900°C.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.22, verificou-se que os três tempos de exposição do material a solução ácida foram insuficientes para obtenção de materiais com boa cristalinidade e constituídos por alumina alfa.

Na Figura 4.23 estão apresentados os difratogramas dos materiais sintetizados a partir do acetato de alumínio submetido a ataque ácido com solução de 3M e calcinados em forno convencional a uma temperatura de 900°C.

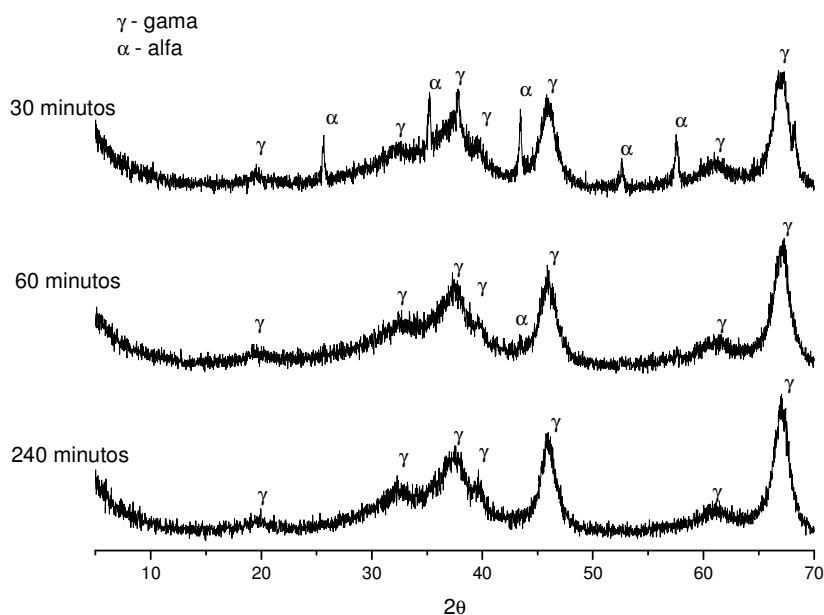


Figura 4.23 Padrão de difração de raios X da síntese do acetato de alumínio decomposto a 650°C e ativado com solução de 3M e calcinado em forno convencional a 900°C.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.23, verificou-se que os materiais apresentaram baixa cristalinidade com picos característicos das fases alfa e gama. Para o tempo de exposição à solução ácida de 240 minutos, obteve-se material constituído apenas por alumina gama.

Na Figura 4.24 estão apresentados os difratogramas dos materiais sintetizados a partir do acetato de alumínio submetido à ativação química de 4M e calcinados em forno convencional a uma temperatura de 900°C.

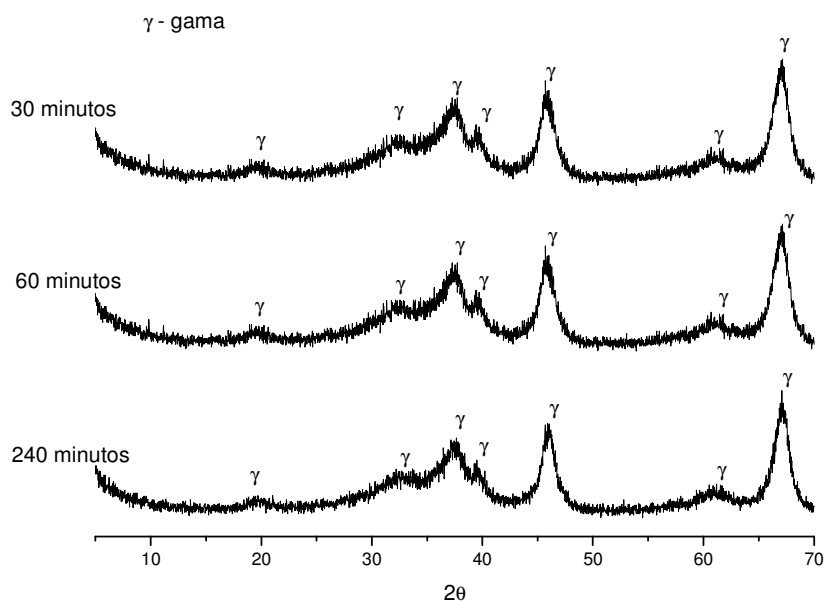


Figura 4.24 Padrão de difração de raios X da síntese do acetato de alumínio decomposto a 650°C e ativado com solução de 4M e calcinado em forno convencional a 900°C.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.24, observou-se que para os três tempos de exposição à solução ácida, os materiais obtidos possuíam baixa cristalinidade e com picos característicos de alumina gama.

Na Figura 4.25 estão apresentados os difratogramas dos materiais sintetizados a partir do acetato de alumínio submetido à ativação química de 0,5M e calcinados em forno convencional a uma temperatura de 1000°C.

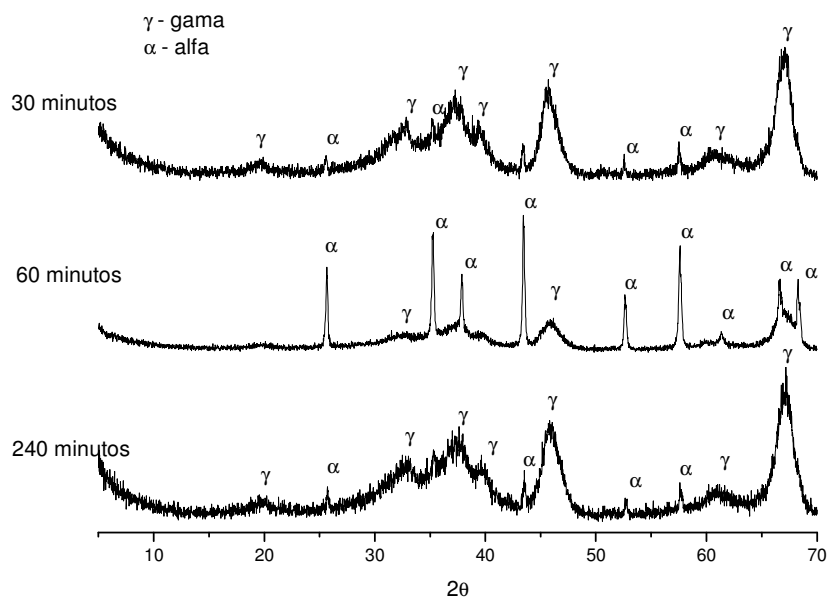


Figura 4.25 Padrão de difração de raios X da síntese do acetato de alumínio decomposto a 650°C e ativado com solução de 0,5M e calcinado em forno convencional a 1000°C.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.25, observou-se que para os tempos de tratamento de 30 e 240 minutos os materiais obtidos possuíam baixa cristalinidade com picos característicos das fases alfa e gama. Entretanto, o material ativado por 60 minutos, mostrou-se com melhor cristalinidade, mas ainda com presença de picos referentes às fases alfa e gama.

Na Figura 4.26 estão apresentados os difratogramas dos materiais sintetizados a partir do acetato de alumínio submetido a ataque ácido com solução de 2M e calcinados em forno convencional a uma temperatura de 1000°C.

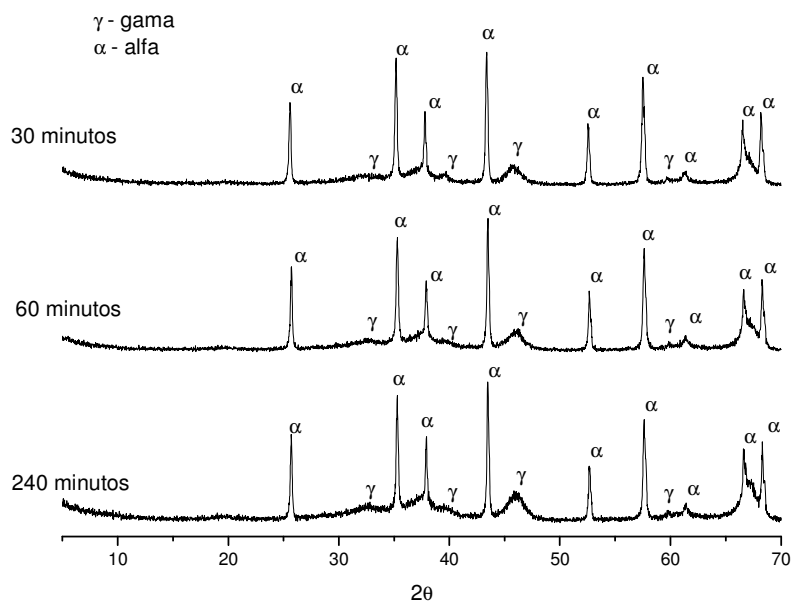


Figura 4.26 Padrão de difração de raios X da síntese do acetato de alumínio decomposto a 650°C e ativado com solução de 2M e calcinado em forno convencional a 1000°C.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.26, observou-se uma melhora na cristalinidade do material quando comparados com os materiais ativados a 0,5M, com picos de difração mais estreitos e intensos, comprovando assim, a eficiência do ataque ácido utilizado.

Na Figura 4.27 estão apresentados os difratogramas dos materiais sintetizados a partir do acetato de alumínio submetido a ataque ácido com solução de 3M e calcinados em forno convencional a uma temperatura de 1000°C.

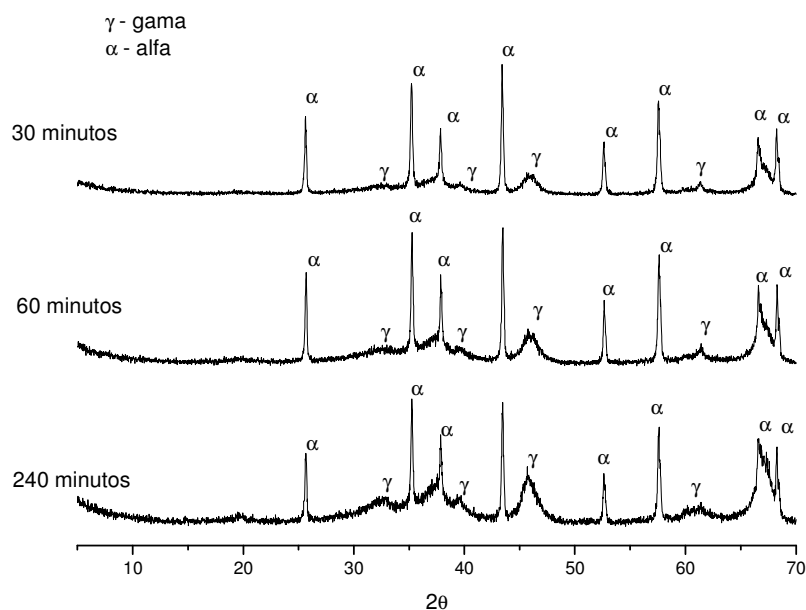


Figura 4.27 Padrão de difração de raios X da síntese do acetato de alumínio decomposto a 650°C e ativado com solução de 3M e calcinado em forno convencional a 1000°C.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.27, observou-se uma melhor cristalinidade para os materiais tratados por 30 e 60 minutos, mas para as três condições de exposição a solução ácida, os materiais obtidos foram constituídos basicamente de alumina alfa e gama.

Na Figura 4.28 estão apresentados os difratogramas dos materiais sintetizados a partir do acetato de alumínio submetido a ataque ácido com solução de 4M e calcinados em forno convencional a uma temperatura de 1000°C.

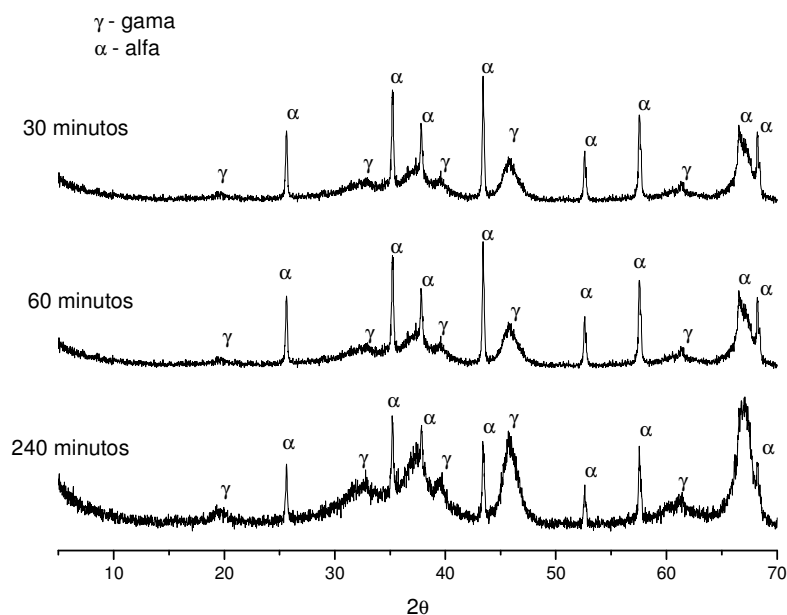


Figura 4.28 Padrão de difração de raios X da síntese do acetato de alumínio decomposto a 650°C e ativado com solução de 4M e calcinado em forno convencional a 1000°C.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.28, verificou-se que com o aumento concentração para 4M, os materiais obtidos apresentaram o mesmo comportamento que os anteriores.

Na Figura 4.29 estão apresentados os difratogramas dos materiais sintetizados a partir do acetato de alumínio submetido à ativação química com solução de 0,5M e calcinados em forno convencional a uma temperatura de 1100°C.

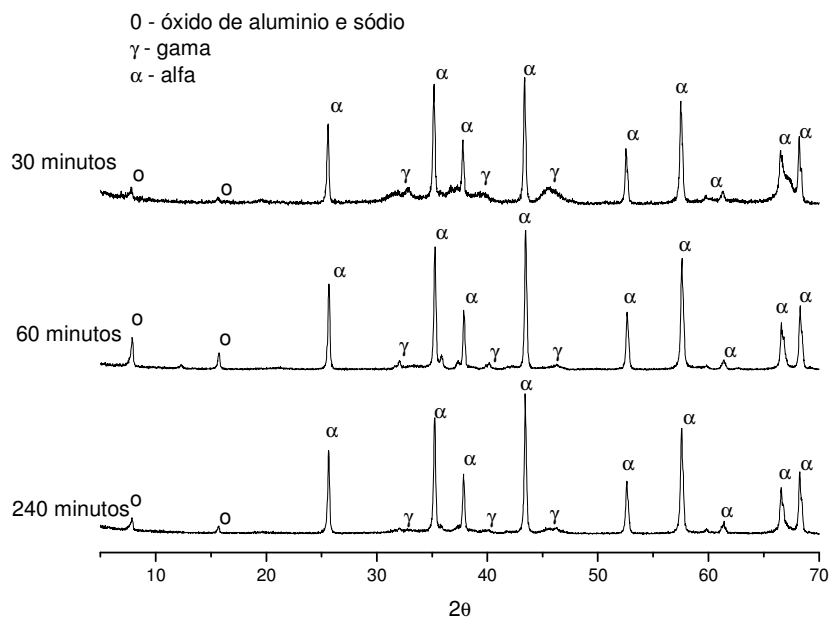


Figura 4.29 Padrão de difração de raios X da síntese do acetato de alumínio decomposto a 650°C e ativado com solução de 0,5M e calcinado em forno convencional a 1100°C.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.29, observou-se que os materiais obtidos a essa temperatura foram constituídos pelas fases alfa e gama e com a presença de aluminato de sódio, que se deve provavelmente aos pequenos teores de sódio presentes na matéria-prima utilizada. Segundo Gitze (1970), o sódio retarda a formação da alumina alfa dificultando sua obtenção em baixas temperaturas (inferiores a 1000°C).

A dificuldade de obtenção de alumina alfa a partir do acetato foi observada quando da decomposição do acetato, Figura 4.5, onde se observou que apenas pequena quantidade de alumina alfa se formava quando da calcinação a 1100°C do acetato. Por outro lado, verifica-se, comparativamente, que o tratamento realizado acelerou a síntese da alumina alfa, apesar do efeito do sódio retardando sua formação.

Na Figura 4.30 estão apresentados os difratogramas dos materiais sintetizados a partir do acetato de alumínio submetido a ataque ácido com solução de 2M e calcinados em forno convencional a uma temperatura de 1100°C.

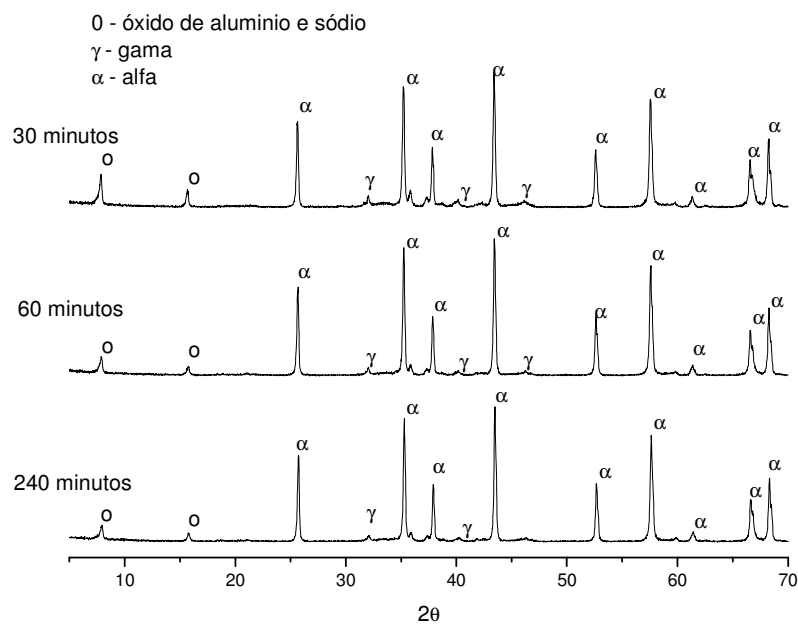


Figura 4.30 Padrão de difração de raios X da síntese do acetato de alumínio decomposto a 650°C e ativado com solução de 2M e calcinado em forno convencional a 1100°C.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.30, observou-se que os materiais obtidos apresentaram elevada cristalinidade, mas ainda apresentando alumina nas fases alfa e gama, além do aluminato de sódio.

Na Figura 4.31 estão apresentados os difratogramas dos materiais sintetizados a partir do acetato de alumínio submetido à ativação química com solução de 3M e calcinados em forno convencional a uma temperatura de 1100°C.

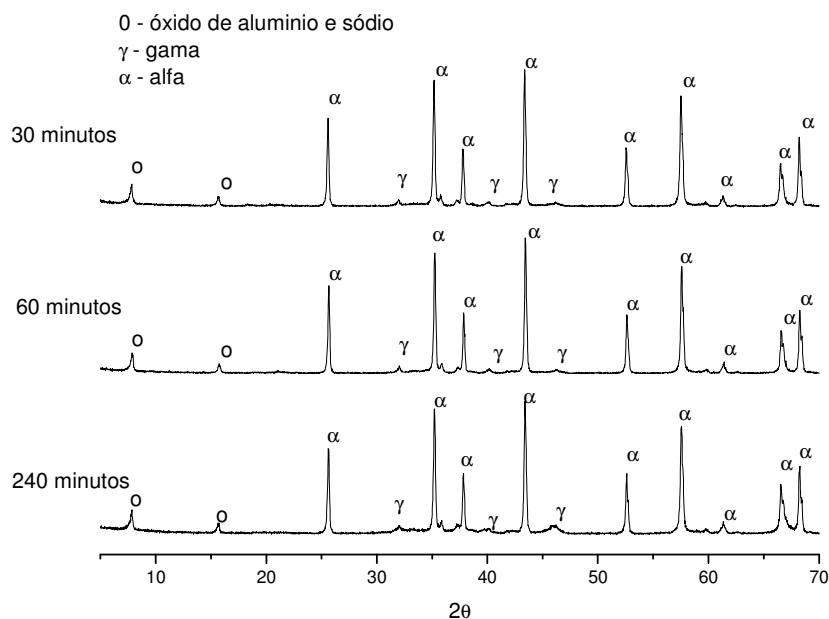


Figura 4.31 Padrão de difração de raios X da síntese do acetato de alumínio decomposto a 650°C e ativado com solução de 3M e calcinado em forno convencional a 1100°C.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.31, observou-se que os materiais apresentaram mesmo comportamento, evidenciando que não houve influência quando do aumento da concentração.

Na Figura 4.32 estão apresentados os difratogramas dos materiais sintetizados a partir do acetato de alumínio e submetidos a ataque ácido com solução de 4M e calcinados a uma temperatura de 1100°C.

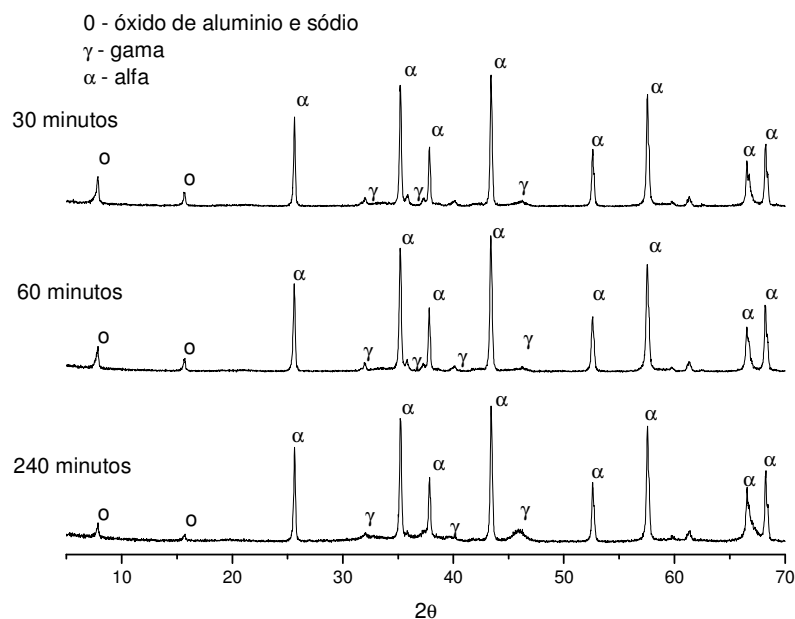


Figura 4.32 Padrão de difração de raios X da síntese do acetato de alumínio decomposto a 650°C e ativado com solução de 4M e calcinado em forno convencional a 1100°C.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.32, observou-se que os materiais permaneceram com o mesmo comportamento que os materiais ativados com solução de 2M e 3M.

Com base nos difratogramas obtidos e a observação da formação de aluminato de sódio, decidiu-se não utilizar o acetato de alumínio para as etapas de aceleração da síntese usando energia de microondas e no procedimento de queima rápida do material. A presença do sódio compromete a obtenção de um material puro, tal como é o desejo ao sintetizar alumina nanométrica. Ademais, a presença do sódio retarda a síntese e propicia o desenvolvimento de agregados durante o processo, o que é deletério para a qualidade do produto, o que já vem confirmado na literatura desde o século passado, conforme Kiyohara et al (2000).

4.2.2 Cloreto de alumínio como precursor

4.2.2.1 Caracterização do material sem tratamento ácido

A Figura 4.33 estão representados os difratogramas do cloreto de alumínio, previamente decomposto a 350°C e calcinado em forno convencional nas temperaturas de 1000° e 1100°C.

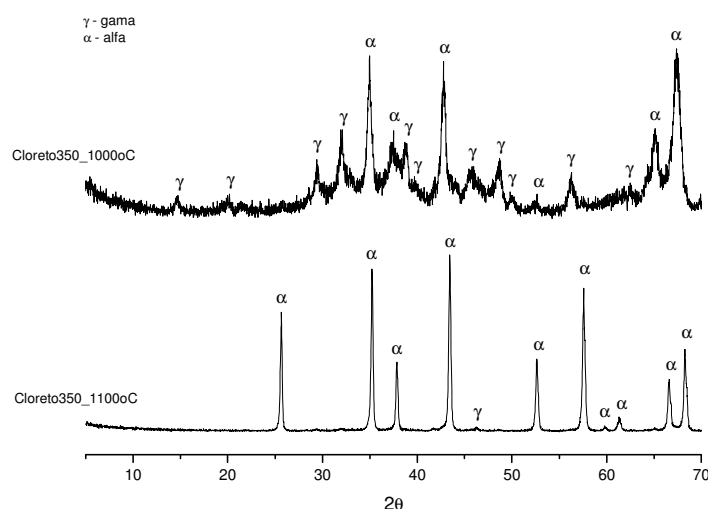


Figura 4.33 Difração de Raios X para o cloreto de alumínio decomposto a 350°C e calcinado em forno convencional a 1000° e 1100°C.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.33, observou-se que em ambas as calcinações foram obtidas alumina alfa, mas ainda com presença da fase gama.

Nas Figuras 4.34(a) e 4.34(b) estão representados as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a -196°C das amostras do precursor cloreto de alumínio decomposto a 350°C, irradiado por microondas durante 20 minutos (4.34 (a)) e calcinado em forno convencional a uma temperatura de 1100°C por duas horas (4.34 (b)).

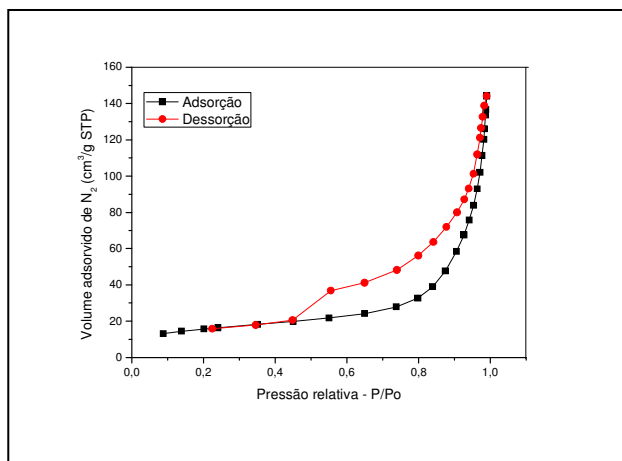


Figura 4.34(a): Isotermas de adsorção e dessorção do cloreto de alumínio decomposto a 350°C e irradiado por microondas por 20 minutos.

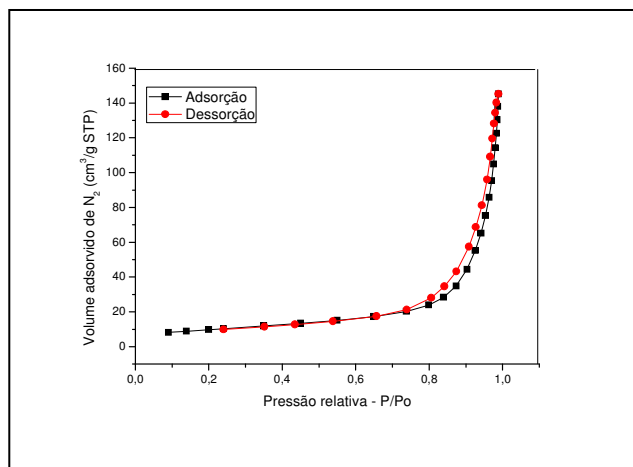


Figura 4.34(b): Isotermas de adsorção e dessorção do cloreto de alumínio decomposto a 350°C e calcinado a 1100°C por 2 horas.

