

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por Emília Celma de Oliveira Lima e aprovada pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Fernando Galembeck
Prof. Dr. Persio de Souza Santos
Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem

Campinas, 20 de maio de 1991

Fernando Galembeck
Fernando Galembeck - Presidente da banca

UNIVERSIDADE ESTADUAL
DE CAMPINAS

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE METAFOSFATOS
DE ALUMÍNIO: UM NOVO PIGMENTO BRANCO

TESE DE MESTRADO

EMÍLIA CELMA DE OLIVEIRA LIMA

ORIENTADOR: PROF. DOUTOR FERNANDO GALEMBECK

CAMPINAS

1991

MC-9107849



a meu pai, Espedito, aos
meus irmãos Marcos, Célia
e Francisco

e

à memória de minha mãe.

ao Prof. Miguel Cunha Filho,
por sua dedicação aos jovens
e pelo seu empenho na formação
de novos químicos, dedico e
agradeço.

ÍNDICE

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	iii
I. INTRODUÇÃO.....	001
I.1 - Fosfatos.....	001
I.2 - Condensação de fosfatos.....	004
I.3 - Precipitados de fosfatos de alumínio.....	007
I.4 - Uso de fosfatos em materiais.....	009
I.5 - Pigmentos brancos.....	012
I.6 - Sólidos não cristalinos.....	017
I.7 - Antecedentes.....	020
I.8 - Objetivos.....	020
II. MATERIAIS E MÉTODOS.....	021
II.1 - Materiais.....	021
II.2 - Metodologia.....	022
II.2.1 - Preparação das amostras.....	022
II.2.2 - Tratamentos térmicos.....	026
II.2.3 - Análise química.....	026
II.2.4 - Análise instrumental.....	028
II.2.5 - Obtenção de filmes pigmentados.....	037
II.2.6 - Determinação da intensidade de luz refle- tida pelos filmes.....	038
III. RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	039
III.1 - Obtenção dos metafosfatos de alumínio.....	039

III.2	- Caracterização Estrutural.....	045
III.3	- Análises térmicas.....	048
III.4	- Análise termcondutimétrica.....	052
III.5	- Transformações térmicas das amostras 4 e 6	057
III.6	- Transformações térmicas em pastilhas de metafosfatos de alumínio.....	061
III.7	- Partículas de metafosfatos de alumínio....	065
III.8	- Filmes pigmentados com TiO_2 e partículas ocas de metafosfatos de alumínio.....	075
IV.	DISCUSSÃO.....	077
V.	CONCLUSÕES.....	086
VI.	PERSPECTIVAS.....	087
VII.	REFERÊNCIAS.....	088

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

ao Prof. Dr. Fernando Galembeck pela orientação desta tese, dedicação e pelo incentivo constante;

à Prof. Judith Feitosa Rodrigues pela minha iniciação científica e a todos os meus professores;

aos colegas Dario, Wilson, Edvani, Pompeu, Maria do Carmo, Ricardo Aurélio, Miriam, Denise, Claudio, Regina, Moita, Efigênia Carlos, Dener, Ricardo Ferreira, Marisa, Marco, Guilherme, Suzana e Carminha pela colaboração e convívio no laboratório;

aos amigos de pós graduação e república, Nívia, André e Anderson;

às amigas Ivete, Regina e Cristina Pela amizade e apoio quando cheguei em Campinas;

à Maria do Carmo e a todos os funcionários do Instituto de Química da UNICAMP;

ao Juraci pelas análises termococondutimétricas;

ao Prof. Nivaldo Baccan pelas determinações de alumínio;

ao Prof. Miguel Jafelicci, UNESP de Araraquara pela utilização do picnômetro de hélio;

ao Prof. Massao Yonashiro, UNESP de Araraquara pela obtenção das curvas de análise térmica diferencial;

ao CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

Dióxido de titânio é amplamente usado como pigmento branco por possuir elevada capacidade de retroespalhamento de luz visível, o que deriva de seu alto índice de refração. Teoricamente, prevê-se que espalhadores de luz tão bons quanto as substâncias de alto índice de refração podem ser partículas ocas de materiais com quaisquer índices de refração. Esta tese trata da obtenção e caracterização de metafosfatos de alumínio e da avaliação da eficiência de partículas ocas obtidas por tratamentos térmicos dessas substâncias como espalhadores de luz.

Metafosfatos de alumínio não-estequiométricos com diferentes composições foram preparados por mistura simultânea de soluções aquosas de nitrato de alumínio, hidróxido de amônio e metafosfato de sódio vítreo. As preparações foram realizadas seguindo um plano fatorial 2^3 cujas variáveis foram as concentrações molares desses reagentes, em dois níveis.

A caracterização dos metafosfatos de alumínio e dos seus produtos de tratamento térmico foi efetuada por: análise elementar, espectrofotometria no infravermelho, difratometria de raios X, análises térmicas, análise termocondutimétrica, determinação de densidade em picnômetro de hélio e índice de refração, microscopia eletrônica de transmissão e de varredura, microscopia óptica e ultramicroscopia.

As propriedades dos precipitados estão estreitamente relacionadas com as suas composições. Os pós que apresentam elevado teor de fosfato amolecem em baixas temperaturas e expandem sob aquecimento, permitindo a obtenção de partículas e monolitos com células fechadas. Já os pós ricos em alumínio sinterizam em temperaturas mais elevadas e não sofrem expansão com o aquecimento. A detecção das temperaturas em que ocorre o amolecimento dos pós pode ser feita convenientemente por análise

termocondutimétrica.

Foram realizadas medidas da refletância de filmes de PVA contendo partículas ocas de metafosfato de alumínio em substituição a dióxido de titânio. A refletância desses filmes mostram que partículas ocas de metafosfato de alumínio possuem elevado poder de espalhamento de luz e podem substituir dióxido de titânio em mais que 80% do volume de pigmento, sem prejuízo da opacidade dos filmes.

ABSTRACT

Preparation and Characterization of Aluminum Metaphosphates: A New White Pigment

Titanium dioxide is widely used as a white pigment, because it is a powerful light backscatterer due to its high refractive index. It may be predicted, following Mie's theory, that hollow particles of any refractive index may also be good scatterers. The subject of this thesis is the preparation and characterization of aluminum metaphosphates and the evaluation of the products of their thermal treatment, as light scatterers.

Non-stoichiometric aluminum metaphosphates of different chemical compositions were prepared by mixture of aluminum nitrate, ammonium hydroxide and (vitreous) sodium metaphosphate aqueous solutions. These preparations followed a 2^3 factorial plan, in which the variables were the molar concentrations of reagents, in two levels.

The characterization of aluminum metaphosphates and of the products of their thermal treatment was done by elemental analysis, infrared spectra, X-ray diffraction, thermoconductivity measurements, transmission and scanning electron microscopy, optical microscopy and ultramicroscopy.

The properties of these precipitates are closely related to their chemical compositions. High-phosphate powder softens at lower temperatures and expands under heating, allowing the preparation of closed cell particles and monoliths. Aluminum-rich powders undergo sintering at higher temperatures and do not expand, under heating. The detection of softening temperatures of the solids was conveniently done by thermoconductimetric analysis.

PVA films were obtained, either containing TiO_2 or partly replacing TiO_2 with aluminum metaphosphate hollow particles. The reflectances of these films were determined and they show that the hollow particles can replace at least 60% of TiO_2 as pigment, without impairing the opacity of films.

I - INTRODUÇÃO

I.1. FOSFATOS [1,2]

Fosfatos são sais ou ésteres de óxoácidos do fósforo (V). Ocorrem na natureza na forma de diversos (cerca de 200) minerais cristalinos, dentre os quais os mais abundantes são as apatitas $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$, cujos membros mais comuns são as fluoroapatitas $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, cloroapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, e hidroxiapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Rochas de fosfatos não-cristalinos, também são encontradas em grandes quantidades. Outra fonte natural de fosfatos inorgânicos são os ossos dos vertebrados. A estrutura óssea de uma pessoa adulta consiste em aproximadamente 60% de $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$. Os ésteres de fosfatos são os componentes principais de toda matéria viva e desempenham papéis vitais em muitos processos biológicos, tais como: síntese proteica, fotossíntese, armazenagem e transmissão do código genético, fixação de nitrogênio e inúmeras outras rotas metabólicas.

Na indústria, os fosfatos inorgânicos são produtos ou fazem parte de muitos processos químicos. Por exemplo: K_3PO_4 é usado como absorvente de H_2S em efluentes gasosos e como regulador eletrolítico no controle da estabilidade de látex sintético durante a polimerização de estireno e butadieno; NaH_2PO_4 é usado como agente fosfatizante de superfícies de aços e como constituintes de tintas anticorrosivas; os fosfatos de cálcio têm uma faixa ampla de aplicação tanto na indústria de alimentos como na de fertilizantes; os fosfatos de amônio são usados como fertilizantes especiais, como nutrientes em fermentações e como inibidores de chama em materiais celulósicos. Os fosfatos são ainda usados em detergentes, rações para animais, dentifrícios, dispersantes, etc.

Os oxoácidos de fósforo mais importantes estão na tabela I, e os ácidos que dão origem a fosfatos são os ácidos fosfóricos, que estão em negrito.

TABELA I Oxoácidos de fósforo

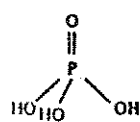
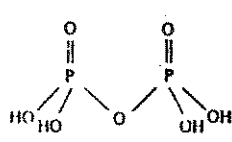
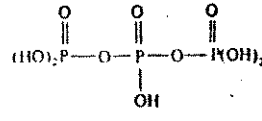
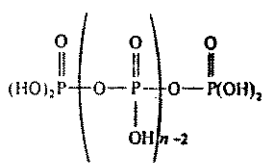
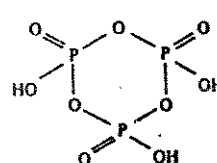
Fórmula	Nome	Estrutura
H_3PO_4	Ácido ortofosfórico	
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Ácido difosfórico ou ácido pirofosfórico	
$\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	Ácido trifosfórico	
$\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$	Ácido polifosfórico (foram isolados até n = 17)	
$(\text{HPO}_3)_3$	Ácido trimetafosfórico cíclico	

TABELA I Oxoácidos de fósforo

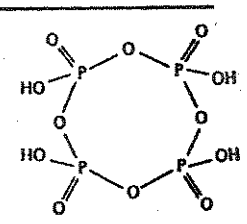
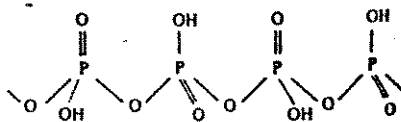
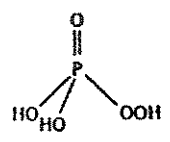
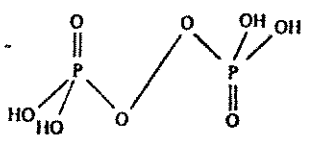
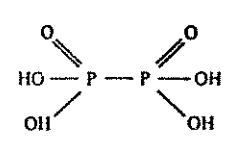
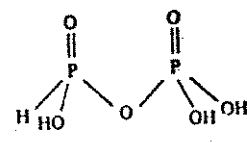
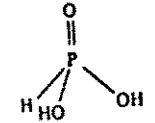
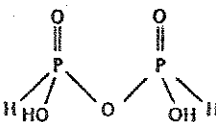
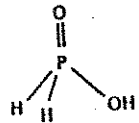
Fórmula	Nome	Estrutura
$(\text{HPO}_3)_4$	Ácido tetrametafosfórico cíclico	
$(\text{HPO}_3)_n$	Ácido polimetafosfórico	
H_3PO_5	Ácido peroximonofosfórico	
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$	Ácido peroxidifosfórico	
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$	Ácido hipofosfórico	
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$	Ácido isofosfórico	
H_3PO_3	Ácido fosfônico ou Ácido fosforoso	

TABELA I Oxoácidos de fósforo

Fórmula	Nome	Estrutura
$H_4P_2O_5$	Ácido difosfônico ou Ácido pirofosforoso	
H_3PO_2	Ácido fosfínico ou Ácido hipofosforoso	

Nestes ácidos todos os hidrogênios ligados a oxigênios são ionizáveis e portanto podem ser trocados sucessivamente, formando um grande número de sais. Por exemplo, o ácido trifosfórico pode formar cinco diferentes sais de sódio, dependendo do número de hidrogênios trocados.

I.2. CONDENSAÇÃO DE FOSFATOS [3,4]

As moléculas dos ácidos fosforicos podem polimerizar por condensação produzindo estruturas poliméricas (denominadas fosfatos condensados ou polifosfatos) que são constituídas de unidades PO_4 tetraédricas, ligadas entre si através do oxigênio. Esta é uma propriedade incomum às substâncias inorgânicas e é responsável pela grande diversidade de compostos fosfatados.

Uma vez que cada tetraedro pode fazer ligação com até três de seus vértices, na formação dos polifosfatos podem resultar estruturas com duas ou três dimensões. A existência de cadeias poliméricas em sistemas com polidispersão de ânions pode justificar a formação de vidros e géis amorfos. A formação de cristais ocorre quando há predominância de uma ou poucas espécies aniônicas e as condições ambientais (solvente, temperatura)

permitem a mobilidade dos íons até os núcleos de crescimento.

Os fosfatos condensados são a única classe de substâncias inorgânicas que conservam propriedades poliméricas em solução. Estes ânions não polimerizam em solução e sofrem pouca degradação por hidrólise, em taxas comparáveis às da degradação solvolítica de muitos polímeros orgânicos [5,6].

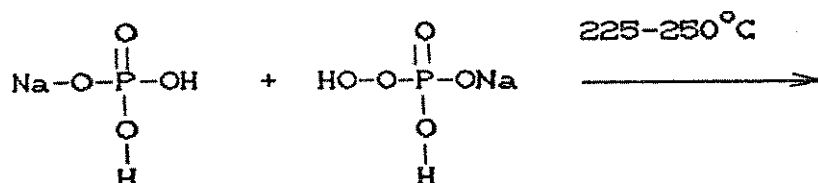
Metafosfatos de sódio (polifosfatos de sódio) [7]

Existem três polifosfatos de sódio que possuem relevante importância industrial: o polimetafosfato de sódio vítreo, o trimetafosfato de sódio cíclico e o metafosfato de sódio insolúvel.

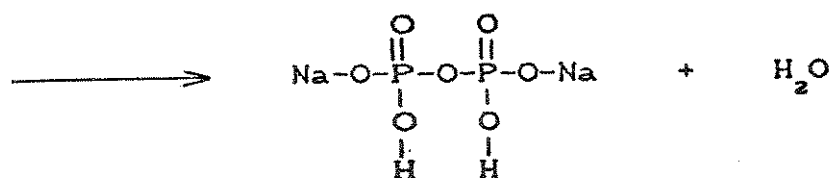
Estas substâncias são preparadas a partir do mesmo composto (dihidrogenofosfato de sódio) sendo as condições de reação os fatores determinantes do tipo de produto formado.

i) polimetafosfato de sódio vítreo

Pirofosfato ácido de sódio é preparado pelo aquecimento de dihidrogenofosfato de sódio entre 225 e 250°C, por condensação de duas moléculas deste e eliminação de uma molécula de água.

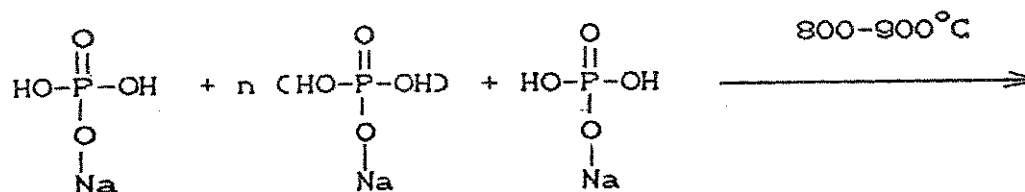


Dihidrogenofosfato de sódio

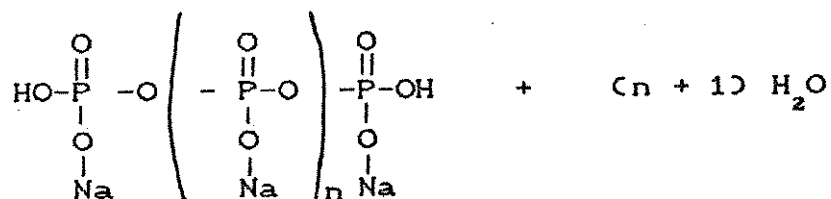


Pirofosfato ácido de sódio

Quando dihidrogenofosfato de sódio é aquecido a 800-900°C, transforma-se em uma massa fundida e quase toda a água é eliminada. O fundido é resfriado rapidamente (entre chapas de aço resfriadas) e se transforma em uma fina camada de vidro transparente. A reação é :



Dihidrogenofosfato de sódio



Polimetafosfato de sódio vítreo

Esta substância foi sintetizada pela primeira vez por Thomas Graham, em 1833 e por isso é conhecida como sal de Graham. Comercialmente é vendida como hexametafosfato de sódio vítreo, porém esse termo é empregado incorretamente. O hexametafosfato seria a substância com seis unidades PO_3 , e o produto vendido comercialmente possui em média de 13 a 18 unidades.

ii) Trimetafosfato de sódio cíclico

Esta substância é obtida pelo aquecimento de dihidrogeno fosfato entre 530 e 600°C. Nesta temperatura não ocorre fusão do reagente. Três moléculas de dihidrogeno fosfato são ligadas com a eliminação de três moléculas de água para formar um anel. Este composto é um sólido branco cristalino e pode ser preparado através de outros métodos.

iii) Metafosfato de sódio insolúvel

Metafosfato de sódio insolúvel é conhecido também como sal de Maddrell. O produto comercial é preparado pelo aquecimento de dihidrogeno fosfato de sódio entre 475 e 500°C. O produto cristalino pouco solúvel em água é formado rapidamente em pequenas quantidades.

Esta substância pode ser obtida como subproduto nas preparações de polimetafosfato de sódio vítreo e metafosfato de sódio cíclico, se as condições de reação não forem devidamente controladas.

I.3. PRECIPITADOS DE FOSFATOS DE ALUMÍNIO

As dificuldades existentes no desenvolvimento de um modelo para a precipitação de fosfatos por sais de alumínio, são decorrentes da escassez de dados referentes as interações entre fosfato e alumínio [8].

As reações de $Al(III)$ em meio aquoso são mais complicadas que as do íon fosfato, porque aquelas envolvem tanto espécies mononucleares como polinucleares, além de fases insolúveis. O íon metálico Al^{3+} livre e não hidrolisado, existe somente em pH muito baixo. É altamente hidratado e coordenado octaetricamente por seis moléculas de água. Com o aumento de pH o íon hidratado se

hidrolisa, produzindo hidroxialumínio catiônico, hidróxido de alumínio e hidroxaluminatos mononucleares e polinucleares [9].

Hsu [10] mostrou que Al^{3+} e $Al(OH)_3$ polimérico reagem com fosfatos diferentemente. Al^{3+} tende a formar complexos solúveis com fosfato; já o polímero precipita fosfato imediatamente.

Sato e Sato [11] mostraram que a adição de hidróxido de sódio a soluções aquosas de fosfato e alumínio com relação $Al/P = 1$ até atingir diferentes pHs, produz sólidos amorfos de composição $AlPO_4 \cdot xAl(OH)_3 \cdot yH_2O$ com ($x \leq 1$, $y = 2-3$). Os precipitados obtidos a baixo pH possuem relações $Al/P < 1$; a pH aproximadamente neutro, $Al/P = 1$ e a alto pH $Al/P > 1$. As composições dos precipitados são fortemente influenciadas pelas temperaturas de precipitação e pela agitação.

A obtenção de muitos precipitados de fosfatos de alumínio com diferentes composições, por mistura de soluções de sais de alumínio e fosfato, é descrita na literatura [12-14]. Alguns destes precipitados são cristalinos, mas muitos outros são amorfos. Alguns têm composição estequiométrica bem definida, outros não. Alguns são dissolvidos em HCl prontamente e outros só podem ser dissolvidos após prolongado aquecimento. A formação de complexos solúveis de fosfato e alumínio também é citada.

Os fatos citados acima demonstram que ainda não existe uma descrição completa das condições sob as quais os vários produtos podem ser formados. Sabe-se no entanto que a natureza destes depende de uma série de fatores, tais como: as concentrações das soluções reagentes e a relação Al/P empregada na preparação, a natureza e concentração dos outros componentes, o pH das soluções, a ordem de mistura, o tempo de agitação e possivelmente ainda outros fatores [10].

I.4. USO DE FOSFATOS EM MATERIAIS

Aglutinantes para refratários

O mais comum uso de fosfatos em materiais é como cimento aglutinante (binding agent) na indústria de refratários.

Os aglutinantes são substâncias adicionadas à argamassa que promovem uma ligação efetiva entre as partículas cerâmicas em baixa temperatura de cura ; isto é, são substâncias que auxiliam na sinterização. Os aglutinantes são responsáveis pela existência de cerâmicas altamente resistentes à temperatura, utilizadas em fundições de vidro e metal. Em refratários especiais, o aglutinante permite que cerâmicas de alta resistência térmica sejam processadas em temperaturas relativamente baixas, diminuindo os custos operacionais [15,16].

Dentre os fosfatos utilizados como auxiliares de sinterização, estão: ácido fosfórico, fosfato de amônio, fosfatos e polifosfatos de alumínio, fosfatos mistos de cromo e alumínio, polifosfatos de metais alcalinos e fosfatos ácidos de magnésio. Embora os aglutinantes fosfatados mais estudados sejam os fosfatos e polifosfatos de alumínio [17-19], poucos dados são disponíveis para comparar a eficiência dos aglutinantes obtidos de diferentes fontes de fosfato.

Vidros especiais

A obtenção de vidros de fosfato e metafosfato é descrita na literatura como resultante de reações em fase sólida entre P_2O_5 e óxidos metálicos, ocorrendo em temperaturas superiores a $1200^{\circ}C$ [20,21]. Os óxidos metálicos utilizados são os de metais alcalinos, alcalino-terrosos e metais de transição. Os metais de transição como Fe, Ni, Cr e Ti são utilizados para a obtenção de vidros com propriedades óticas específicas e maior resistência ao

ataque químico [22]. Já os vidros de $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ são estudados devidos às suas propriedades elétricas [23]. As propriedades destes vidros dependem da relação metal/fósforo e da natureza do metal empregado.

Trocadores de íons e catalisadores

Os trocadores iônicos a base de fosfatos são obtidos como géis amorfos, quando preparados por rápida precipitação a frio. A agitação dos géis em diferentes intervalos de tempo e temperaturas, no meio de precipitação, leva à cristalização do material [24,25]. No caso do fosfato de zircônio ($\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) o processo de cristalização é bastante lento, o que permite o controle do grau de cristalinidade. Esta substância possui estrutura lamelar e forma complexo intermolecular que possuem importantes propriedades físico-químicas [26].