A Figura 4.34(a) apresentou perfil de isoterma do tipo III que são característicos de materiais não porosos ou macroporosos (dimensão de poros maior que 50nm) e com dois “loops” de histerese distintos, inicialmente do tipo H1, , indicando poros esféricos e uniformes com estreita distribuição, e do tipo H2, indicando poros no formato de garrafa, segundo a classificação IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

Para a Figura 4.34(b) foi observado perfil de isoterma do tipo III que são característicos de materiais não porosos ou macroporosos (dimensão de poros maior que 50nm) e com “loop” de histerese do tipo H1, indicando poros esféricos e uniformes com estreita distribuição, segundo a classificação IUPAC.

4.2.2.2 Caracterização do material com tratamento ácido

Na Figura 4.35 estão apresentadas as curvas de TGA e DTA para o material obtido a partir do cloreto de alumínio ativado com solução ácida de 0,5M por 30 minutos.

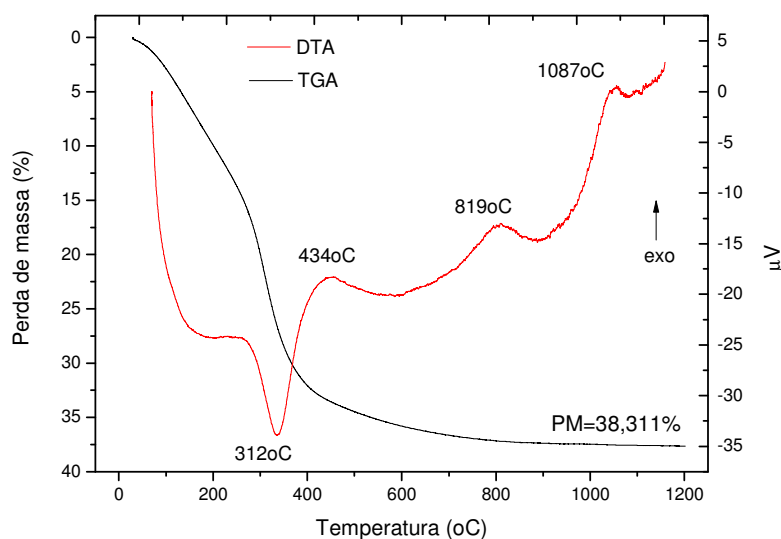


Figura 4.35 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do cloreto de alumínio ativado com solução de 0,5M por 30 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.35, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 38%, correspondente a decomposição do hidróxido de alumínio e possíveis materiais remanescentes da ativação ácida.

Em relação à DTA, verificou-se a presença de um pico endotérmico por volta de 312°C, possivelmente relacionados com a eliminação de nitratos adsorvidos, respectivamente. Observou-se também a presença de bandas exotérmicas por volta de 434°, 819° e 1087°C possivelmente relacionadas à nucleação de novas fases da alumina, conforme Mackenzie e colaboradores (2000).

Na Figura 4.36 estão apresentadas as curvas de TGA e DTA para o material obtido a partir do cloreto de alumínio ativado com solução ácida de 0,5M por 60 minutos.

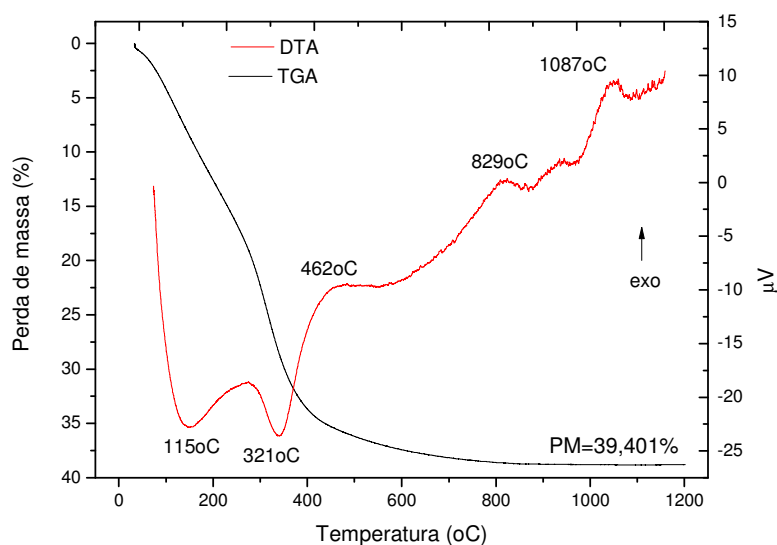


Figura 4.36 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do cloreto de alumínio ativado com solução de 0,5M por 60 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.36, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 39%, correspondente a perda de água livre, decomposição do hidróxido de alumínio e possíveis materiais remanescentes da ativação ácida.

Em relação à DTA, verificou-se a presença de dois picos endotérmicos por volta de 115° e 321°C, possivelmente relacionados com presença de água livre e a eliminação de nitratos adsorvidos, respectivamente. Observou-se também a presença de bandas exotérmicas por volta de 462°, 829° e 1087°C possivelmente relacionadas à nucleação de novas fases da alumina, segundo Mackenzie e colaboradores (2000).

Na Figura 4.37 estão apresentadas as curvas de TGA e DTA para o material obtido a partir do cloreto de alumínio ativado com solução ácida de 0,5M por 240 minutos.

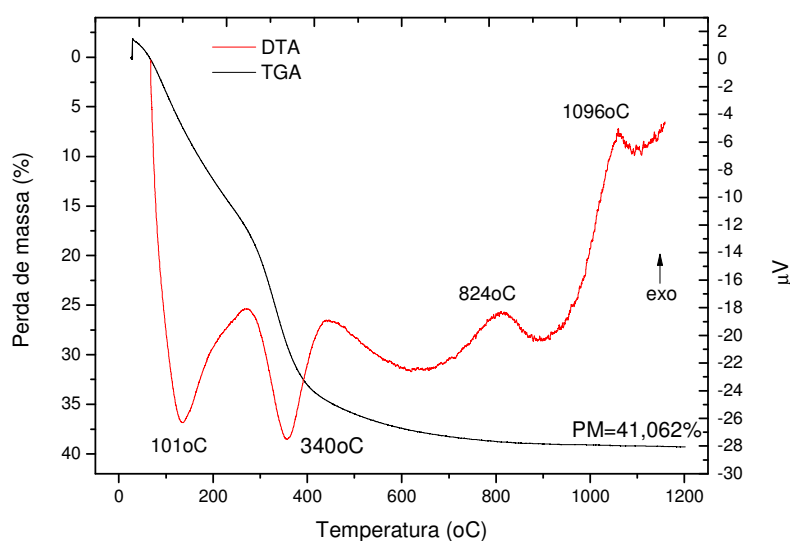


Figura 4.37 Curva de análise térmica diferencial e termogravimétrica do cloreto de alumínio ativado com solução de 0,5M por 240 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.37, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 41%, correspondente a perda de água livre, decomposição do hidróxido de alumínio e possíveis materiais remanescentes da ativação ácida.

Em relação à DTA, verificou-se a presença de dois picos endotérmicos por volta de 101° e 340°C, possivelmente relacionados com presença de água livre e a eliminação de nitratos adsorvidos, respectivamente. Observou-se também a presença de bandas exotérmicas por volta de 824° e 1096°C possivelmente relacionadas à nucleação de novas fases da alumina, segundo Mackenzie e colaboradores (2000).

Na Figura 4.38 estão apresentadas as curvas de TGA e DTA para o material obtido a partir do cloreto de alumínio ativado com solução ácida de 2M por 30 minutos.

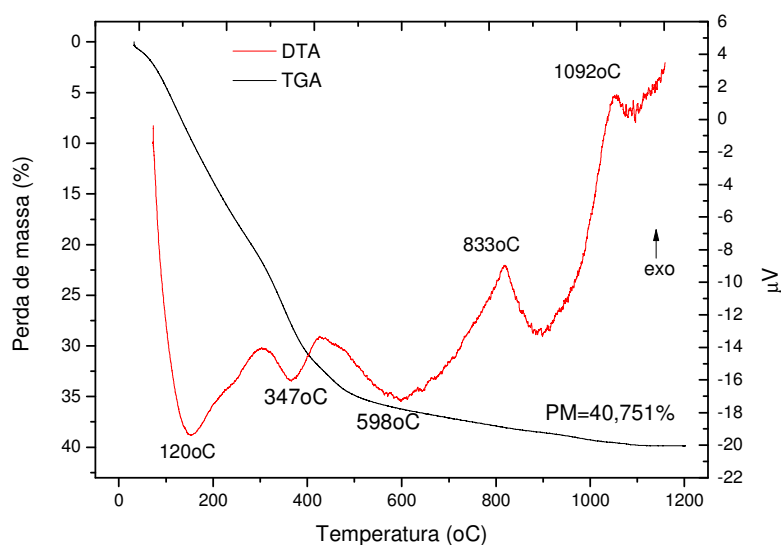


Figura 4.38 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do cloreto de alumínio ativado com solução de 2M por 30 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.38, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 40%, correspondente a perda de água adsorvida, eliminação de nitratos adsorvidos e decomposição do hidróxido de alumínio.

Em relação à DTA, verificou-se a presença de dois picos endotérmicos por volta de 101° e 340°C, possivelmente relacionados com presença de água livre e a eliminação de nitratos adsorvidos, respectivamente. Observou-se também a presença de bandas exotérmicas por volta de 833° e 1092°C possivelmente relacionadas à nucleação de novas fases da alumina, segundo Mackenzie e colaboradores (2000).

Na Figura 4.38 estão apresentadas as curvas de TGA e DTA para o material obtido a partir do cloreto de alumínio ativado com solução ácida de 2M por 60 minutos.

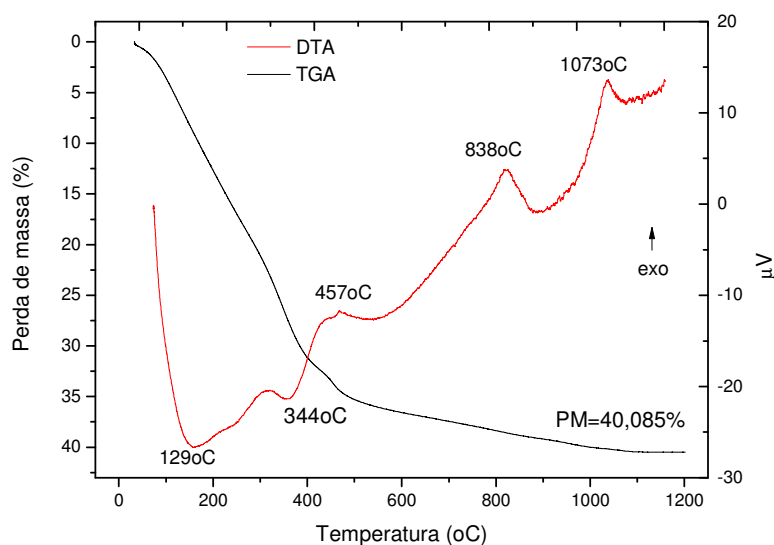


Figura 4.39 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do cloreto de alumínio ativado com solução de 2M por 60 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.39, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 40%, correspondente a perda de água adsorvida e eliminação de nitratos adsorvidos.

Em relação à DTA, verificou-se a presença de dois picos endotérmicos por volta de 129° e 344°C, possivelmente relacionados com presença de água livre e a eliminação de nitratos adsorvidos, respectivamente. Observou-se também a presença de bandas exotérmicas por volta de 457°, 838° e 1073°C possivelmente relacionadas à nucleação de novas fases da alumina, segundo Mackenzie e colaboradores (2000).

Na Figura 4.40 estão apresentadas as curvas de TGA e DTA para o material obtido a partir do cloreto de alumínio ativado com solução ácida de 2M por 240 minutos.

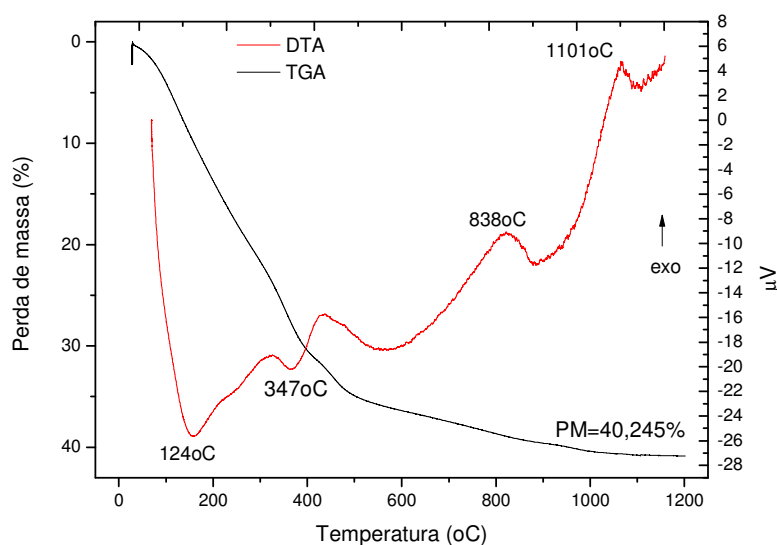


Figura 4.40 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do cloreto de alumínio ativado com solução de 2M por 240 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.40, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 40%, correspondente a perda de água adsorvida e eliminação de nitratos adsorvidos.

Em relação à DTA, verificou-se a presença de dois picos endotérmicos por volta de 124° e 347°C, possivelmente relacionados com presença de água adsorvida e a eliminação de nitratos adsorvidos, respectivamente. Observou-se também a presença de bandas exotérmicas por volta de 838° e 1101°C possivelmente relacionadas à nucleação de novas fases da alumina, segundo Mackenzie e colaboradores (2000).

Na Figura 4.41 estão apresentadas as curvas de TGA e DTA para o material obtido a partir do cloreto de alumínio ativado com solução ácida de 3M por 30 minutos.

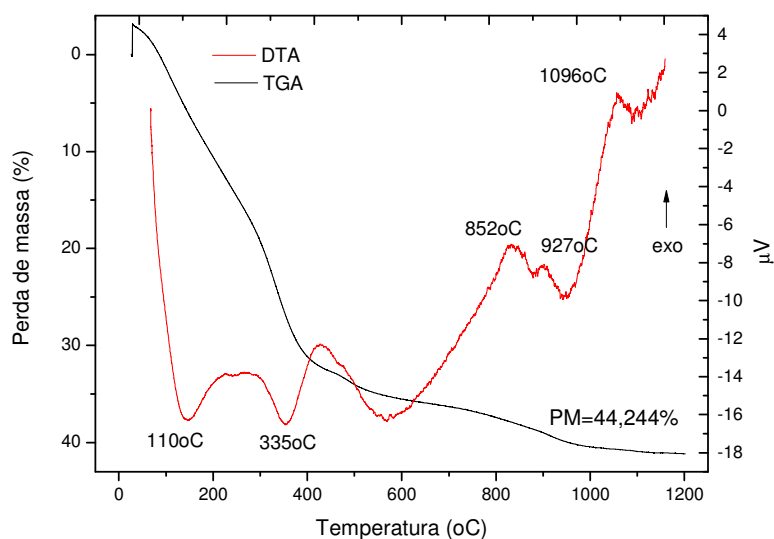


Figura 4.41 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do cloreto de alumínio ativado com solução de 3M por 30 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.41, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 44%, correspondente a perda de água adsorvida e eliminação de nitratos adsorvidos.

Em relação à DTA, verificou-se a presença de dois picos endotérmicos por volta de 110° e 335°C, possivelmente relacionados com presença de água adsorvida e a eliminação de nitratos adsorvidos, respectivamente. Observou-se também a presença de bandas exotérmicas por volta de 415°, 852°, 927° e 1096°C possivelmente relacionadas à nucleação de novas fases da alumina, segundo Mackenzie e colaboradores (2000).

Na Figura 4.42 estão apresentadas as curvas de TGA e DTA para o material obtido a partir do cloreto de alumínio ativado com solução ácida de 3M por 60 minutos.

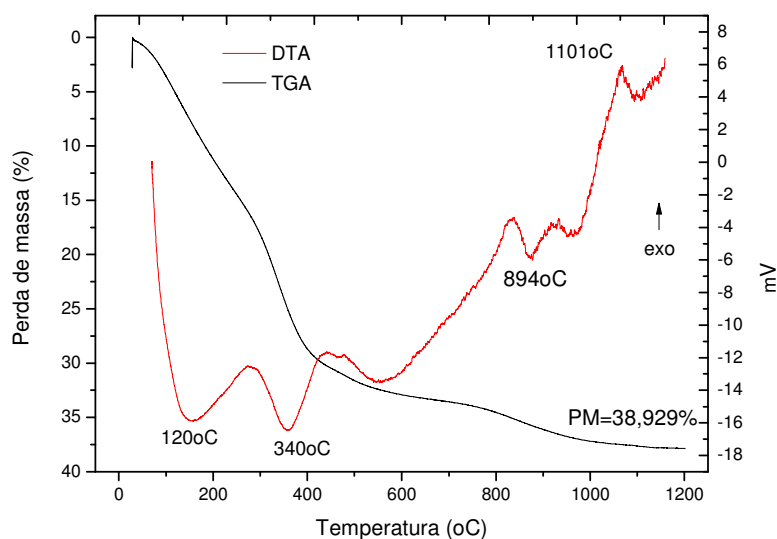


Figura 4.42 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do cloreto de alumínio ativado com solução de 3M por 60 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.42, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 38%, correspondente a perda de água adsorvida e eliminação de nitratos adsorvidos.

Em relação à DTA, verificou-se a presença de dois picos endotérmicos por volta de 120° e 340°C, possivelmente relacionados com presença de água adsorvida e a eliminação de nitratos adsorvidos, respectivamente. Observou-se também a presença de banda exotérmica por volta de 1101°C possivelmente relacionadas à nucleação de novas fases da alumina, segundo Mackenzie e colaboradores (2000).

Na Figura 4.43 estão apresentadas as curvas de TGA e DTA para o material obtido a partir do cloreto de alumínio ativado com solução ácida de 3M por 240 minutos.

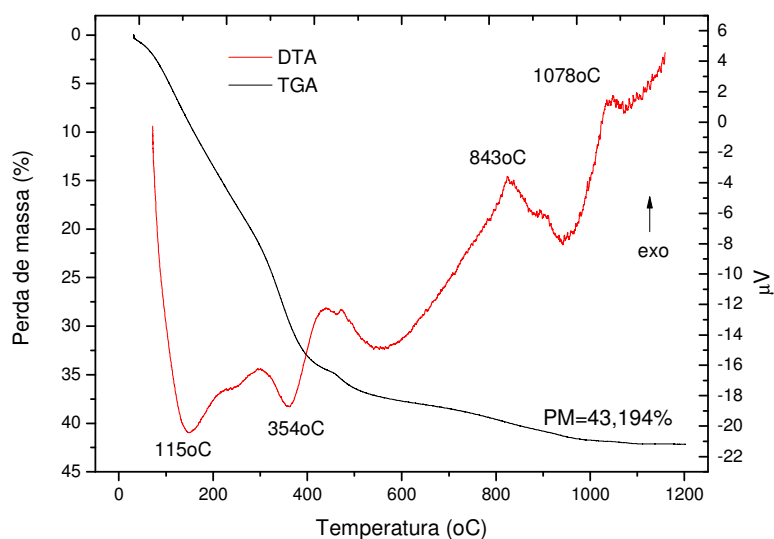


Figura 4.43 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do cloreto de alumínio ativado com solução de 3M por 240 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.43, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 43%, correspondente a perda de água adsorvida e eliminação de nitratos adsorvidos.

Em relação à DTA, verificou-se a presença de dois picos endotérmicos por volta de 115° e 354°C, possivelmente relacionados com presença de água adsorvida e a eliminação de nitratos adsorvidos, respectivamente. Observou-se também a presença de bandas exotérmicas por volta de 843° e 1078°C possivelmente relacionadas à nucleação de novas fases da alumina, segundo Mackenzie e colaboradores (2000).

Na Figura 4.44 estão apresentadas as curvas de TGA e DTA para o material obtido a partir do cloreto de alumínio ativado com solução ácida de 4M por 30 minutos.

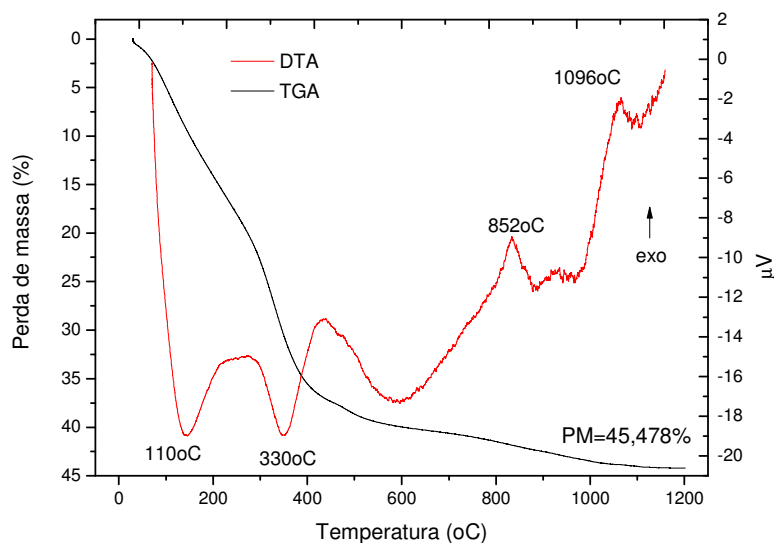


Figura 4.44 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do cloreto de alumínio ativado com solução de 4M por 30 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.44, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 45%, correspondente a perda de água adsorvida e eliminação de nitratos adsorvidos.

Em relação à DTA, verificou-se a presença de dois picos endotérmicos por volta de 110° e 330°C, possivelmente relacionados com presença de água adsorvida e a eliminação de nitratos adsorvidos, respectivamente. Observou-se também a presença de bandas exotérmicas por volta de 852° e 1096°C possivelmente relacionadas à nucleação de novas fases da alumina, segundo Mackenzie e colaboradores (2000).

Na Figura 4.45 estão apresentadas as curvas de TGA e DTA para o material obtido a partir do cloreto de alumínio ativado com solução ácida de 4M por 60 minutos.

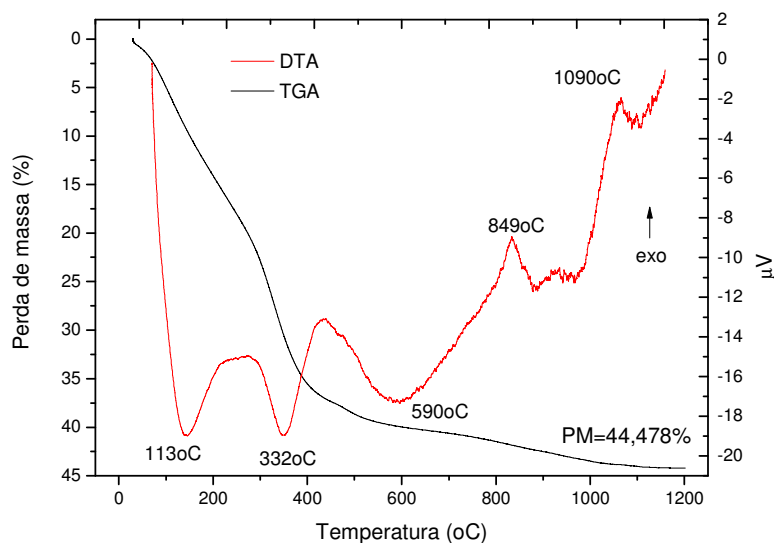


Figura 4.45 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do cloreto de alumínio ativado com solução de 4M por 60 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.45, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 44%, correspondente a perda de água adsorvida e eliminação de nitratos adsorvidos.

Em relação à DTA, verificou-se a presença de dois picos endotérmicos por volta de 113° e 332°C, possivelmente relacionados com presença de água adsorvida e a eliminação de nitratos adsorvidos, respectivamente. Observou-se também a presença de bandas exotérmicas por volta de 849° e 1090°C possivelmente relacionadas à nucleação de novas fases da alumina, segundo Mackenzie e colaboradores (2000).

Na Figura 4.46 estão apresentadas as curvas de TGA e DTA para o material obtido a partir do cloreto de alumínio ativado com solução ácida de 4M por 240 minutos.

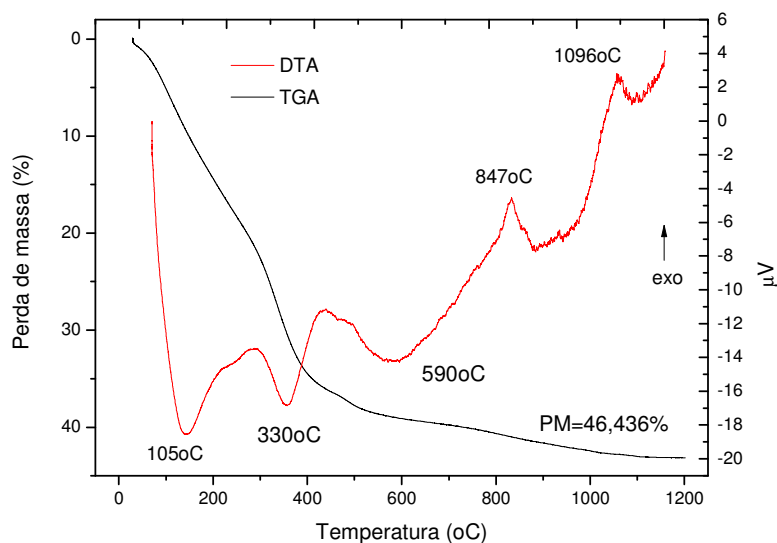


Figura 4.46 Curva de análise térmica diferencial e termogravimétrica do cloreto de alumínio ativado com solução de 4M por 240 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.46, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 46%, correspondente a perda de água adsorvida e eliminação de nitratos adsorvidos.

Em relação à DTA, verificou-se a presença de dois picos endotérmicos por volta de 105° e 330°C, possivelmente relacionados com presença de água adsorvida e a eliminação de nitratos adsorvidos, respectivamente. Observou-se também a presença de bandas exotérmicas por volta de 847° e 1096°C possivelmente relacionadas à nucleação de novas fases da alumina, segundo Mackenzie e colaboradores (2000).

- Calcinação convencional

Na Figura 4.47 estão representados os difratogramas dos materiais submetidos à ativação química com solução ácida de 0,5M e calcinados em forno convencional a uma temperatura de 900°C.

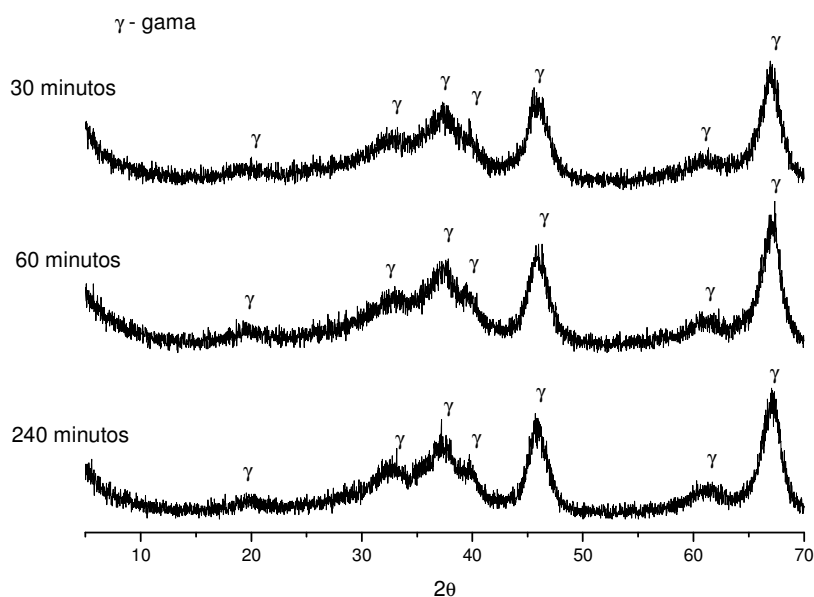


Figura 4.47 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 0,5M e calcinado em forno convencional a 900°C.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.47, verificou-se que o tempo de exposição à solução, bem como a concentração utilizada foram insuficientes para obtenção de materiais cristalinos e constituídos por alumina alfa.