No início da década de 80 foi descoberta uma classe de fosfatos de alumínio microporosos [27]. Estes materiais são semelhantes a zeólitas em muitas propriedades e podem ser usados como adsorventes de espécies moleculares, como catalisadores e suportes para catalisadores. Estas substâncias constituem a primeira família de adsorventes inorgânicos sintéticos sem silício. Eles exibem poros intracristalinos com volume de 0,04 a 0,35 cm^3/g e poros de adsorção com dimensões de 0,3 a 0,8 nm, superando todos os volumes e dimensões de poros conhecidos em peneiras moleculares de silicatos. A dimensão uniforme dos poros, definida pela estrutura cristalina, permite o uso destes materiais em separação seletiva por forma e por tamanho, assim como o uso como catalisadores.

Fosfatos de alumínio porosos obtidos por coprecipitação (quando soluções ácidas de Al^{+3} e PO_4^{-3} são neutralizadas) [28,29] são utilizados como suportes de catalisadores de reações de

polimerização, isomerização e outras reações de hidrocarbonetos. Nestes compostos a relação Al/P tem importância fundamental. Pequenas variações nesta relação ocasionam mudanças muito sérias nas propriedades dos suportes, que influenciam largamente a atividade do catalisador.

Materiais bioicerâmicos

Hidroxiapatita $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ é uma matéria prima de biocerâmicas. Em sua forma natural esta substância constitui 60% dos ossos de vertebrados e 96% do esmalte dentário [30]. A substância sintética é preparada por reação entre nitrato de cálcio e hidrogenofosfato de amônio, controlando-se o pH com hidróxido de amônio. A biocerâmica policristalina e densa é obtida por calcinação de hidroxiapatita entre 1000 e 1200°C por 1 hora. As etapas do processo são rigorosamente controladas para que a microestrutura cristalina desejada seja obtida [31,32].

Esta biocerâmica é atóxica e altamente biocompatível. Na medicina, é utilizada em cirurgias maxilofaciais para reconstituição, por meio de enxertos, de narizes e queixos acidentados. Também é adequada para a confecção de prótese em ortopedia e no implante de dentes artificiais [32].

Devido à sua alta compatibilidade biológica, partes transplantadas com este material tornam-se parte da estrutura humana, ao longo do tempo. A utilização deste material é sem dúvida imprescindível nos dias atuais. Diversas pesquisas tem sido dedicadas à sua síntese e caracterização de suas propriedades e à obtenção de outros fosfatos de cálcio com propriedades semelhantes [30,32].

I.4. PIGMENTOS BRANCOS [33,34]

Pigmentos brancos são materiais que apresentam a propriedade de espalhar a luz visível, sem absorvê-la. Em um filme de tinta, estes materiais atuam fazendo com que a luz branca incidente seja retroespalhada sem penetrar o substrato da tinta no qual seria absorvida (Figura 1).

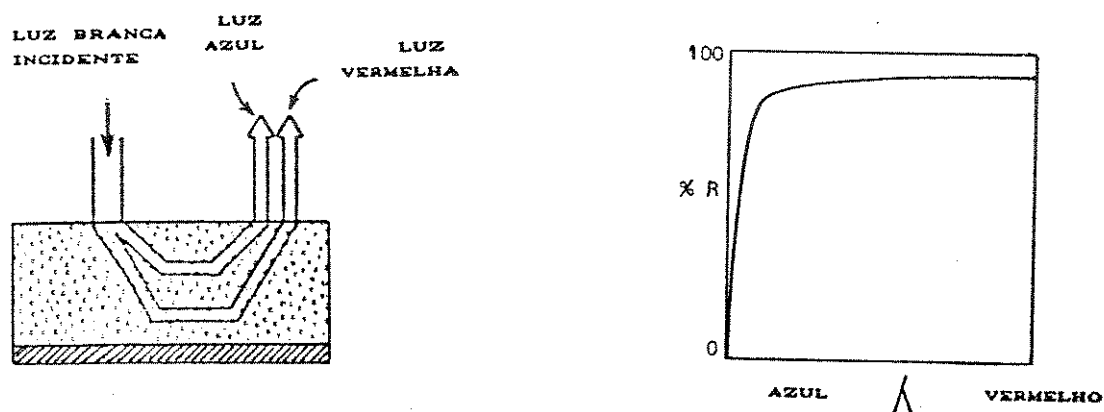


Figura - 1 Espalhamento de luz em um filme de tinta branca

A propriedade de uma tinta cobrir completamente um substrato é denominada poder de cobertura, ou em inglês "hiding power" (HP). HP pode ser expresso fisicamente como a área do substrato coberta por unidade de volume de tinta. Uma vez que o poder de cobertura de uma tinta é atribuído à presença do pigmento na tinta, seu valor expressa diretamente a eficiência da cobertura do pigmento [35].

A capacidade de uma substância espalhar luz depende de diversos fatores; em um pigmento branco, o principal fator é o seu índice de refração (n_p) e a diferença entre este e o índice de

refração (n_o) do meio no qual o pigmento está disperso. Isto é conhecido há vários anos e muitas relações entre o poder de cobertura e alguma função de (n) têm sido apresentadas na literatura. A função que apresenta melhor correlação com HP é a de Lorentz-Lorenz, M, definida na Equação 1.

$$M = \frac{\left(\frac{n_p}{n_o} \right)^2 - 1}{\left(\frac{n_p}{n_o} \right)^2 + 2} \quad \text{Equação 1.}$$

A relação entre a função de Lorentz-Lorenz e o poder de cobertura relativo de uma série de pigmentos brancos, em filmes de acrílico ($n = 1,493$), está apresentada na Figura 2. Uma expressão aproximada para M pode ser dada pela equação $M = 0,4(n_p - n_o)$. Esta simples expressão evidencia a importância do índice de refração para a eficiência de pigmentos brancos.

A busca de novos pigmentos brancos implica na busca de sólidos com elevado índice de refração. Como este é uma propriedade determinada pela estrutura atômica e cristalina de cada substância, que pode ser calculada teoricamente com boa precisão, considera-se já há muito tempo, que rutilo é um pigmento com propriedades insuperável.

Com base na teoria de Mie [36], pode ser demonstrado que a eficiência máxima de espalhamento de luz verde, por dióxido de titânio, ocorre quando as partículas possuem diâmetros de aproximadamente $0,25 \mu m$. Os trabalhos mais recentes com pigmentos brancos tiveram como objetivo a otimização do tamanho de partículas de materiais tais como caulim, diatomitos e outros

para serem utilizadas como extensores deste pigmento [37,38]. Extensores, também conhecidos por cargas, são pós finos utilizados como dispersantes de pigmentos, causando o espaçamento uniforme entre suas partículas. Um extensor também tem importância na redução do preço da tinta, porque substitui parte do dióxido de titânio.

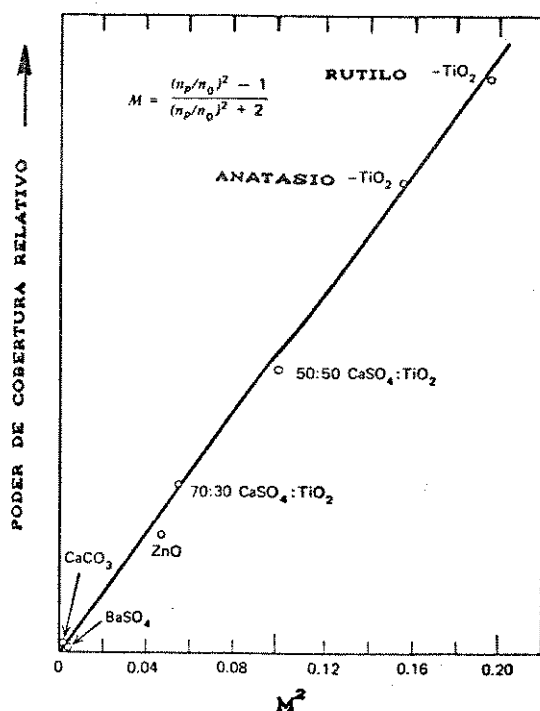


Figura 2 Gráfico apresentando a relação entre poder de cobertura relativo (HP) e a função de Lorentz- Lorenz ao quadrado (M^2).

Espalhamento de luz em dispersões gás-sólido

É conhecido há muito tempo que bons espalhadores de luz são meios bi- ou multifásicos que apresentam grande flutuação de índice de refração com a posição [39]. Bons espalhadores de luz podem ser conseguidos dispersando-se partículas de alto índice de refração em meios de baixo índice de refração, como foi descrito na seção anterior. O mesmo resultado pode ser obtido por introdução de bolhas de gás, interstícios ou poros em um sólido ou líquido de qualquer índice de refração.

A importância da porosidade ou de interstícios ocupados com ar no poder opacificante de pigmentos para papel tem sido demonstrada recentemente por diversos trabalhos [40-42]. Considerando apenas o ponto de vista ótico, num sistema composto de partículas de pigmento empacotadas, o sólido representa uma fase contínua na qual interstícios de ar estão dispersos e agem como centros espalhadores de luz. Obviamente, a forma e tamanho das partículas do pigmento desempenha papel importante, uma vez que a estrutura porosa é determinada pela acomodação mútua do sólido. Foi demonstrado por Climpson e Taylor [40] que poros com diâmetros entre 0,3 e 0,9 μ m, em vazios intersticiais de argila compactada, contribuem significativamente para o espalhamento de luz. Alince e Leproustre [42] calcularam a variação no coeficiente de espalhamento de luz em um filme de tinta tanto em função do tamanho de partícula do pigmento como do tamanho dos espaços vazios entre as partículas

Poros abertos , poros fechados e espalhamento de luz

A presença de interstícios (esféricos ou não) ocupados com ar, em filmes de tinta, dá uma grande contribuição ao seu poder de cobertura, porque proporciona grandes variações locais de índice de refração [39].

múltiplas interfaces sólido-ar. No entanto, se os poros são abertos e o ar é deslocado pela resina quando estes pós são usados em tintas, estes sólidos deixam de ser eficientes como pigmentos. A interface sólido-ar é substituída pela interface sólido resina, diminuindo a diferença de índices de refração e portanto diminuindo o espalhamento. Sólidos com células fechadas conservam as interfaces sólido-ar mesmo quando são dispersos em outros meios, líquidos ou sólidos, conservando assim a propriedade de serem bons espalhadores de luz.

Existem hoje pigmentos produzidos industrialmente [43] com células fechadas (hollow pigments) e que são feitos com copolímero estireno-acrílico. Estes materiais por si só não formam filmes e possuem água encapsulada, quando em dispersão. Esta água evapora e forma bolhas de ar no filme de tinta, uma vez que esta esteja seca ou curada [44]. Estes pigmentos surgiram no final da década de 80 e na indústria de tintas podem substituir em até 30% o dióxido de titânio [45].

Coeficiente de espalhamento em sistemas ar-sólido

Até o presente momento, muitas dificuldades são encontradas para a análise quantitativa do espalhamento de luz por poros, interstícios ou bolhas de ar, devido à complexidade dos cálculos teóricos. O tratamento teórico do espalhamento de luz por vazios esféricos criados na estrutura pigmento-resina tem sido feito com base na teoria de Mie [36], que é válida para partículas isoladas. O múltiplo espalhamento que ocorre em sistemas reais (como os interstícios e as bolhas de ar entre partículas de pigmento em um filme de tinta), pode ser avaliado fazendo-se uso de aproximações teóricas, introduzidas inicialmente pela teoria de Kubelka-Munk [46].

Ross [40] constatou que o coeficiente de espalhamento, s , de um filme com concentração inferior a 8% de rutilo corresponde a

aproximadamente dois terços do valor calculado usando a equação 2:

$$s = 0,75 (1 - \cos\theta) \times Q_{sca} \times (1,5/D) P \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

D = diâmetro da partícula

Q_{sca} = coeficiente de espalhamento de Mie

$(1 - \cos\theta)$ = fator necessário para considerar a assimetria da intensidade de luz espalhada e a distribuição de microesferas.

P = concentração volumétrica do pigmento.

Q_{sca} e $\cos\theta$ são funções do índice de refração do pigmento e de X , onde $X = \pi D/\lambda$ e λ é o comprimento de onda da luz. O coeficiente de espalhamento calculado pela equação 2 é dado em unidades do inverso da espessura, d , do filme de tinta. Ele também pode ser relacionado à refletância do filme de tinta sobre um substrato preto (R_0) ou ao coeficiente de espalhamento do filme sobre um substrato branco (s_v) de refletância w , através da equação mais conhecida da teoria de Kubelka-Munk, válida para pigmentos de absorção desprezível (Equação 3).

$$s \times d = s_v \times w = R_0/(1-R_0) \quad \text{Equação 3}$$

1.5. SÓLIDOS NÃO-CRISTALINOS

Aspectos gerais

Muitos catalisadores, suportes para catalisadores, fibras óticas, filmes finos, vidros, géis e muitos outros materiais com potencialidades para inúmeras aplicações possuem um fator em

comum: são sólidos não-cristalinos [47].

Sólidos não cristalinos não possuem ordem a longa distância isto é, não possuem periodicidade translacional, suas estruturas são similares às de líquidos super resfriados. (Figura 3). Os difratogramas de raios-X dessas substâncias apresentam halos largos e difusos no lugar das nítidas figuras e anéis de difração de Bragg observadas nos experimentos realizados com monocristais e sólidos policristalinos, os quais caracterizam a periodicidade a longas distâncias. As estruturas não cristalinas são denominadas estruturas amorfas, e abaixo da temperatura de amolecimento são chamadas de vidros [48].

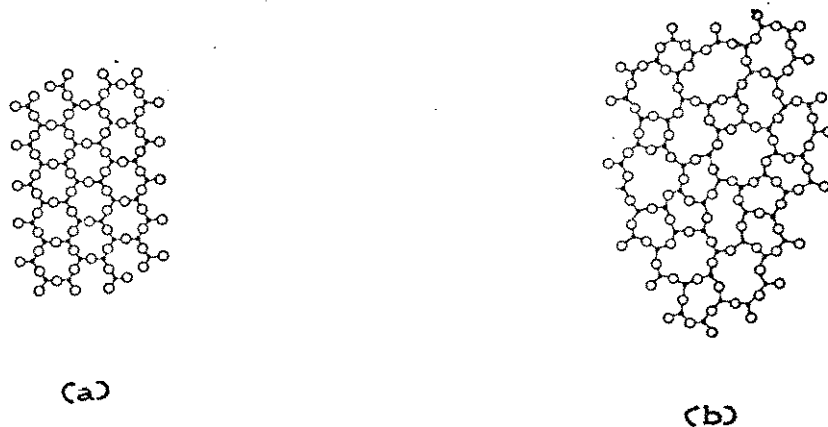


FIGURA - 3 Representação bidimensional da estrutura de: a) material cristalino, caracterizado por periodicidade a curta e a longa distância. b) material não-cristalino, caracterizado por periodicidade a curta distância e ausência desta, a longa distância.

Um sólido amorfo pode ser considerado diferente de um sólido cristalino por possuir excesso de energia e entropia, com relação ao cristal. Estas são incorporadas durante o processo de preparação, o qual deve ser suficientemente rápido para impedir a formação de material cristalino, impedindo que os átomos atinjam estados de menor energia [49].

estados de menor energia [49].

A técnica mais comum de preparação de materiais não cristalinos é o rápido resfriamento de matéria fundida. Filmes finos amorfos podem ser preparados por rápida condensação de vapores, através das técnicas de evaporação ou "sputtering". Irradiação de sólidos cristalinos com feixes de elétrons ou neutrons de alta energia também pode produzir amorfização.

Sólidos amorfos podem ainda ser formados quando a velocidade de reação da sua formação é maior que a requerida para a formação de cristais, este é o caso da formação de muitos óxidos metálicos: precipitados de hidróxidos de ferro amorfos podem ser facilmente obtidos misturando-se rapidamente soluções de sais de ferro e hidróxido de amônio [50].

Materiais não-cristalinos possuem uma transição térmica denominada transição vítrea. A temperatura de transição vítrea (T_g) é identificada para muitos sólidos não cristalinos e é uma característica importante para muitos polímeros e vidros inorgânicos. Ela condiciona a faixa de temperatura na qual o material pode ser utilizado. Velocidades de cristalização em sólidos são desprezíveis abaixo de T_g , mas podem possuir elevado valor acima dela. T_g também é importante no fenômeno de coalescência e crescimento de partículas amorfas. A formação de sólidos compactos por sinterização requer mobilidade e difusão de íons e moléculas, ao menos na superfície do sólido [51]. Portanto, nos sólidos não cristalinos, só pode ocorrer acima de T_g .

I.6. ANTECEDENTES DESTA TESE

O laboratório em que fiz este trabalho possui uma linha de pesquisa cujo tema é obtenção, caracterização e determinação das propriedades de sólidos inorgânicos, isolados ou em compósitos poliméricos [52-56]. Um dos resultados recentes nesta área foi a constatação de que íons fosfato inibem a cristalização de óxido de ferro. Esta observação induziu Pompeu Pereira de Abreu Filho, em sua Tese de Doutorado [57], a investigar mais profundamente o comportamento de hidroxossais de ferro (III) em presença de fosfatos. Nesse trabalho, constatou-se que metafosfato de ferro (III) não cristalino produz uma espuma sólida de células fechadas, por aquecimento a temperaturas maiores que 620°C e um vidro preto de baixa viscosidade a temperaturas de aproximadamente 1200°C [58-59].

A obtenção da espuma sólida de metafosfato de ferro (III) surgiu como um caminho para a obtenção de sólidos contendo células fechadas. Estes sólidos são desejáveis em muitos casos como por exemplo, isolantes para altas temperaturas, cargas leves para cimentos, resinas e outros materiais e ainda como pigmento branco, se o sólido for branco. Por essa razão, foi decidido investigar a possibilidade de obtenção de partículas ocas, brancas, feitas de metafosfato de alumínio.

I.7. OBJETIVOS

i) obtenção e caracterização físico-química e morfológica de metafosfatos de alumínio com diferentes relações Al/P;

ii) exame das transformações morfológicas induzidas pelo aquecimento dessas substâncias.

iii) avaliação das propriedades de partículas ocas, obtidas por tratamentos térmicos dos pós como pigmentos brancos.

II - MATERIAIS E MÉTODOS

II.1. MATERIAIS

Nitrato de alumínio p.a. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ VETEC
Hexametáfosfato de sódio vítreo p.a. $(\text{NaPO}_3)_n$ NUCLEAR
Hidróxido de Amônio (28%) p.a. VETEC
Álcool etílico (95%) p.a. MERCK
Solução padrão de alumínio-Titrisol MERCK
Óxido de lantânio p.a. La_2O_3 MERCK
Cloreto de sódio p.a. MERCK
Hidrogenofosfato disódico p.a. Na_2HPO_4 QUÍMICA MODERNA
Molibdato de amônio p.a. $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ MERCK
Ácido perclórico (70%) p.a. QUÍMICA MODERNA
Ácido nítrico p.a. MERCK
Ácido clorídrico p.a. MERCK
Ácido sulfúrico p.a. MERCK
Sulfito de sódio p.a. MERCK
Sulfato de hidrazínio p.a. MERCK
Álcool n-propílico p.a. MERCK
Iodeto de cério p.a. MERCK
Diiodometano p.a. ALDRICH
Cloronaftaleno p.a. VETEC
Bromotriclorometano p.a. MERCK
Tetracloreto de carbono p.a. VETEC
Nujol SCHERING
Dióxido de titânio (anatásio) p.a. RIEDEL
Látex de PVA - Rhodopas 569 D RHODIA

II.2. METODOLOGIA

II.2.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os metafosfatos de alumínio (MfAl) foram preparados por precipitação, utilizando-se o método esquematizado no fluxograma apresentado na figura 4.

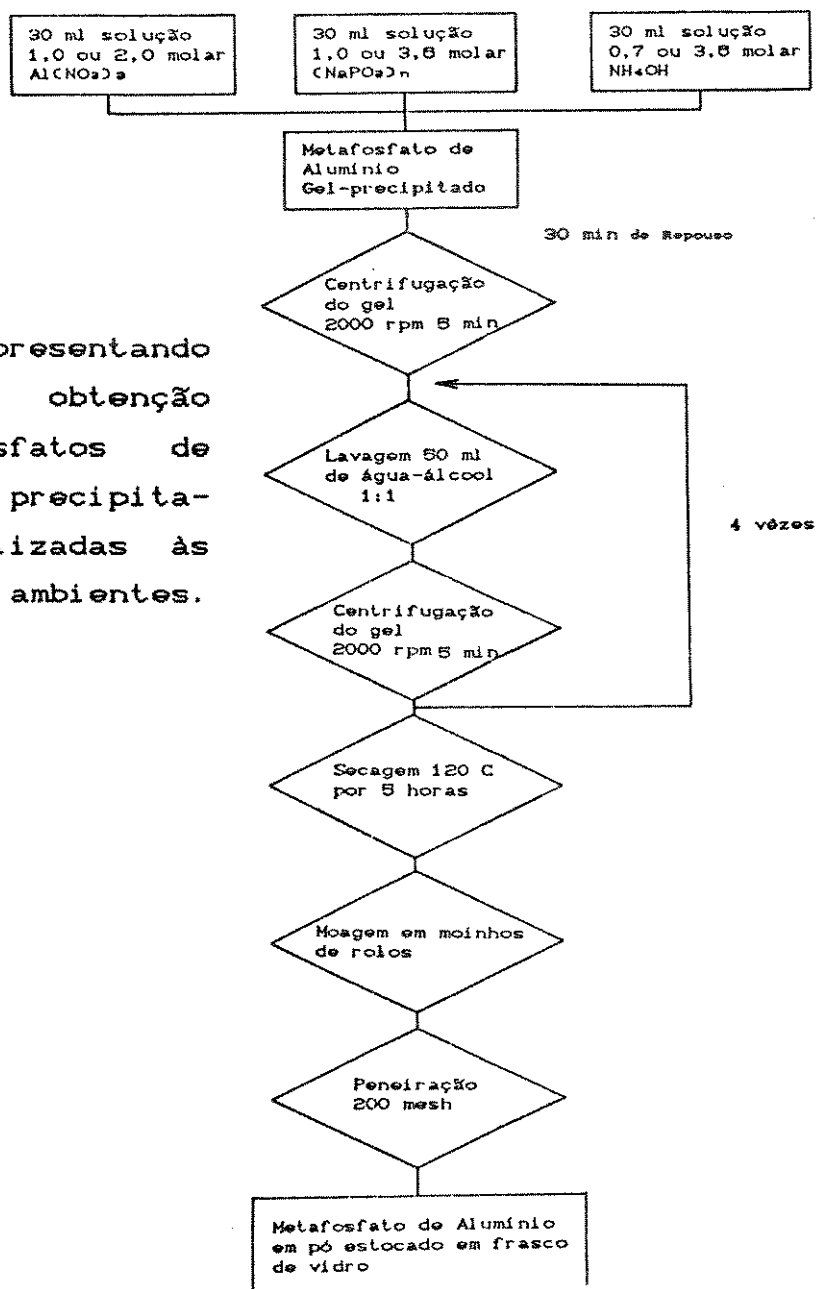


FIGURA - 4. Fluxograma apresentando as etapas de obtenção dos metafosfatos de alumínio. As precipitações são realizadas às temperaturas ambientes.

Planejamento do experimento

A idéia da elaboração de um planejamento fatorial para a obtenção dos metafosfatos de alumínio surgiu da necessidade de se ter uma variação sistematizada das concentrações de alumínio, fósforo e hidróxido de amônio na preparação dos materiais. Para isso o fatorial foi elaborado, considerando como variáveis as concentrações molares de soluções aquosas de nitrato de alumínio, hexametafosfato de sódio vítreo e hidróxido de amônio. As três variáveis foram consideradas em dois níveis cada uma, o que resultou em um planejamento fatorial 2^3 , com 8 experimentos [60]. Os níveis das variáveis consideradas no planejamento são apresentados na tabela abaixo.

TABELA - II Níveis das variáveis consideradas no planejamento fatorial da obtenção dos metafosfatos de alumínio.

VARIÁVEL	NÍVEL BAIXO(-)	NÍVEL ALTO(+)
A- Concentração de $Al(NO_3)_3$	1,0 M	2,0 M
B- Concentração de $(NaPO_3)_n$	1,0 M	3,6 M
C- Concentração de NH_4OH	0,7 M	3,6 M

Fazendo-se a combinação dessas variáveis, pode-se efetuar precipitações utilizando quatro diferentes relações molares Al:P em concentrações baixa e alta de hidróxido de amônio, conforme está detalhado na tabela III.

Precipitação

Os ensaios de precipitação foram efetuados em um reator semi-batelada com capacidade para 150 ml, o qual está esquematizado na figura 5.

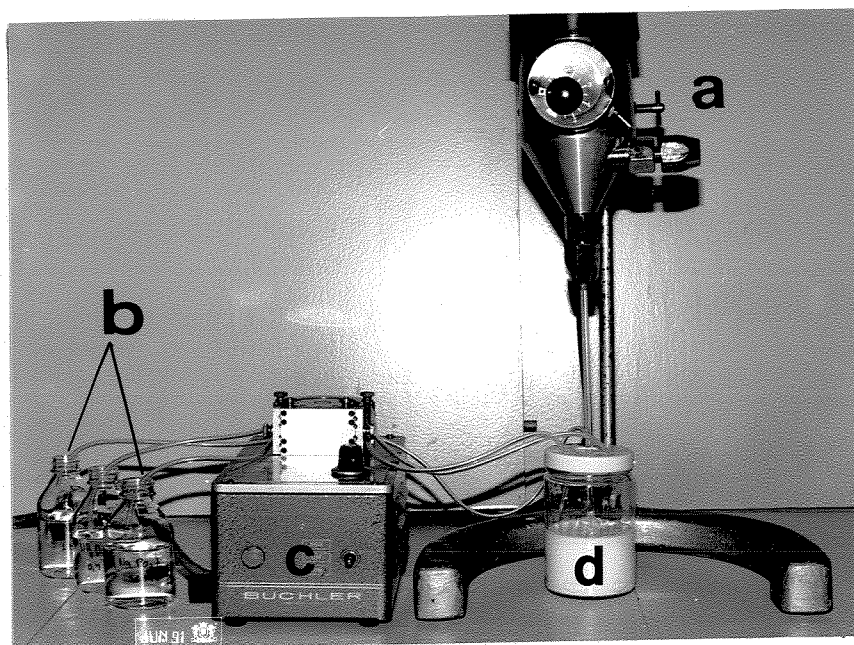


FIGURA - 5. Arranjo experimental utilizado nas precipitações dos metafosfatos de alumínio.

- (a) Agitador mecânico
- (b) Soluções dos reagentes
- (c) Bomba peristáltica
- (d) Frasco de precipitação (reator)

As precipitações foram realizadas alimentando-se o reator (d) com soluções aquosas de nitrato de alumínio, hexametáfosfato de sódio vítreo e hidróxido de amônio (b). Usou-se 30 ml de cada solução na concentração desejada. O transporte das soluções foi

feito usando-se uma bomba peristáltica (c) com 4 canais (Buchler Instruments), de vazão variável. As vazões nos três canais utilizados foram previamente determinadas. Quando necessário, os volumes das soluções foram corrigidos para garantir que a relação molar entre os reagentes e o pH se mantivessem constantes, durante a precipitação. A vazão usada em cada preparação foi de 9 ml min⁻¹, por canal.

No início de cada precipitação, o reator foi previamente carregado com 20 ml de água e, sob agitação, iniciou-se a alimentação com as soluções dos reagentes. Os ensaios de precipitação foram realizados à temperatura ambiente. Todos os precipitados ficaram em repouso por 30 min antes de serem centrifugados, com exceção do número 3, que ficou em repouso por 48 horas. Os sobrenadantes foram recolhidos em frascos. Com exceção do número 3, todos permanecem límpidos, passados 13 meses, desde a precipitação.

TABELA - III Combinações das variáveis e relações molares Al:P:Na empregadas nas preparações dos metafosfatos de alumínio.

NÚMERO DO EXPERIMENTO	VARIÁVEL (A)	VARIÁVEL (B)	VARIÁVEL (C)	RELAÇÃO Al:P:Na
1	-	-	-	1:1:1
2	+	-	-	1:0,5:0,5
3	-	+	-	1:3,6:3,6
4	+	+	-	1:1,8:1,8
5	-	-	+	1:1:1
6	+	-	+	1:0,5:0,5
7	-	+	+	1:3,6:3,6
8	+	+	+	1:1,8:1,8

II.2.2. TRATAMENTOS TÉRMICOS

Calcinação de pós e pastilhas

Pastilhas das amostras, conformadas em um pastilhador de aço inox, com diâmetro de 13 mm e espessura de 1-3 mm, foram calcinadas em mufla por 15 min ao ar nas temperaturas de 200 a 900°C ($\pm 5^\circ\text{C}$) em intervalos de 100°C.

As amostras números 4 e 6, que apresentam relações Al/P muito diferentes, foram escolhidas para um acompanhamento detalhado de suas transformações térmicas. Aliquotas de 0,5 g dessas amostras foram colocadas em cadinhos de alumina, e calcinadas em mufla, por 30 min ao ar nas temperaturas de 200, 400, 600, 800, 1000 e 1200°C.

Obtenção de partículas ocas de metafosfato de alumínio

As partículas ocas de metafosfato de alumínio foram obtidas por calcinação da amostra número 4, em cadinho de platina, na temperatura de $(700 \pm 2)^\circ\text{C}$ ao ar por 5 min, em mufla.

II.2.3. ANÁLISE QUÍMICA

Determinação de alumínio

As determinações de alumínio foram feitas por absorção atômica utilizando um espectrofotômetro PERKIN-ELMER modelo 5000, operando em chama de óxido nitroso.

Para efetuar a determinação fez-se a dissolução de 0,3 g (pesadas até 0,01 mg) da amostra em 20 ml de HCl 1:1 a quente, transferindo-se a solução resultante para um balão de 100 ml. 10 ml desta solução foram transferidos para um outro balão de 100 ml, ao qual foram adicionados 10 ml de solução 10.000 ppm de cloreto de lantânio. A solução resultante foi diluída a 100 ml, com os

quais se efetuou a medida de absorvância.

O valor da absorvância da solução foi convertido em mg de alumínio usando-se uma curva padrão. Foram usadas soluções padrões de cloreto de alumínio nas concentrações de 10 a 100 ppm. As soluções padrões também continham 1000 ppm de cloreto de lantânio, para evitar interferência do ion fosfato.

Determinação de fósforo

As determinações de fósforo foram feitas espectrofotometricamente utilizando o método do azul de molibdênio [61]. Este método baseia-se na medida da absorvância a 825 nm do complexo de coloração azul, formado pelo fosfato e molibdato, na presença de um agente redutor (sulfato de hidrazina).

A dissolução das amostras foi feita transferindo-se para um erlenmeyer 0,1 g do sólido (pesado até 0,01 mg) e 15 ml de uma solução 3:1 de ácido clorídrico e nítrico concentrados. Aqueceu-se a mistura até a dissolução e, após esfriar, adicionou-se 10 ml de ácido perclórico 20% (m/v). Aqueceu-se novamente até a liberação de vapores brancos e manteve-se o aquecimento neste ponto por 1 min. Deixou-se a solução esfriar até a temperatura ambiente, adicionou-se 60 ml de ácido perclórico 1:5, agitou-se para dissolver o precipitado e filtrou-se transferindo-se a solução para um balão volumétrico.

As determinações de fósforo foram feitas a partir de uma alíquota da solução obtida na dissolução da amostra fazendo-se o desenvolvimento da cor conforme está descrito na referência [61].

As leituras de absorvância foram feitas em um fotômetro UV-Visível Micronal, modelo B382; foram convertidos em mg de fósforo usando-se uma curva padrão feita a partir de soluções padrões de Na_2HPO_4 com concentrações de fósforo entre 0,05 e 0,25 ppm.

Determinação de sódio

As determinações de sódio foram feitas por fotometria de chama usando-se um fotômetro de chama Micronal, modelo B262.

Para efetuar as determinações fez-se a dissolução de 0,1 g (pesadas até 0,01 mg) da amostra em 20 ml de HCl 1:1 a quente, transferindo-se a solução resultante para um balão de 200 ml.

O valor da intensidade da radiação emitida pela chama, quando a amostra foi aspirada, foi convertido em mg de sódio usando-se uma curva padrão. Foram usadas soluções padrões de NaCl com concentrações de sódio entre 2 e 10 ppm.

II.2.4. ANÁLISE INSTRUMENTAL

Espectrofotometria no infravermelho

Obteve-se espectros à temperatura ambiente, na região entre 4000 e 200 cm^{-1} usando-se um espectrofotômetro infravermelho Perkin-Elmer, modelo 1430, utilizando pastilhas preparadas pela dispersão dos sólidos em CsI (1:200), prensadas utilizando $1,9 \times 10^7$ Pa de pressão, após prévia evacuação.

Difratometria de raios-X

Os difratogramas de raios-X dos materiais originais e dos produtos de tratamentos térmicos, foram obtidos, empregando-se o método do pó, em um difratômetro Shimadzu, modelo XD-3A. Usou-se radiação $K\alpha$ de cobre, gerada a 30 KV e 20 mA e os difratogramas foram registrados a uma velocidade de $2^\circ \text{ } 2\theta \text{ min}^{-1}$. As amostras foram peneiradas em peneira de 200 mesh e expostas à radiação suportadas em uma lâmina de vidro escavada.

Determinação de densidade em picnômetro de hélio

As determinações de densidade em picnômetro de hélio foram feitas usando-se um picnômetro de multi-volume, Micromeritics, modelo 1305 (pertencente ao Instituto de Química da UNESP, Araraquara, SP). O princípio de funcionamento do picnômetro baseia-se na redução do volume de uma câmara devido à presença do sólido. Esta diferença de volume, que é equivalente ao volume da amostra, é determinada medindo-se o deslocamento do gás hélio entre a câmara que contém a amostra e uma câmara anexa, interligadas por uma válvula.

Análise termogravimétrica (ATG)

As curvas termogravimétricas dos sólidos foram obtidas utilizando-se uma balança termogravimétrica DuPont, modelo 1090. Foram registradas no intervalo de temperatura desde a ambiente até 1000°C , com velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de N_2 .

Análise térmica diferencial (ATD)

As curvas de análise térmica diferencial foram obtidas utilizando-se um aparelho DTA-7000 Perkin-Elmer (pertencente ao Instituto de Química da UNESP, Araraquara, SP). Os registros foram feitos desde a temperatura ambiente até a temperatura de 1000°C , com uma velocidade de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob fluxo de ar sintético.

Determinação de índice de refração

O índice de refração da amostra de número 4 foi determinado utilizando o método de imersão, fazendo-se medidas espectrofotométricas da transmitância a 650 nm de dispersões do

sólido em uma série de líquidos de índices de refração conhecidos. Foram utilizadas substâncias puras ou soluções compostas de duas substâncias, cobrindo uma faixa de índice de refração de 1,7380 a 1,3840. 3 mg do pó, peneirado em malha 400, foram dispersos em 3 ml de cada líquido e sonicados a 25 KHz, por 5 min. As composições das soluções utilizadas e os respectivos índices de refração são apresentados na tabela IV.

TABELA - IV Substâncias e soluções utilizadas na determinação do índice de refração do metafosfato de alumínio.

SUBSTANCIA OU SOLUÇÃO	INDICE DE REFRAÇÃO (n_D)
Diiodometano	1,7380
Cloronaftaleno	1,6310
Solução cloronaftaleno tetracloreto de carbono 3:1	1,5920
Solução cloronaftaleno tetracloreto de carbono 2:2	1,5590
Bromotriclorometano	1,5044
Tetracloreto de carbono	1,4580
Solução n-propanol tetracloreto de carbono 1:3	1,4380
Solução n-propanol tetracloreto de carbono 2:2	1,4185
Solução n-propanol tetracloreto de carbono 3:1	1,4010
N-propanol	1,3840

O gráfico obtido, plotando-se índice de refração do líquido versus percentagem de transmitância das dispersões, está apresentado na figura 6. O índice de refração da amostra é obtido da abcissa do ponto de intersecção das duas curvas.

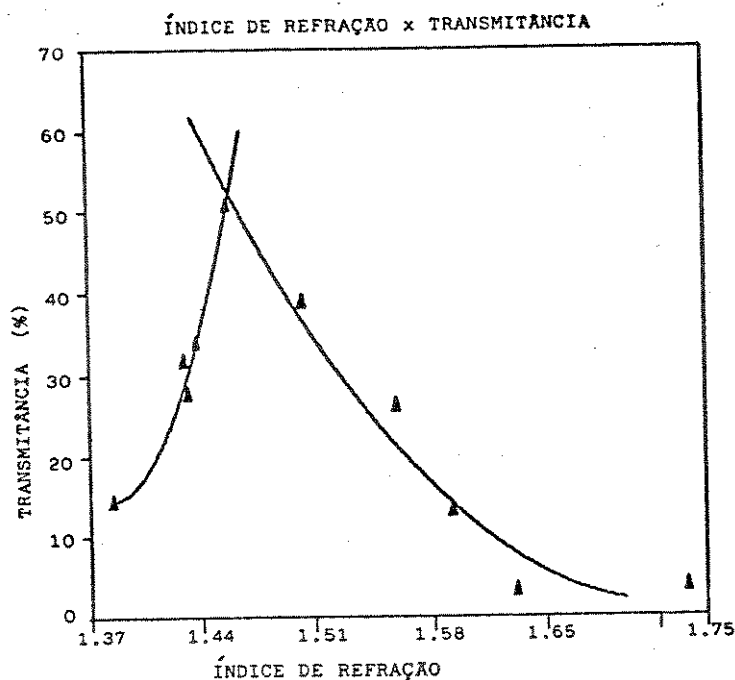


FIGURA - 6. Gráfico utilizado na determinação do índice de refração. n_D da amostra 4 = 1,46.

Análise termocondutimétrica

As análises termocondutimétricas foram realizadas em um condutivímetro construído para medir resistência elétrica de sólidos em função da temperatura, a qual pode variar desde a ambiente até 1000°C , a uma velocidade de 5 a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Os componentes do sistema elétrico do condutivímetro são apresentados na figura 7. Os eletrodos são de aço inóx niquelado, sendo aplicada sobre as pastilhas uma tensão de $0,5 \text{ Vp}$ a uma frequência de 1 KHz . O sistema permite leitura linear em seis faixas de medida que vão de $1 \mu\text{S/cm}$ a 1 S/cm . A figura 8 apresenta o esquema completo do sistema termocondutimétrico. Este aparelho foi construído por Juraci Ferraz Valente Filho, sob orientação do professor Omar Teschke, do Instituto de Física (IFGW) da UNICAMP.

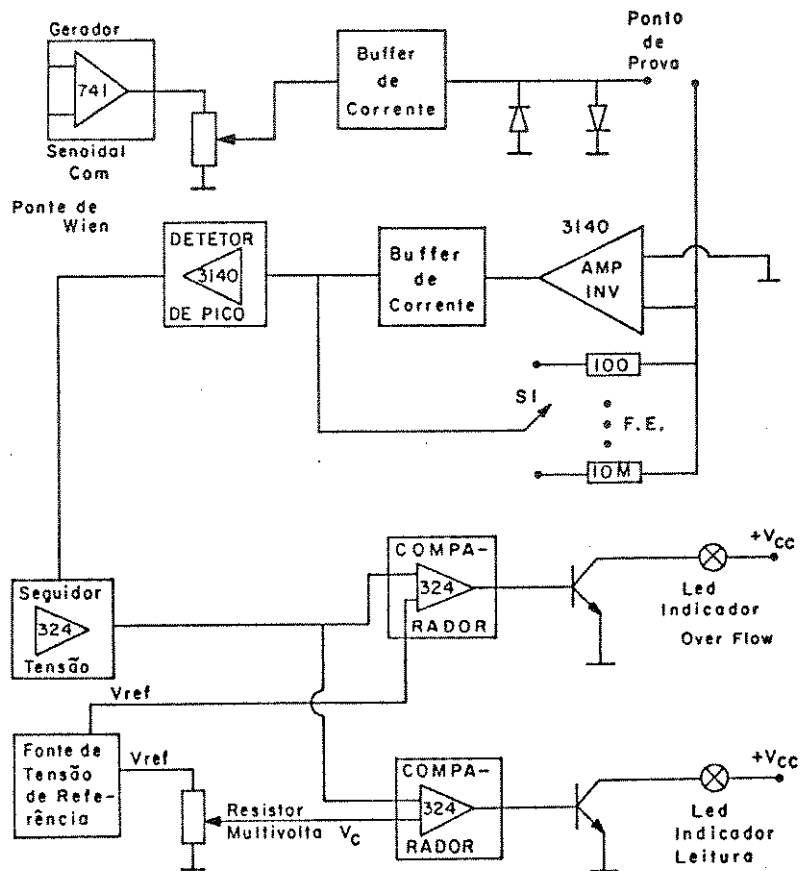


FIGURA - 7. Condutivímetro utilizado para as análises termococondutimétricas.

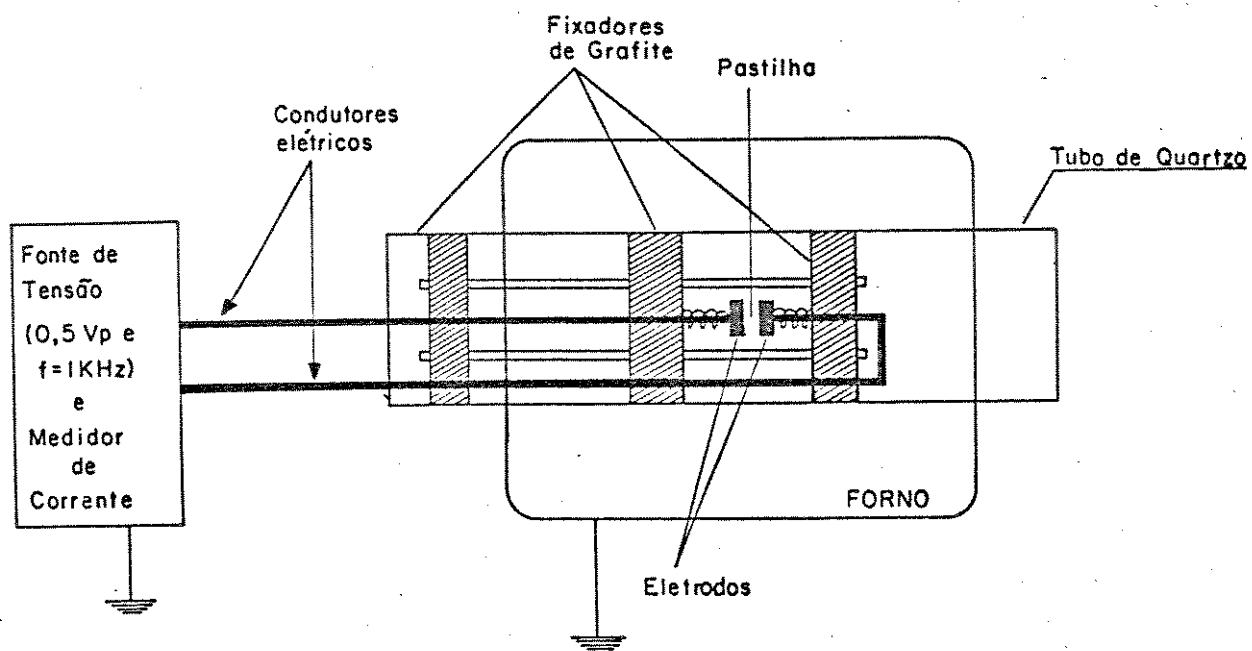


FIGURA - 8. Sistema termocondutimétrico.

As pastilhas dos materiais usados para as medidas são produzidas em um pastilhador de aço inox. Os pós são prensados usando-se $1,9 \times 10^7$ Pa de pressão, produzindo pastilhas de 13mm de diâmetro e 2 a 3mm de espessura. Para melhorar as propriedades mecânicas das pastilhas e evitar fratura por efeito do aquecimento, as pastilhas são ainda prensadas em uma prensa isostática, aplicando-se $3,3 \times 10^7$ Pa de pressão.

A prensa isostática consiste de duas peças de aço inox que estão apresentadas na figura 9. O cilindro (a) é cheio com etanol e as pastilhas são embaladas em látex sob vácuo (b) e são imersas no líquido. O cilindro é fechado com um pistão (c), sobre o qual é aplicada uma pequena pressão até que o líquido seja expelido por um orifício na parte superior do pistão, evidenciando a saída de ar. O orifício é fechado, com um parafuso aplicando-se sobre o pistão a pressão desejada. Para isso utiliza-se uma prensa hidráulica (Schwing Siwa) com capacidade para $7,0 \times 10^7$ Pa, como está apresentado na figura 10.

As pastilhas são submetidas a um prévio aquecimento, até 300°C , para a eliminação da água adsorvida e fracamente ligada nos materiais. O condutivímetro retorna à temperatura ambiente, sendo então reiniciado o aquecimento e as leituras de resistência em função da temperatura. As leituras são realizadas em intervalos de aproximadamente 25°C e a velocidade de aquecimento é em média $7^\circ\text{C}/\text{min}$.

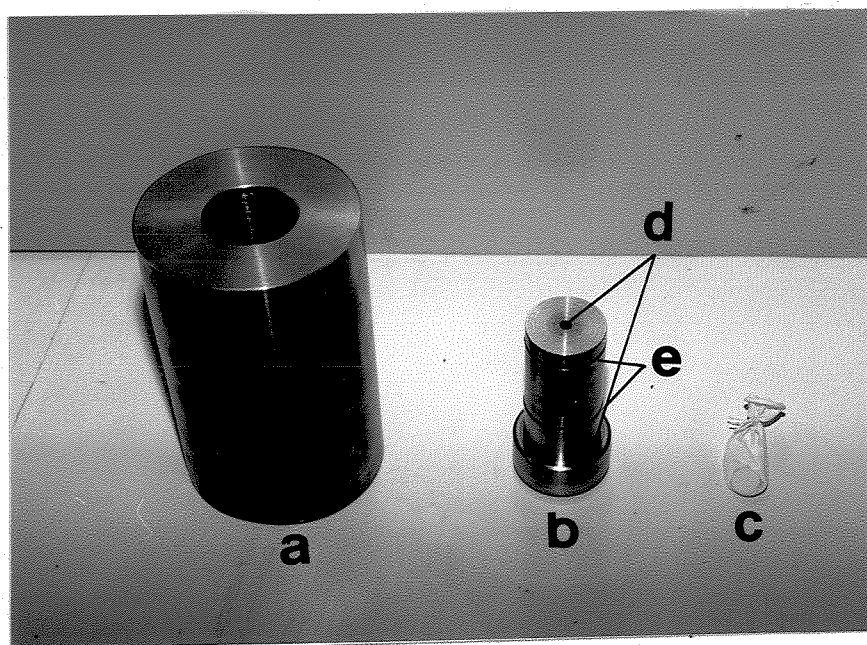


FIGURA - 9 Componentes da prensa isostática.