Na Figura 4.48 estão representados os difratogramas dos materiais submetidos à ativação química com solução ácida de 2M e calcinados em forno convencional a uma temperatura de 900°C.

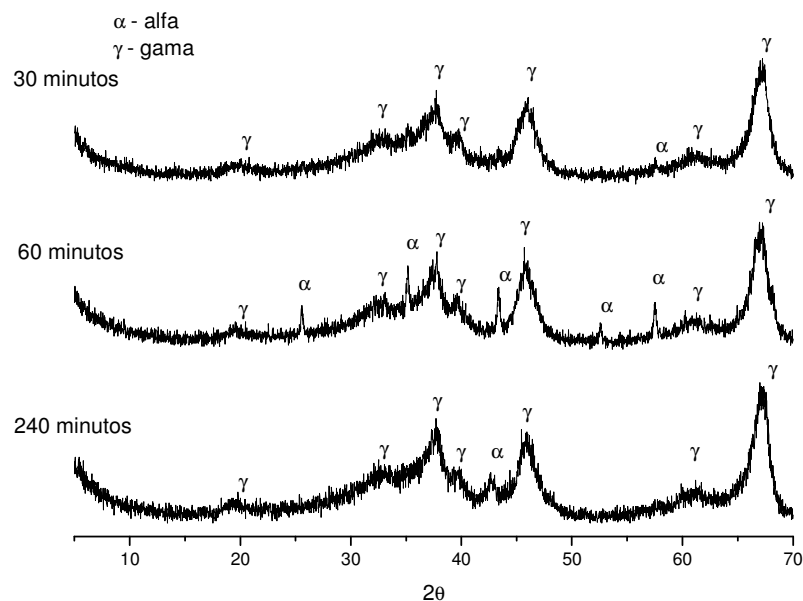


Figura 4.48 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 2M e calcinado em forno convencional a 900°C.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.48, verificou-se que os materiais obtidos apresentaram melhor cristalinidade que os anteriores, constituídos por fases alfa e gama.

Nas Figuras 4.49 e 4.50 estão representados os difratogramas para os materiais submetidos à ativação química com soluções de 3M e 4M, respectivamente.

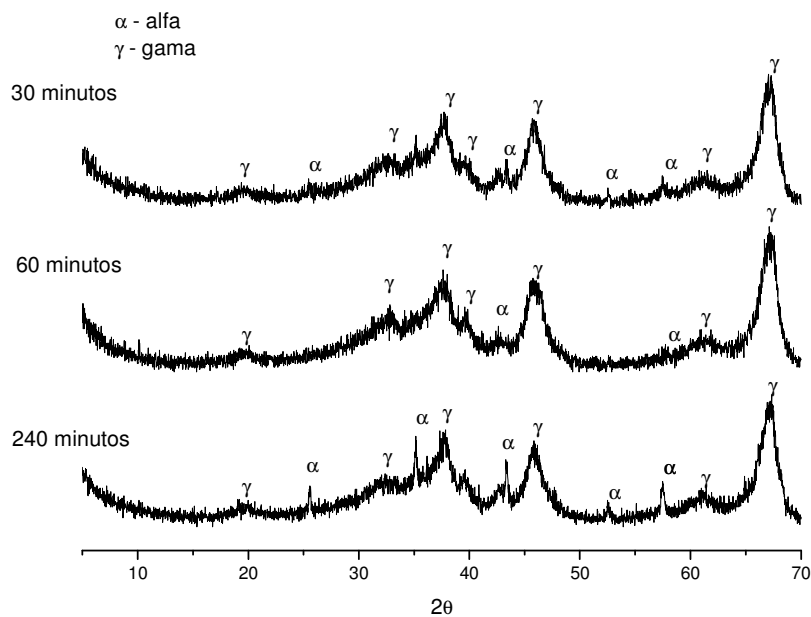


Figura 4.49 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 3M e calcinado em forno convencional a 900°C.

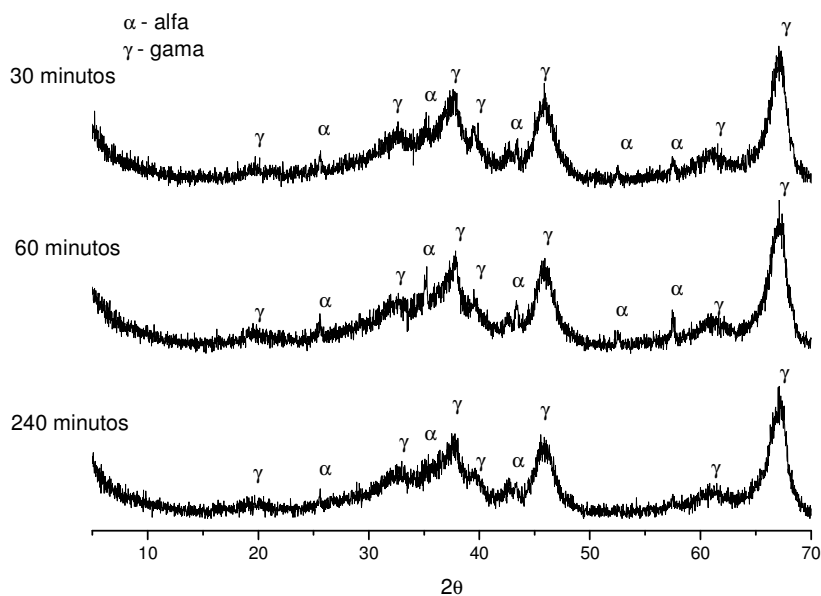


Figura 4.50 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 4M e calcinado em forno convencional a 900°C.

Analisando os difratogramas contidos nas Figuras 4.49 e 4.50, observou-se o mesmo comportamento anterior, evidenciando a pouca influência da

ativação química para os materiais calcinados em forno convencional a uma temperatura de 900°C.

Verificou-se que para os materiais obtidos e calcinados a uma temperatura de 900°C as condições de síntese pouco influenciam nas fases obtidas, sendo materiais constituídos basicamente por alumina gama ou por alumina gama e traços de alumina alfa.

Na Figura 4.51 estão apresentados os difratogramas dos materiais submetidos à ativação química com solução de 0,5M e calcinados a uma temperatura de 1000°C.

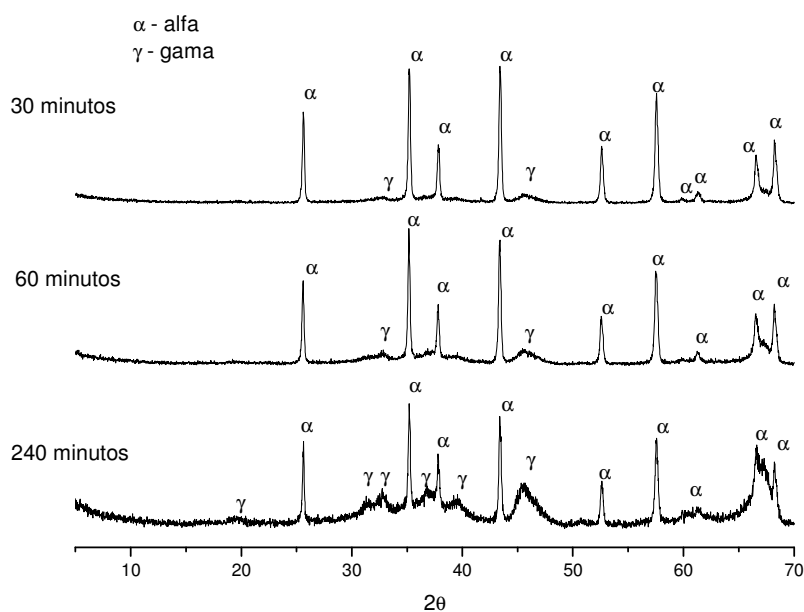


Figura 4.51 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 0,5M e calcinado em forno convencional a 1000°C.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.51, observou-se que os tempos de 30 e 60 minutos apresentaram materiais cristalinos e constituídos de alumina as fases alfa e gama. Para o material exposto a solução ácida por 240 minutos, observou-se menor cristalinidade, quando comparado aos materiais expostos a 30 e 60 minutos, mas constituídos por alumina nas fases alfa e gama.

Na Figura 4.52 estão representados os difratogramas dos materiais submetidos à ativação química a uma solução de 2M e calcinados em temperatura de 1000°C.

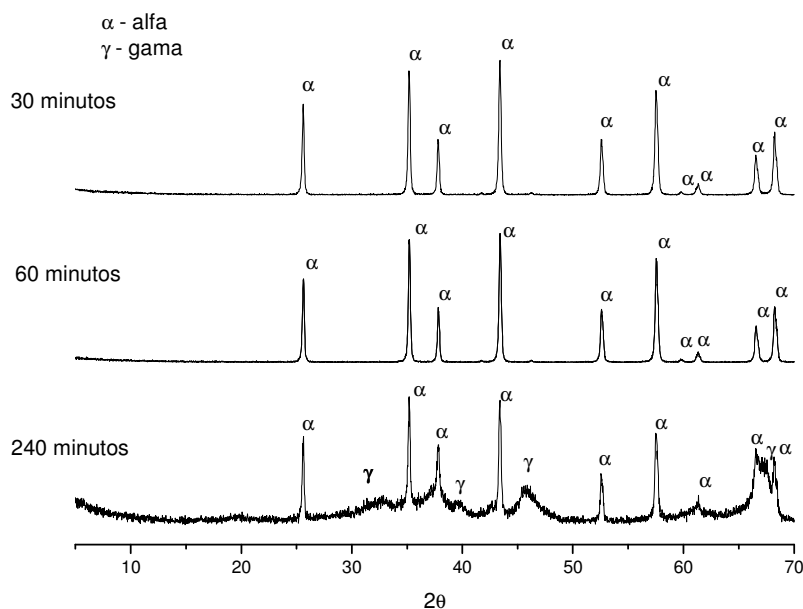


Figura 4.52 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 2M e calcinado em forno convencional a 1000°C.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.52, verificou-se os tempos de tratamento de 30 e 60 minutos foram suficientes para obtenção de materiais com boa cristalinidade e constituídos por alumina alfa. Observou-se que os materiais submetidos a um tempo de 240 minutos apresentaram uma variação com relação à cristalinidade quando comparados com os resultados anteriores, e foram constituídos de ambas as fases.

Na Figura 4.53 estão representados os difratogramas dos materiais submetidos à ativação química com solução de 3M e calcinados a uma temperatura de 1000°C.

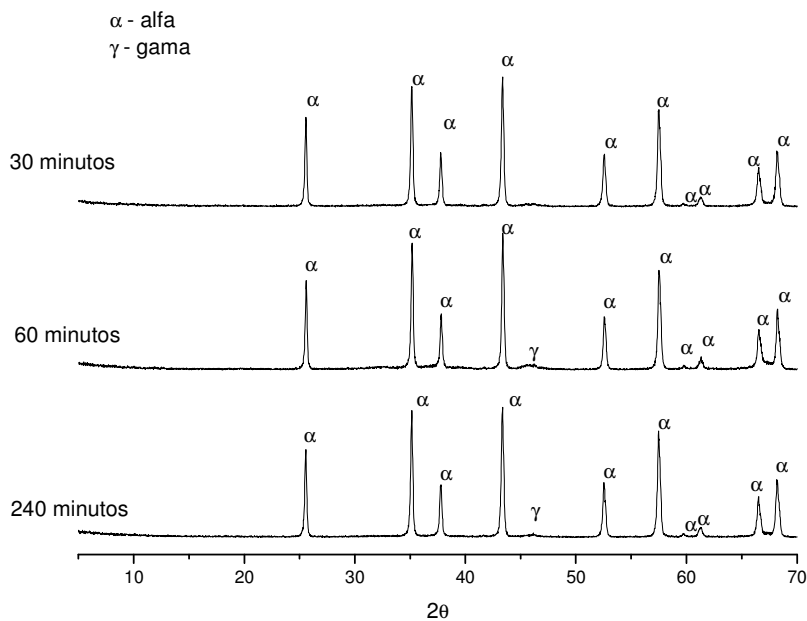


Figura 4.53 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 3M e calcinado em forno convencional a 1000°C.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.53, verificou-se que os três materiais obtidos apresentaram boa cristalinidade. O material ativado por 30 minutos apresentou-se constituído basicamente por alumina alfa, enquanto que os materiais tratados por 60 e 240 minutos, apresentaram-se constituídos de alumina alfa e com alguns traços da fase gama.

Na Figura 4.54 estão representados os difratogramas dos materiais submetidos à ativação química com solução de 4M e calcinados a uma temperatura de 1000°C.

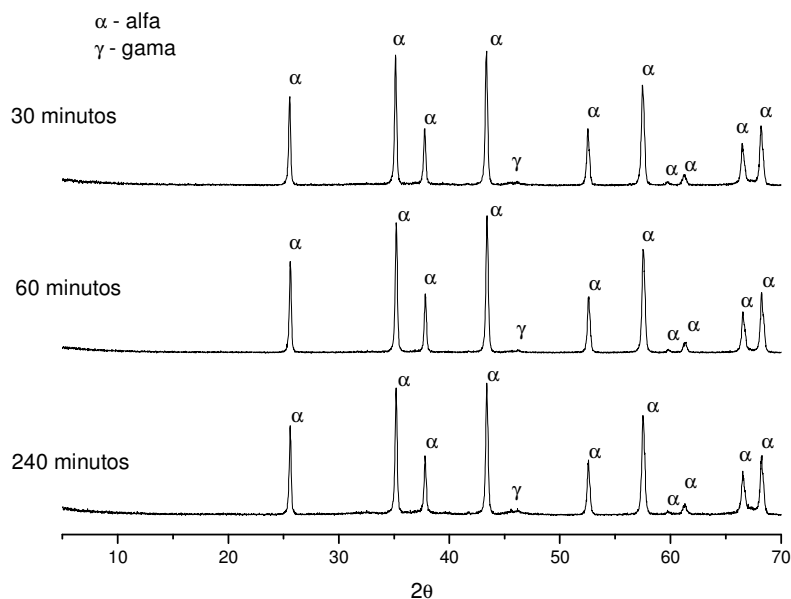


Figura 4.54 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 4M e calcinado em forno convencional a 1000°C.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.54, verificou-se que os três materiais obtidos apresentaram boa cristalinidade e constituídos de alumina alfa com alguns traços da fase gama.

Os materiais calcinados a 1000°C apresentaram-se constituídos por fase alfa, para algumas condições de ativação, evidenciando uma maior influência das condições de tratamento no material obtido. Verificou-se que, aparentemente a utilização de elevadas concentrações e pequenos tempos de tratamento conduziram as melhores condições para a obtenção de materiais constituídos basicamente por alumina alfa.

Na Figura 4.55 estão representados os difratogramas dos materiais submetidos à ativação química com solução de 0,5M e calcinados a uma temperatura de 1100°C.

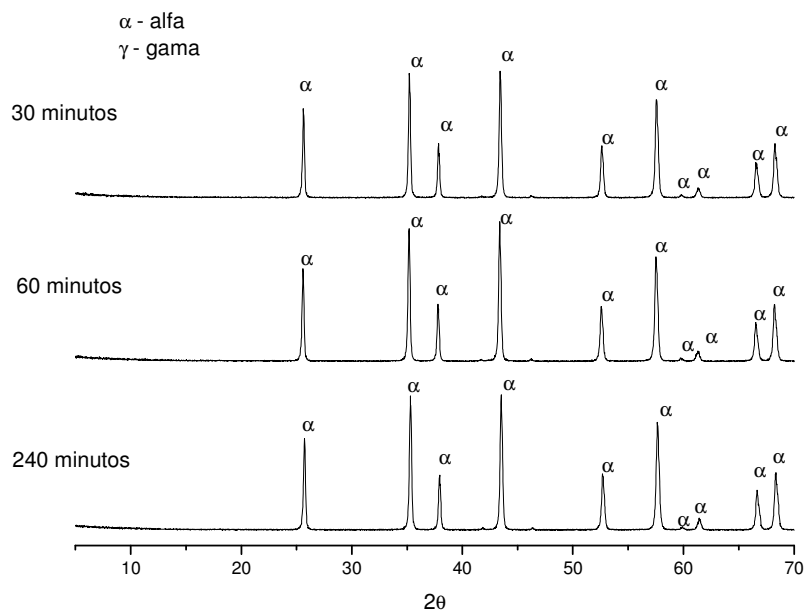


Figura 4.55 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 0,5M e calcinado em forno convencional a 1100°C.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.55, verificou-se que os três materiais obtidos apresentaram excelente cristalinidade e picos de difração característicos da alumina alfa.

Na Figura 4.56 estão representados os difratogramas dos materiais submetidos à ativação química com solução de 2M e calcinados a uma temperatura de 1100°C.

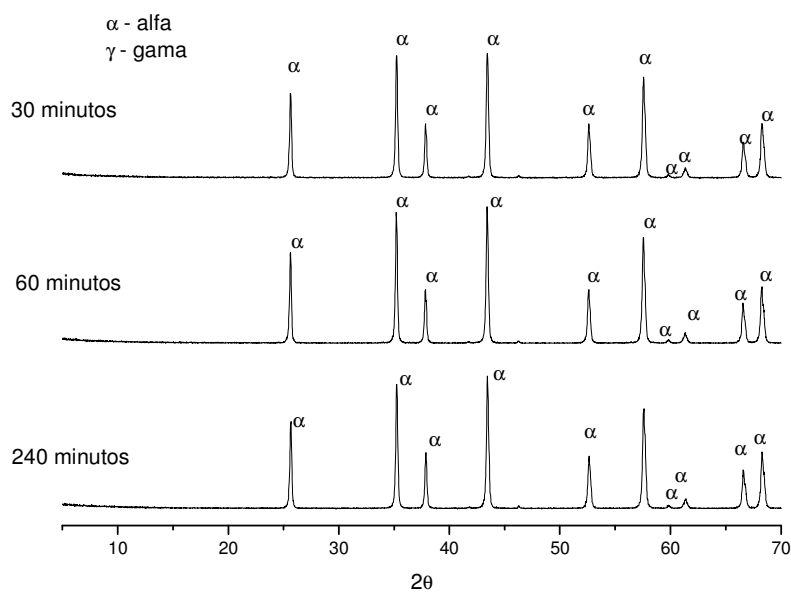


Figura 4.56 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 2M e calcinado em forno convencional a 1100°C.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.56, verificou-se que os três materiais obtidos apresentaram excelente cristalinidade e picos de difração característicos da alumina alfa.

Nas Figuras 4.57 e 4.58 estão representados os difratogramas dos materiais submetidos à ativação química com solução de 3M e 4M, respectivamente, e calcinados a uma temperatura de 1100°C.

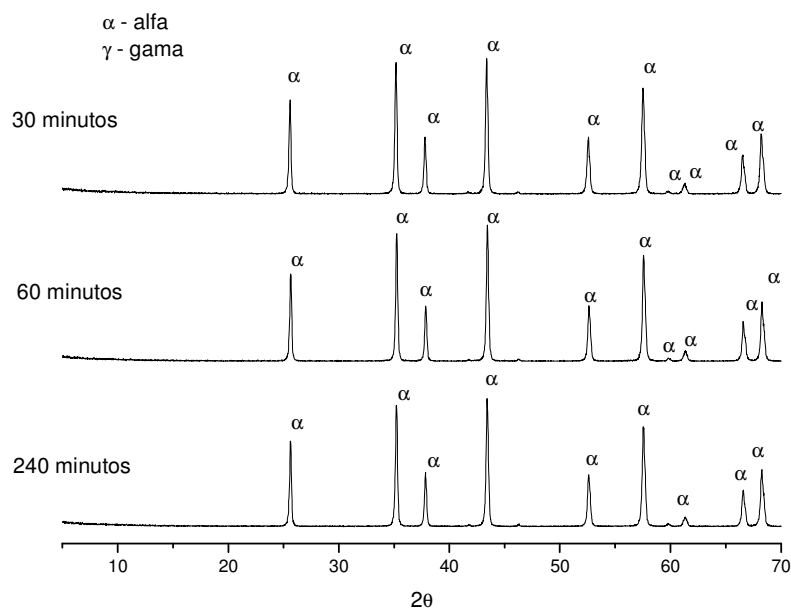


Figura 4.57 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 3M e calcinado em forno convencional a 1100°C.

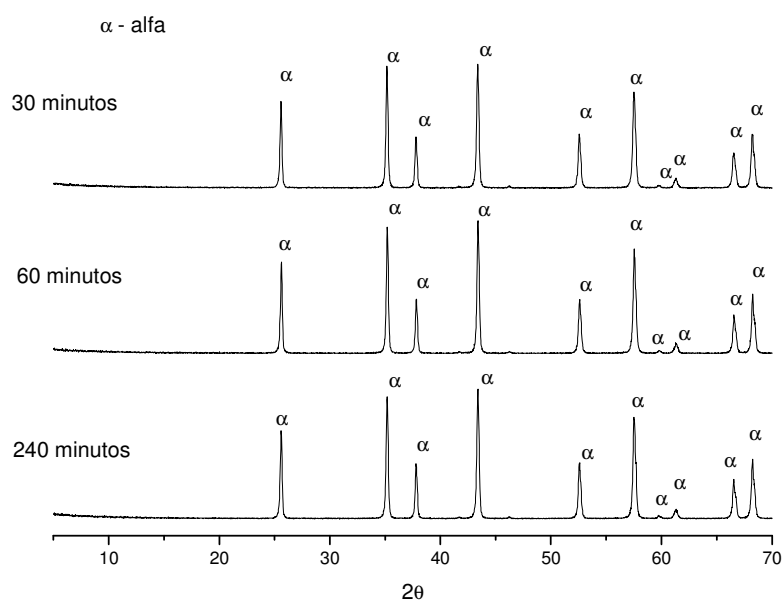


Figura 4.58 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 4M e calcinado em forno convencional a 1100°C.

Analisando os difratogramas contidos nas Figuras 4.57 e 4.58, verificou-se que ambos os materiais apresentaram excelente cristalinidade e picos de difração característicos da alumina alfa.

Após calcinação a 1100°C verificou-se que todos os materiais foram constituídos por alumina alfa havendo pouca influência das condições de tratamento. Os resultados obtidos estão de acordo com o esperado após calcinação a 1100°C, entretanto, é sabido que calcinações após 1000°C induz agregação da partículas e diminui o potencial de obtenção de partículas nanométricas (livre de agregados).

- Calcinação usando energia de microondas

A Figura 4.59 estão representados os difratogramas dos materiais submetidos à ativação química com solução de 0,5M e sintetizados por microondas durante 15 minutos.

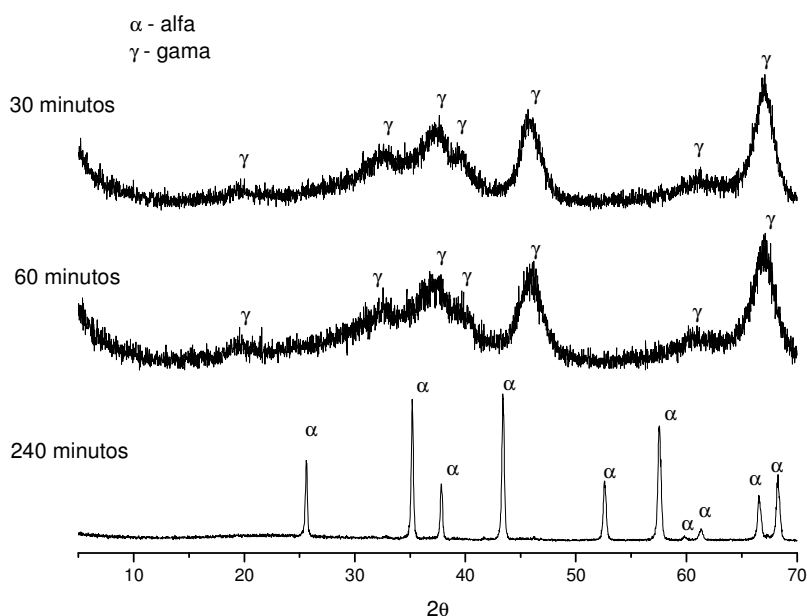


Figura 4.59 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 0,5M e irradiados por microondas durante 15 minutos.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.59, observou-se que os tempos de tratamento de 30 e 60 minutos foram insuficientes para obtenção da fase alfa. Para o material ativado por 240 minutos, apresentou boa cristalinidade e picos de difração característicos da fase alfa.

A Figura 4.60 estão representados os difratogramas dos materiais submetidos à ativação química com solução de 2M e sintetizados por microondas durante 15 minutos.

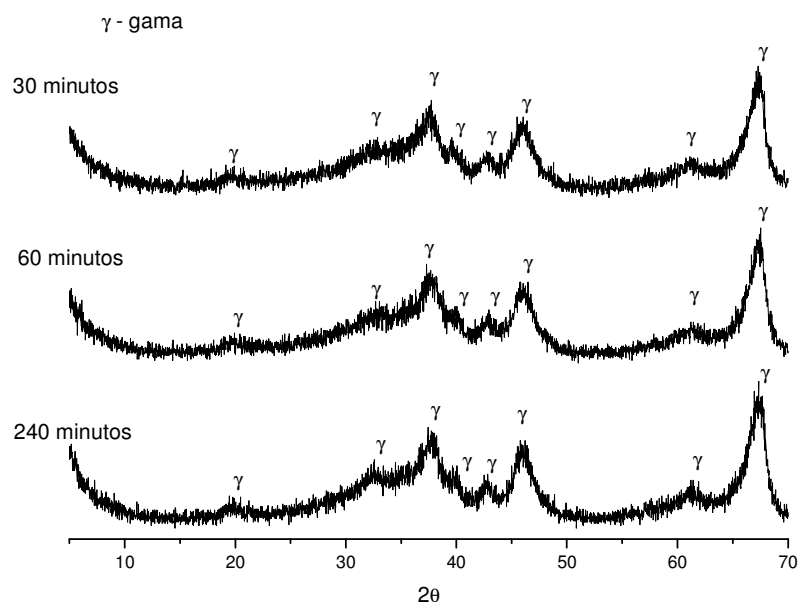


Figura 4.60 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 2M e irradiados por microondas durante 15 minutos.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.60, observou-se que para essa concentração os tempos estudados de ativação não foram suficientes para se obter materiais com boa cristalinidade e constituídos de alumina alfa.

O mesmo comportamento foi observado para os materiais submetidos à solução de 3M e 4M, onde foram obtidos materiais com baixa cristalinidade e picos de difração característicos tanto da fase alfa quanto da fase gama.

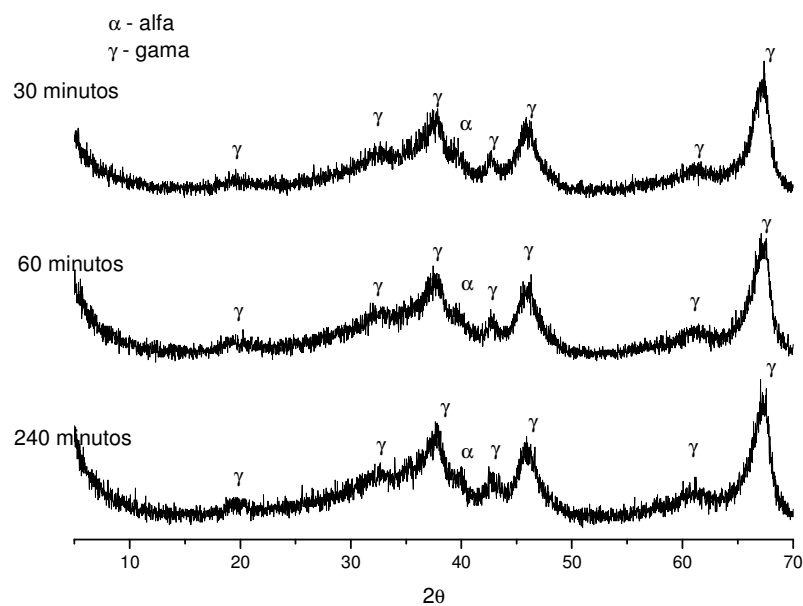


Figura 4.61 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 3M e irradiados por microondas durante 15 minutos.

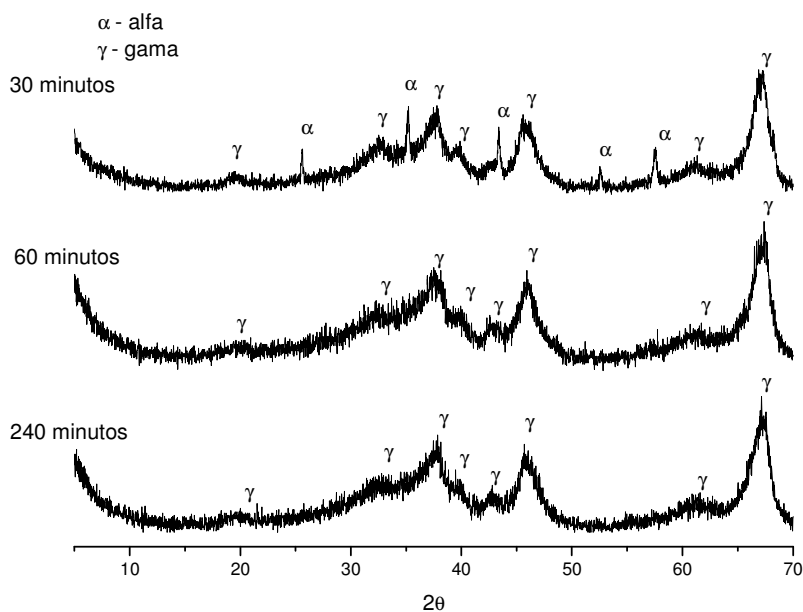


Figura 4.62 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 4M e irradiados por microondas durante 15 minutos.

Os materiais irradiados por microondas durante 15 minutos, sob potência de 1,6kW, apresentaram-se em sua maioria constituídos por alumina

gama ou alumina gama com traços de alumina alfa. A exceção foi o material tratado por 4h a 0,5M, que é constituído basicamente por alumina alfa.

Na Figura 4.63 estão apresentados os difratogramas dos materiais submetidos à ativação química com solução de 0,5M e sintetizados por microondas durante 20 minutos.

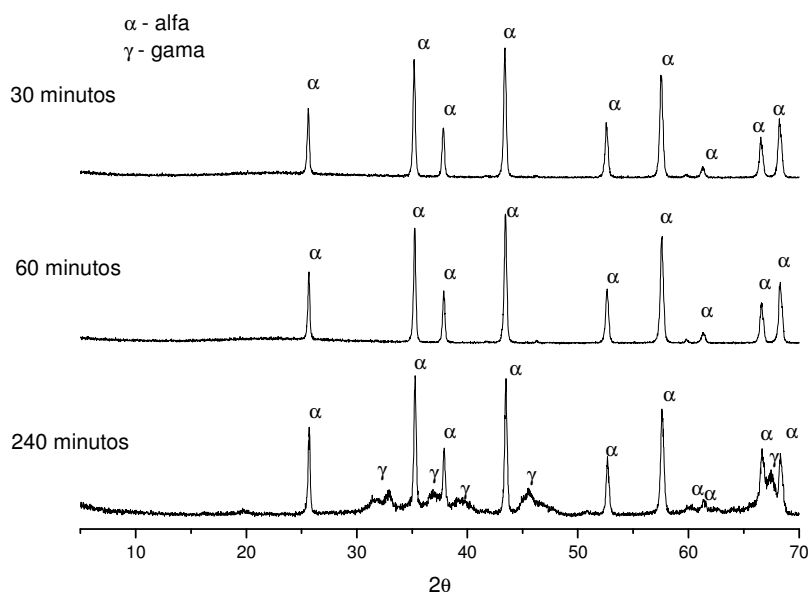


Figura 4.63 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 0,5M e irradiados por microondas durante 20 minutos.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.63, verificou-se que os materiais ativados por 30 e 60 minutos, apresentaram-se com boa cristalinidade e picos de difração característicos de alumina alfa, o mesmo comportamento não foi observado para o material ativado por 240 minutos.

Na figura 4.64 estão apresentados os difratogramas dos materiais submetidos à ativação química com solução de 2M e sintetizados por microondas durante 20 minutos.

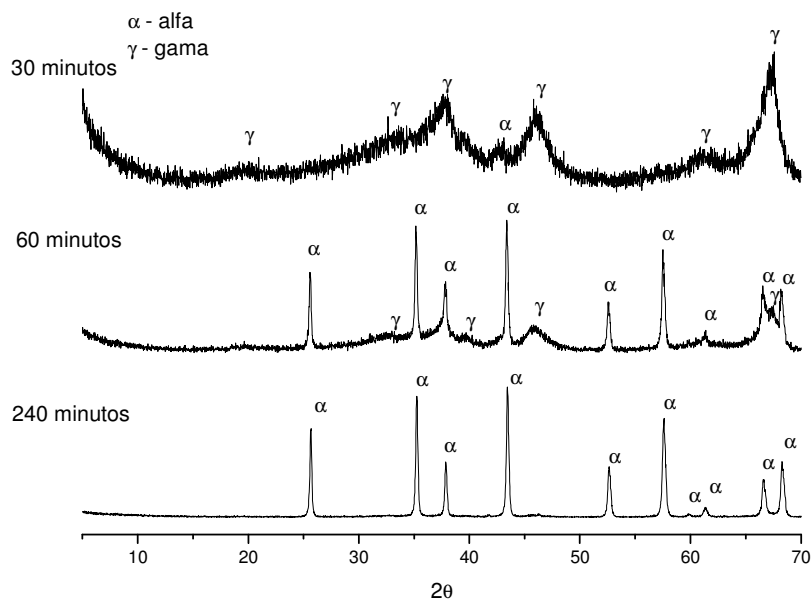


Figura 4.64 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 2M e irradiados por microondas durante 20 minutos.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.64, verificou-se que os materiais ativados por 30 e 60 minutos, apresentaram-se com baixa cristalinidade e picos de difração característicos de alumina alfa e gama, o mesmo comportamento não foi observado para o material ativado por 240 minutos, que apresentou boa cristalinidade e constituído por alumina alfa.

Na figura 4.65 estão apresentados os difratogramas dos materiais submetidos à ativação química com solução de 3M e sintetizados por microondas durante 20 minutos.

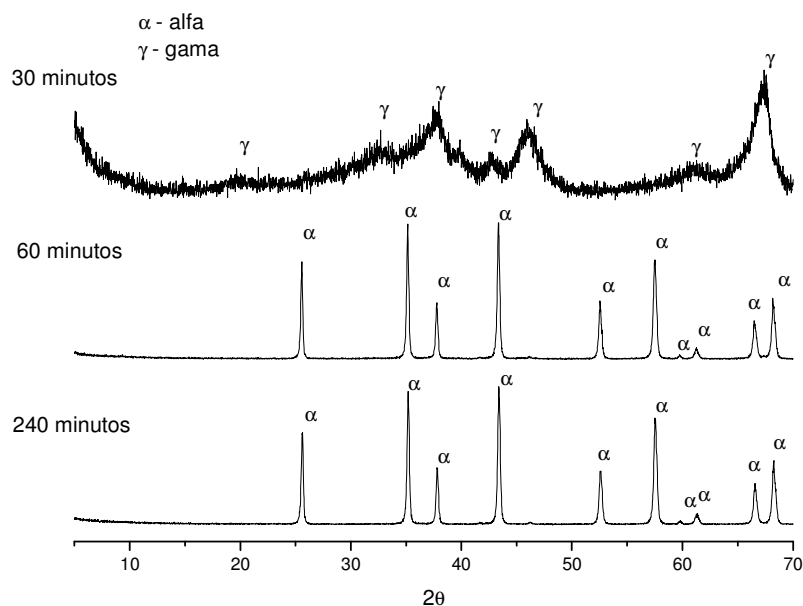


Figura 4.65 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 3M e irradiados por microondas durante 20 minutos.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.65, verificou-se que os materiais ativados por 60 e 240 minutos, apresentaram-se com boa cristalinidade e picos de difração característicos de alumina alfa, o mesmo comportamento não foi observado para o material ativado por 30 minutos, que apresentou baixa cristalinidade e constituído por alumina gama.

Na figura 4.66 estão apresentados os difratogramas dos materiais submetidos à ativação química com solução de 4M e sintetizados por microondas durante 20 minutos.

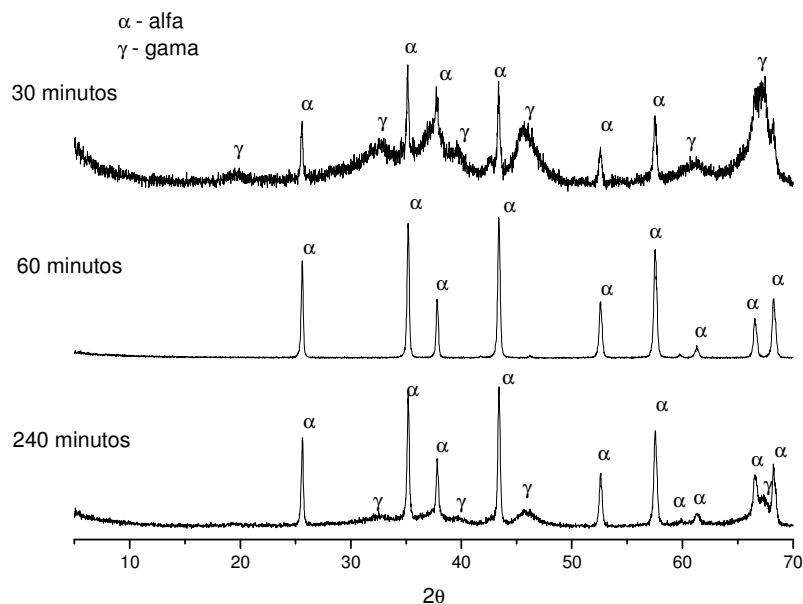


Figura 4.66 Padrão de difração de raios X da síntese do cloreto de alumínio ativado com solução de 4M e irradiados por microondas durante 20 minutos.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.66, verificou-se que o tempo ótimo de ativação para essa concentração foi o de 60 minutos, apresentando material com boa cristalinidade e constituído por alumina alfa. Para os materiais ativados por 30 e 240 minutos, não foi observado o mesmo comportamento. Os materiais apresentaram-se com baixa cristalinidade e picos de difração característicos de alumina alfa e gama.

Os materiais sintetizados por 20 minutos apresentaram constituição e evolução de fases significativamente distintas dos materiais irradiados por 15 minutos. Observou-se que dependendo das condições de ativação química os materiais poderiam ser constituídos basicamente por alumina alfa. Verificou-se também, que conforme foi aumentada a concentração da solução de ativação, maiores tempos conduziram a obtenção de materiais constituídos por alumina alfa, enquanto que para baixa concentração (0,5M) menores tempos pareceram ser mais adequados a obtenção de alumina alfa.

Com base nos difratogramas obtidos a partir dos materiais irradiados por microondas oriundos do precursor cloreto de alumínio, pôde-se observar que os mesmos não apresentaram um comportamento definido em relação à ativação química a qual foram submetidos, então se decidiu pela não utilização

dos materiais obtidos a partir do cloreto de alumínio para as etapas seguintes de caracterização.

4.2.3 Nitrato de alumínio como precursor

4.2.3.1 Caracterização do material sem tratamento ácido

Na Figura 4.67 estão apresentados os difratogramas para o nitrato de alumínio decomposto a 650°C e calcinados em forno convencional nas temperaturas de 1000° e 1100°C.

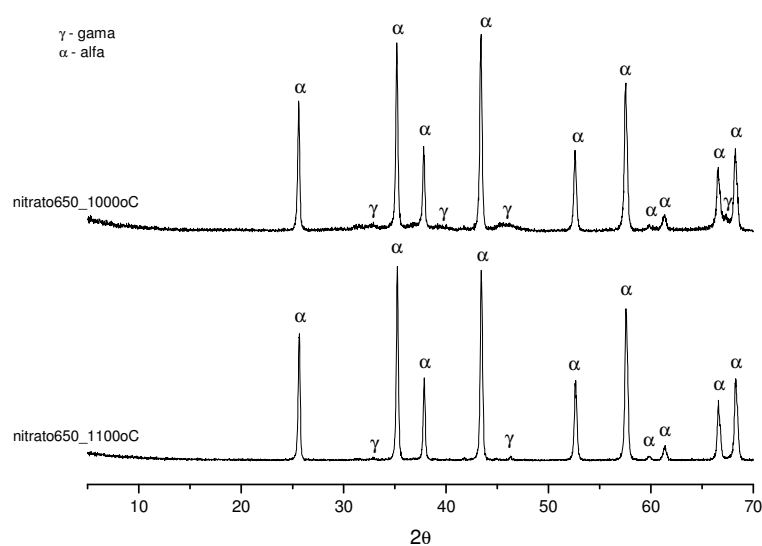


Figura 4.67 Difração de raios X do nitrato de alumínio decomposto a 650°C calcinados em forno convencional a 1000° e 1100°C.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.67, observou-se que em ambas as calcinações foram obtidos materiais com baixa cristalinidade e constituídos de alumina nas fases alfa e gama, demonstrando a dificuldade de obtenção da alumina na fase alfa.

Nas Figuras 4.68(a) e 4.68(b) estão representados as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196°C das amostras do precursor nitrato de alumínio decomposto a 650°C, irradiados por microondas (4.68 (a)) e calcinado em forno convencional a (4.68(b)).

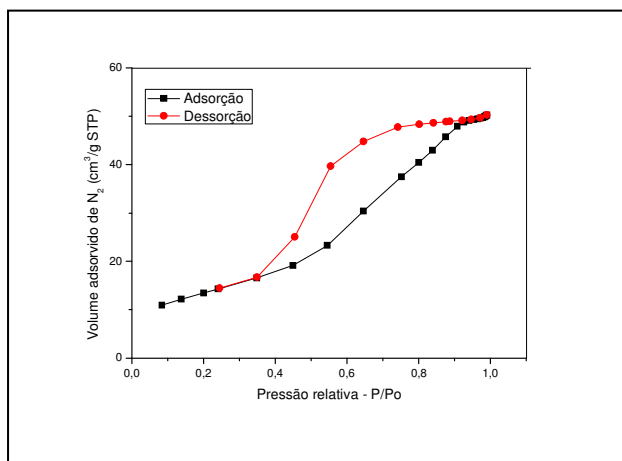


Figura 4.68(a): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C e irradiados por microondas durante 20 minutos.

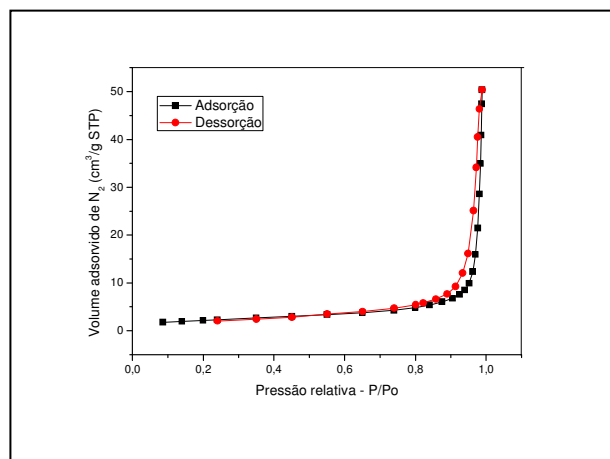


Figura 4.68(b): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C e calcinado a 1100°C por 2 horas.

A Figura 4.34a mostrou que o material que foi irradiado por microondas apresentou perfil de isoterma do tipo IV, que são característicos de materiais mesoporos (dimensão de poros entre 2-50nm), e com “loop” de histerese do tipo H2, indicando poros no formato de garrafa, segundo a classificação IUPAC.

Na Figura 4.68(b) observou-se que o material obtido por calcinação convencional apresentou perfil de isoterma do tipo III, que são característicos de materiais não porosos ou macroporosos (dimensão de poros maior que 50nm) e com “loop” de histerese do tipo H1, indicando poros esféricos e uniformes com estreita distribuição, segundo a classificação IUPAC.

4.2.2.2 Caracterização do material com tratamento ácido

Na Figura 4.69 estão apresentadas as curvas de TGA e DTA para o material obtido a partir do nitrato de alumínio ativado com solução ácida de 0,5M por 30 minutos.

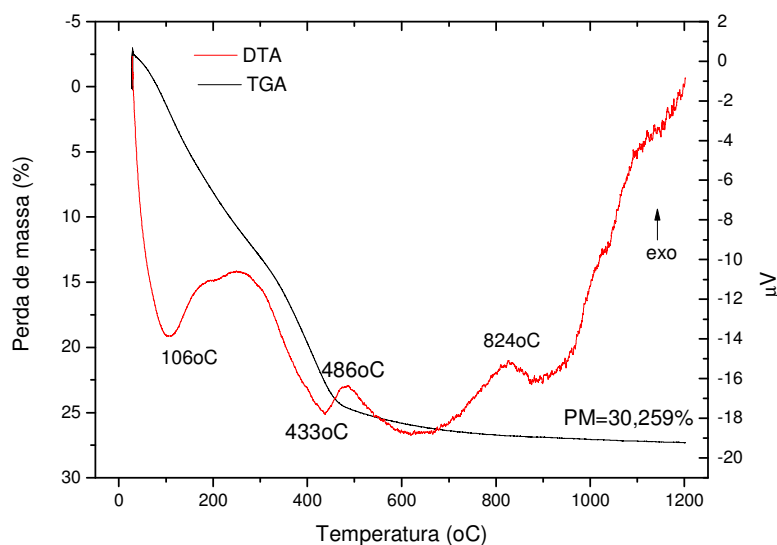


Figura 4.69 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do nitrato de alumínio ativado com solução de 0,5M por 30 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.69, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 30%, correspondente a perda de água adsorvida, eliminação de nitratos adsorvidos.

Em relação à DTA, verificou-se a presença de dois picos endotérmicos por volta de 106° e 433°C, possivelmente relacionados com presença de água livre e a eliminação de nitratos adsorvidos, respectivamente. Observou-se também a presença de bandas exotérmicas por volta de 486° e 824°C possivelmente relacionadas à nucleação de novas fases da alumina, segundo Mackenzie e colaboradores (2000).

Na Figura 4.70 estão apresentadas as curvas de TGA e DTA para o material obtido a partir do nitrato de alumínio ativado com solução ácida de 0,5M por 60 minutos, que apresentou perda de massa de 33%.

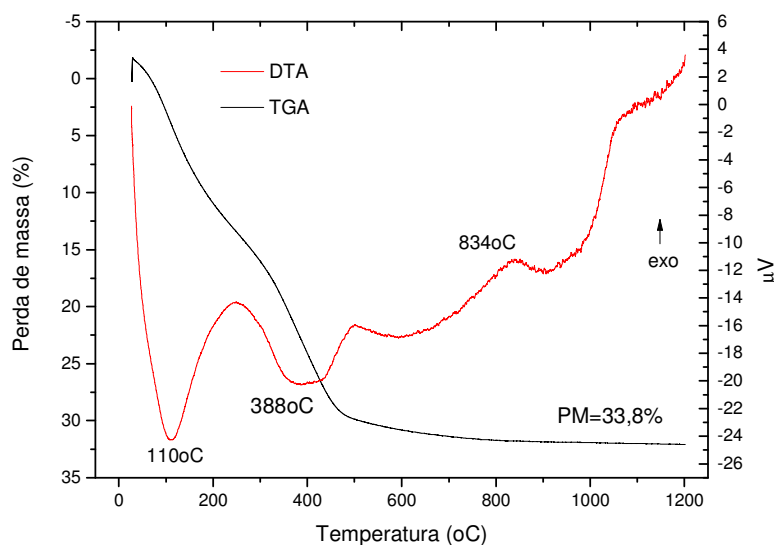


Figura 4.70 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do nitrato de alumínio ativado com solução de 0,5M por 60 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.70, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 33%, correspondente a perda de água adsorvida e eliminação de nitratos adsorvidos.

Em relação à DTA, verificou-se a presença de dois picos endotérmicos por volta de 106° e 388°C, possivelmente relacionados com presença de água adsorvida e a eliminação de nitratos adsorvidos, respectivamente. Observou-se também a presença de banda exotérmica por volta de 834°C possivelmente relacionadas à nucleação de novas fases da alumina, conforme Mackenzie e colaboradores (2000).

Na Figura 4.71 estão apresentadas as curvas de TGA e DTA para o material obtido a partir do nitrato de alumínio ativado com solução ácida de 0,5M por 240 minutos.

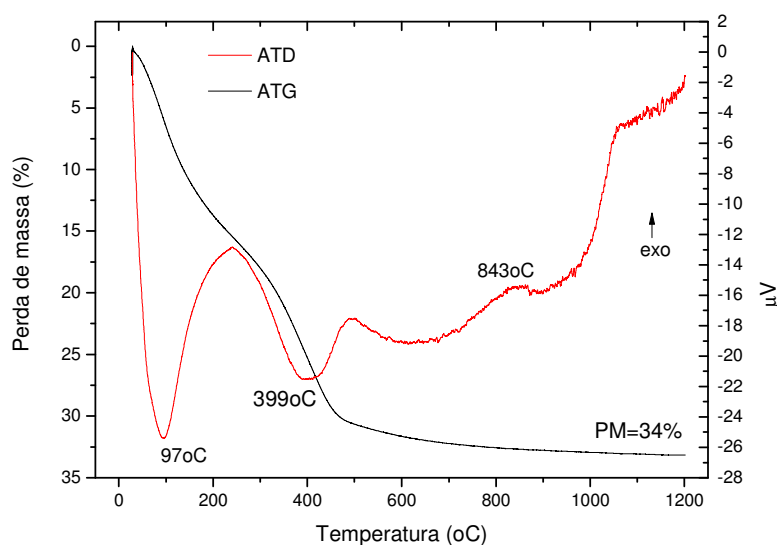


Figura 4.71 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do nitrato de alumínio ativado com solução de 0,5M por 240 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.71, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 34%, correspondente a perda de água livre e eliminação de nitratos adsorvidos.

Em relação à DTA, verificou-se a presença de dois picos endotérmicos por volta de 97° e 399°C, possivelmente relacionados com presença de água livre e a eliminação de nitratos adsorvidos, respectivamente. Observou-se também a presença de banda exotérmica por volta de 843°C possivelmente relacionadas à nucleação de novas fases da alumina, segundo Mackenzie e colaboradores (2000).

Na Figura 4.72 estão apresentadas as curvas de TGA e DTA para o material obtido a partir do nitrato de alumínio ativado com solução ácida de 2M por 30 minutos.

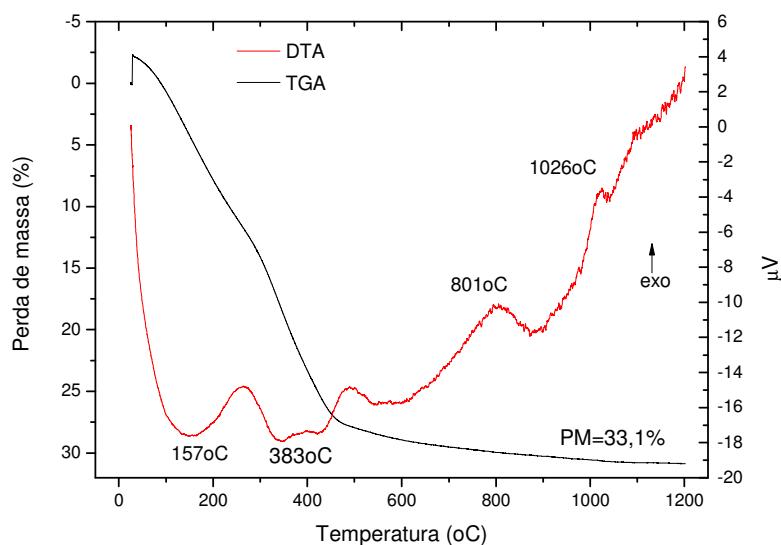


Figura 4.72 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do nitrato de alumínio ativado com solução de 2M por 30 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.72, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 34%, correspondente a perda de água adsorvida e eliminação de nitratos adsorvidos.

Em relação à DTA, verificou-se a presença de dois picos endotérmicos por volta de 157° e 383°C, possivelmente relacionados com presença de água livre e a eliminação de nitratos adsorvidos, respectivamente. Observou-se também a presença de bandas exotérmicas por volta de 801° e 1026°C possivelmente relacionadas à nucleação de novas fases da alumina, segundo Mackenzie e colaboradores (2000).

Na Figura 4.73 estão apresentadas as curvas de TGA e DTA para o material obtido a partir do nitrato de alumínio ativado com solução ácida de 2M por 60 minutos.

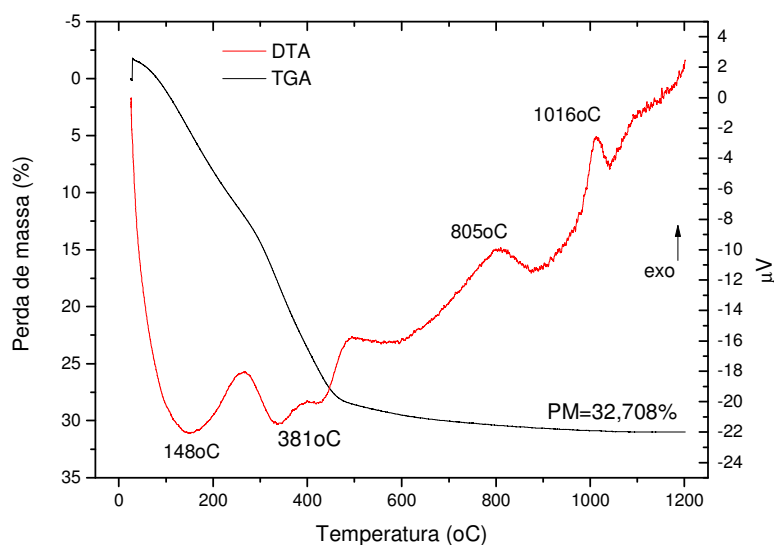


Figura 4.73 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do nitrato de alumínio ativado com solução de 2M por 60 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.73, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 32%, correspondente a perda de água adsorvida e eliminação de nitratos adsorvidos.