- a) Cilindro de aço inox. b) Pistão de aço inox.
c) Pastilha a ser prensada embalada em látex, sob vácuo.
d) Orifício para saída de ar. e) O-ring para vedação.

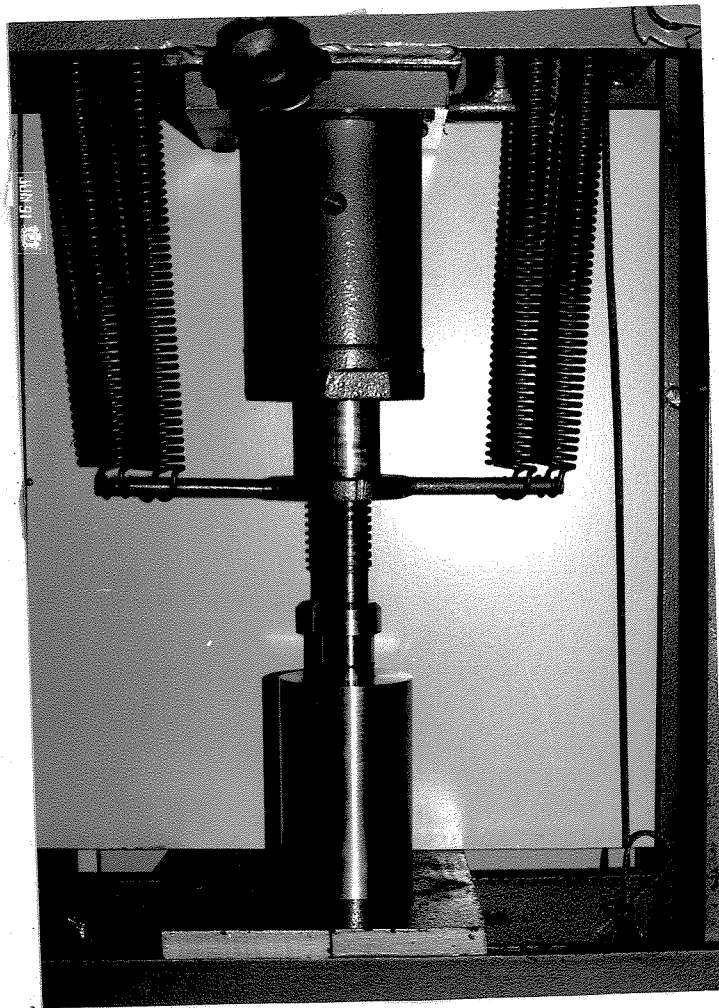


FIGURA - 10 Prensagem Isostática.

Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Jeol T 300. As amostras, seção de fratura de pastilhas espumadas ou não, foram fixadas em um suporte (cilindro de latão) com cola condutora e, em seguida cobertas (por evaporação) com camadas de ouro e carbono.

Microscopia eletrônica de transmissão

Micrografias eletrônicas de transmissão foram obtidas em um microscópio Zeiss EM-902 (80 kV). 3 mg de cada amostra foram dispersos em 3 ml de álcool n-propílico e sonicados por 5 min. As dispersões foram colocadas em telas de cobre cobertas com filmes de parafina e carbono.

Microscopia ótica e ultramicroscopia

Micrografias óticas e ultramicrografias foram obtidas em um microscópio Olympus modelo CBAK. As amostras foram dispersas em Nujol e as micrografias foram obtidas i) em campo claro, utilizando-se somente a iluminação do microscópio; ii) em campo claro, usando também a imagem ultramicroscópica, além daquela obtida utilizando a iluminação do microscópio. A imagem ultramicroscópica é obtida iluminando a amostra com um feixe de um laser He/Ne (Opto), filtrado com filtro vermelho, sob incidência rasante; iii) campo escuro, desligando-se a iluminação do microscópio mas utilizando o laser como fonte de iluminação, sob incidência rasante.

II.2.5. OBTENÇÃO DE FILMES PIGMENTADOS

Foram preparados filmes de TiO_2/PVA , MgAl/PVA e filmes mistos

TiO₂/MfAl/PVA, substituindo frações de volume de TiO₂ por partículas ocas de metafosfato de alumínio. Os filmes são preparados dispersando os pigmentos em látex de PVA, utilizando um PVC (Pigment Volume Concentration) de 36%, valor indicado para uma tinta látex de TiO₂ [62]. As dispersões das partículas são feitas em um homogeneizador manual com capacidade para 3ml. Os filmes são formados estendendo-se as dispersões homogeneizadas sobre lâminas de microscópio com limitadores de espessura de 200 µm, e secos ao ar.

II.2.6. DETERMINAÇÃO DA INTENSIDADE DE LUZ REFLETIDA PELOS FILMES

As medidas da intensidade de luz refletida pelos filmes foram feitas utilizando um arranjo experimental constituído de um diodo (led) emissor de luz vermelha, um detector fotoelétrico [63] e um voltímetro para leitura do sinal.

O led é montado a uma altura de 2 cm dos filmes e a luz incidente é perpendicular à superfície dos filmes. O detector está situado a uma altura de 1,8 cm do plano dos filmes e a luz refletida é detectada a um ângulo de 125°. As leituras são feitas suportando-se as lâminas que contém os filmes sobre cartão branco ou preto. São realizadas leituras da luz refletida por uma placa de vidro opalino, como controle de estabilidade do lede e do fotômetro.

III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

III.1. OBTENÇÃO DOS METAFOSFATOS DE ALUMÍNIO

A execução do plano fatorial elaborado para a precipitação dos metafosfatos de alumínio, que foi apresentado na Tabela III levou à obtenção de substâncias com diferentes relações molares Al:P:Na, as quais são apresentadas na Tabela IV. As massas obtidas e respectivos rendimentos estão na Tabela V.

TABELA - IV Composição elementar dos metafosfatos de alumínio.

NÚMERO DA AMOSTRA	ALUMÍNIO % $\pm$ 0,1	FÓSFORO % $\pm$ 0,2	SÓDIO % $\pm$ 0,2	ESTEQUIOMETRIA NOS PRECIPITADOS		
				Al	P	Na
1	14,5	21,8	0,0	1,0	1,2	0,00
2	15,2	18,9	0,0	1,0	1,0	0,00
3	8,0	24,0	6,7	1,0	2,6	1,00
4	10,4	26,7	0,5	1,0	2,1	0,05
5	19,2	16,5	3,5	1,0	0,7	0,20
6	19,8	11,3	1,6	1,0	0,5	0,10
7	11,7	23,3	10,7	1,0	1,7	1,00
8	12,9	20,8	7,3	1,0	1,4	0,7

Os experimentos foram feitos em duplicata, para avaliar a reprodutibilidade das preparações com relação ao rendimento e composição das amostras. Os resultados apresentados na Tabela IV, são médias dos valores para cada preparação. A variância (σ^2) [60] das massas obtidas nas preparações foi de 0,01g e as variâncias dos teores de alumínio, fósforo e sódio nos precipitados foram

respectivamente 0,76%, 0,25% e 0,13%.

Os resultados das análises elementares (Tabela IV) mostram que os metafosfatos de alumínio não são estequiométricos. Foram obtidos 8 amostras, com composições distintas. As amostras obtidas em altas concentrações de fosfato, com exceção da número 4, possuem também altos teores de sódio em suas estruturas.

A tabela V apresenta as massas e os rendimentos das amostras obtidas segundo o plano fatorial.

TABELA - V Resumo de resultados do plano de obtenção das amostras em função dos níveis das variáveis. O quadro correspondente a cada experimento contém: o número da amostra, a massa de precipitado, o rendimento em alumínio e o rendimento em fósforo.

		CONCENTRAÇÃO DE $(\text{NaPO}_3)_n$			
CONCENTRAÇÃO DE NH_4OH	0,7 M	1,0 M		3,6 M	
		1	2	3	4
		3,0g	0,9g	6,7g	9,5g
		54%	8%	66%	61%
		70%	17%	47%	74%
	3,6 M	5	6	7	8
		3,4g	6,9g	6,0g	10,6g
		81%	84%	87%	84%
		60%	84%	41%	65%
		1,0 M	2,0 M	1,0 M	2,0 M
		CONCENTRAÇÃO DE $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$			

A análise da Tabela V mostra que:

i) a concentração de hidróxido de amônio possui grande influência sobre os rendimentos dos precipitados, em Al e P, nas precipitações realizadas com relação $Al/P = 2$. Nesta condição foram obtidos baixos rendimentos em concentrações baixas de NH_4OH e bons rendimentos em concentrações altas;

ii) Os rendimentos dos precipitados obtidos com relação $Al/P < 1$ são pouco influenciados pela elevação do nível de hidróxido de amônio. Este é o caso das amostras 4 e 8, que possuem bons rendimentos independentemente do nível da concentração de NH_4OH .

A Figura 8 apresenta um gráfico das relações Al/P encontradas nos precipitados, em função das que foram empregadas nas preparações.

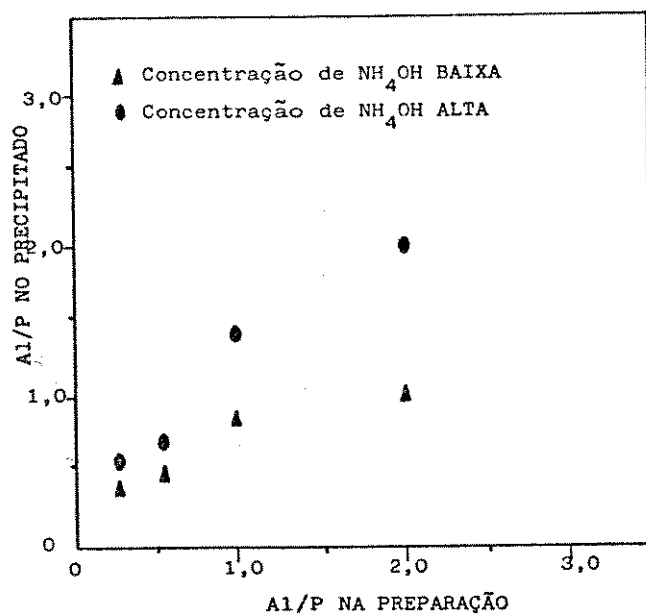


FIGURA - 11 Relações Al/P nos precipitados, em função da relação utilizada na preparação.

O gráfico mostra que o aumento da relação Al/P na preparação resulta em um aumento desta nos precipitados. Por outro lado, a relação Al/P nas amostras precipitadas em concentrações elevadas de hidróxido de amônio é sempre maior que aquela encontrada nas amostras precipitadas em concentrações baixas de NH_4OH . Este fato pode ser entendido considerando que os íons OH^- competem com íons fosfato, pelo alumínio. Isto é verificado pela análise dos efeitos das variáveis A (concentração de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), B (concentração de $(\text{NaPO}_3)_n$) e C (concentração de NH_4OH) e dos efeitos de interação entre estas sobre o rendimento e sobre os teores de alumínio, fósforo e sódio dos precipitados (tabelas VI e VII).

TABELA - VI Efeitos de cada variável, efeitos de interação entre as variáveis e desvio padrão dos efeitos sobre o rendimento dos precipitados.

EFEITO DAS VARIÁVEIS	VALOR CALCULADO $\pm$ DESVIO PADRÃO
EFEITOS INDIVIDUAIS	
A -Concentração $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$2,2 \pm 0,06$
B -Concentração $(\text{NaPO}_3)_n$	$4,6 \pm 0,06$
C -Concentração NH_4OH	$1,7 \pm 0,06$
EFEITOS DE INTERAÇÕES BIFATORIAIS	
Conc. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ X Conc. $(\text{NaPO}_3)_n$	$1,5 \pm 0,06$
Conc. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ X Conc. NH_4OH	$1,8 \pm 0,06$
Conc. $(\text{NaPO}_3)_n$ X Conc. NH_4OH	$-1,5 \pm 0,06$
EFEITOS DE INTERAÇÃO TRIFATORIAL	
Conc. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ X Conc. $(\text{NaPO}_3)_n$ X Conc. NH_4OH	$-0,95 \pm 0,06$

TABELA VII Efeitos das variáveis sobre os teores de alumínio, fósforo e sódio nos precipitados.

EFEITOS DAS VARIÁVEIS	VALOR CALCULADO $\pm$ DESVIO PADRÃO		
	% Al	% P	% Na
INDIVIDUAIS			
A	1,22 $\pm$ 0,43	-2,20 $\pm$ 0,25	-2,90 $\pm$ 0,13
B	-6,42 $\pm$ 0,43	6,80 $\pm$ 0,25	5,00 $\pm$ 0,13
C	3,86 $\pm$ 0,43	-4,60 $\pm$ 0,25	3,90 $\pm$ 0,13
INTERAÇÕES BIFATORIAIS			
A $\times$ B	0,50 $\pm$ 0,43	2,30 $\pm$ 0,25	-1,90 $\pm$ 0,13
A $\times$ C	-0,32 $\pm$ 0,43	-1,60 $\pm$ 0,25	0,25 $\pm$ 0,13
B $\times$ C	-0,76 $\pm$ 0,43	1,35 $\pm$ 0,25	1,45 $\pm$ 0,13
INTERAÇÕES TRIFATORIAIS			
A $\times$ B $\times$ C	-0,27 $\pm$ 0,43	-0,95 $\pm$ 0,25	1,15 $\pm$ 0,13

A análise das tabelas VI e VII mostra que:

i) as variáveis A B e C influenciam o rendimento dos precipitados. A variável B, que é a concentração de $(\text{NaPO}_3)_3$, é a que possui o maior efeito;

ii) as variáveis A, B e C possuem efeitos de interações significativos nos rendimentos dos precipitados;

iii) o valor negativo do efeito de interação B $\times$ C no rendimento é um indicativo da competição de íons fosfato e hidroxila pelo alumínio;

iv) o efeito individual da concentração de $(\text{NaPO}_3)_3$ sobre o teor de alumínio nos precipitados possui um valor negativo alto. Isto é concordante com a hipótese da competição de fosfato com OH^- , pelo alumínio: a substituição de OH^- por fosfato implica em

um aumento no teor de alumínio.

A figura 12 apresenta as relações Al/P dos precipitados em função do pH de cada suspensão, medido imediatamente após a precipitação. Os precipitados obtidos em pH ácido apresentam Al/P ≤ 1 . Já os obtidos em pH alcalino, apresentam relações Al/P entre 0,58 e 2.

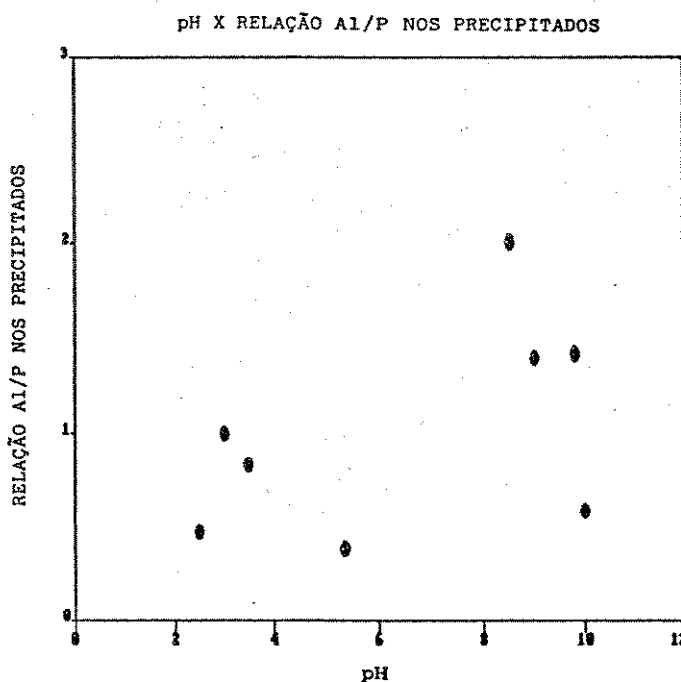


FIGURA - 12 Relações Al/P dos precipitados em função do pH de precipitação.

III.2. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Espectrofotometria no infravermelho

Os espectros no infravermelho dos metafosfatos de alumínio (Figura 13) mostram as seguintes características:

i) bandas largas entre 3000 e 3600 cm^{-1} e a 1630 cm^{-1} , características respectivamente de estiramento O-H e deformação H-O-H de moléculas de água, estão presentes em todas as espécies;

ii) as bandas devida a modo de estiramento OH encontram-se mais acentuadas na região de 3600 cm^{-1} nas amostras 1, 2, 4, 5 e 6, indicando um tipo de água fracamente ligada nesses materiais, o que não é verificado nas amostras 3, 7, e 8;

iii) bandas na região de 1400 cm^{-1} , atribuída a deformação da ligação N-H do íon NH_4^+ e banda a 1380 cm^{-1} , atribuída ao íon nitrato [64], estão presentes em todos os precipitados e apresentam maiores intensidades nas amostras 3, 6 e 8. Estes são íons remanescentes das soluções sobrenadantes;

iv) bandas a cerca de 1150 cm^{-1} atribuída a estiramento P-O de grupo fosfato [65], apresentam-se muito largas em todos os espectros;

v) bandas a 930 cm^{-1} atribuídas a estiramento P-O-P de metafosfato [66], apresentam-se mais nítidas nas amostras 1, 2, 3, 4, 7, 8 que nas amostras 5 e 6. Já a banda a 750 cm^{-1} , é perceptível apenas nas amostras 3 e 4;

vi) a banda abaixo de 800 cm^{-1} , região em que contribuem as absorções da ligação metal-oxigênio [67], apresenta-se larga, o que é característico de substâncias não-cristalinas. Os espectros das amostras 3, 4, 7 e 8 apresentam essa banda mais estruturada, o que indica que nessas amostras a vizinhança dos íons Al (III) é mais uniforme que nas outras.

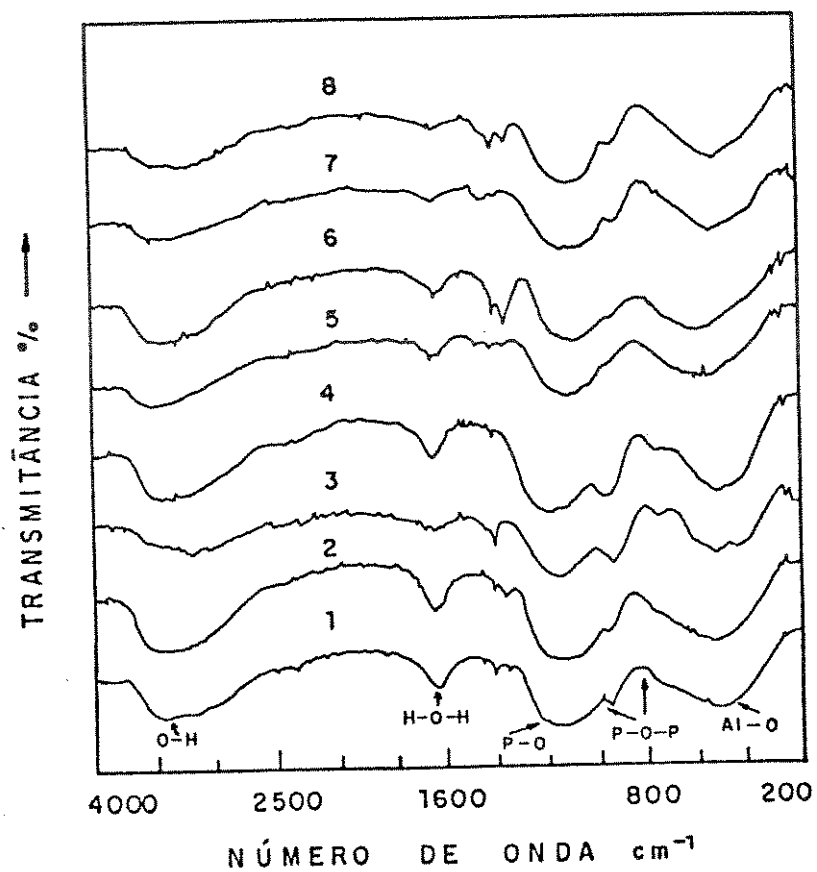


FIGURA - 13. Espectros no infravermelho dos metafosfatos de alumínio. Pastilhas de CsI (1:200).

Difratometria de raios-X

Os difratogramas de raios-X dos metafosfatos de alumínio (Figura 14) não apresentam picos de difração. O que se observa são apenas halos, que indicam tratar-se de materiais não cristalinos.

As amostras 1, 2, 5 e 6 apresentam halos centrados em $2\theta = 11$ e $2\theta = 23$. As amostras 3, 4, 7 e 8 apresentam halos nos mesmos ângulos porém o halo a $2\theta = 23$ é menos intenso que nas amostras anteriores. Isto nos leva a inferir que estes materiais podem pertencer a duas classes distintas de amorfos.

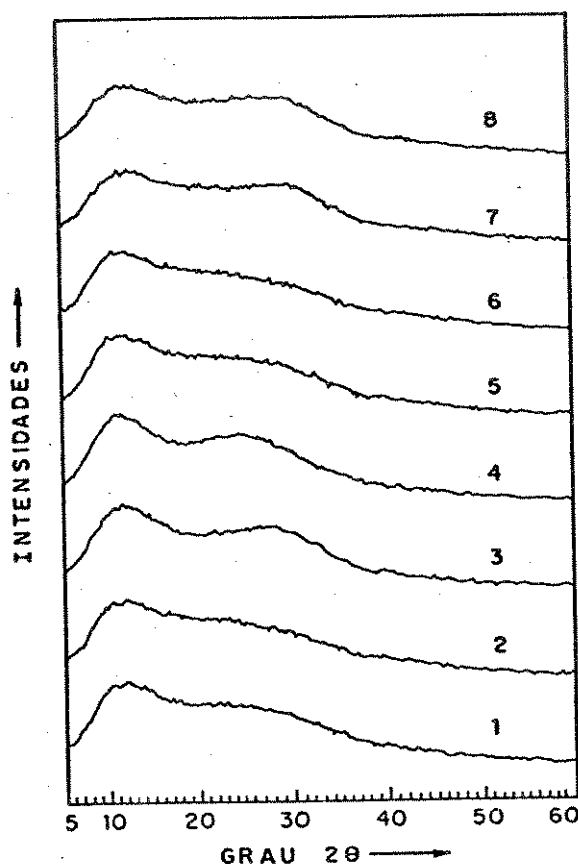


FIGURA - 14 Difratogramas de raios-X dos metafosfatos de alumínio. Difratogramas obtidos com radiação Cu K α gerada a 30 kV e 20 mA.