Em relação à DTA, verificou-se a presença de dois picos endotérmicos por volta de 148° e 381°C, possivelmente relacionados com presença de água adsorvida e a eliminação de nitratos adsorvidos, respectivamente. Observou-se também a presença de bandas exotérmicas por volta de 805° e 1016°C possivelmente relacionadas à nucleação de novas fases da alumina, conforme Mackenzie e colaboradores (2000).

Na Figura 4.74 estão apresentadas as curvas de TGA e DTA para o material obtido a partir do nitrato de alumínio ativado com solução ácida de 2M por 240 minutos.

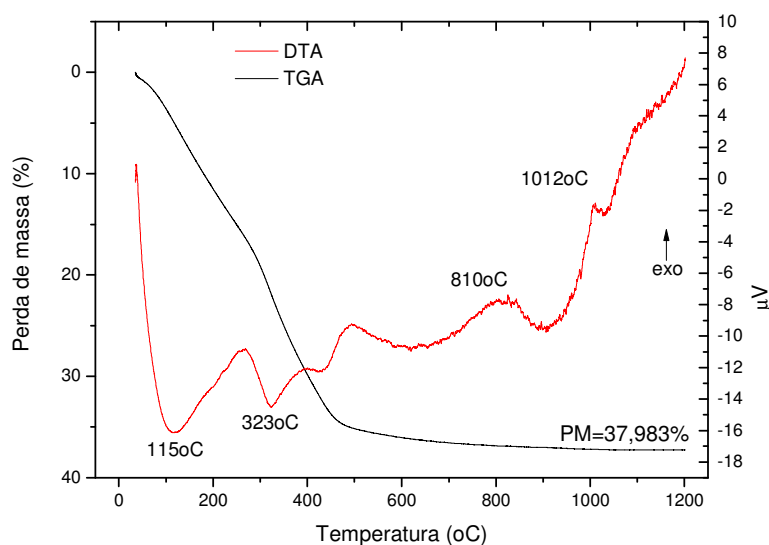


Figura 4.74 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do nitrato de alumínio ativado com solução de 2M por 240 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.74, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 37%, correspondente a perda de água adsorvida e eliminação de nitratos adsorvidos.

Em relação à DTA, verificou-se a presença de dois picos endotérmicos por volta de 115° e 323°C, possivelmente relacionados com presença de água adsorvida e a eliminação de nitratos adsorvidos, respectivamente. Observou-se também a presença de bandas exotérmicas por volta de 810° e 1012°C possivelmente relacionadas à nucleação de novas fases da alumina, conforme Mackenzie e colaboradores (2000).

Na Figura 4.75 estão apresentadas as curvas de TGA e DTA para o material obtido a partir do nitrato de alumínio ativado com solução ácida de 3M por 30 minutos.

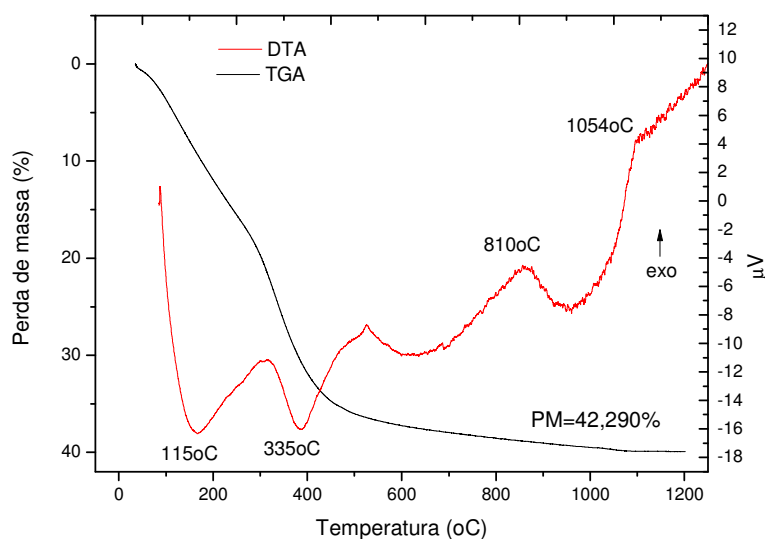


Figura 4.75 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do nitrato de alumínio ativado com solução de 3M por 30 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.75, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 42%, correspondente a perda de água adsorvida e eliminação de nitratos adsorvidos.

Em relação à DTA, verificou-se a presença de dois picos endotérmicos por volta de 115° e 335°C, possivelmente relacionados com presença de água adsorvida e a eliminação de nitratos adsorvidos, respectivamente. Observou-se também a presença de bandas exotérmicas por volta de 810° e 1054°C possivelmente relacionadas à nucleação de novas fases da alumina, conforme Mackenzie e colaboradores (2000).

Na Figura 4.76 estão apresentadas as curvas de TGA e DTA para o material obtido a partir do nitrato de alumínio ativado com solução ácida de 3M por 60 minutos.

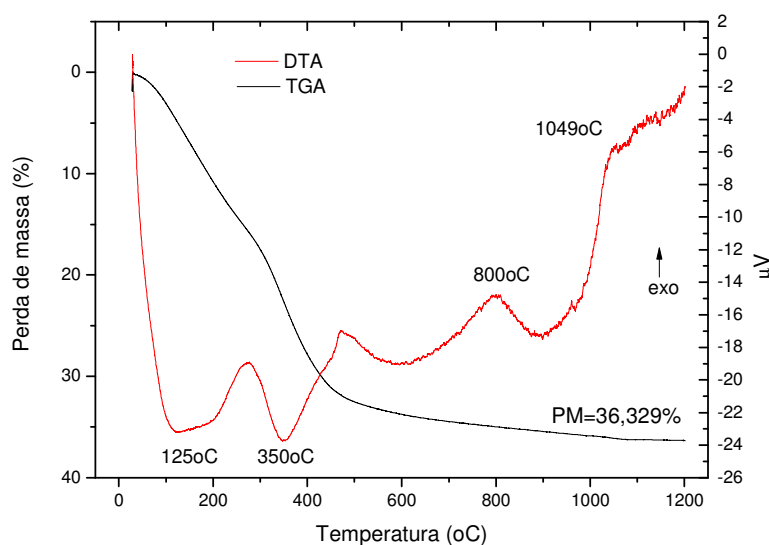


Figura 4.76 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do nitrato de alumínio ativado com solução de 3M por 60 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.76, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 36%, correspondente a perda de água adsorvida e eliminação de nitratos adsorvidos.

Em relação à DTA, verificou-se a presença de dois picos endotérmicos por volta de 125° e 350°C, possivelmente relacionados com presença de água adsorvida e a eliminação de nitratos adsorvidos, respectivamente. Observou-se também a presença de bandas exotérmicas por volta de 800° e 1049°C possivelmente relacionadas à nucleação de novas fases da alumina, conforme Mackenzie e colaboradores (2000).

Na Figura 4.77 estão apresentadas as curvas de TGA e DTA para o material obtido a partir do nitrato de alumínio ativado com solução ácida de 3M por 240 minutos.

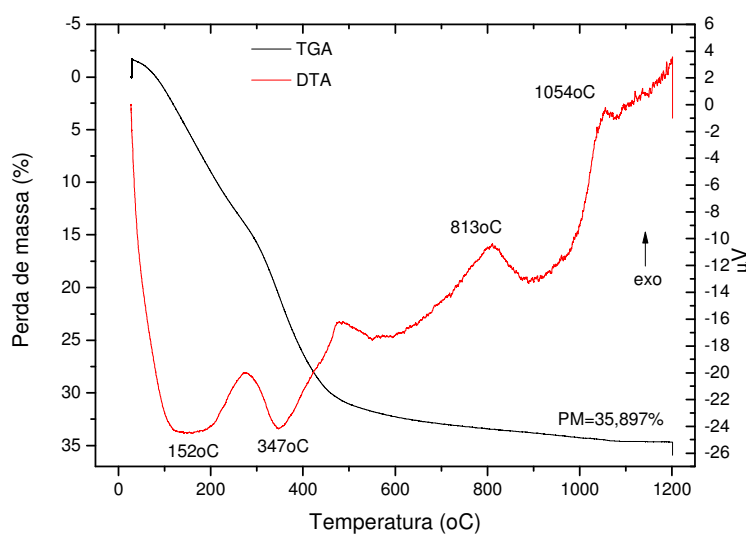


Figura 4.77 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do nitrato de alumínio ativado com solução de 3M por 240 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.77, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 35%, correspondente a perda de água adsorvida e eliminação de nitratos adsorvidos.

Em relação à DTA, verificou-se a presença de dois picos endotérmicos por volta de 152° e 347°C, possivelmente relacionados com presença de água adsorvida e a eliminação de nitratos adsorvidos, respectivamente. Observou-se também a presença de bandas exotérmicas por volta de 813° e 1054°C possivelmente relacionadas à nucleação de novas fases da alumina, conforme Mackenzie e colaboradores (2000).

Na Figura 4.78 estão apresentadas as curvas de TGA e DTA para o material obtido a partir do nitrato de alumínio ativado com solução ácida de 4M por 30 minutos.

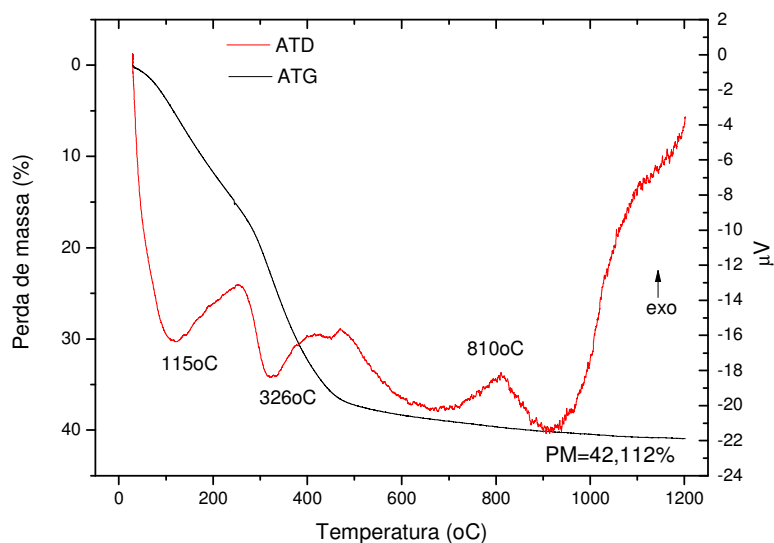


Figura 4.78 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do nitrato de alumínio ativado com solução de 4M por 30 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.78, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 42%, correspondente a perda de água adsorvida e eliminação de nitratos adsorvidos.

Em relação à DTA, verificou-se a presença de dois picos endotérmicos por volta de 115° e 326°C, possivelmente relacionados com presença de água adsorvida e a eliminação de nitratos adsorvidos, respectivamente. Observou-se também a presença de bandas exotérmicas por volta de 810°C possivelmente relacionadas à nucleação de novas fases da alumina, conforme Mackenzie e colaboradores (2000).

Na Figura 4.79 estão apresentadas as curvas de TGA e DTA para o material obtido a partir do nitrato de alumínio ativado com solução ácida de 4M por 60 minutos.

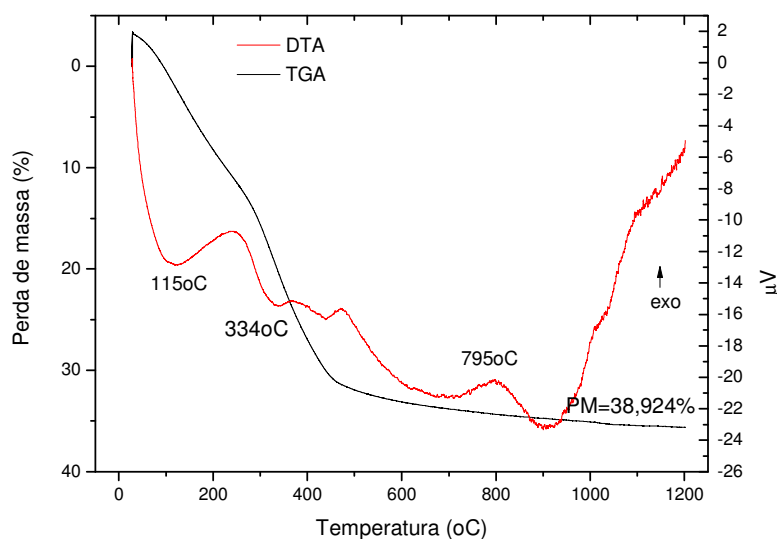


Figura 4.79 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do nitrato de alumínio ativado com solução de 4M por 60 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.79, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 42%, correspondente a perda de água adsorvida e eliminação de nitratos adsorvidos.

Em relação à DTA, verificou-se a presença de dois picos endotérmicos por volta de 115° e 334°C, possivelmente relacionados com presença de água adsorvida e a eliminação de nitratos adsorvidos, respectivamente. Observou-se também a presença de bandas exotérmicas por volta de 795°C possivelmente relacionadas à nucleação de novas fases da alumina, conforme Mackenzie e colaboradores (2000).

Na Figura 4.80 estão apresentadas as curvas de TGA e DTA para o material obtido a partir do nitrato de alumínio ativado com solução ácida de 4M por 240 minutos.

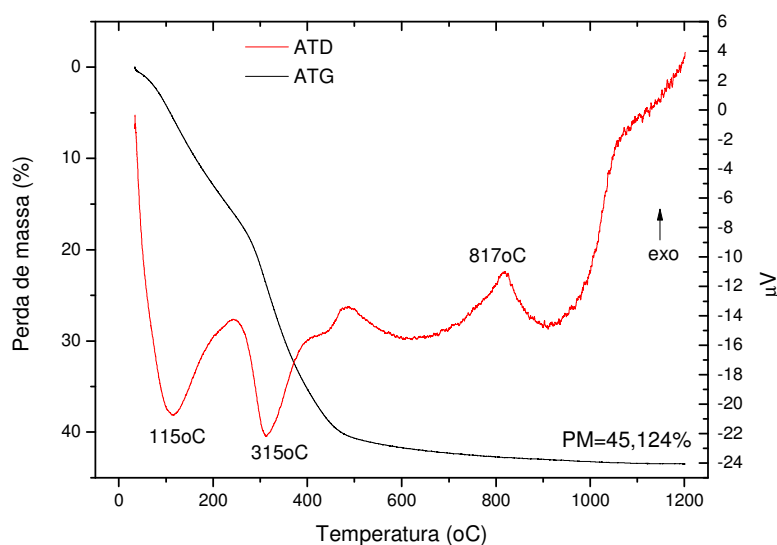


Figura 4.80 Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do nitrato de alumínio ativado com solução de 4M por 240 minutos.

Analisando o termograma da TGA contido na Figura 4.80, verificou-se perda de massa total de aproximadamente 45%, correspondente a perda de água adsorvida e eliminação de nitratos adsorvidos.

Em relação à DTA, verificou-se a presença de dois picos endotérmicos por volta de 115° e 315°C, possivelmente relacionados com presença de água adsorvida e a eliminação de nitratos adsorvidos, respectivamente. Observou-se também a presença de bandas exotérmicas por volta de 817°C possivelmente relacionadas à nucleação de novas fases da alumina, conforme Mackenzie e colaboradores (2000).

- Calcinação convencional

Na Figura 4.81 estão apresentados os difratogramas dos materiais sintetizados a partir do nitrato de alumínio submetido a ataque ácido com solução de 0,5M e calcinados em forno convencional a uma temperatura de 900°C.

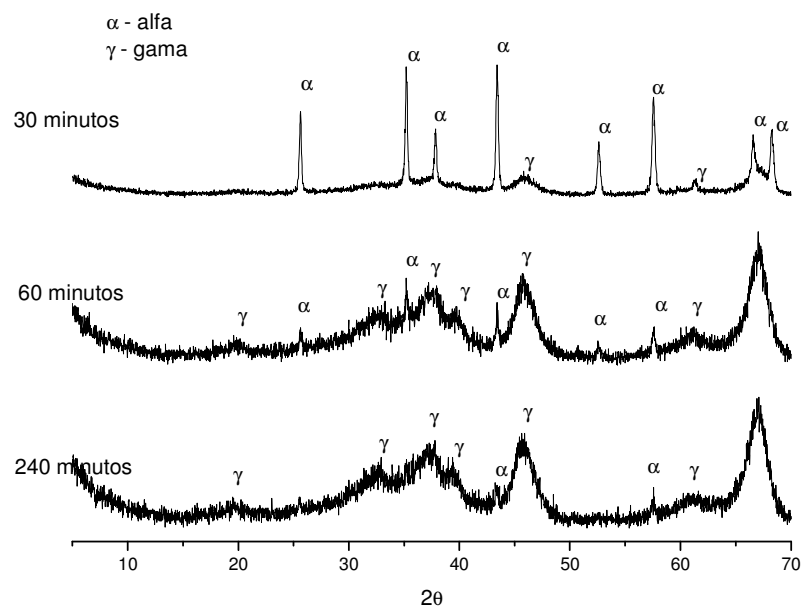


Figura 4.81 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 0,5M e calcinado em forno convencional a 900°C.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.81, observou-se que os materiais ativados por 60 e 240 minutos apresentaram baixa cristalinidade com picos de difração característicos da alumina nas fases alfa e gama. Para o material ativado por 30 minutos apresentou melhor cristalinidade quando comparado aos materiais ativados por 60 e 240 minutos.

Na Figura 4.82 estão apresentados os difratogramas dos materiais sintetizados a partir do nitrato de alumínio e submetidos a ataque ácido com solução de 2M e calcinados em forno convencional a uma temperatura de 900°C.

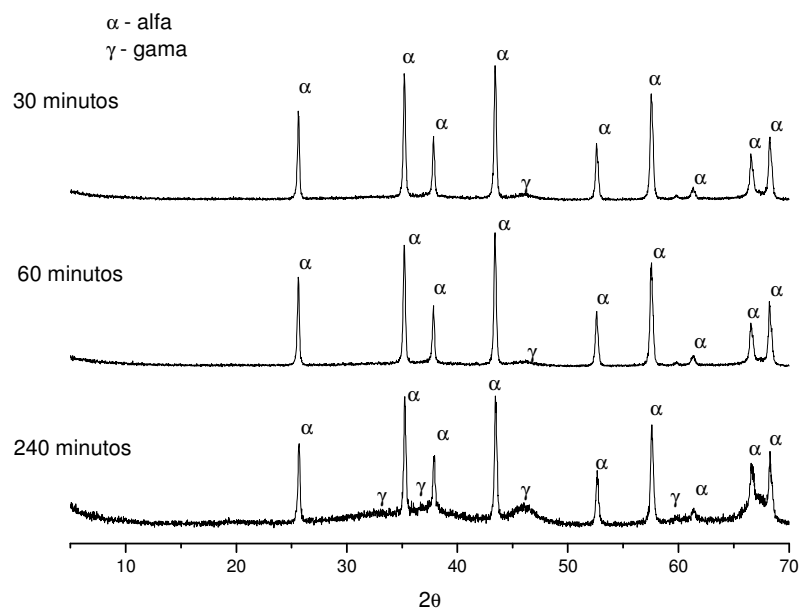


Figura 4.82 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 2M e calcinado em forno convencional a 900°C.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.82, observou-se que os materiais são bem mais cristalinos para os tempos de exposição à solução ácida de 30 e 60 minutos, mas os materiais obtidos nos três tempos de exposição à solução ácida foram constituídos de alumina nas fases alfa e gama.

Na Figura 4.83 estão representados os difratogramas dos materiais sintetizados a partir do nitrato de alumínio e submetidos a ataque ácido com solução de 3M e calcinados em forno convencional a uma temperatura de 900°C.

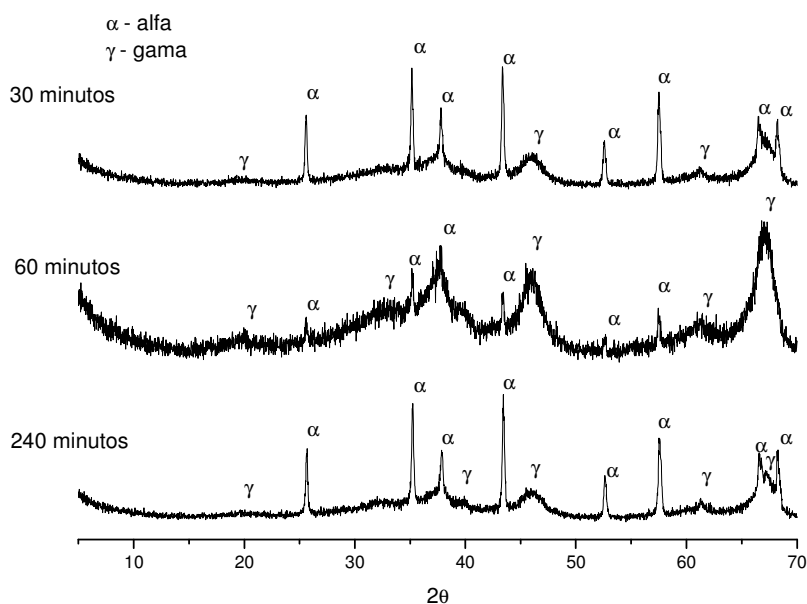


Figura 4.83 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 3M e calcinado em forno convencional a 900°C.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.83, verificou-se que os materiais obtidos perderam cristalinidade quando submetidos a soluções de concentração 3M, mas ainda apresentando picos característicos da alumina nas fases alfa e gama.

Na Figura 4.84 estão apresentados os difratogramas dos materiais sintetizados a partir do nitrato de alumínio e submetidos à ativação química com solução de 4M e calcinados em forno convencional a uma temperatura de 900°C.

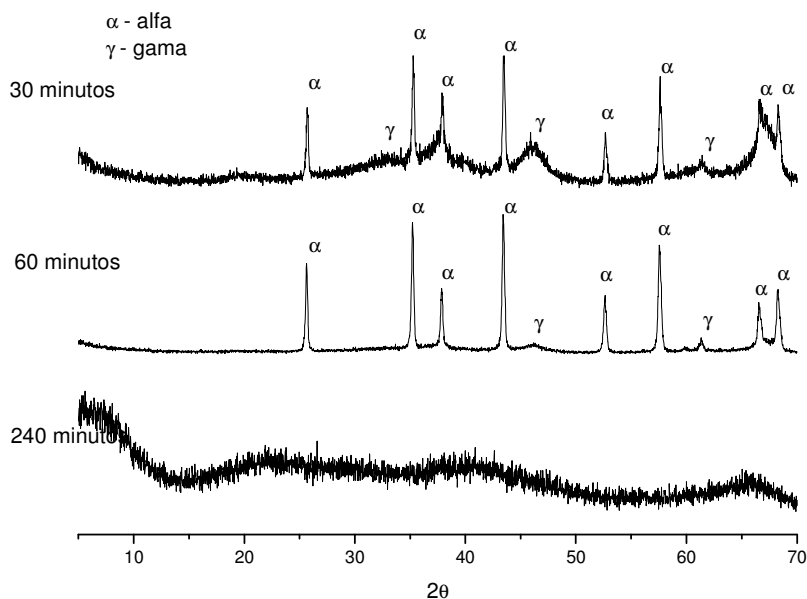


Figura 4.84 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 4M e calcinado em forno convencional a 900°C.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.84, observou-se nesse caso uma grande influência das condições de ativação no material final obtido. O material tratado por 30 minutos apresentou-se constituído por alumina alfa e gama, enquanto o material tratado por 60 minutos apresenta-se constituído predominantemente por alumina alfa e traços de fase gama. Já o material obtido após tratamento por 240 minutos foi basicamente amorfo, com o desaparecimento das fases anteriores. Observou-se também que o tempo de tratamento de 60 minutos foi suficiente para melhorar a cristalinidade do material, bem como o desenvolvimento da alumina alfa.

Na Figura 4.85 estão apresentados os difratogramas dos materiais sintetizados a partir do nitrato de alumínio e submetidos a ataque ácido com solução de 0,5M e calcinados em forno convencional a uma temperatura de 1000°C.

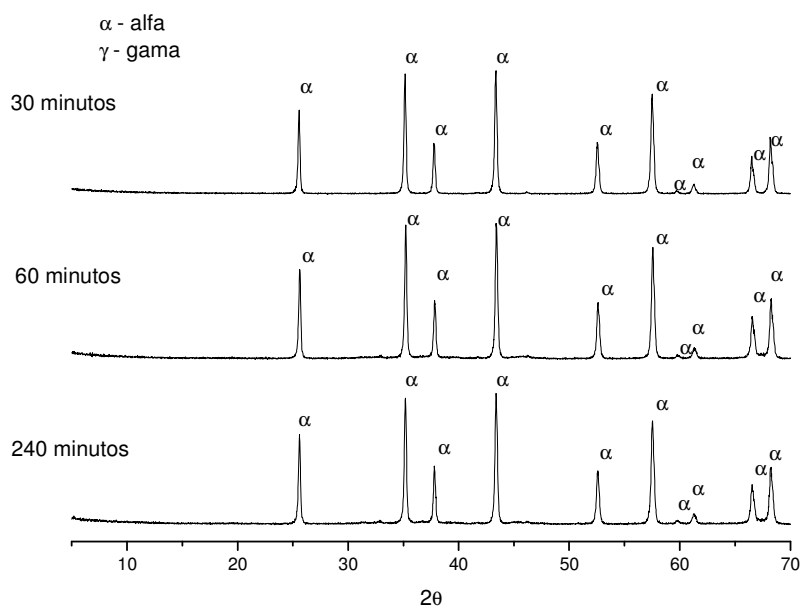


Figura 4.85 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 0,5M e calcinado em forno convencional a 1000°C.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.85, observou-se que os materiais obtidos foram constituídos de alumina alfa e apresentando boa cristalinidade para todas as condições de concentração e tempo estudados.

Na Figura 4.86 estão apresentados os difratogramas dos materiais sintetizados a partir do nitrato de alumínio e submetidos a ataque ácido com solução de 2M e calcinados em forno convencional a uma temperatura de 1000°C.

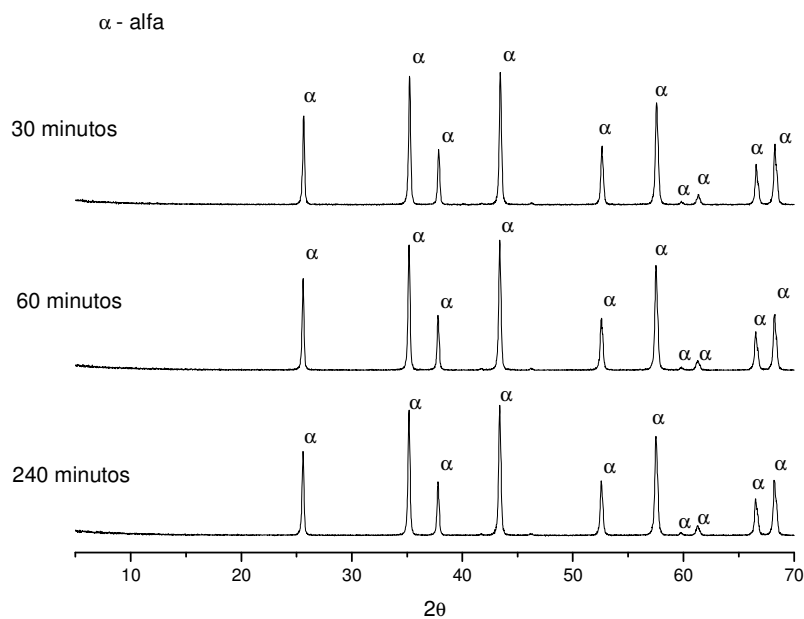


Figura 4.86 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 2M e calcinado em forno convencional a 1000°C.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.86, observou-se para esses materiais comportamento semelhante ao anterior, sendo o material constituído predominantemente por alumina alfa e com boa cristalinidade.

Na Figura 4.87 estão apresentados os difratogramas dos materiais sintetizados a partir do nitrato de alumínio e submetidos a ataque ácido com solução de 3M e calcinados em forno convencional a uma temperatura de 1000°C.

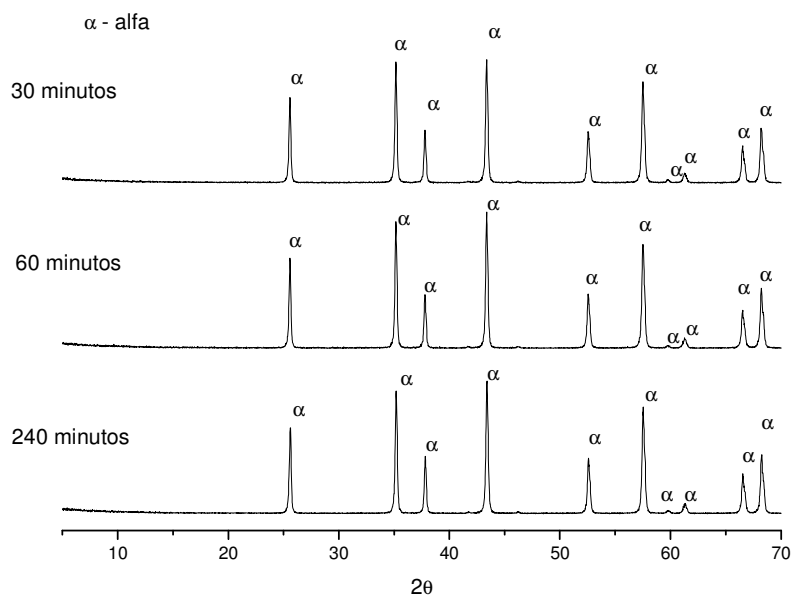


Figura 4.87 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 3M e calcinado em forno convencional a 1000°C.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.87, observou-se para esses materiais comportamento semelhante ao anterior, sendo o material constituído predominantemente por alumina alfa e com boa cristalinidade.

Na Figura 4.88 estão apresentados os difratogramas dos materiais sintetizados a partir do nitrato de alumínio e submetidos a ataque ácido com solução de 4M e calcinados em forno convencional a uma temperatura de 1000°C.

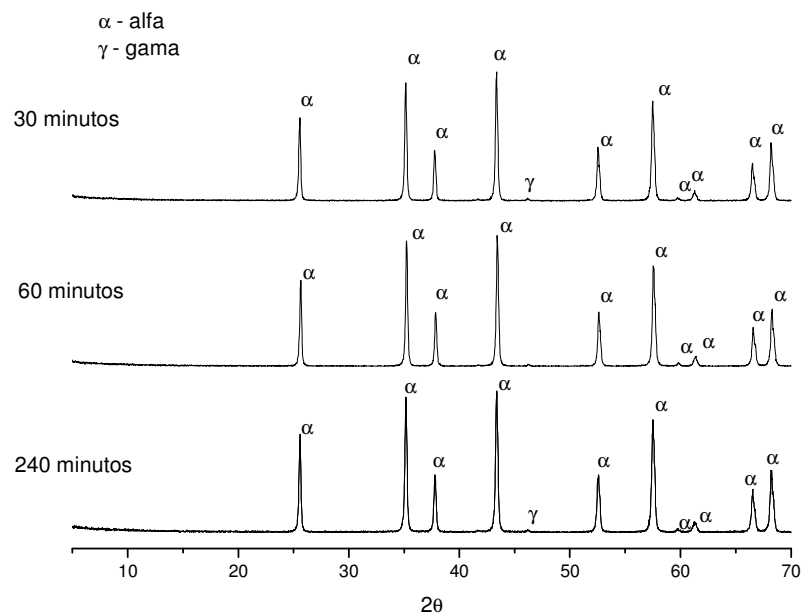


Figura 4.88 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 4M e calcinado em forno convencional a 1000°C.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.88, observou-se materiais com boa cristalinidade, mas para os tempos de tratamento de 30 e 240 minutos, os materiais apresentaram-se constituídos de alumina nas fases alfa e gama. Entretanto, o tempo ótimo para a concentração de 4M foi o de 60 minutos.

Na Figura 4.89 estão apresentados os difratogramas dos materiais sintetizados a partir do nitrato de alumínio e submetidos a ataque ácido com solução de 0,5M e calcinados em forno convencional a uma temperatura de 1100°C.

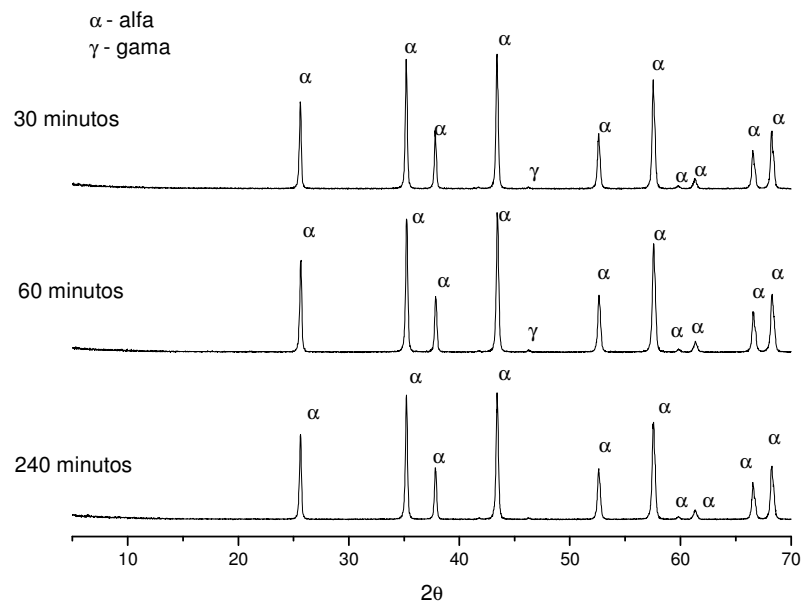


Figura 4.89 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 0,5M e calcinado em forno convencional a 1100°C.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.89, observou-se que todos os materiais obtidos possuíam boa cristalinidade e presença marcante de alumina alfa para o tempo de tratamento de 240 minutos. Para os demais tempos, os materiais foram constituídos por alumina nas fases alfa e gama.

Na Figura 4.90 estão apresentados os difratogramas dos materiais sintetizados a partir do nitrato de alumínio e submetidos a ataque ácido com solução de 2M e calcinados em forno convencional a uma temperatura de 1100°C.

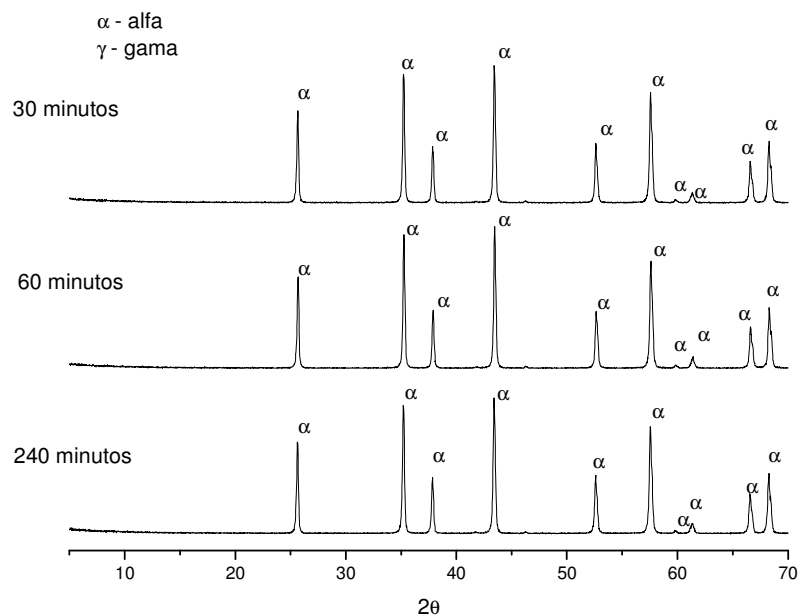


Figura 4.90 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 2M e calcinado em forno convencional a 1100°C.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.90, observou-se que todos os materiais obtidos possuem elevada cristalinidade e presença marcante de alumina alfa para todas as condições de concentração e tempo estudados.

Nas Figuras 4.91 e 4.92 estão apresentados os difratogramas dos materiais sintetizados a partir do nitrato de alumínio e submetidos a ataque ácido com solução de 3M e 4M, respectivamente, e calcinados em forno convencional a uma temperatura de 1100°C. Em ambas as figuras observou-se que os materiais obtidos foram constituídos basicamente por alumina alfa e que todas as condições analisadas propiciam o desenvolvimento de materiais com elevada cristalinidade e sem presença de fase gama.

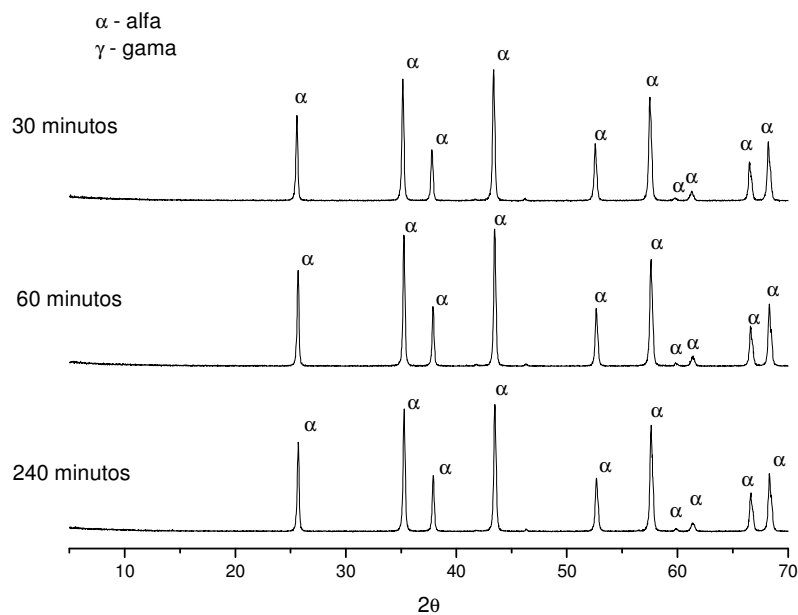


Figura 4.91 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 3M e calcinado em forno convencional a 1100°C.

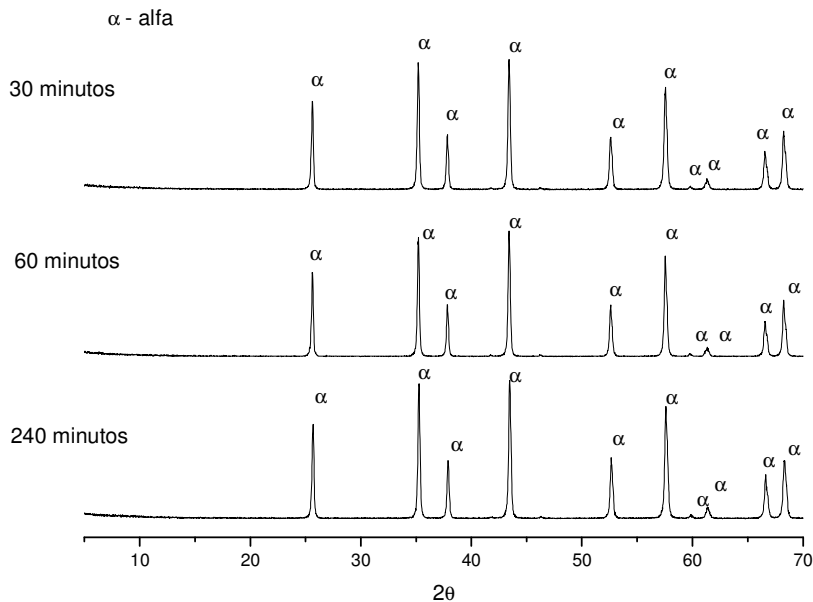


Figura 4.92 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 4M e calcinado em forno convencional a 1100°C.

- Calcinação usando energia de microondas

Na Figura 4.93 estão representados os difratogramas para os materiais submetidos à ativação química com solução de 0,5M e irradiados por microondas durante 15 minutos. Verificou-se que para essa concentração o tempo ótimo de tratamento para obtenção de materiais constituídos por alumina alfa foi de 60 minutos. Já para os tempos de 30 e 240 minutos foram obtidos materiais com pouca cristalinidade e constituídos basicamente por alumina nas fases alfa e gama.

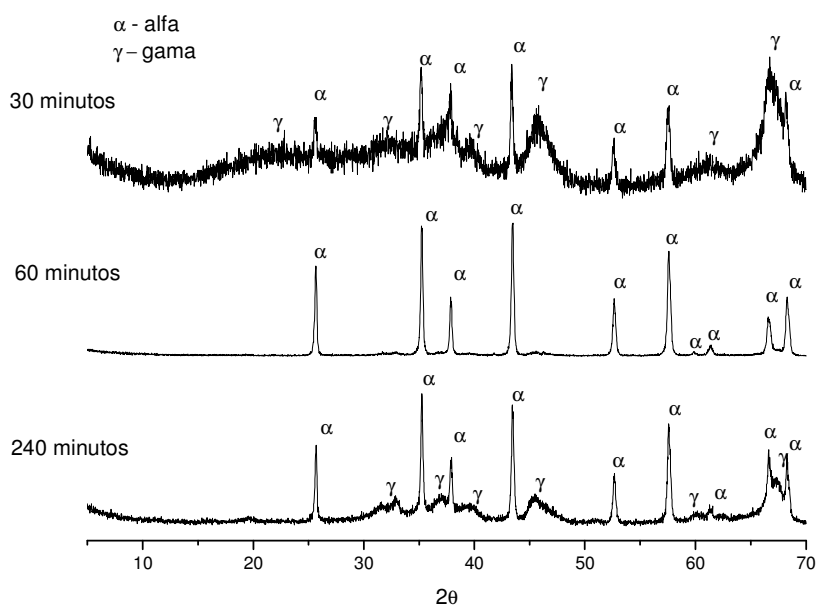


Figura 4.93 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 0,5M e irradiados por microondas durante 15 minutos.

Na Figura 4.94 estão representados os difratogramas para os materiais submetidos à ativação química com solução de 2M e irradiados por microondas durante 15 minutos. Verificou-se que para essa concentração o tempo ótimo de tratamento para obtenção de materiais constituídos por alumina alfa foi de 240 minutos. Já para os tempos de 30 e 60 minutos foram obtidos materiais com pouca cristalinidade e constituídos basicamente por alumina nas fases alfa e gama.

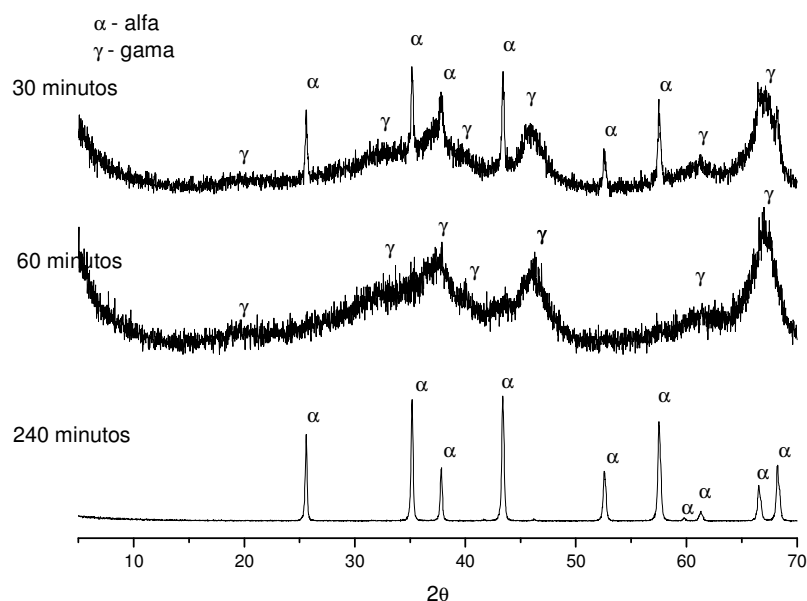


Figura 4.94 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 2M e irradiados por microondas durante 15 minutos.

Na Figura 4.95 estão representados os difratogramas para os materiais submetidos à ativação química com solução de 3M e irradiados por microondas durante 15 minutos. Verificou-se que para as três condições estudadas foram obtidos materiais com pouca cristalinidade e constituídos basicamente por alumina nas fases alfa e gama.

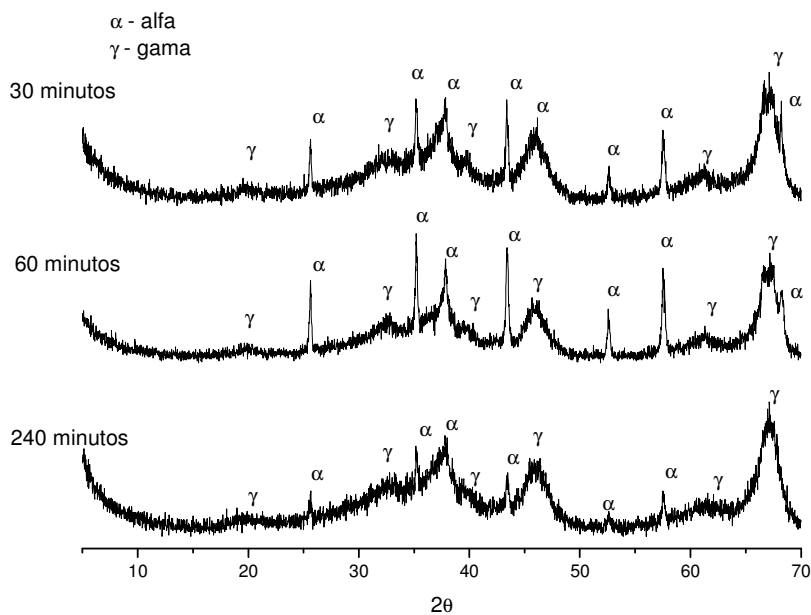


Figura 4.95 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 3M e irradiados por microondas durante 15 minutos.

Na Figura 4.96 estão representados os difratogramas para os materiais submetidos à ativação química com solução de 4M e irradiados por microondas durante 15 minutos. Verificou-se que os materiais obtidos apresentaram o mesmo comportamento que os materiais anteriores.

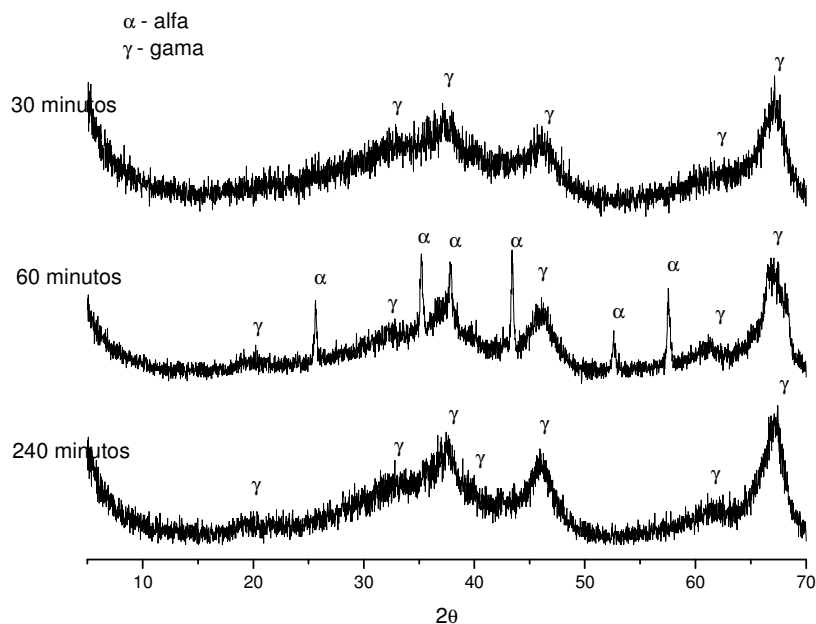


Figura 4.96 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 4M e irradiados por microondas durante 15 minutos.

Verificou-se nos materiais irradiados por 15 minutos que as condições de tratamento químico têm severa influência sobre o material final obtido, podendo-se obter material com baixa cristalinidade, ou constituído predominantemente por alumina gama ou uma mistura das fases alfa e gama ou ser basicamente constituído por alumina alfa.

De forma geral verifica-se que menores concentrações conduzem à melhores resultados quando da irradiação por 15min, entretanto o tempo ótimo de tratamento depende da concentração.

No caso de elevadas concentrações chegou-se a obter materiais basicamente amorfos após a irradiação por 15min por microondas, conforme Figura 4.96, destacando a grande influência do tratamento quando da utilização de radiação de microondas para o aquecimento.

Os materiais irradiados por 20 minutos por microondas apresentaram menor susceptibilidade as condições de tratamento, tal como observado nas Figuras 4.97 a 4.100.

Na Figura 4.97 estão representados os difratogramas para os materiais submetidos à ativação química com solução de 0,5M e irradiados por microondas durante 20 minutos.

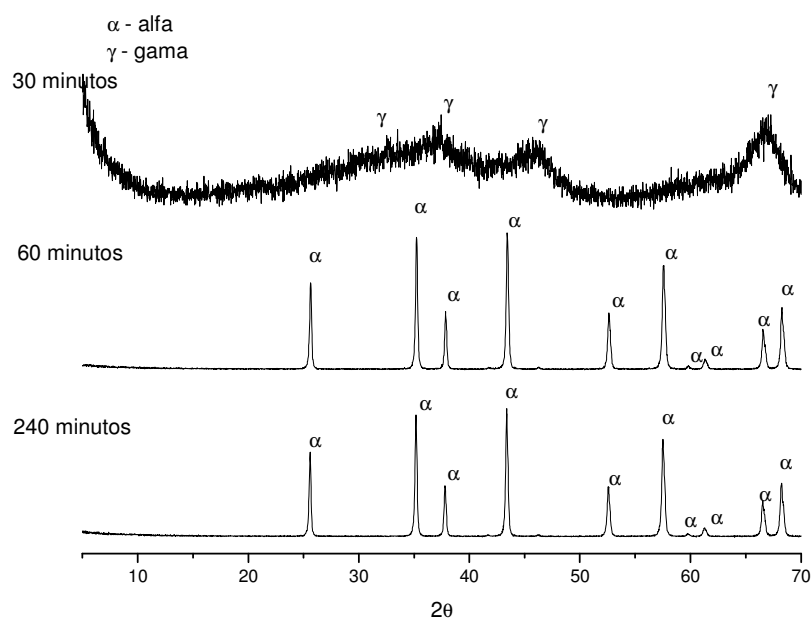


Figura 4.97 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 0,5M e irradiados por microondas durante 20 minutos.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.97, verificou-se que para essa concentração o tempo ótimo de tratamento para obtenção de materiais constituídos por alumina alfa foi de 60 e 240 minutos. De acordo com a figura, observou-se que o tempo de 30 minutos foi insuficiente para obtenção da fase desejada.

Pode-se observar que o tempo de 20min é suficiente para obter materiais constituídos basicamente por alumina alfa independentemente das condições de tratamento. O que destaca a aceleração da cinética de síntese com o uso de energia de microondas.

Na Figura 4.98 e 4.99 estão representados os difratogramas para os materiais submetidos à ativação química com solução de 2M e 3M irradiados por microondas durante 20 minutos. Verificou-se que ambos os materiais foram constituídos basicamente por alumina alfa e com excelente cristalinidade.

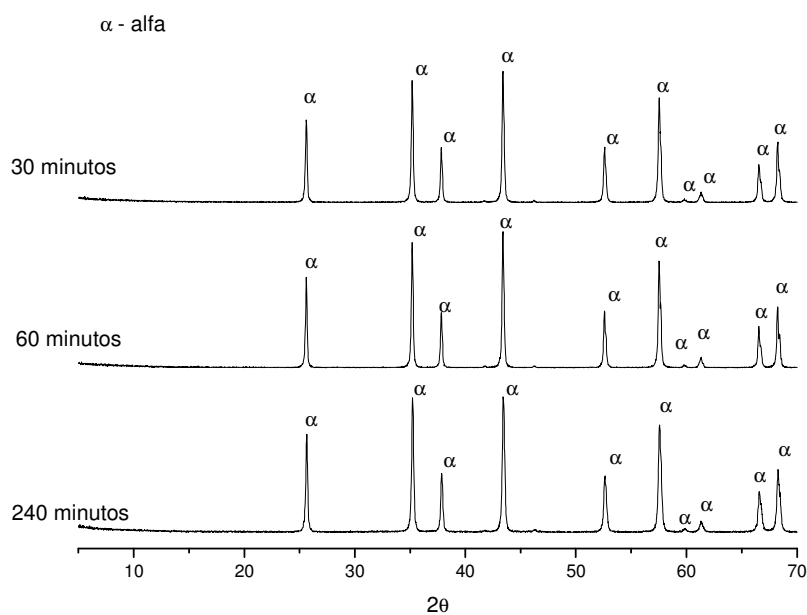


Figura 4.98 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 2M e irradiados por microondas durante 20 minutos.

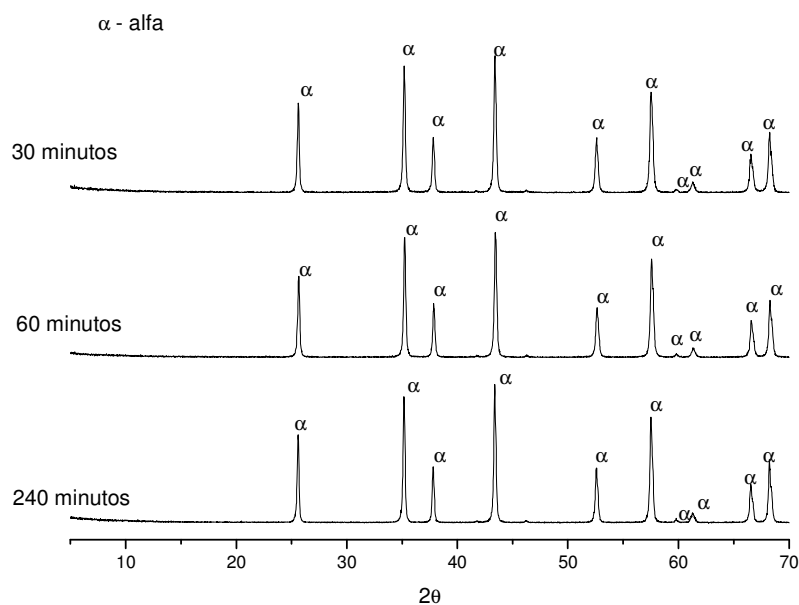


Figura 4.99 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 3M e irradiados por microondas durante 20 minutos.