III.3. ANÁLISES TÉRMICAS

Análise termogravimétrica (ATG)

As curvas termogravimétricas dos metafosfatos de alumínio (Figura 15) mostram que as perdas de massa mais acentuadas ocorrem em temperaturas inferiores a 400°C. Há grandes diferenças entre as perdas de massa das diferentes amostras a uma mesma temperatura (Tabela VIII). Ocorrem grandes perdas de massa tanto em amostras que possuem elevado teor de alumínio (amostra 6) como em amostras que possuem elevado teor de fosfato (amostra 4). As amostras 3 e 7, que possuem os maiores teores de fosfato, são as que possuem as menores perdas de massa. Isto é decorrente do fato de que nas precipitações efetuadas em concentrações elevadas de fosfato, este coordena Al, substituindo OH e H₂O.

TABELA - VIII Perda de massa (%) em função da temperatura, para cada precipitado, previamente seco a 120 °C.

NÚMERO DA AMOSTRA	PERDA DE MASSA, (%) NAS TEMPERATURAS DE:				
	100°C	200°C	300°C	400°C	800°C
1	8,5	18,2	20,4	21,8	22,0
2	9,2	17,8	20,4	22,0	22,9
3	3,8	7,8	12,0	15,0	15,8
4	9,0	20,8	24,4	26,2	27,8
5	8,0	16,6	21,4	22,8	24,2
6	9,5	20,0	26,5	29,5	32,5
7	1,5	6,7	11,0	13,1	13,8
8	5,4	13,2	18,4	19,8	21,4

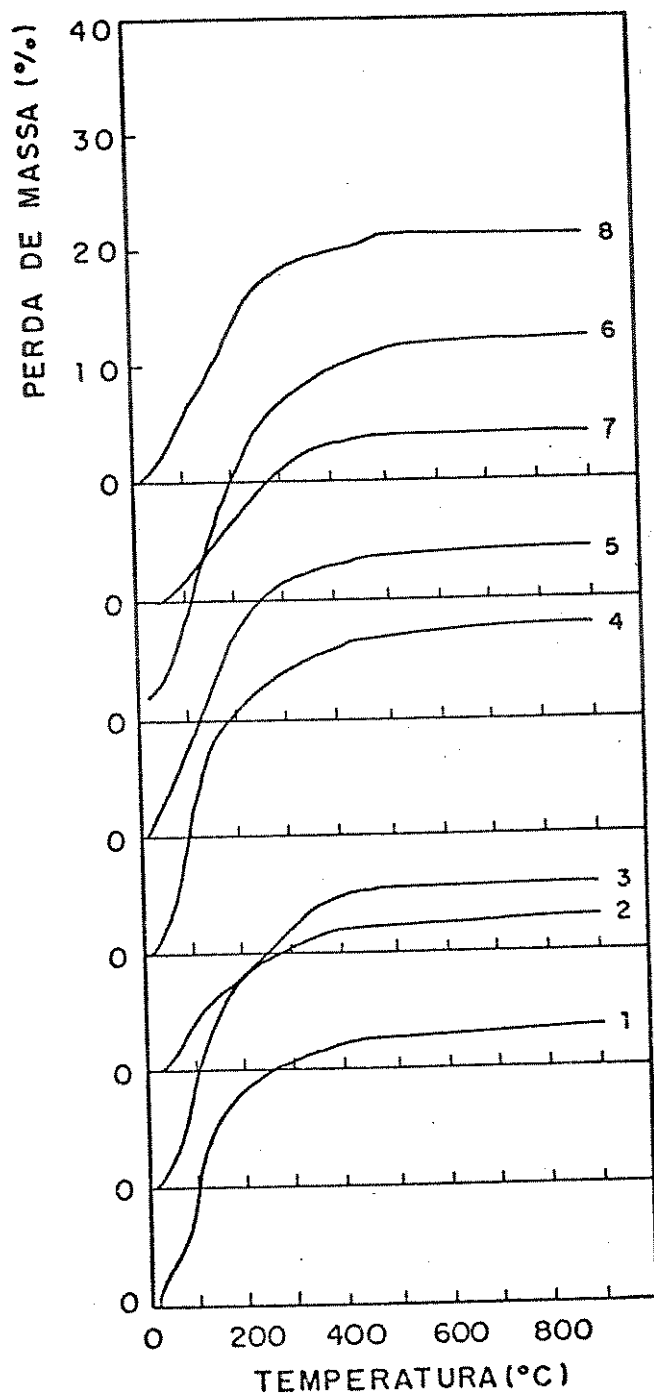


FIGURA - 15. Curvas ATG dos metafosfatos de alumínio. Velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob N_2 . Os números nas curvas correspondem aos números das amostras.

Análise térmica diferencial (ATD)

As curvas DTA (Figura 16) de todas as espécies exibem picos endotérmicos largos entre 150 e 250 °C. As amostras 5, 4 e 8 apresentam, adicionados a estes, pequenos picos endotérmicos em torno de 300 °C. A amostra 3 apresenta um segundo pico largo endotérmico centrado em 350 °C, que não se manifesta em nenhuma outra amostra. Estes aspectos das curvas DTA, são atribuídos a reações de desidratação, pois coincidem com as temperaturas de maior perda de massa nas curvas de TGA. Em temperaturas superiores a 750 °C algumas espécies apresentam pequenos picos exotérmicos, que são atribuídos à formação de fases cristalinas, uma vez que não são observadas mudanças nas curvas TGA, nessas temperaturas. Difrátogramas de raios-X de algumas amostras aquecidas mostram cristalização nestas temperaturas.

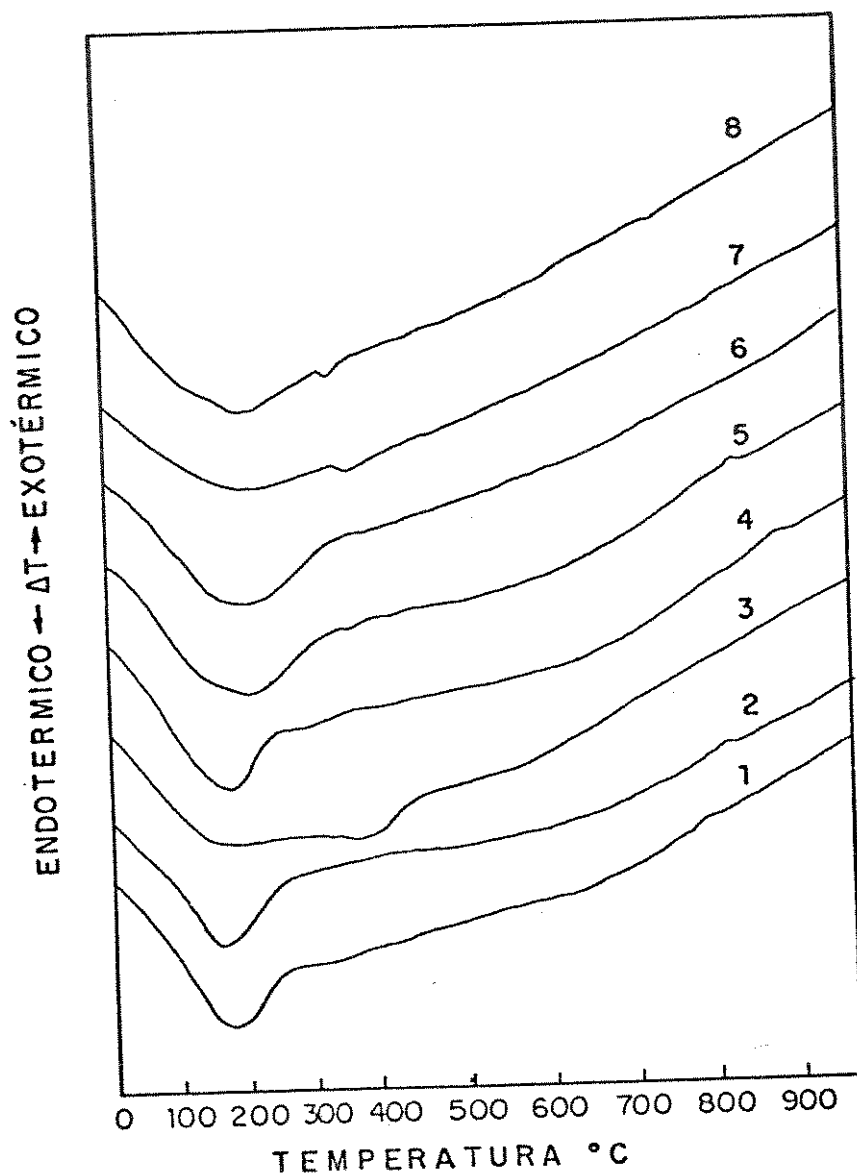


FIGURA - 16 Curvas ATD dos metafosfatos de alumínio. Velocidade de aquecimento de 20°C/min, sob ar sintético. Os números nas curvas correspondem aos números das amostras.

III.4. ANÁLISE TERMOCONDUTIMÉTRICA

Os metafosfatos de alumínio são compostos iônicos de cor branca e não possuem propriedades semicondutoras conhecidas; são portanto isolantes à temperatura ambiente. O aquecimento das diversas amostras, em forma de pó ou pastilhas mostrou que estas sinterizam em temperaturas diferentes. Sinterização em estado sólido é um fenômeno físico decorrente de mobilidade na fase sólida. Em sólidos iônicos, essa mobilidade significa mobilidade dos íons. Um recurso que nos parece adequado para detecção do aumento da mobilidade em sólidos iônicos (e consequentemente da temperatura de amolecimento do pó) é a determinação da condutividade ou da resistência elétrica de pastilhas do sólido, em função da temperatura.

Foram realizadas medidas da resistência elétrica em função da temperatura, com as diversas amostras. As curvas (obtidas pelo método descrito no item II.2.4) estão apresentadas nas figuras 17 e 18, e mostram os seguintes resultados:

i) as pastilhas das amostras 1 e 4 apresentam resistências da ordem de $10^6 \Omega$, à temperatura ambiente. Esses valores sofrem apenas pequenos decréscimos até 650°C . Após esta temperatura ocorre um decréscimo rápido da resistência e a 820°C a resistência elétrica atinge valores da ordem de $10^3 \Omega$. A diminuição de resistência elétrica com a temperatura é atribuída ao aumento da mobilidade dos íons e outros portadores de carga;

ii) a amostra 5 possui resistência elétrica da ordem de $10^6 \Omega$ à temperatura ambiente. Esse valor é mantido até aproximadamente 420°C e a partir dessa temperatura ocorre um decréscimo lento da resistência. A 1000°C a resistência elétrica é da ordem de $10^2 \Omega$;

iii) as amostras 3, 7 e 8 apresentam comportamentos muito semelhantes. As resistências elétricas iniciais se mantêm constantes até aproximadamente 300°C , seguidas de um decréscimo

abrupto. A aproximadamente 500°C apresentam resistências da ordem de 10^2 , o que demonstra que estas amostras amolecem em temperaturas inferiores às demais;

iv) as amostras 2 e 6 apresentam comportamentos que diferem das anteriores. A resistência elétrica desses materiais sofre pouca influência da temperatura, na faixa analisada. A resistência da amostra 6, à temperatura ambiente, é inferior às de todas as amostras.

Por outro lado, esta amostra tem uma outra peculiaridade: a observação de fragmentos da pastilhas desta amostra por microscopia ótica, com luz polarizada, mostra birrefringência, o que não foi constatado em pastilhas das outras amostras. Isto indica que este material apresenta ductilidade suficiente para ser orientado sob efeito de pressão. Esta ductilidade pode ser associada a um volume livre elevado o que permite maior mobilidade de seus íons.

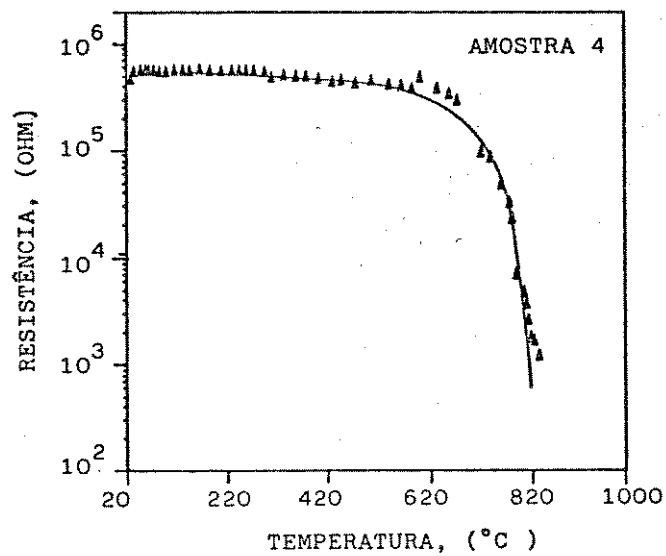
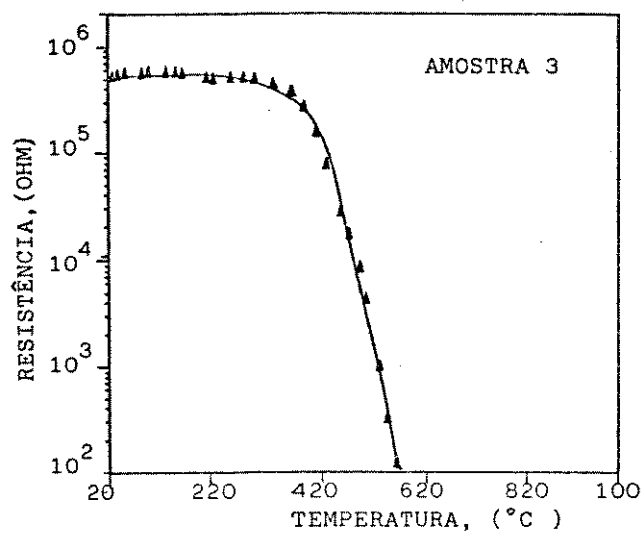
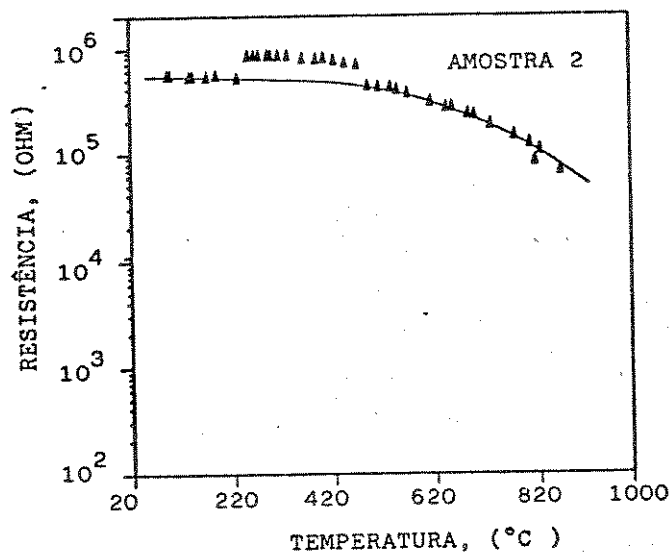
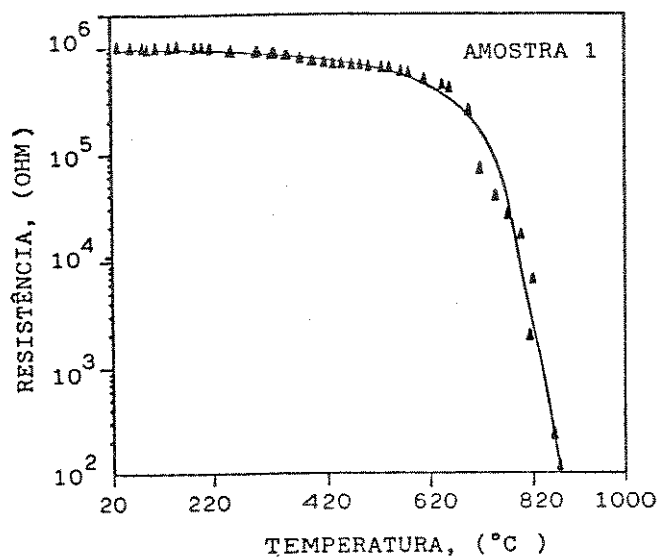


FIGURA - 17 Gráficos termocondutimétricos das amostras 1, 2, 3 e 4.

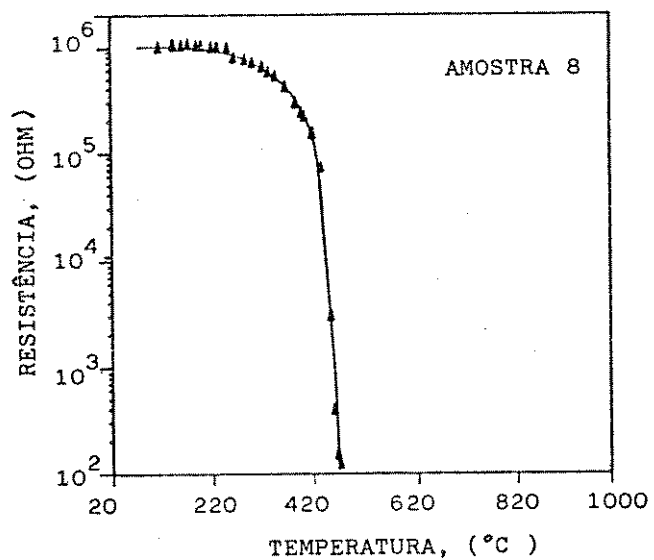
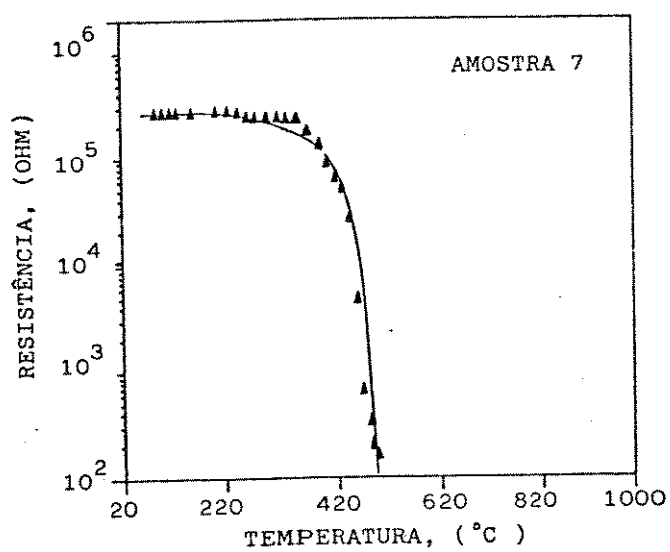
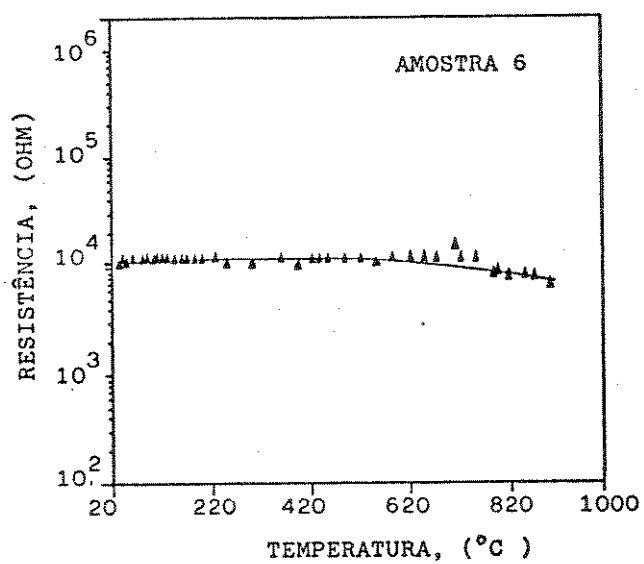
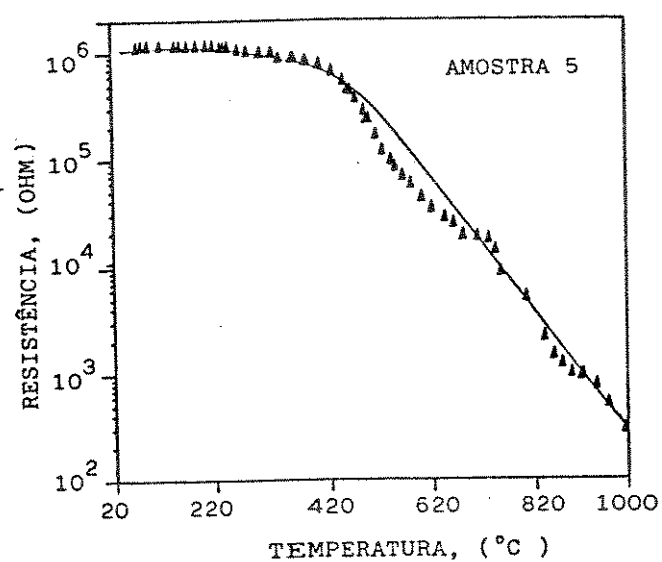


FIGURA - 18 Gráficos termocondutimétricos das amostras 5, 6, 7 e 8.

Os valores de resistência elétrica das amostras, a 600°C, foram utilizados para a avaliação dos efeitos das variáveis do plano fatorial sobre a condutividade das amostras (Tabela IX). Os cálculos foram feitos segundo a referência [60], e em virtude da grande diferença nos valores da resistência foram usados valores logarítmicos.

TABELA - IX Efeitos das variáveis sobre o logarítmo da resistência elétrica das amostras a 600°C.

EFEITO DAS VARIÁVEIS	VALOR CALCULADO ± DESVIO PADRÃO
EFEITOS INDIVIDUAIS	
A -Concentração $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0,41 ± 0,06
B -Concentração $(\text{NaPO}_3)_n$	-1,30 ± 0,06
C -Concentração NH_4OH	-0,94 ± 0,06
EFEITOS DE INTERAÇÕES BIFATORIAIS	
Conc. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ X Conc. $(\text{NaPO}_3)_n$	0,61 ± 0,06
Conc. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ X Conc. NH_4OH	-0,53 ± 0,06
Conc. $(\text{NaPO}_3)_3$ X Conc. NH_4OH	-0,40 ± 0,06
EFEITO DE INTERAÇÃO TRIFATORIAL	
Conc. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ X Conc. $(\text{NaPO}_3)_n$ X Conc. NH_4OH	-0,49 ± 0,06

A análise da tabela mostra os seguintes resultados:

i) as variáveis apresentam efeitos significativos na resistência elétrica das amostras a 600°C;

ii) a variável A possui efeito positivo. Isto significa que aumentar a concentração de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ na preparação das amostras, significa obter materiais com maiores resistências a 600°C;

iii) as variáveis B e C apresentam efeitos positivos, porém o efeito individual da variável B é mais acentuado. Aumentar as

concentrações de $(\text{NaPO}_3)_n$ e NH_4OH , significa obter sólidos cujas resistências a 600°C são mais baixas. Com relação ao $(\text{NaPO}_3)_n$, este efeito deve-se tanto ao metafosfato como ao sódio, já que as amostras com maiores teores de sódio amolecem em temperaturas mais baixas;

iv) Os efeitos de interações entre as variáveis são significativos. O aumento simultâneo das variáveis B e C tem efeito positivo. Este resultado não é percebido por simples observação dos gráficos, pois o aumento simultâneo de A e B refere-se às amostras 4 e 8. Os efeitos das interações AC e BC são refletidos nos gráficos;

v) O efeito de interação trifatorial mostra que o aumento simultâneo de todas as variáveis resulta na obtenção de sólidos que apresentam resistências mais baixas a 600°C .

III.5. TRANSFORMAÇÕES TÉRMICAS DAS AMOSTRAS 4 E 6

As amostras 4 e 6, que possuem relações Al/P muito diferentes, foram escolhidas para o acompanhamento das suas transformações sob aquecimento por espectrofotometria no infravermelho e difratometria de raios-X. Aliquotas dessas amostras foram aquecidas por 30 min ao ar, de 400 a 1200°C , em intervalos de 200°C . Dos produtos de cada um desses tratamentos térmicos foram obtidos espectros IV e difratogramas.

AMOSTRA 4

Espectrofotometria no infravermelho

Os espectros no infravermelho da amostra 4 e dos seus produtos de aquecimento (Figura 10) mostram os seguintes resultados:

- i) o aquecimento provoca diminuição das intensidades das

bandas entre 3000 e 3600 cm^{-1} e a 1630 cm^{-1} , indicando um decréscimo nos teores de água e/ou OH na estrutura do material. Tais bandas ainda estão presentes nos espectros dos materiais aquecidos a 600°C e desaparecem por completo nos materiais aquecidos a 800°C;

ii) desaparecimento das bandas a 1400 e 1340 cm^{-1} com o aquecimento, evidenciando a decomposição de NH_4^+ e NO_3^- ;

iii) os espectros dos materiais tratados a 800 e 1000°C apresentam transformações drásticas. A banda larga a cerca de 1150 cm^{-1} atribuída a ligação P-O, desdobra-se em um dublete a cerca de 1300 cm^{-1} e em um multiplete entre 1000 e 1200 cm^{-1} . Duas bandas bem resolvidas aparecem a 730 e 800 cm^{-1} . A banda larga atribuída às ligações Al-O apresenta-se mais estruturada;

iv) o espectro do material aquecido a 1200°C apresenta perda da resolução das bandas observadas nos espectros anteriores.

Difratometria de raios-X

Os difratogramas de raios-X da amostra 4 e de seus produtos de tratamentos térmicos (Figura 20) mostram os seguintes resultados:

i) os difratogramas dos materiais aquecidos a 400 e 600°C não apresentam picos de difração. O que se observa são halos, porém com estrutura que difere da obtida na amostra original. O halo a $2\theta = 23^\circ$ desloca-se para menores ângulos nos difratogramas dos materiais aquecidos;

ii) o difratograma do material aquecido a 800°C apresenta picos de difração que são característicos de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ [68], porém o halo a $2\theta = 11$ permanece, evidenciando a coexistência de fases cristalina e amorfa no material. A única alteração no difratograma do material aquecido a 1000°C é um pequeno aumento nas intensidades dos picos de difração;

iii) o difratograma do material aquecido a 1200°C não

apresenta pico de difração. Nesta temperatura inicia-se a fusão do material e o que se observa é apenas um halo, bastante diferente dos que são observados na amostra original.

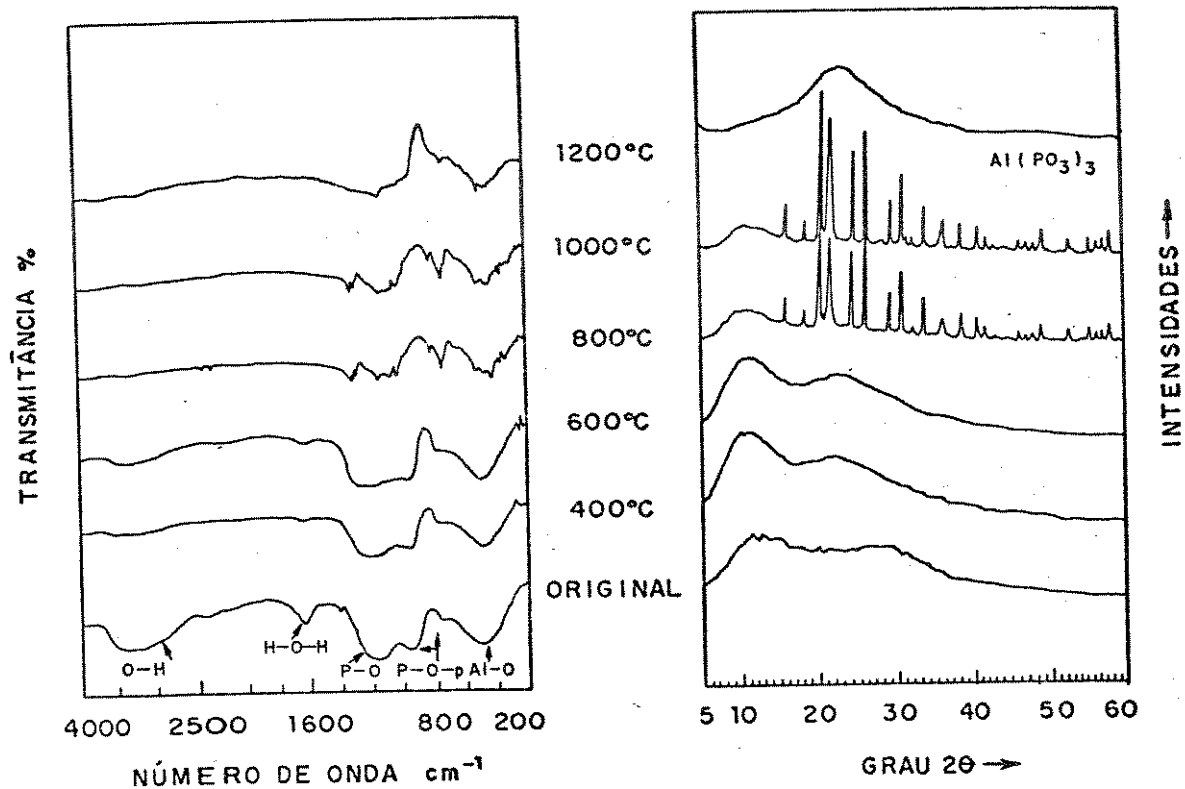


FIGURA - 20 Espectros no infravermelho e difratogramas de raios-X da amostra 4, original e após aquecimentos por 30 min ao ar.

AMOSTRA 6

Espectrofotometria no infravermelho

Os espectros no infravermelho da amostra 6 e dos seus produtos de aquecimento (Figura 21) mostram os seguintes resultados:

i) o aquecimento do material provocou diminuição das intensidades das bandas características de água e o desaparecimento das bandas atribuídas aos íons nitrato e amônio;

ii) bandas características de água ainda são nítidas no espectro do material aquecido a 800°C . Isto evidencia a capacidade desse material em reter água, mesmo após tratamento térmico;

iii) o espectro do material aquecido a 1000°C apresenta tendência à resolução das bandas a 1150cm^{-1} e abaixo de 800cm^{-1} ;

iv) o espectro do material aquecido a 1200°C apresenta intensificação da banda a 1150cm^{-1} e boa resolução das bandas abaixo de 800cm^{-1} .

Difratometria de raios-X

Os difratogramas de raios-X da amostra 6 e dos seus produtos de aquecimento (Figura 21) apresentam os seguintes resultados:

i) os difratogramas dos materiais aquecidos até 800°C não apresentam picos de difração;

ii) o difratograma do material aquecido a 1000°C apresenta poucas linhas de difração que coincidem com as de AlPO_4 anidro [68], e a diminuição do halo a $2\theta = 11^{\circ}$;

iii) o difratograma do material aquecido a 1200°C apresenta a intensificação do pico obtido a 1000°C e o aparecimento de novos picos, característicos de AlPO_4 . Nesta temperatura o halo, praticamente imperceptível, demonstra a existência de uma fração muito pequena de fase amorfa.

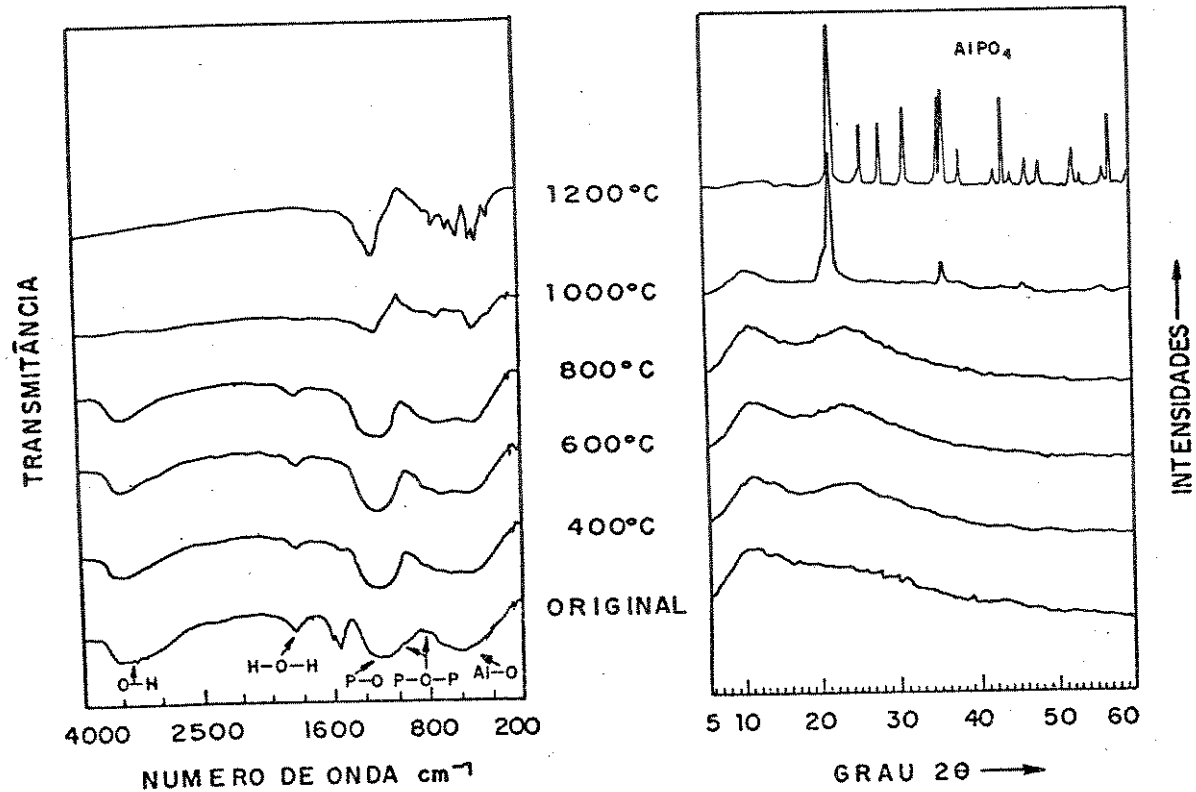


FIGURA - 21 Espectros no infravermelho e difratogramas de raios-X da amostra 6, original e após aquecimento por 30 min ao ar.

III.6. TRANSFORMAÇÕES TÉRMICAS EM PASTILHAS DE MfAl

Observações visuais

Tratamentos térmico em pastilhas de MfAl mostram que:

- i) pastilhas das amostras 3, 4, 7 e 8 (relação $\text{Al/P} < 1$) amolecem em baixas temperaturas e expandem sob aquecimento

produzindo espumas sólidas de baixa densidade (Figura 22);

ii) as amostras que possuem elevado teor de sódio amolecem em temperaturas mais baixas que as outras amostras;

iii) pastilhas das amostras 1,2,5 e 6 (relação Al/P ≥ 1), que possuem baixos teores de sódio em suas composições, sofrem contração e poucas transformações morfológicas com o aquecimento (Figura 23).

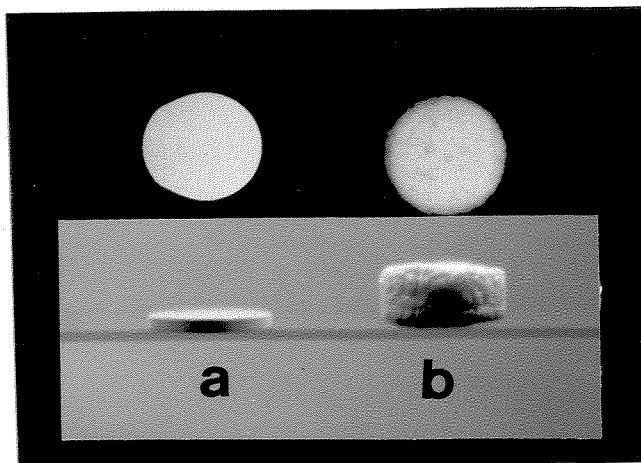


FIGURA - 22 Pastilhas da amostra número 8. Relação Al:P:Na 1:1,7:1. a) antes do aquecimento. Densidade aparente = $1,4 \text{ g/cm}^3$. b) após o aquecimento a 700 C° por 15 min ao ar. Densidade aparente = $0,4 \text{ g/cm}^3$ e densidade em picnômetro de hélio igual a $0,6 \text{ g/cm}^3$.

FIGURA - 23 Pastilhas da amostra número 6. Relação Al:P:Na 1:0,5:0,1. a) antes do aquecimento. Densidade aparente = $1,4 \text{ g/cm}^3$. b) após o aquecimento a 900°C por 15 min ao ar. Densidade aparente = $2,4 \text{ g/cm}^3$.

Observações por microscopia eletrônica de varredura

Pastilhas das amostras 4 e 8 aquecidas a 700°C , por 15min ao ar e da amostra 5 aquecida a 900°C , foram fraturadas por impacto e as suas superfícies de fratura foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados estão na Figura 23.

As espumas formadas pelas amostras 4 e 8 possuem diferentes estruturas. A espuma da amostra 8 (micrografia A) apresenta células grandes (até $600\mu\text{m}$ de diâmetros), com evidência de material bastante coalescido. Já a espuma da amostra 4 (micrografia B) apresenta predominância de células menores (entre $10\text{-}235 \mu\text{m}$ de diâmetros), o que é atribuído a uma maior viscosidade

da massa sólida no momento da expansão. A pastilha da amostra 5 não forma espuma sob aquecimento. A superfície de fratura da pastilha (micrografia C) é a de um material denso que possui poros (com diâmetros de aproximadamente $6\mu\text{m}$) de morfologia irregular.

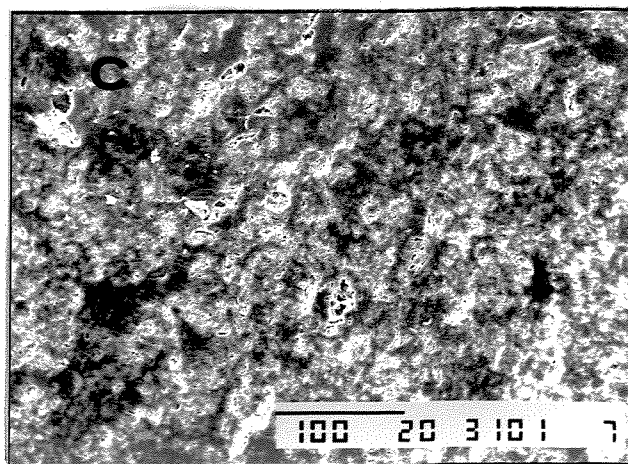
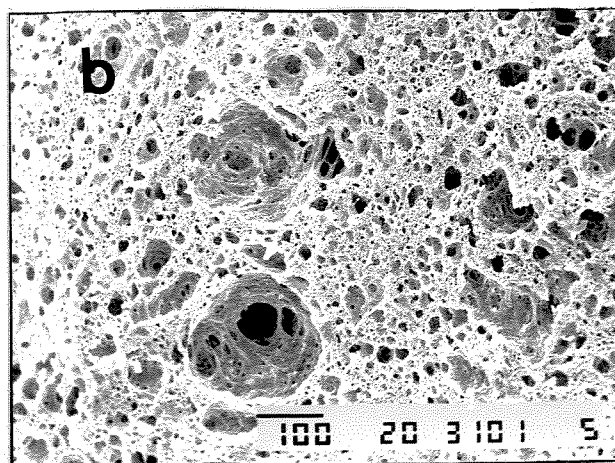
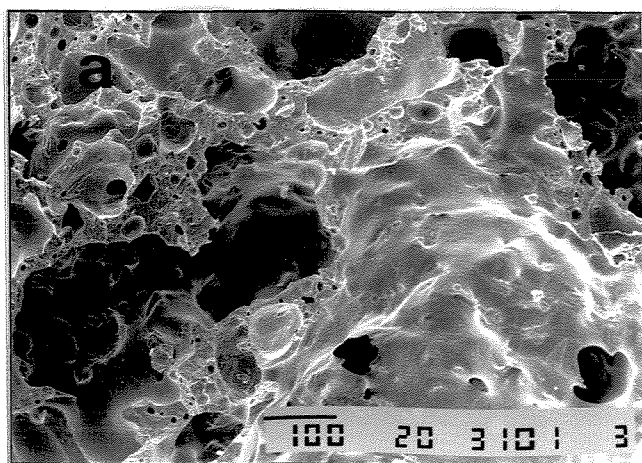


FIGURA - 23 Micrografias eletrônica de varredura de pastilhas.
a) amostra 8 Al:P:Na 1:1,4:0,7, aquecida a 700°C , 15 min.
b) amostra 4 Al:P:Na 1:2,6:0,05, aquecida a 700°C , 15 min.
c) amostra 5 Al:P:Na 1:0,7:0,2, aquecida a 900°C , 15 min.

III.7. PARTÍCULAS DE METAFOSFATO DE ALUMÍNIO

Observações visuais

Dentre os metafosfatos de alumínio obtidos seguindo o plano fatorial, as amostras 3, 7 e 8, que possuem elevados teores de fósforo e sódio em suas composições, apresentam elevada expansão acima de 500°C. Porém, estes sólidos sofrem colapso logo após a expansão, o que é atribuído às suas viscosidades muito baixas, resultando em alta velocidade de coalescência entre as partículas.

A amostra 4, que apresenta um alto teor de fósforo em sua composição, mas que não contém sódio, amolece e expande em temperaturas mais elevadas, apresenta um baixo grau de coalescência entre as partículas e as células gasosas formadas durante a expansão resistem ao colapso. Por estes motivos esta amostra é dentro da população estudada a que apresentou melhores propriedades para a obtenção de partículas expandidas. A seguir, são apresentados resultados de experimentos de microscopia ótica, ultramicroscopia e espalhamento de luz relativos a esta amostra.

Microscopia ótica (transmissão)

O aquecimento dos metafosfatos de alumínio, para a obtenção de partículas expandidas, foi acompanhado por microscopia ótica de transmissão, utilizando-se dispersões das partículas em Nujol para as observações. A utilização de dispersões em Nujol ocorreu em função deste possuir índice de refração muito próximo do índice de refração dos metafosfatos de alumínio:

índice de refração do Nujol - - - - - 1.47^a

índice de refração do MfAl (amostra 4) - - - 1.46^b

- a) determinado experimentalmente (refratômetro de Abbe)
- b) determinado utilizando o método descrito no item II.2.4)

Devido à proximidade dos índices de refração do $MfAl$ e do Nujol, as partículas de $MfAl$ apresentam-se transparentes ao microscópio ótico, nas dispersões (figura 24-a). O aquecimento do $MfAl$ provoca a opacificação das partículas nas dispersões (figura 24-b). Esta opacidade é atribuída à presença das múltiplas células fechadas, que agem como centros espalhadores de luz, impedindo a sua transmissão.

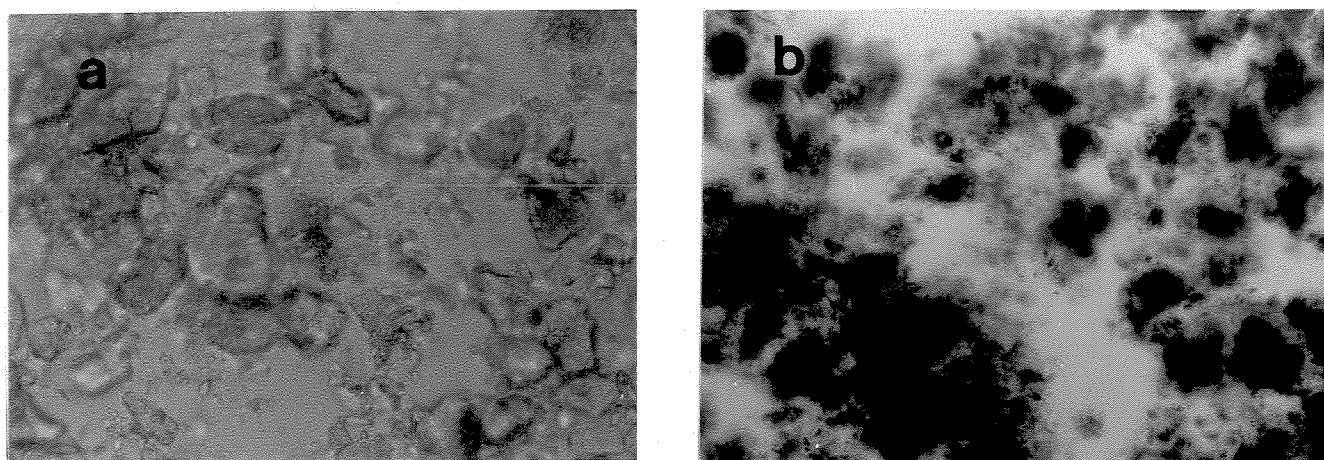


FIGURA - 24 Opacidade das partículas expandidas, observadas por microscopia ótica. Dispersões em Nujol de: a) partículas originais, b) partículas expandidas.

O aquecimento de alíquotas da amostra 4, em diversos intervalos de tempo e temperatura e o exame microscópico dos materiais aquecidos permitiram escolher a melhor condição de aquecimento como sendo a de $700^{\circ}C$ por 5 min, para a obtenção de

partículas expandidas, nas condições experimentais utilizadas.

A amostra 4 não-aquecida possui densidade (medida em picnômetro de hélio) igual a $2,43 \text{ g/cm}^3$. Esta amostra aquecida a 700°C , por 5 min, possui densidade igual a $2,12 \text{ g/cm}^3$, o que evidencia sua expansão sob aquecimento, com a formação de células fechadas. O material aquecido a 700°C por 15 min possui densidade igual a $2,24 \text{ g/cm}^3$. O aumento da densidade é decorrente da sinterização do material, em maior tempo de aquecimento, que resulta na agregação das partículas e fechamento de células.