Na Figura 4.100 estão apresentados os difratogramas para os materiais submetidos à ativação química com solução de 4M irradiados por microondas durante 20 minutos.

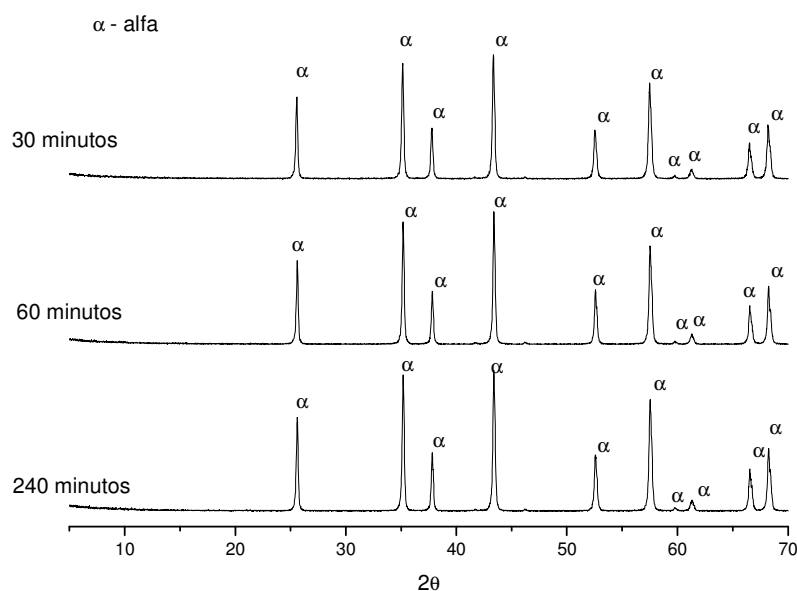


Figura 4.100 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 4M e irradiados por microondas durante 20 minutos.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 4.100, verificou-se que os materiais obtidos apresentaram mesmo comportamento quando comparados aos materiais ativados por 2M e 3M.

- Procedimento de queima rápida

A fim de analisar a influência da queima rápida sobre a síntese da alumina alfa, no que tange a obtenção de material nanométrico sem a presença de agregados, foi executado ciclos de queima rápida do material ativado, com o propósito de analisar comparativamente a queima rápida por microondas e a queima rápida convencional.

Nas Figuras 4.101 e 4.102 estão apresentados os difratogramas de raios X obtidos após a queima rápida do material obtido a partir da calcinação do

nitrato de alumínio a 650°C e atacado quimicamente nas diferentes condições de concentração e tempo.

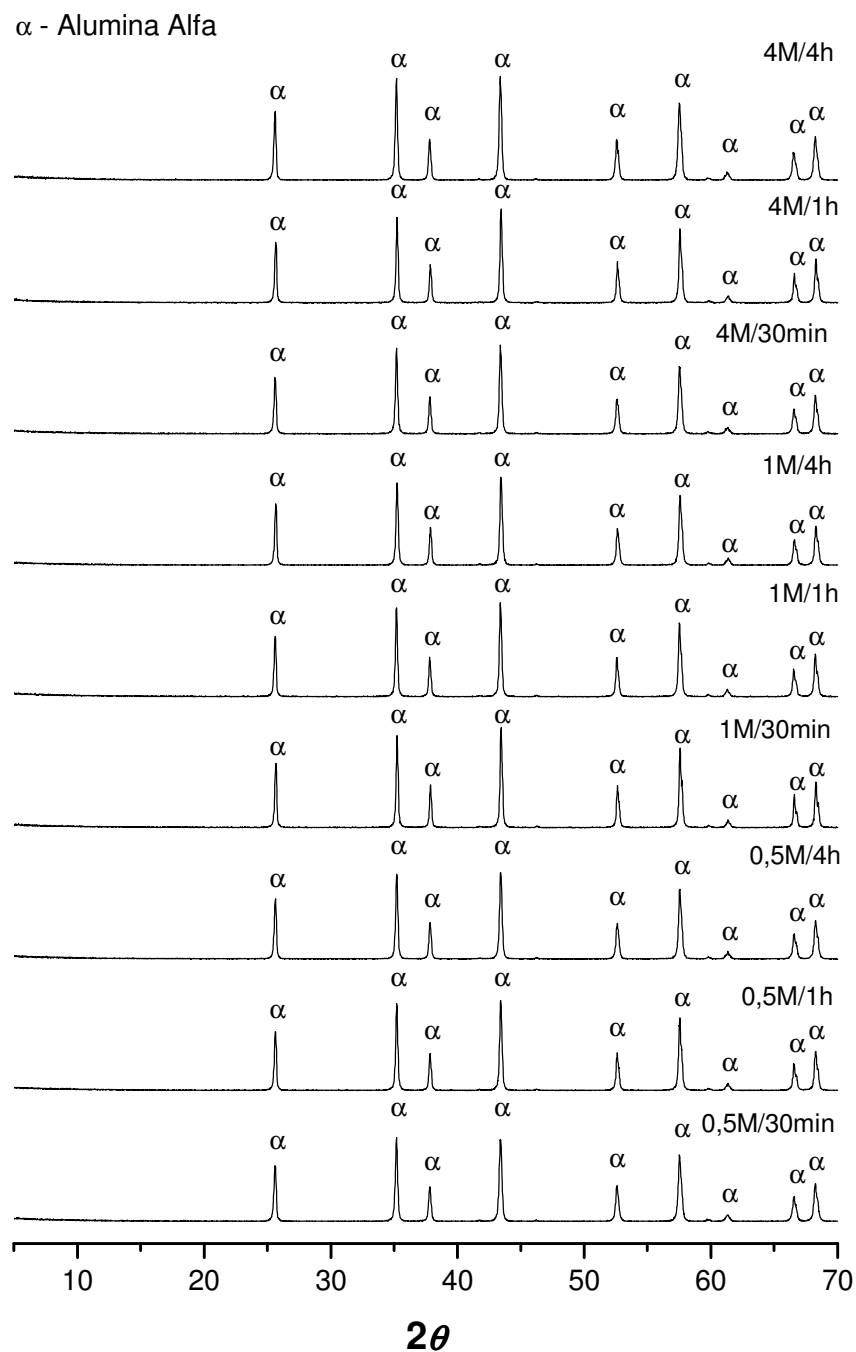


Figura 4.101 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução ácida e sinterizado em queima rápida a 1200°C.

Analisando os difratogramas contidos nas Figuras 4.101 e 4.102, verifica-se que após queima rápida obteve-se materiais constituídos basicamente por alumina alfa, sem grande influência das condições de síntese no material final obtido.

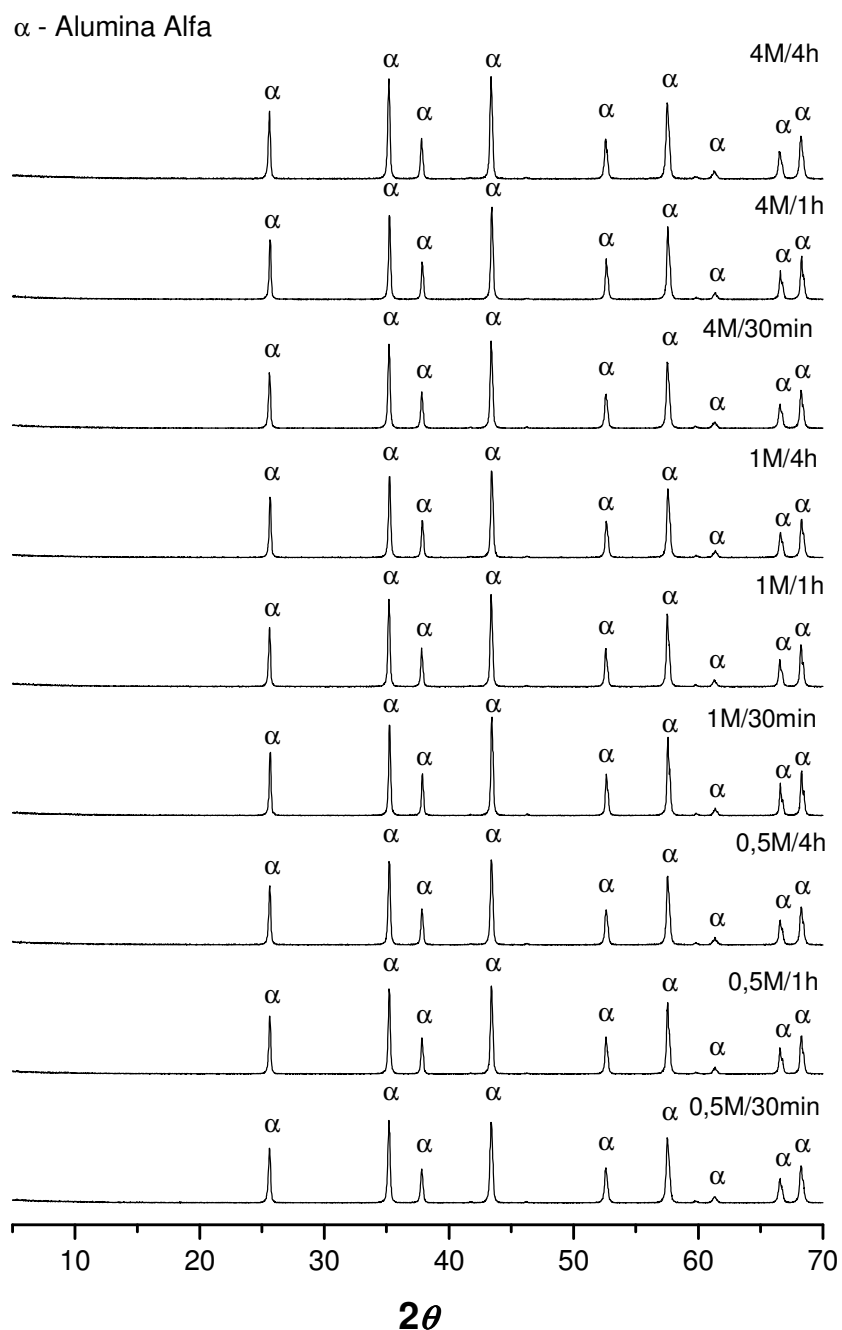


Figura 4.102 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução ácida e sinterizado em queima rápida a 1400°C.

- Caracterização textural

Nas Figuras 4.103(a) a 4.103(f) estão representadas as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a -196°C das amostras dos pós sintetizados a partir do nitrato de alumínio decomposto a 650°C , tratado com solução ácida de concentração 0,5M, variando o tempo de tratamento químico e calcinação.

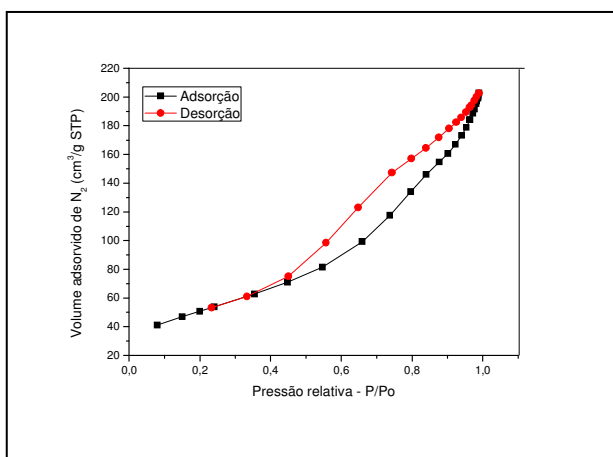


Figura 4.103(a): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 0,5M por 60 minutos e calcinado a 900°C por 2 horas.

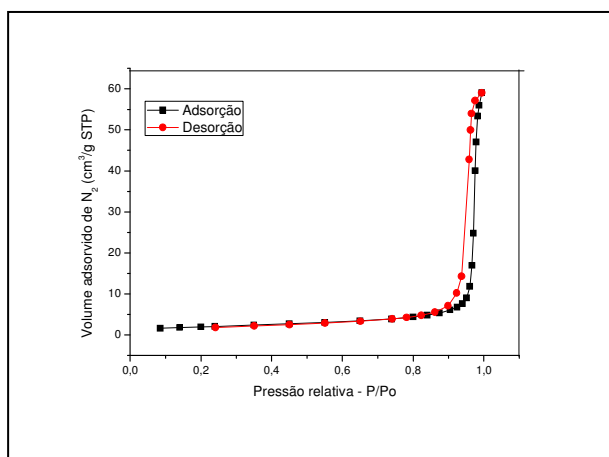


Figura 4.103(b): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 0,5M por 30 minutos e calcinado a 1000°C por 2 horas.

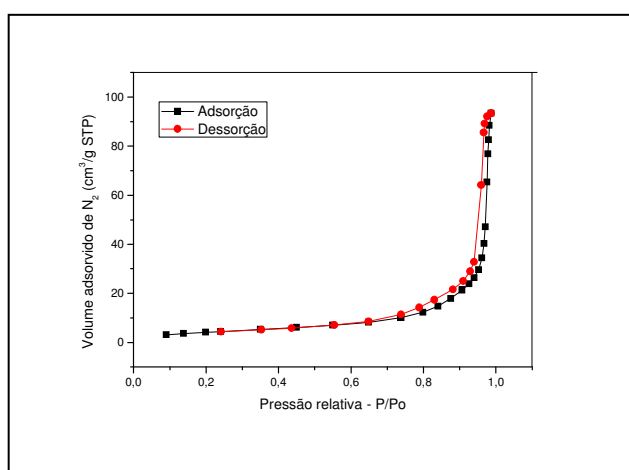


Figura 4.103(c): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 0,5M por 60 minutos e calcinado a 1000°C por 2 horas.

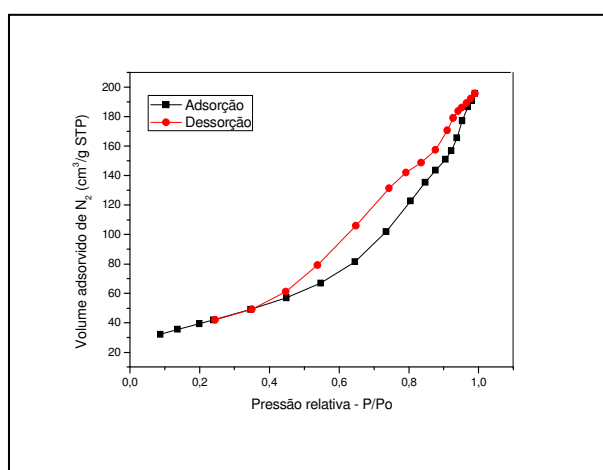


Figura 4.103(d): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 0,5M por 240 minutos e irradiado por microondas por 15 minutos.

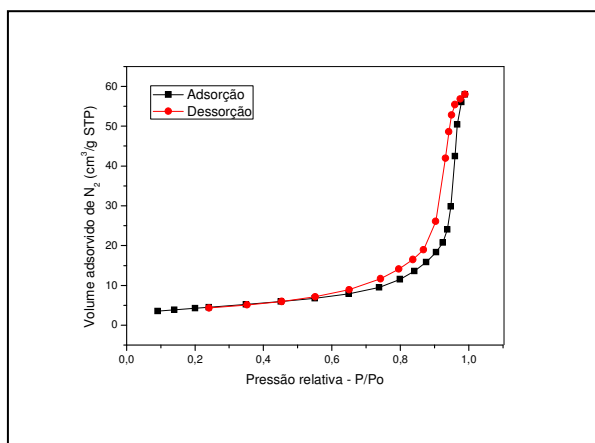


Figura 4.103(e): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 0,5M por 60 minutos e irradiado por microondas durante 15 minutos.

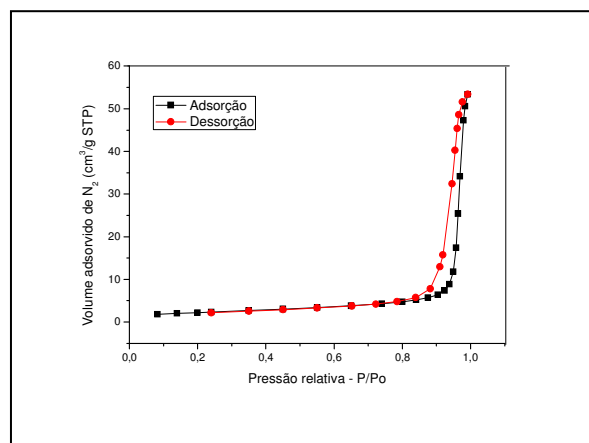


Figura 4.103(f): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 0,5M por 60 minutos e irradiado por microondas durante 20 minutos.

Nas Figuras 4.103(a) e 4.103(d) observaram-se perfis de isotermas do tipo III, que são característicos de materiais não porosos ou macroporosos (dimensão de poros maior que 50nm) e com “loop” de histerese do tipo H2, indicando poros no formato de garrafa, conforme classificação da IUPAC. Já para as Figuras 4.103(b), 4.103(c), 4.103(e) e 4.103(f) observaram-se perfis de isotermas do tipo III, que são característicos de materiais não porosos ou macroporosos (dimensão de poros maior que 50nm) e com “loop” de histerese do tipo H1, indicando poros esféricos e uniformes com estreita distribuição, segundo classificação IUPAC.

Para facilitar o entendimento dos resultados a Tabela 4.1 apresenta os seguintes dados: área específica, volume de poro, tamanho de poro, diâmetro de poro e fases metaestáveis da alumina caracterizada através de difração de raios X. Pode-se observar que para as Figuras 4.103(b) e 4.103(f) o tempo de tratamento químico bem como a forma de calcinação utilizada foram suficientes para a obtenção de poros uniformes e pequenas áreas específicas, característica da presença de alumina alfa no material. Para as demais Figuras não se pode observar o mesmo comportamento com relação à área específica, mesmo com a variação da concentração e tempo de tratamento.

Nas Figuras 4.104(a) a 4.104(e) estão representadas as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a -196°C das amostras dos pós sintetizados a partir do nitrato de alumínio decomposto a 650°C , tratado com solução ácida de concentração 2M, variando o tempo de tratamento químico e calcinação.

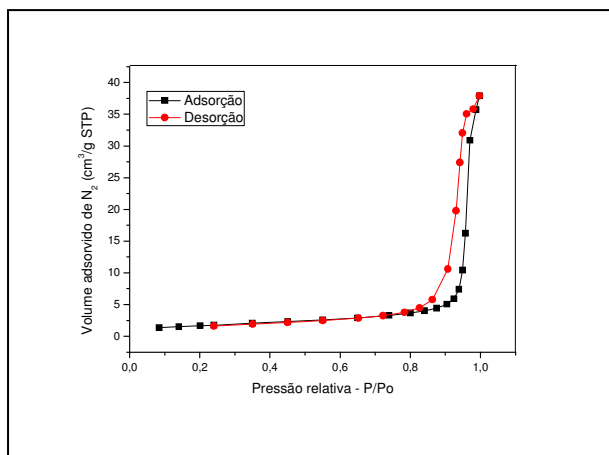


Figura 4.104(a): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 2M por 30 minutos e calcinado a 1000°C por 2 horas.

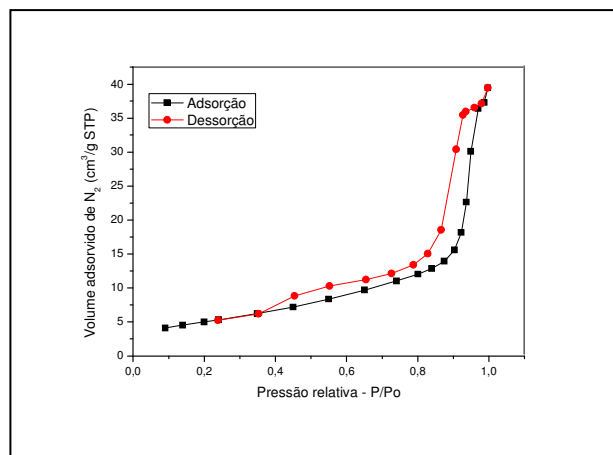


Figura 4.104(b): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 2M por 60 minutos e calcinado a 900°C por 2 horas.

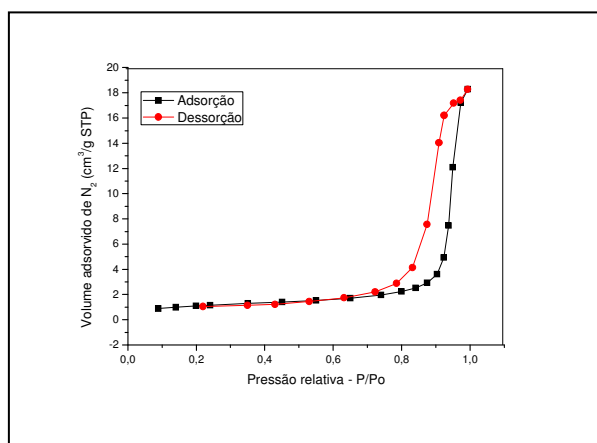


Figura 4.104(d): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 2M por 240 minutos e irradiado por microondas durante 15 minutos.

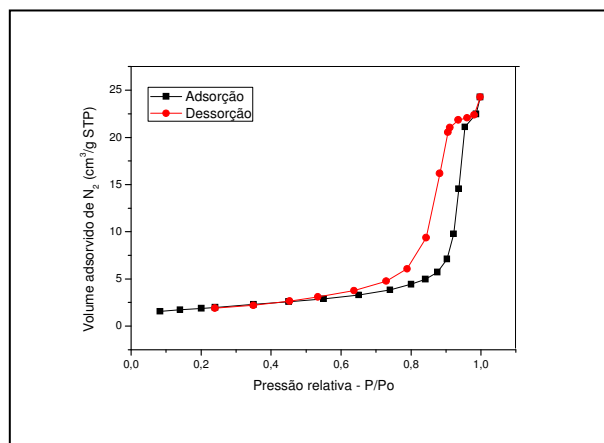


Figura 4.104(e): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 2M por 240 minutos e irradiado por microondas durante 20 minutos.

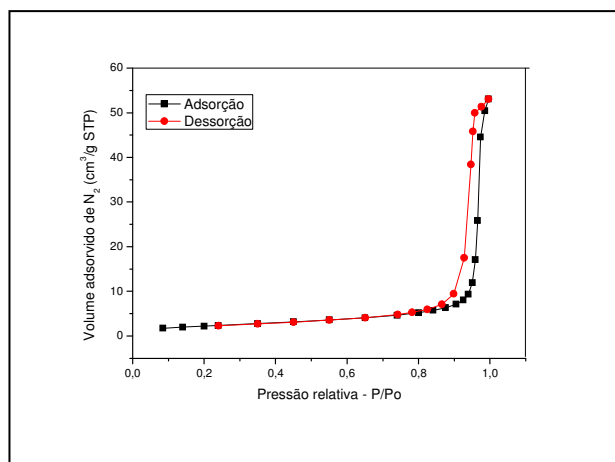


Figura 4.104(c): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 2M por 1h e calcinado a 1000°C por 2 horas.

Para as Figuras 4.104(a), 4.104(c) e 4.104(d) observaram-se perfis de isotermas do tipo III, que são característicos de materiais não porosos ou macroporosos (dimensão de poros maior que 50nm) e com “loop” de histerese do tipo H1, indicando poros esféricos e uniformes com estreita distribuição, conforme classificação IUPAC. Para as Figuras 4.104(b) e 4.104(e) observou-se perfis de isotermas do tipo II, Para a Figura 4.104(b) observam-se isotermas do tipo II, que são característicos de materiais não porosos ou macroporosos (dimensão de poros maior que 50nm) e com “loop” de histerese do tipo H2, indicando poros no formato de garrafa, segundo classificação IUPAC.

De acordo com a Tabela 4.1, podemos observar que as Figuras 4.104(a), (c), (d) e (e) nos mostra que a calcinação por microondas dos materiais tratados foi satisfatória, uma vez que foram obtidos materiais com pequena área específica com presença marcante da alumina alfa, comprovadas pela difração de raios X, comportamento este que não se observa na Figura 4.104(b).

Na Tabela 4.1 estão representados os valores de área específica, volume de poro, tamanho de poro, diâmetro esférico equivalente e difração de

raios X, para os materiais ativados a partir do precursor nitrato de alumínio, decomposto previamente a uma temperatura de 650°C.

Observou-se uma variação no que diz respeito aos resultados de área específica dos materiais decompostos e calcinado em forno convencional a uma temperatura de 1100°C e o material irradiado por microondas durante 20 minutos. Verificou-se a partir da difração de raios X que o material obtido após calcinação convencional apresentou-se constituído por alumina alfa com diâmetro de poro equivalente de 193nm.

Observou-se uma variação nos valores de áreas específicas obtidas a partir dos materiais submetidos à ativação química com solução de 0,5M e calcinação convencional a 900° e 1000°C. Verificou-se que o material ativado por 30 minutos e calcinado a 1000°C apresentou aproximadamente área específica de 7m²/g com diâmetros de poros de 213nm. Para os materiais irradiados por microondas durante 20 minutos não foi observado grande diferenças tanto para a área específica quanto para o diâmetro de poros, apresentaram-se com área específica entre 6 e 7m²/g com diâmetro de poros variando entre 190 e 250nm.

Verificou-se também que não ocorreram variações significativas para os materiais ativados com solução de 2M e submetidos tanto a calcinação convencional (1000°C) quanto à irradiação por microondas. Obteve-se pós com áreas específicas variando entre 3 e 6m²/g, com diâmetro de poros de variando entre 224 e 380nm.

Para os materiais submetidos à ativação química com solução de 3M, não foi verificado grande influencia do tempo de tratamento, tanto nos valores de áreas específicas quanto para os valores de diâmetro de poros.

Também não foi evidenciado variações para os materiais ativados com solução de 4M e submetidos a calcinação convencional (1000°C) e irradiação por microondas. Apresentado variações de áreas específicas entre 4 e 5 m²/g com diâmetro de poros variando entre 263 e 353nm.