Microscopia eletrônica de transmissão

Imagem convencional

Para um melhor entendimento do processo de expansão dos pós, fez-se o aquecimento de algumas amostras utilizando o feixe de elétrons do microscópio eletrônico de transmissão, acompanhando-se o processo de expansão em tempo real.

A Figura 25 apresenta uma sequência de micrografias eletrônicas de transmissão da amostra 4 (Al:P:Na = 1:2,1:0) em ordem crescente de tempos de exposição ao feixe de elétrons.

As partículas possuem diâmetros que variam de $0,07$ a $0,42 \mu\text{m}$ e uma grande maioria apresenta geometria esférica. Nos primeiros instantes de observação as partículas apresentam-se densas. Durante a exposição ao feixe inicia-se o processo de expansão (micrografia A). Neste estágio as células são fechadas e possuem diâmetros menores que 10 nm . Em tempos longos de exposição ao feixe, as células diminuem em número e aumentam em tamanho (micrografias B e C). Este é um processo contínuo que resulta na formação de partículas de até $0,56 \mu\text{m}$ de diâmetro, completamente ocas. (micrografia D).

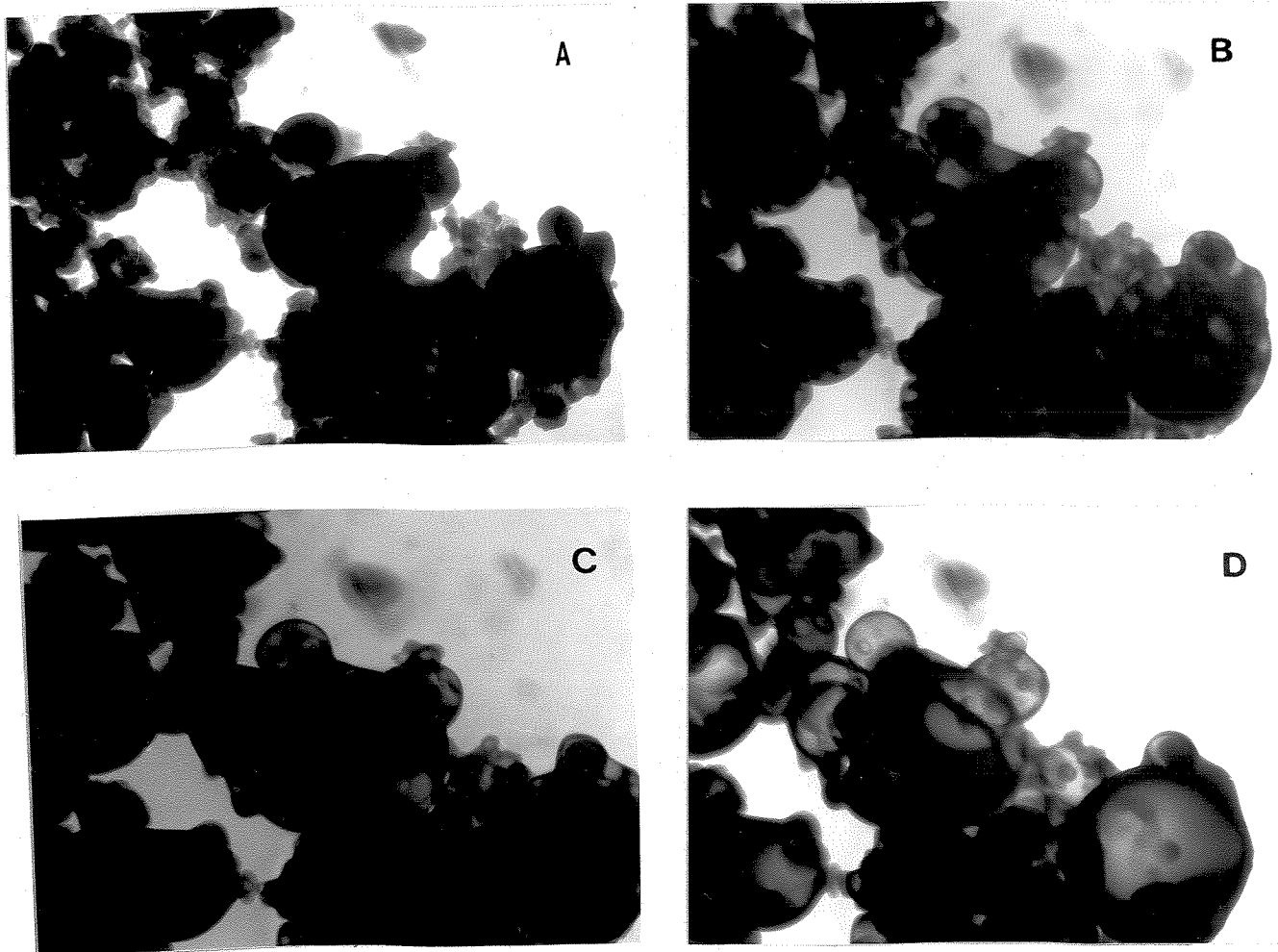


FIGURA - 25 Micrografias eletrônicas de transmissão de diferentes etapas de aquecimento da amostra 4, sob o feixe de elétrons. O tempo de aquecimento cresce de A para D.

As micrografias da amostra 3 (relação Al:P:Na = 1:2,6:1), apresentadas na Figura 26, mostram que esta possui um comportamento semelhante ao da amostra 4, sob exposição ao feixe de elétrons. As partículas possuem diâmetros entre 0,07 e 0,5 μm e morfologia mais irregular que a amostra 4. A observação das

partículas sem expansão só é possível nos instantes iniciais. Esta amostra é portanto mais sensível ao feixe de elétrons.

As micrografias A e B apresentam as partículas em tempos curtos de exposição ao feixe de elétrons. As microcélulas evoluem rapidamente de A para B. Em tempos longos de exposição obtém-se partículas ocas (micrografias C e D).

A Figura 27 apresenta uma sequência de micrografias eletrônicas de transmissão, análoga às anteriores, para a amostra 6 (relação Al:P:Na = 2:1:0,1).

Esta amostra possui partículas com distribuição de tamanho uniforme e dimensões de aproximadamente $0,02\mu\text{m}$ de diâmetro, muito inferiores, portanto às das amostras anteriores. As partículas podem ser observadas sem expansão (micrografia A). Para se observar expansão é necessário intensificar-se a densidade do feixe eletrônico, fato que evidencia a maior estabilidade dessa amostra sob o feixe. A expansão inicia-se com o surgimento de microcélulas que podem ser observadas na micrografia B. A intensificação do aquecimento provoca fusão das células e coalescência das partículas, simultaneamente (micrografias C e D).

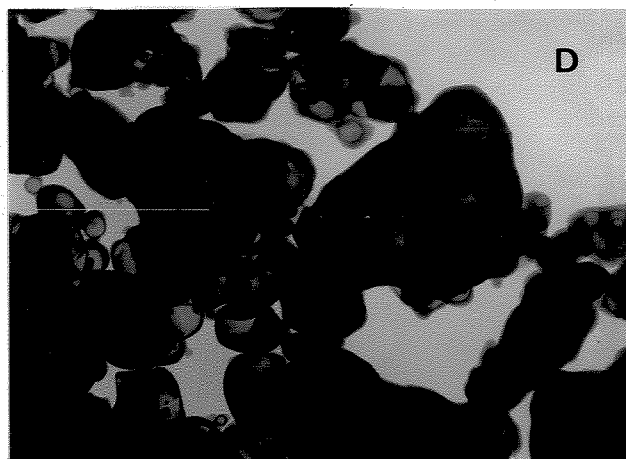
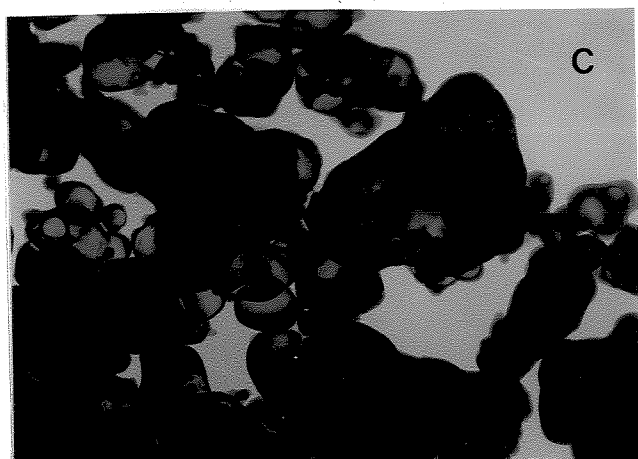
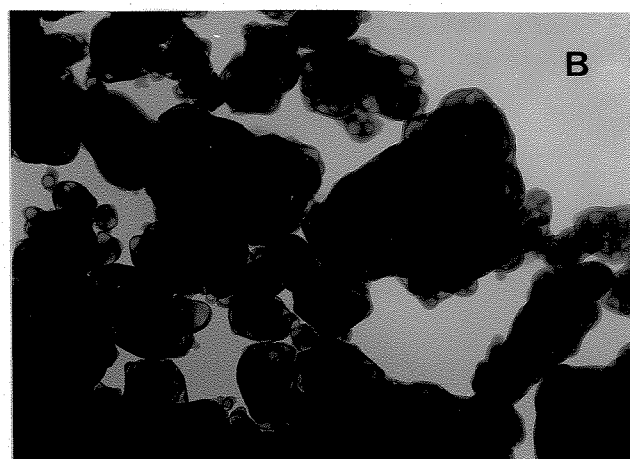
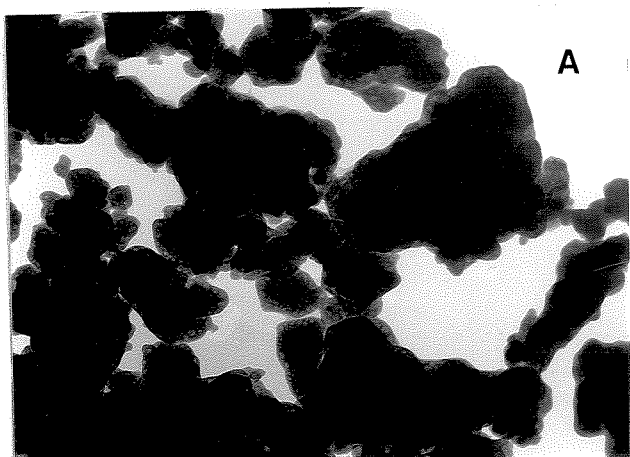


FIGURA - 26 Micrografias eletrônicas de transmissão de diferentes etapas de aquecimento da amostra 3, sob o feixe de elétrons. O tempo de aquecimento cresce de A para D.

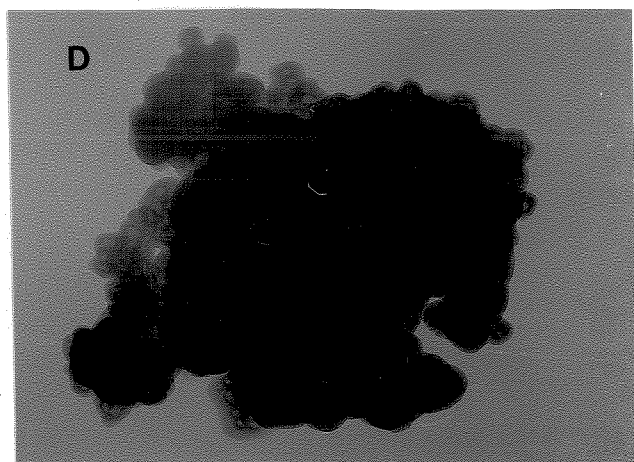
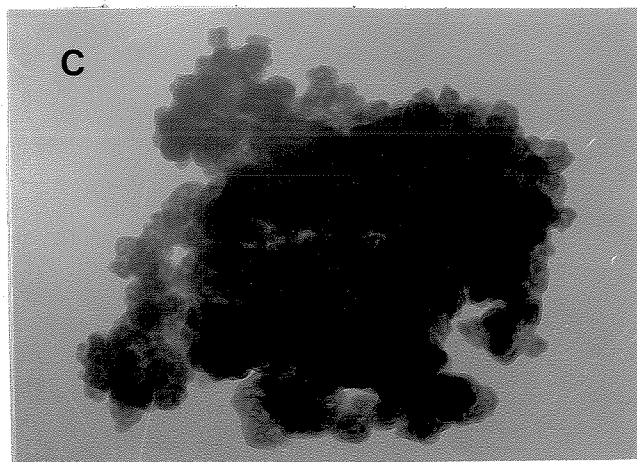
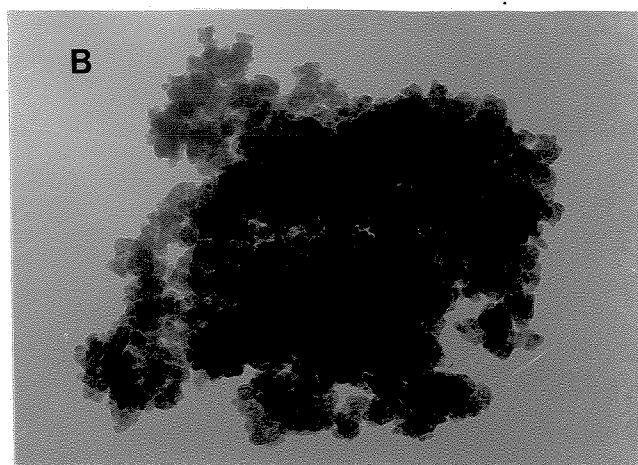
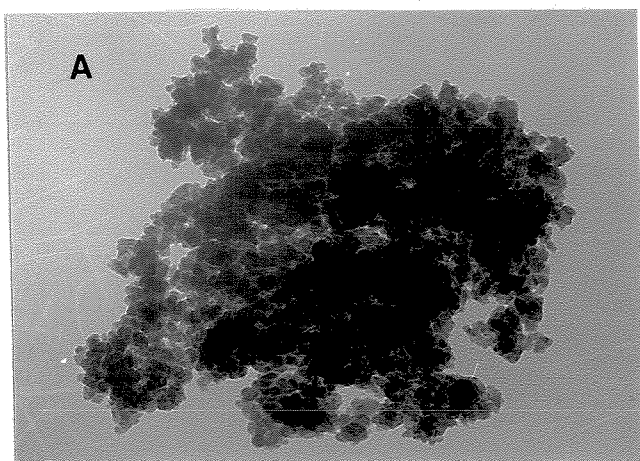


FIGURA - 27 Micrografias eletrônicas de transmissão de diferentes etapas de aquecimento da amostra 6, sob o feixe de elétrons. O tempo de aquecimento cresce de A para D.

Imagem espectroscópica de elétrons

O aquecimento do pó no forno provoca coalescência entre as partículas, que contribui para a formação de aglomerados espessos. O exame das partículas espessas, obtidas por aquecimento (700°C, 5min) no forno é viabilizado pelo uso da imagem espectroscópica de elétrons. Essa imagem é formada somente por elétrons espalhados inelasticamente, selecionados pelo monocromador do espectrômetro EELS montado na coluna do microscópio Zeiss EM 902.

A utilização deste recurso permite visualizar estruturas internas nas partículas espessas, as quais não são visíveis em imagem convencional.

Imagens obtidas com a monocromatização dos elétrons são apresentadas na figura 28.

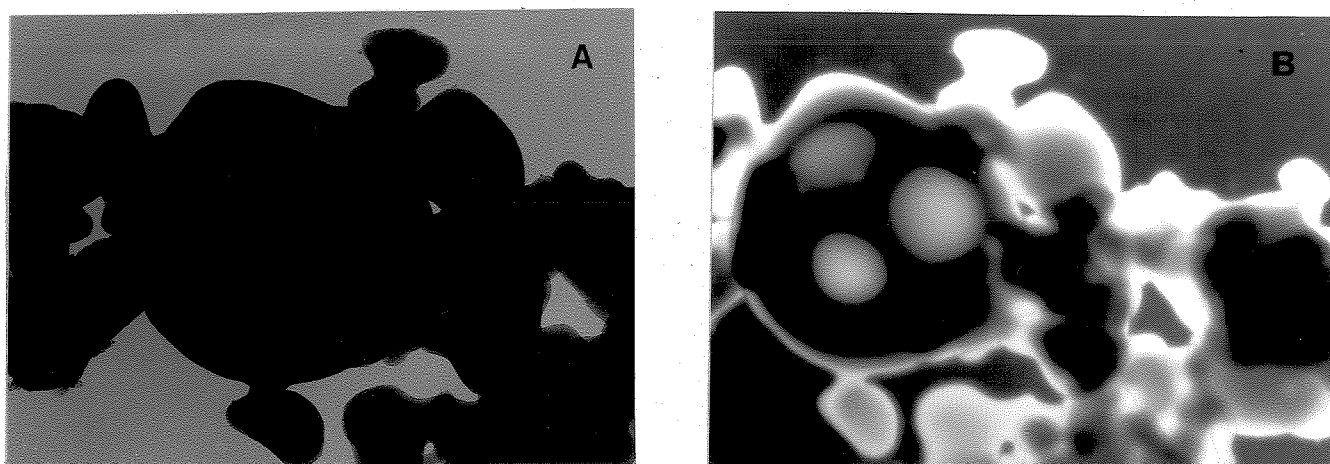


FIGURA - 28 Micrografias de partículas (amostra 4) expandidas por aquecimento no forno a 700°C por 5 min.

a) Imagem formada por elétrons que sofrem espalhamento elástico, $\Delta e = 0,00$ eV.

b) Imagem com elétrons espalhados inelasticamente, $\Delta e = 34$ eV.

Ultramicroscopia

A propriedade de espalhamento de luz pelas partículas ocas de metafosfato de alumínio pode ser claramente observada por ultramicroscopia ótica. A Figura 29 apresenta ultramicrografias comparando o poder de espalhamento de luz pelas partículas expandidas e não expandidas.

A imagem ultramicroscópica das partículas não-expandidas mostra que estas possuem um limitado poder de espalhamento. Na imagem obtida em campo claro (Figura 29-a) pode-se observar partículas transparentes com poucos centros espalhadores de luz. A imagem ultramicroscópica das partículas expandidas, obtida em campo claro (Figura 29-b), mostra que estas possuem um número grande de centros espalhadores que impedem a visualização dos contornos das partículas, observando-se apenas o efeito do espalhamento múltiplo.

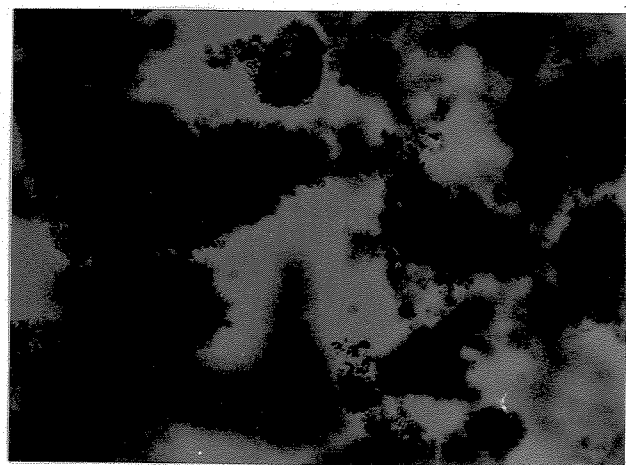
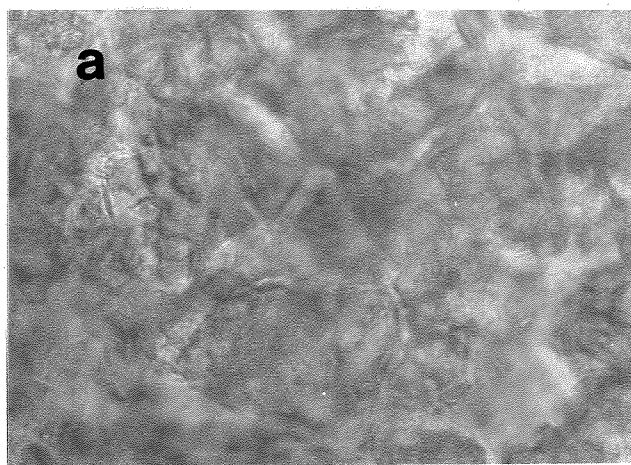


FIGURA - 29 Imagem ultramicroscópica, com fundo claro, de partículas não expandidas (a) e expandidas (b).

Imagens ultramicroscópicas obtidas em campo escuro ilustram claramente a maior quantidade de luz espalhada pelas partículas expandidas (Figura 30-a) em relação à espalhada pelas partículas não-expandidas(Figura 30-b).

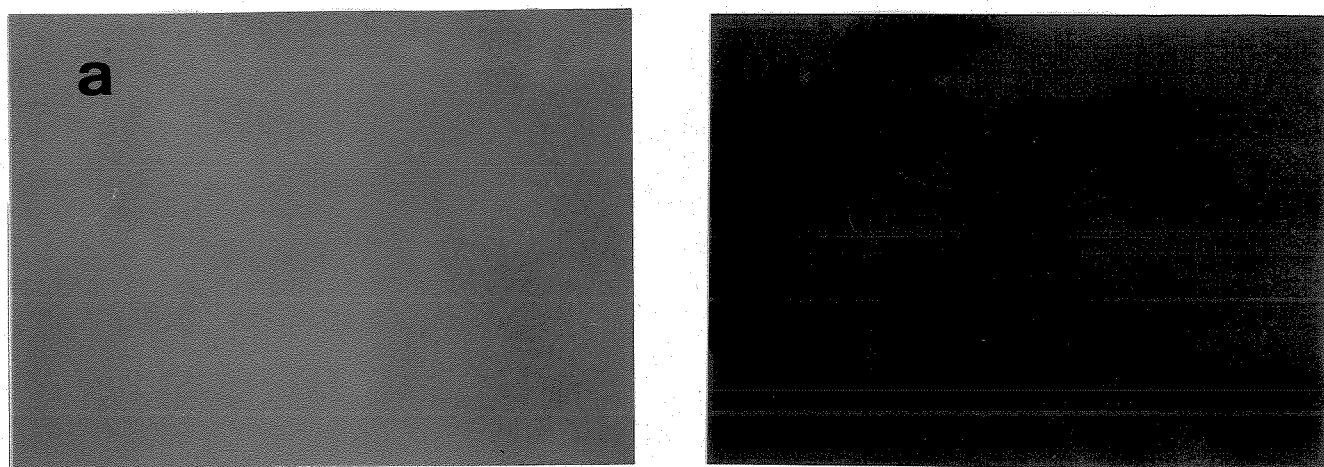


Figura - 30 Imagem ultramicroscópica, em fundo escuro. de partículas não expandidas (a) e expandidas (b).

III.8. FILMES PIGMENTADOS COM TiO_2 E PARTÍCULAS OCAS DE MfAl

Foram obtidos filmes de PVA pigmentados com TiO_2 , MfAl e filmes mistos TiO_2/MfAl (Figura 31). Substituiu-se frações do volume de dióxido de titânio, necessário para a obtenção de um PVC de 36% , por partículas ocas de MfAl . Os filmes foram obtidos seguindo o procedimento descrito no item II.2.5.