Tabela 4.1 - Tabela descritiva da área superficial e difração de raios X

Nº	AMOSTRA	BET (m ² /g)	VOLUME DE PORO BJH (cm ³ /g)	TAMANHO DO PORO (Å)	Diâmetro Esférico Equivalente Partículas (nm)	DRX	
						ALFA	GAMA
1	Nitr650_1100	7,8133	0,078245	276,6786	193	Presente	Ausente
2	Nitr650_M20	48,9509	0,080895	63,1529	*	-	-
3	Nitr650_0,5M_30min_900	67,9931	0,113558	65,0840	*	-	-
4	Nitr650_0,5M_60min_900	183,9697	0,328126	66,2807	*	Nada	Nada
5	Nitr650_0,5M_30min_1000	7,0498	0,091511	412,7031	213	Presente	Ausente
6	Nitr650_0,5M_60min_1000	16,3260	0,144804	291,2729	*	Presente	Ausente
7	Nitr650_0,5M_60min_M15	15,3219	0,090186	234,2671	*	Presente	Ausente
8	Nitr650_0,5M_240min_M15	144,1884	0,311252	84,0009	*	-	-
9	Nitr650_0,5M_60min_M20	7,9320	0,082760	394,6594	190	Presente	Ausente
10	Nitr650_0,5M_240min_M20	6,0072	0,068433	421,7356	250	Presente	Ausente
11	Nitr650_2M_30min_900	35,1073	0,079674	91,6515	*	Presente	Ausente
12	Nitr650_2M_60min_900	18,2825	0,062111	126,2012	*	Presente	Ausente
13	Nitr650_2M_30min_1000	5,9968	0,058742	368,2023	251	Presente	Ausente
14	Nitr650_2M_60min_1000	4,4840	0,046774	416,2420	336	Presente	Ausente
15	Nitr650_2M_240min_M15	3,9558	0,028333	285,9202	380	Presente	Ausente
16	Nitr650_2M_240min_M20	6,7095	0,037721	207,2352	224	Presente	Ausente
17	Nitr650_3M_30min_M20	3,1032	0,029630	381,6285	485	Presente	Ausente
18	Nitr650_3M_240min_M20	6,8321	0,036806	214,3453	220	Presente	Ausente
19	Nitr650_4M_60min_900	48,9467	0,091281	73,0212	*	Presente	Ausente
20	Nitr650_4M_60min_1000	5,7317	0,064184	447,0079	263	Presente	Ausente
21	Nitr650_4M_30min_M20	5,5810	0,035798	255,5690	270	Presente	Ausente
22	Nitr650_4M_240min_M20	4,2628	0,033167	278,3510	353	Presente	Ausente

Nas Figuras 4.105(a) e 4.105(b) estão representadas as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a -196°C das amostras dos pós sintetizados a partir do nitrato de alumínio decomposto a 650°C , ativado com solução ácida de 3M, variando o tempo de tratamento químico.

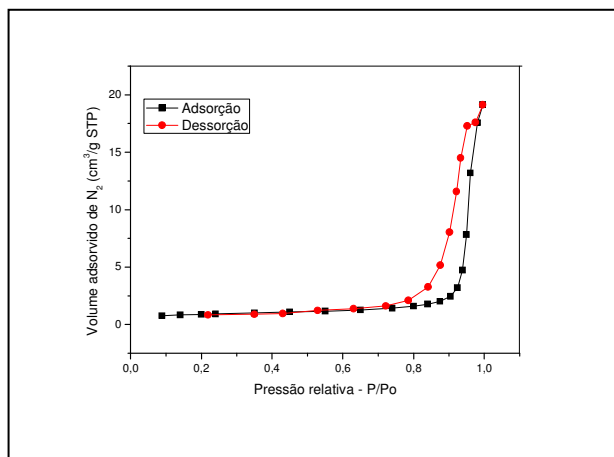


Figura 4.105(a): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 3M por 30 minutos e irradiado por microondas durante 20 minutos.

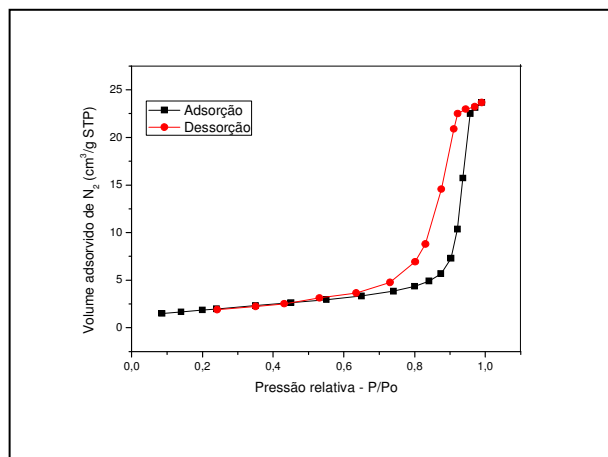


Figura 4.105(b): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 3M por 240 minutos e irradiado por microondas durante 20 minutos.

Em ambas as Figuras foram observados perfis de isotermas do tipo III, que são característicos de materiais não porosos ou macroporosos (dimensão de poros maior que 50nm) e com “loop” de histerese do tipo H1, indicando poros esféricos e uniformes com estreita distribuição, segundo classificação IUPAC.

De acordo com a Tabela 4.1, pode-se observar que os materiais obtidos a partir do tratamento ácido a 3M, independente do tempo utilizado, para a calcinação por microondas foram satisfatórios, uma vez que foram obtidas pequenas áreas específicas bem como foi observado à presença da alumina alfa em todos os materiais analisados.

Nas Figuras 4.106(a) a 4.106(d) estão representadas as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a -196°C das amostras dos pós sintetizados a partir do nitrato de alumínio decomposto a 650°C , ativados com solução ácida de concentração 4M, variando o tempo de tratamento químico e calcinação.

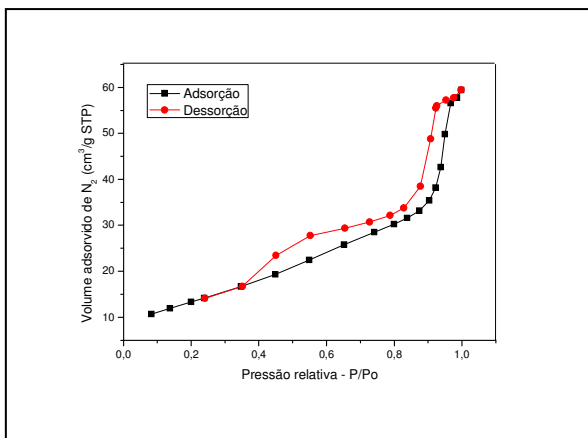


Figura 4.106(a): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 4M por 60 minutos e calcinado a 900°C por 2 horas.

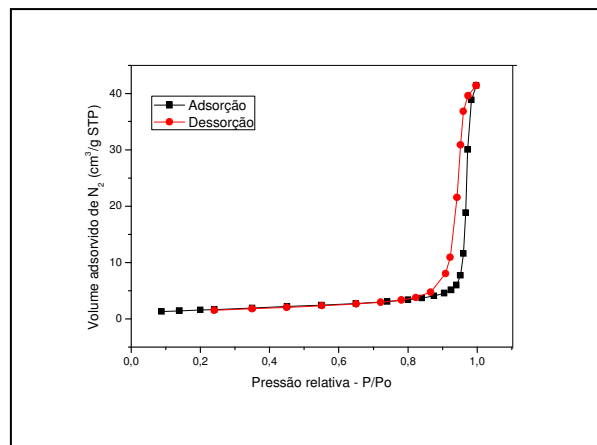


Figura 4.106(b): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 4M por 60 minutos e calcinado a 1000°C por 2 horas.

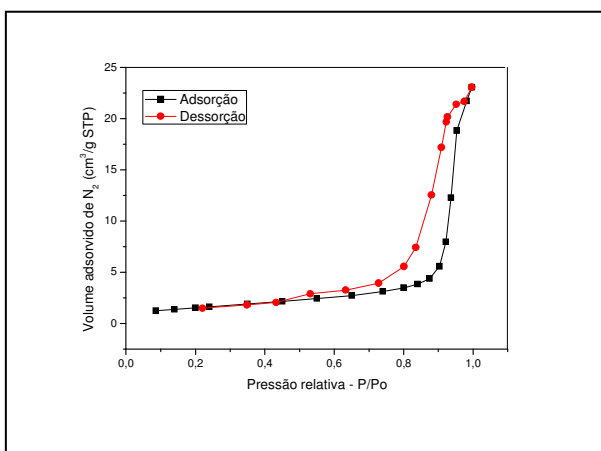


Figura 4.106(c): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 4M por 30 minutos e irradiado por microondas durante 20 minutos.

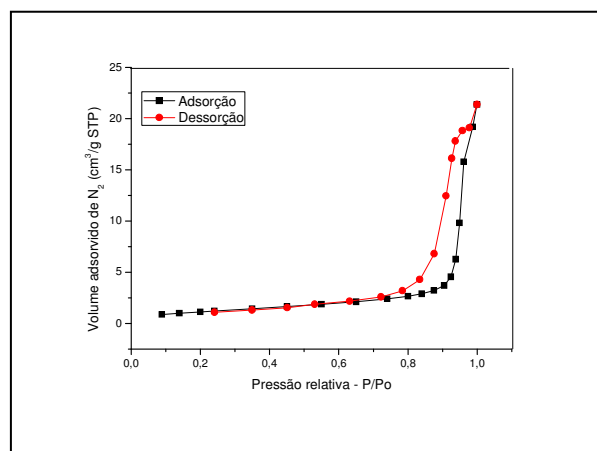


Figura 4.106(d): Isotermas de adsorção e dessorção do nitrato de alumínio decomposto a 650°C ativado com solução ácida 4M por 240 minutos e irradiado por microondas durante 20 minutos.

Na Figura 4.106(a) observou-se isotermas do tipo II, que são características de materiais não porosos ou macroporosos (dimensão de poros

maior que 50nm) e com dois “loops” de histerese distintos, inicialmente do tipo H1, indicando poros esféricos e uniformes com estreita distribuição, e do tipo H2, indicando poros no formato de garrafa, conforme classificação IUPAC. Para as Figuras 4.106(b), 4.106(c) e 4.106(d) observaram-se isotermas do tipo III, que são característicos de materiais não porosos ou macroporosos (dimensão de poros maior que 50nm) e com “loop” de histerese do tipo H1, indicando poros esféricos e uniformes com estreita distribuição, de acordo com a IUPAC.

De acordo com a Tabela 4.1, pode-se fazer uma comparação bem mais detalhada com relação às Figuras 4.106. Observou-se que, para os materiais tratados com solução ácida de 4M por 60 minutos a temperatura de calcinação influenciou no desenvolvimento da fase da alfa. O mesmo pôde se observado quando a calcinação por microondas. Em ambos os tratamentos térmicos utilizados foram obtidos materiais com a presença marcante da alumina alfa.

5.0 Conclusões

De acordo com os resultados obtidos chegaram-se as seguintes conclusões:

- a partir das análises térmicas dos pós sintetizados observou-se a decomposição térmica bem como as possíveis temperaturas de nucleação de novas fases da alumina;
- os materiais submetidos a ativação química apresentaram elevada perda de massa e sofreram transformações exotérmicas durante a calcinação independentemente das condições de concentração e tempo do ataque químico;
- a partir do acetato de alumínio nas concentrações de 2M, 3M e 4M calcinados a 1000°C, os picos de difração de raios X da alumina são bem mais estreitos e intensos, quando comparados as tratamentos anteriores, comprovando assim a eficiência do tratamento químico;
- para os materiais sintetizados a partir do cloreto de alumínio verificou-se que com a calcinação a 900°C as condições de síntese pouco influenciam as fases obtidas, observando-se que os materiais finais são constituídos basicamente por alumina gama ou por alumina gama e traços da fase alfa;
- para os pós sintetizados a partir do cloreto de alumínio e calcinados a 1000°C apresentaram-se constituídos por fase alfa, observando-se uma maior influência das condições de tratamento no material obtido;
- verificou-se que, aparentemente a utilização de elevadas concentrações e pequenos tempos de tratamento conduzem as melhores condições para a obtenção de materiais constituídos basicamente por alumina alfa, para os pós sintetizados a partir do cloreto de alumínio calcinados a 1000°C;
- após calcinação a 1100°C verificou-se que todos os materiais são constituídos por alumina alfa havendo pouca influência das condições de tratamento, para os pós sintetizados a partir da cloreto de alumínio;
- para os materiais sintetizados a partir do cloreto de alumínio e submetidos a energia de microondas por 15 minutos apresentaram-se em sua maioria constituídos por alumina gama ou alumina gama com traços da fase alfa. A exceção foi o material tratado por 4h a 0,5M, que é constituído basicamente por alumina alfa;

- quando da utilização do nitrato de alumínio para calcinação a 900°C, observou-se que menores tempos de tratamento ácido conduziram em todas as concentrações, a exceção da solução 4M, a melhores condições de síntese da alumina alfa;
- quando da calcinação a 1000°C, ainda oriundos do nitrato de alumínio, observou-se que todos os pós foram constituídos basicamente de alumina alfa, com exceção dos materiais ativados com solução de 4M e que todos tempos de ataque químico favoreceram a síntese da alumina alfa;
- quando da calcinação a 1100°C observou-se que todos os pós foram constituídos basicamente de alumina alfa e que todos tempos de ataque químico favoreceram a síntese da alumina alfa, a partir do nitrato de alumínio;
- para as calcinações utilizando energia de microondas, verificou-se que menores concentrações conduziram à melhores resultados quando da irradiação por 15 minutos, entretanto o tempo ótimo de tratamento depende da concentração, para o precursor nitrato de alumínio;
- quando da irradiação por 20 minutos, verificou-se a presença marcante da alumina alfa, com exceção dos materiais ativados por 0,5M por 30 minutos;
- para os materiais submetidos a queima rápida, a partir do nitrato de alumínio, observou-se que todos os pós sintetizados apresentaram-se basicamente constituídos por alumina e não foi possível evidenciar o efeito do ataque químico, entretanto todas as condições de queima rápida conduziram a formação de alumina alfa.
- os materiais, oriundos do nitrato de alumínio, a partir da calcinação por microondas apresentaram áreas específicas variando entre 3 a 15m²/g com diâmetros de poros entre 190 a 485nm;
- para os materiais obtidos após ativação química de 0,5M e 2M e calcinação convencional (1000°C) apresentaram áreas específicas variando entre 4 a 16m²/g com diâmetros de poros entre 213 a 336 nm;

6. Referências Bibliográficas

AGRAWAL, D. K. **Microwave processing of ceramics**. Current Opinion in Solid State & Material Science. v. 3, p. 480-483, 1998.

AGARWAL, S., SAMANTA, S.B., SHARMA, G.L. **Influence of pH on structural and electrical properties of sol-gel derived (Ba, Sr) TiO₃ thin films under humid conditions**. Thin Solid Films, vol.447, pp.502-508, 2004.

AGRAWAL, D., CHENG, J., PEELAMEDU, R. and ROY, R. **Microwave processing of ceramics and metallic materials: developments at Penn State**. In: Current Advances in Materials and Processes, v. 17, n.4, p. 670, 2004.

ALVES, A.K. **Obtenção e controle da morfologia de aluminas sintetizadas por sol-gel**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre-RS, 2005.

APBLETT, A.W., KING, R.B. **Encyclopedia of Inorganic Chemistry**. Ed. John Willey & Sons, Chichester, vol.1, p.103-116, 1995.

BAGWELL, R. B., MESSING, G. L. **Effect of seeding and water vapor on the nucleation and growth of α -Al₂O₃ from γ -Al₂O₃**. Journal of the American Ceramic Society, v. 82, n. 4, p. 825–32, 1999.

BALAGOPAL, N., WARRIER, K.G.K., DAMODARAN, A.D. **Colloidal processing of sol-sprayed ceramic particulate composites**. Journal of the European Ceramic Society, vol.12, pp.449-453, 1993.

BAHLAWANE, N., WATANABE, T. **New sol-gel route for the preparation of pure alpha-alumina at 950°C**. Journal of the American Ceramic Society, v. 83, n. 9, p. 2324–2346, 2000.

BARBOZA, A. C. R. N., CRUZ, C. M. S., GRAZIANI, M. B., LORENZETTI, M. C. F., E. Sabadini. **Aquecimento em Forno de Microondas/ Desenvolvimento de alguns Conceitos Fundamentais** Química Nova, vol.24, nº 6, p. 901, 2001.

BEHMANESH, N., HESHMATI-MANESH, S., ATAIE, A. **Role of mechanical activation of precursors in solid state processing of nano-structured mullite phase.** Journal of Alloys and Compounds, v. 450, p. 421–425, 2008.

BREEN, J.P., BURCH, R., COLEMAN, H.M. **Metal-Catalysed Steam Reforming of Ethanol in the Production of Hydrogen for Fuel Cell Applications.** Applied Catalysis B: Environmental, vol.39, p.65-74, 2002.

CLAR, C., SCIAN, A.N., AGLIETTI, E.F. **Synthesis and characterization of aluminum carboxylate gels.** Thermochimica Acta, n.407, pp. 33-40, 2003.

CLARK, D. E. and SUTTON, W. H. **Microwave processing of materials.** Annual Reviews of Materials Science, v.26, p. 299–331, 1996.

CONSTANTINO, V. H., ARAKI, K., SILVA, D. O., OLIVEIRA, W. **Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático.** Química Nova, vol.25, n.3, 2002.

DENG, Yida, YANG, Qi, LU, Guangwei, HU, Wenbin. **Synthesis of γ -Al₂O₃ nanowires through a boehmite precursor route.** Ceramics International 36, p. 1773–1777, 2010.

GALEMBECK, F. **Nanotecnologia.** Disponível em: <<http://www.fgq.iqm.unicamp.br/>>. Acesso em 08 dez 2008.

GLEITER, H. **Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructured.** Acta Mater, p. 1-29, 2000.

GLEITER, H. **Progress in Materials Science**, vol.33, p.223-315, 1989.

GITZEN, W. H. **Alumina as a Ceramic Material**. Wiley-American Ceramic Society, 1970.

GUTWEIN, L. G.; WEBSTER, T. J. Increased viable osteoblast density in the presence of nanophase compared to conventional alumina and titania particles. **Biomaterials**, v. 25, n. 18, p. 4175–4183, 2004.

HE, J., SCHOENUNG, J. M. **Nanostructured coatings**. *Materials Science and Engineering A*, v, 336, p. 274–319, 2002.

HELLMIG, R. J.; CASTAGNET, J. F.; FERKEL, H. Stability of alumina ceramics bonded with nanoscaled alumina powder. **NanoStructured Materials**, v. 12, p. 1041-1044, 1999.

HERR, U., KAPS, H., KONRAD, A. **Interfacial Eff. Novel Prop. Nanomater**. *Solid State Phenom.* n°94, p.85-93, 2003.

HINKLIN, T., TOURY, B., GERVAIS, C., BABONNEAU, F., GISLASON, J.J., MORTON, R.W., and LAINE, R.M. **Liquid-Feed Flame Spray Pyrolysis of Metalloorganic and Inorganic Alumina Sources in the Production of Nanoalumina Powders**. *Chem. Mater.*, n.16, p. 21-30, 2004.

IBRAHIMA, D.M., ABU-AYANA, Y.M. **Preparation of nano alumina via resin synthesis**. *Materials Chemistry and Physics* n.113, pp.579–586, 2009.

InovaBrasil. Desafios dos nanomateriais. Disponível em: <http://inovabrasil.blogspot.com/2007/08/desafios-dos-nanomateriais.html>. Acesso em 20 dez 2009.

INSTITUTO INOVAÇÃO. **Da pedra lascada aos nanomateriais**. Disponível em: <<http://www.institutoinovacao.com.br/estudos/estudomateriais.pdf>>. Acesso

em 05 dez 2008(a).

INSTITUTO INOVAÇÃO. **Nanotecnologia**. Disponível em: <http://www.institutoinovacao.com.br/estudos/sumario_nano.pdf>. Acesso em 05 dez 2008(b).

KEYSON, D., LONGO, E., VASCONCELOS, J. S., VARELA, J. A., ÉBER, S., DERMADEROSIAN, A. **Síntese e processamento de cerâmicas em forno de microondas doméstico**. *Cerâmica*, vol.52, p.50-56, 2006.

KHALEEL, A.; KAPOOR, P. N.; KLABUNDE, K. J. **Nanocrystalline metal oxides as new adsorbents for air purification**. *NanoStructured Material*, v. 11, n. 4, 459-468, 1999.

KRELL, A. **Grain size dependence of hardness in dense submicrometer alumina**. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 78, n. 4, p. 1118–20, 1995.

KRELL, A., et al. **Processing of high-density submicrometer Al₂O₃ for new applications**. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 86, n. 4, p. 546-553, 2003.

LEE, Y., WEN, S. and WENGLIN, L. **Nano α -Al₂O₃ Powder Preparation by Calcining an Emulsion Precursor**. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.6, nº90, p.1723–1727, 2007.

LEPOT, N., VAN BAELE, M.K., VAN DEN RUL, H., D'HAEN, J., PEETERS, R., FRANCO, D., MULLENS, J. **Synthesis of platelet-shaped boehmite and γ -alumina nanoparticles via an aqueous route**. *Ceramics International*, n.34, pp.1971–1974, 2008.

LEVIN, I., BRANDON, D. **Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences**. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.8, nº 81, pp.1995–2012, 1998.

MACEDO, M. F., BERTRAN, C. A. **Evolução Térmica da Alumina Preparada para Processos Sol-Gel: Fases e Sítios de Coordenação dos Alumínios**. Anais da 20ª Reunião Anual da SBQ. Universidade Federal de Campinas, vol.1, 2001.

MACIEL, A. P., LONGO, E., LEITE, E. R. **Nanostructured Tin Oxide: Synthesis and Growth of Nanocrystals and Nanoribbons**. Química Nova nº6, p 855-862, 2003.

MACKENZIE, K. J. D., TEMUJIN, J., SMITH, M. E., ANGERER, P., KAMESHIMA, Y. **Effects of mechanochemical activation on the thermal reactions of bohemite (γ -AlOOH) and γ -Al₂O₃**. Thermochimica Acta, n.359, pp. 87-94, 2000.

NAMPI, P., P., GHOSH, S., WARRIER, K., G., **Calcination and associated structural modifications in bohemite and their influence on high temperature densification of alumina**. [Ceramics International](#) 37, p. 3329–3334, 2011.

MANI, T. V., PILLAI, P. K., DAMODARAN, A. D., WARRIER, K. G. K., **Dependence of calcinations conditions of bohemite on the alumina particulate characteristics and sinterability**. Materials Letters, n19, p. 237 – 241, 1994.

MANIVASAKAN, P., RAJENDRAN, V., RAUTA, P., R., SAHU, B., B., PANDA, B., K., **Effect of mineral acids on the production of alumina nanopowder from raw bauxite**. Powder Technology 211, p. 77–84, 2011.

MARTHIS, M. D. **Microwave synthesis using multicomponent and multiphase systems**. Tese de doutorado. University Park: The Pennsylvania State University; 1997.

MAZLOUMI, M., KHALIFEHZADEH, R., and SADRNEZHAAD, S.K. **Alumina Nanopowder Production from Synthetic Bayer Liquor**. J. Am. Ceram. Soc., vol.12, nº.89, pp.3654–3657, 2006.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A., **Sinterização de Cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos fundamentais**, Cerâmica vol.53, p.1-10, 2007.

MIMANI, T. **Fire synthesis: preparation of alumina related products**. Resonance, v. 5, p. 50-57, 2000.

MUNRO, R.G. **Evaluated Material Properties for a Sintered α -Alumina**. J. Am. Ceram. Soc., vol.8, nº80, pp.1919–28, 1997.

PARIDA, K. M., PRADHAN, A. C., DAS, J., SAHU, N. **Synthesis and characterization of nano-sized porous gamma-alumina by control precipitation method**. Materials Chemistry and Physics, n.113, pp.244–248, 2009.

PARK, J. Y., OH, S. G., PAIK, U., MOON, S. K. **Preparation of aluminum oxide particles using ammonium acetate as precipitating agent**. Materials Letters, n.56, pp. 429-434, 2002.

PATHAK, L. C., SINGH, T. B., DAS, S., VERMA, A. K., RAMACHANDRARAO, P. **Effect of pH on the combustion synthesis of nano-crystalline alumina powder**. Materials Letters, n.57, pp.380–385, 2002.

PENG, T., LIU, X., DAI, K., XIAO, J., SONG, H. **Effect of acidity on the glycine–nitrate combustion synthesis of nanocrystalline alumina powder**. Materials Research Bulletin n.41, pp.1638–1645, 2006.

PIJOLAT, M., DAUZAT, M., SOUSTELLE, M. **Influence of additives and water vapour on the transformation of transition aluminas into alpha alumina**. Thermochemical Acta, n.122, pp.71-77, 1987.

PRADHAN, J. K., BHATTACHARYA, I. N., DAS, S. C., DAS, R. P., PANDA, R. K., **Characterisation of fine polycrystals of metastable n-alumina obtained through**

a wet chemical precursor synthesis. Materials Science & Engineering B 77, pp. 185-192, 2000.

KARAGEDOV, G., R., MYZ, A.L. **Preparation and sintering pure nanocrystalline α -alumina powder.** Journal of the European Ceramic Society 32, p. 219–225, 2012.

RAO, K. J., VAIDHYANATHAN, B., GANGULI, M., RAMAKRISHNAN, P. A. **Microwave-Assisted Synthesis of Antimony Oxide Nanostructures and their Electrochemical Properties** Chem. Mater, vol.11, p.882, 1999.

ROCO, M.C., WILLIAMS, R.S., ALIVISATOS, P. **Nanotechnology Research Directions.** IWGN Workshop Report, WTEC, 1999.

SHARMA P. K.,VARADAN, V. V.,VARADAN, V. K. **A critical role of pH in the colloidal synthesis and phase transformation of nano size α -Al₂O₃ with high surface área.** Journal of the European Ceramic Society, n.23, p.659–666, 2003.

SIMPSON, T.W., WEN, Q., YU, N., CLARKE, D.R. **Kinetics of the Amorphous: γ - α Transformations in Aluminum Oxide: Effect of Crystallographic Orientation.** J. Am. Ceram. Soc., vol.1, nº81, pp.61–66, 1998.

SUTTON, W. H. **Microwave processing of ceramic materials.** J. Am. Ceram. Soc. Bull., v.68, p.376,1989.

TOK, A. I. Y., BOEY, F. Y. C., ZHAO, X. L. **Novel synthesis of Al₂O₃ nanoparticles by flame spray pyrolysis.** Journal of Materials Processing Technology, v. 178, p. 270–273, 2006.

TONIOLO, J. C., **Síntese de Pos de Alumina nanocristalina por combustão em solução.** Dissertação de Mestrado apresentada a Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2004.

Ullmann's Encyclopedia – Industrial Inorganic Chemicals and Products, Willey-VCH: Weinheim, vol.1, 25-83, 1998.

WANG, S., LI, X., WANG, S., LI, Y., ZHAI, Y. **Synthesis of γ -alumina via precipitation in ethanol.** Materials Letters, n. 62, pp. 3552–3554, 2008.

WANG, J. Y., LI, X., LUI, H., CUI, H., HAN, F., ZHANG, X., BOUGHTON, R.I., **Rapid synthesis of YAG nano-sized powders by a novel method.** Materials Letters, v.58, pp.2377-2380, 2004.

WANG, P., WANG, C., LIN, L., ZHU, Y., XIE, Y. **Efficient Preparation of submicrometer α -alumina powders by calcining carbon-covered alumina.** Journal of the American Ceramic Society, v. 89, n. 9, p. 2744–2748, 2006.

WANG, P., WANG, C., LIN, L., ZHU, Y., XIE, Y. **Efficient Preparation of submicrometer α -alumina powders by calcining carbon-covered alumina.** Journal of the American Ceramic Society, v. 89, n. 9, p. 2744–2748, 2006.

WEBSTER, T. J.; SIEGEL, R. W.; BIZIOS, R. Design and evaluation of nanophase alumina for orthopaedic / dental applications. **NanoStructured Materials**, v. 12, p. 983-986, 1999.

Wikipédia. Disponível em:
http://pt.wikipedia.org/wiki/Hidr%C3%B3xido_de_alum%C3%ADnio. Acesso em 20 jan 2010.

YU, P., YANG, R., CHANG, Y. and YEN, F. **Fabrication of Nano-Scaled α -Al₂O₃ Crystallites Through Heterogeneous Precipitation of Boehmite in a Well-Dispersed θ -Al₂O₃-Suspension.** J. Am. Ceram. Soc., vol.8, nº.90, p.2340–2346, 2007.