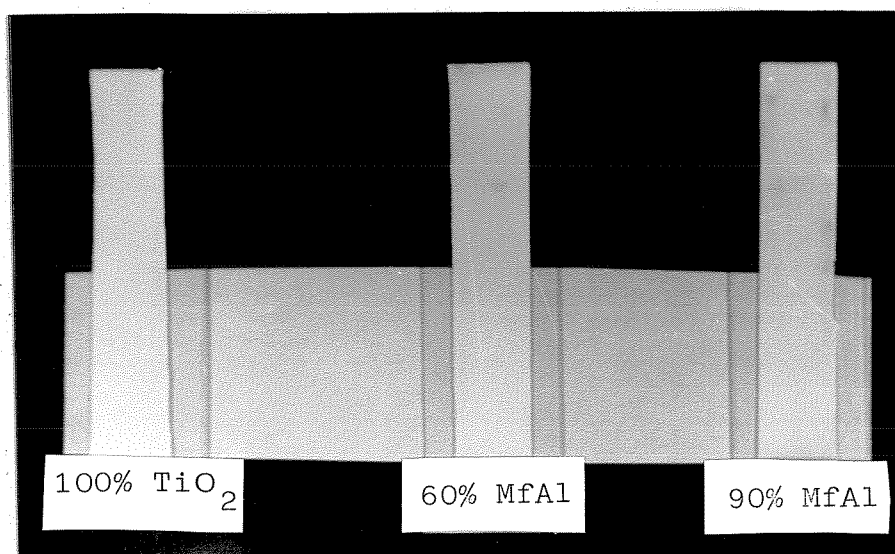


FIGURA - 31 Comparação do poder de cobertura de filmes de TiO_2/PVA e $\text{TiO}_2/\text{MfAl}/\text{PVA}$.

Intensidade de luz refletida pelos filmes

A tabela X apresenta as intensidades de luz refletida pelos filmes, suportando-se as lâminas sobre cartões branco ou preto . Os resultados apresentados são médias dos valores obtidos usando dois filmes de cada composição.

TABELA - X Intensidades de luz refletida pelos filmes.

% de MfAl no volume de pigmento	espessura do filme	intensidade de luz refletida (u.a.)	
		cartão branco	cartão preto
0%	46 μm	100	100
30%	62 μm	101	105
60%	100 μm	100	104
90%	110 μm	98	105
100%	140 μm	90	87

V - DISCUSSÃO

Os resultados experimentais mostram que a metodologia utilizada para resolver o problema proposto foi adequada e que o objetivo do trabalho foi alcançado. Foram obtidas partículas ocas de metafosfatos de alumínio, que possuem elevado poder de espalhamento de luz. Estas partículas podem substituir dióxido de titânio em mais que 60% do volume, em filmes de PVA, sem prejuízo do poder opacificante dos filmes.

Metafosfatos de alumínio não-cristalinos com relação Al/P não estequiométrica

Sólidos não-cristalinos e não-estequiométricos têm sido considerados substâncias intratáveis, com propriedades físico-químicas indefinidas e de difícil caracterização. Portanto são quimicamente pouco estudados. Em geral, os químicos têm uma tendência a acreditar que somente substâncias estequiométricas com estruturas cristalinas bem definidas são objetos importantes de pesquisa. Porém, está ficando cada vez mais claro que muitas substâncias não-cristalinas podem ser transformadas em materiais com propriedades especiais, definidas e reproduzíveis; de forma análoga ao que acontece com vidros de silicato e polímeros orgânicos. A tendência atual é acreditar que sistemas 100% cristalinos não são, geralmente, bons precursores de materiais. A presença do retículo cristalino é considerada como um limite para a modulação das propriedades do material.

Fosfatos obtidos por precipitação de géis amorfos podem frequentemente apresentar a relação metal:fósforo não-estequiométrica [30]. Isto ocorre quando eles são obtidos por precipitação de soluções que possuem a relação metal:fósforo não-estequiométrica, o que provoca coprecipitação de outros íons. Estes contribuem para o balanço de cargas e conseqüentemente, para

a eletroneutralidade do precipitado.

No processamento de materiais obtidos de géis amorfos, não é incomum que a obtenção da estequiometria na fase precipitada comprometa a obtenção da propriedade desejada. Nestes casos é comum buscar-se a não estequiometria, intencionalmente [29].

Os metafosfatos de alumínio, descritos aqui, foram obtidos por precipitação de soluções com relação Al/P não-estequiométrica e possuem em suas composições os co-íons: Na^+ , OH^- , NH_4^+ e NO_3^- . Os íons nitrato e amônio são indesejáveis e são eliminados, em boa parte, com a lavagem do precipitado. Já o íon sódio desempenha papel importante nas transformações térmicas dos metafosfatos de alumínio, contribuindo para a diminuição da temperatura de amolecimento.

As composições dos precipitados e as propriedades dos materiais obtidos após tratamento térmico.

As propriedades dos materiais obtidos após aquecimento dos precipitados estão intimamente relacionadas com as composições destes. Os dados apresentados na tabela VI permitem a divisão dos precipitados em três grupos: os que possuem relação $\text{Al/P} \geq 1$ (ricos em alumínio), os que possuem $\text{Al/P} < 1$ e não possuem sódio (ricos em fosfato) e os que possuem $\text{Al/P} < 1$ e possuem sódio (ricos em fosfato e sódio).

Nos precipitados ricos em fosfato a água de hidratação sofre vaporização na mesma região de temperatura em que ocorre o amolecimento da massa sólida, como se observa pelos espectros IV e pelas curvas termocondutimétricas. A ocorrência simultânea desses dois processos provoca a expansão da massa com formação de células gasosas. Nestas substâncias observa-se expansão do pó, com formação de partículas ocas e também a expansão de pastilhas, com formação de monolitos (blocos de espuma) de baixa densidade.

As substâncias ricas em fosfato e sódio possuem temperaturas

de amolecimento inferiores, portanto sinterizam e cristalizam mais facilmente do que as outras. As baixas temperaturas de amolecimento são atribuídas à presença dos íons sódio cujas interações com fosfato são menores que as do alumínio (devido ao pequeno valor da relação carga/raio do Na^+ , comparado com a do Al^{3+}). Isto permite que as bolhas sejam geradas em um meio de baixa viscosidade, o que facilita a expansão e formação de espumas com células maiores.

As substâncias ricas em alumínio são as que amolecem em temperaturas mais elevadas. Nas temperaturas em que a água se volatiliza nessas substâncias, a massa não alcança fluidez que permita expansão e formação de células grandes. A observação microscópica do pó mostra que as células formadas são menores que 10 nm. Com o aumento do aquecimento estas microcélulas se fundem e as partículas coalescem. O aquecimento em pastilhas dessas amostras provoca contração do volume das mesmas, isto é as pastilhas tornam-se densas. As pastilhas densas conservam a forma sob aquecimento até 1000°C.

Formação de células fechadas ou poros abertos [69]

O aquecimento de sólidos não-cristalinos que contém componentes voláteis provoca o aumento da pressão de vapor destes e consequentemente, o aumento da velocidade de volatilização.

O aquecimento via de regra se propaga de fora para dentro e as camadas superficiais são portanto, as que sofrem mais acentuada perda de componentes voláteis. Como os componentes voláteis (principalmente a água) são plasticizantes de sólidos iônicos, a sua remoção implica em uma redução na ductilidade do sólido e na transformação deste em material menos susceptível de deformação plástica e mais susceptível de fratura frágil [70]. Portanto, o estágio inicial do aquecimento de uma partícula não-cristalina gera uma casca mais frágil que a anterior, que é (devido à menor

plasticidade) menos permeável a vapores .

Em um segundo estágio, o aquecimento no interior das partículas provoca a formação de espécies voláteis no seu seio; estas se localizam inicialmente no volume livre e podem difundir para o seu exterior ou nuclear bolhas.

A difusão para o exterior é dificultada pela casca superficial; já a nucleação de bolhas é dependente da tensão superficial do sólido.

Em sólidos com tensão superficial baixa a nucleação das bolhas requer um pequeno excesso de potencial químico [71] e o crescimento de bolhas é suave; já quando a tensão superficial é mais alta, só há nucleação quando o excesso de potencial químico se torna muito grande. Quando isso ocorre, a nucleação pode desencadear um processo de explosão que pode resultar na fragmentação da partícula.

As variações de viscosidade do sólido amolecido , durante a perda de substâncias voláteis, também são muito importantes. Se a viscosidade é muito baixa, bolhas podem desprender-se rapidamente e a massa fluida colapsa em gotículas; uma viscosidade mais alta retarda o despreendimento de bolhas e as retém produzindo um sólido cheio de células gasosas fechadas.

Sólidos amolecidos de baixa viscosidade também podem gerar espumas de células fechadas. Isto pode ocorrer quando, simultaneamente com a expansão, ocorre cristalização lenta da massa; neste caso, a cristalização tem uma função análoga à reticulação nos sistemas poliméricos, e evita o colapso das células [72]. Porém, se a velocidade de cristalização for maior que a velocidade de expansão, o sólido se enrijecerá sem formação de células gasosas.

A evolução de gases no interior de partículas envolvidas por uma casca rígida, não plástica pode produzir a fratura da casca; esta, não tendo viscosidade suficientemente baixa para curar a fratura, resulta em uma partícula com poros abertos.

A formação de poros abertos é um processo comum à maioria dos sólidos inorgânicos amorfos. Já a formação de células fechadas ocorre com maior frequência em sistemas poliméricos orgânicos ou inorgânicos, como os boratos.

Além do trabalho de Abreu Filho [57-59], existe um relato na literatura sobre a formação de partículas inorgânicas com células fechadas, o qual é também referente a um fosfato inorgânico. Ishikawa e Matijevic [73], em 1988, observaram que partículas coloidais de $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3,6 \text{H}_2\text{O}$ expande e forma células fechadas, não acessíveis ao hélio, após calcinação. Este é um resultado inesperado do trabalho e os autores limitaram-se apenas a mencioná-lo, sem discussão ou aplicação.

Dimensões de partículas, bolhas e eficiência de espalhamento de luz

As partículas usadas para a obtenção dos filmes pigmentados com MfAl , em substituição a TiO_2 , possuem diâmetros entre $(0,07-0,5\mu\text{m})$, os quais se enquadram dentro da faixa de tamanho de partículas de pigmentos [74]. Os resultados experimentais disponíveis até o momento não são suficientes para indicarmos o tamanho de partícula expandida que teria máxima eficiência de espalhamento de luz. O mesmo pode-se dizer do tamanho das bolhas.

Os dados de determinação da intensidade de luz espalhada pelos filmes mostram uma pequena diminuição da intensidade de luz espalhada nos filmes em que o único pigmento usado é o MfAl . Este comportamento pode ser atribuído à presença de grandes interstícios entre as partículas de MfAl , que nos filmes mistos eram ocupados por dióxido de titânio. Isto indica que partículas de MfAl de menor diâmetro, que formassem empacotamento mais denso, poderiam elevar o poder de espalhamento dos filmes em que todo o TiO_2 foi substituído por MfAl .

As determinações de densidade em picnômetro de hélio mostram

que ocorre a redução de apenas 13% na densidade do pó na expansão. Portanto, a fração de volume da partícula que é ocupada por bolhas é pequena. Isto significa que as condições de expansão do pó podem ainda ser otimizadas para conseguir uma fração maior do volume das partículas ocupados com bolhas e portanto, conseguir maior eficiência de espalhamento de luz.

Considerações sobre algumas técnicas utilizadas

No desenvolvimento deste trabalho fez-se uso de diversas técnicas instrumentais. Utilizou-se desde equipamentos construídos em laboratório a técnicas menos usuais, como microscopia eletrônica. Pode-se dizer que tanto as informações obtidas utilizando as técnicas mais simples, como as obtidas utilizando instrumentos sofisticados contribuíram igualmente para o desenvolvimento do trabalho.

Análise termocondutimétrica

O termocondutivímetro utilizado para os ensaios de termocondutividade foi idealizado com base no conhecimento de que vidros fundidos são condutores elétricos.

Este é um aparelho de fácil construção e baixo custo. Na investigação de sistemas iônicos não-cristalinos, como os metafosfatos de alumínio e sistemas análogos, pode-se fazer com boa eficiência a determinação da temperatura de amolecimento e avaliação de estabilidade térmica dos mesmos.

No caso dos metafosfatos de alumínio, as informações obtidas por este método foram fundamentais para uma melhor compreensão do comportamento do sistema, embora não permitam distinguir as contribuições de superfície das contribuições de volume à condutividade.

As considerações a respeito do processo de expansão dos metafosfatos de alumínio, feitas aqui, têm como argumento principal a presença de mobilidade iônica e portanto da formação de uma fase líquida no sistema. Em trabalhos anteriores [57-59], esta informação foi obtida indiretamente através de dados de espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons (EPR). Neste trabalho, foi demonstrado que se pode obter informações diretas sobre mobilidade iônica, através de análise termocondutimétrica.

Microscopia eletrônica de transmissão

A utilização de microscopia eletrônica de transmissão teve importância decisiva no estabelecimento de um processo de obtenção das partículas ocas.

As espumas, obtidas por aquecimento de pastilhas de metafosfato de ferro (III) e depois das de metafosfatos de alumínio, eram a razão para se acreditar na possibilidade de expandir os grãos e obter partículas ocas.

A observação do processo de expansão das partículas, por efeito do aquecimento provocado pelo feixe de elétrons, provou que, tal como as pastilhas, as partículas expandiam sob aquecimento, e que portanto seria possível obter partículas ocas. Outra importante contribuição da microscopia eletrônica de transmissão, decorreu da utilização do espectrômetro de perda de energia integrado à coluna ótico-eletrônica do MET EM-902.

O espectrômetro permite a obtenção de imagem formada somente com elétrons espalhados com uma mesma perda de energia, que é portanto imagem formada com elétrons monocromáticos [75]. A imagem formada com elétrons monocromáticos possui melhor resolução e contraste que a imagem formada pelos elétrons transmitidos, não-monocromatizados.

Com a utilização deste acessório, pode-se fazer o exame das

partículas previamente aquecidas no forno, operando com o feixe de elétrons menos intenso, evitando a expansão *in situ*.

Microscopia ótica e ultramicroscopia

Microscópios óticos são instrumentos de pequeno porte acessíveis à maioria dos laboratórios químicos.

Neste trabalho, os resultados obtidos por microscopia ótica foram a primeira evidência experimental de que o aquecimento das partículas no forno provocava expansão e que as partículas ocas eram bons espalhadores de luz. Além disso, essa técnica permitiu a análise imediata do material aquecido, para a determinação da melhor condição de aquecimento.

A utilização de uma fonte de luz externa, como um laser, da maneira que foi utilizada aqui, constitui uma técnica simples e eficiente para o exame de estruturas que possuem flutuação de índice de refração, e que são espessas.

Perspectivas de aplicação das partículas ocas de metafosfato de alumínio como pigmento.

Viabilidade técnica

A viabilidade técnica da produção de partículas ocas de metafosfato de alumínio, parece assegurada, porque o processo de obtenção do pó envolve etapas simples como: precipitação, moagem, calcinação, os quais são comuns no processamento de pigmentos inorgânicos. As matérias-primas utilizadas são substâncias triviais, abundantes, atóxicas e de fácil manipulação.

Viabilidade econômica

Considerando-se apenas o preço das matérias-primas, prevê-se

que a obtenção de um quilograma de metafosfato de alumínio, hoje, custaria o equivalente a 80% do preço de um quilograma de rutilo.

Deve-se considerar que a densidade do rutilo é duas vezes maior que a densidade das partículas ocas de metafosfato de alumínio. Portanto, o mesmo volume de pigmento pode ser obtido utilizando materias primas cujo preço é a metade do preço do rutilo.

Um exame mais sério da viabilidade econômica de pigmentos de metafosfato de alumínio depende do desenvolvimento do seu processo de fabricação, e da sua obtenção em escala piloto ou pré-piloto.

Convém salientar que o interesse em substituir o dióxido de titânio é decorrente tanto do seu alto preço, quanto da sua pouca disponibilidade no mercado. Isto explica o interesse das indústrias de papel e de tintas em ter no mercado um produto que substitua dióxido de titânio, com boa eficiência. Em 1982, estimava-se que a substituição de 5% do óxido de titânio usado pela indústria de tintas significava, nos Estados Unidos, um mercado de US\$ 10⁹ [76].

V - CONCLUSÕES

Pode-se obter metafosfatos de alumínio com diferentes composições, por precipitação, misturando-se simultaneamente soluções aquosas de nitrato de alumínio, hexametafosfato de sódio vítreo e hidróxido de amônio.

As propriedades dos materiais obtidos por tratamento térmico dos precipitados estão estreitamente relacionadas com as composições destes: os sólidos que possuem alto teor de fosfato amolecem em baixas temperaturas e expandem sob aquecimento produzindo partículas e monolitos ocos. Os sólidos ricos em alumínio sinterizam em temperaturas mais elevadas e sofrem contração sob aquecimento.

As temperaturas de amolecimento dos pós podem ser convenientemente determinadas por análises termocondutimétricas.

As partículas ocas de metafosfato de alumínio possuem elevada capacidade de espalhamento de luz e podem substituir dióxido de titânio, em filmes de PVA, sem prejuízo da opacidade destes.

VI - PERSPECTIVAS

Os resultados obtidos neste trabalho e as observações feitas durante o seu desenvolvimento, nos permitem sugerir para trabalhos futuros, os seguintes pontos:

i) obtenção de partículas ocas de metafosfatos de outros elementos, como cálcio, zinco e bário;

ii) obtenção de metafosfato de alumínio, utilizando aluminato de sódio como reagente, em substituição a nitrato de alumínio.

iii) obtenção de partículas utilizando fosfato como reagente, em substituição a metafosfato;

iv) obtenção de partículas não expandíveis de metafosfato de alumínio, e avaliação da sua estabilidade térmica;

v) obtenção de partículas amorfas birrefringentes;

vi) obtenção de sóis, géis e dos respectivos produtos de aquecimento, de metafosfatos de ferro (III), alumínio, zinco, cálcio e bário;

vii) caracterização química, estrutural, morfológica e reológica dos sóis e géis de metafosfatos.

viii) obtenção de sólidos monolíticos de baixa densidade e caracterização das suas propriedades mecânicas.

ix) estudo das propriedades fotocatalíticas das partículas ocas de metafosfato de alumínio.

VIII - REFERENCIAS

- [1]- GREENWOOD, N. N. & EARNSHOW, A.. Chemistry of The Elements. Oxford , Pergamon Press, 1984. Cap. 12.
- [2]- HUDSON, R. B. & DOLON, M. J.. Phosphoric acid and phosphates, in: Eckrath, D. & Grayson, M. (editores). Encyclopedia of Chemical Technology, Nova York, John Wiley e Sons, 1982. Vol 17, p 426-472.
- [3]- GRIFFITH, E. J.. The chemical and physical properties of condensed phosphates, *Pure and Applied Chemistry*, 44: 173-200, 1975.
- [4]- GREENFIELD, S. & CLIFT, M.. Analytical of Chemistry of The Condensed Phosphate. New York, Pergamon Press, 1975. Cap: 1.
- [5]- COLLIS, C. F.. et alii. The inorganic phosphates as polyelectrolytes. *Chemical Reviews*, 54: 777-796, 1954.
- [6]- GUPTA, V. S. & MEHROTRA, R. C.. Studies in condensed phosphates. Part I. Sodium metaphosphates and their derivatives with calcium, barium and zinc salts. *Journal of Applied Polymer Science*, 54: 613-620, 1961.
- [7]- TOY, D. F.. Phosphorus Compounds in Everyday Living. Washington, American Chemical Society, 1976. Cap. 11.
- [8]- GOLDSCHMID, T. & RUBIN, A. J.. Determination of soluble species and precipitate of aluminum phosphate. *Separation Science and Technology*, 23: 2269-2291 1988.
- [9]- HEM, D. J.. Aluminum species in water. in Trace Inorganics

in Water. Washington, Advances in Chemistry Series n° 73, American Chemical Society Publication, 1968. p 98-115.

[10]- HSU, P. H. Interaction between aluminum and phosphate in aqueous solution. in Trace Inorganics in Water. Washington, Advances in Chemistry Series n° 73, American Chemical Society Publication, 1968. p 125-127.

[11]- SATO, T. & SATO, K.. Thermal decomposition of precipitates from aqueous aluminum phosphate solution by reaction with alkali. *Thermochimica Acta*, 184: 295-300. 1989.

[12]- D'YVOIRE, F.. Étude des phosphates d'aluminium et fer trivalent. V -Les polyphosphates à longues chaînes et les métaphosphates. *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1962. 1237-1243.

[13]- KATSANIS, E. P. & MATIJEVIC, E.. Preparation and properties of uniform colloidal aluminum phosphate particles. *Colloids and Surfaces*, 5: 43-53, 1989.

[14]- COLE, C. V. & JACKSON, M. L.. Colloidal dihydroxy dihydrogen phosphates of aluminum and iron with crystalline character established by electron and X-ray diffraction. *Journal of Physical Chemistry*, 54: 128-142, 1980.

[15]- RASHKOVAN, I. L. et alii. Thermal transformations in the aluminum phosphate binding agent. *Inorganic materials* - traduzido de *Izvestiya Akademii Nauk SSSR*. 2: 424-472, 1966.

[16]- LEIGH, H. D.. Refractories in: Eckrath, D. & Grayson, M. (editores). *Encyclopedia of Chemical Technology*, New York, John Wiley e Sons, 1982. Vol 20, p 1-37.

- [17]- FISHER, K.. Chemical bonds for refractory materials. *Proceedings of The British Ceramic Society*. n° 12, March. 1969.
- [18]- O'HARA, M. J. et alli. Studies in phosphate bonding. *Ceramic Bulletin*, 51: 590-595, 1972.
- [19]- CASSIDY, J. E.. Phosphate bonding then and now. *Ceramic Bulletin*, 56: 640-643, 1977.
- [20]- TALLANT, D. R. et alli. Effects on glass structure of BaO substitution in alkali metaphosphate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, 27: 71-74, 1986.
- [21]- SELVARAJ, U. et alli. Characterization studies of potassium phosphotungstate glasses and a model of structural units. *Journal of Chemical Faraday Transaction*. 85: 125-167, 1989.
- [22]- YOSHIMATO, M. & SOGA, N.. Improvement of mechanical properties of metaphosphate glass by addition of chromium oxide. *Chemistry Letters*, 9: 1711-1714, 1987.
- [23]- HEKMAT-SHOAR, M. H. et alli. A study of the eletrical properties of molybdenum phosphate glasses. *Journal of Materials Science*. 20: 889-894, 1985.
- [24]- CLEARFIELD, A. & STONES. J. A. The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observations on its ion exchage behavior, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 26: 117-119, 1964.
- [25]- CLEARFIELD, A.. Role of ion exchange in solid state chemistry. *Chemical Reviews*, 88: 125-148, 1988.

- [26]- YAMANAKA, S. et alli. Preparation and structure of n-alkyl ester derivatives of zirconium bis (monohydrogen orthophosphate) dihydrate with a layer structure. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 43: 1343-1346, 1981.
- [27]- WILSON, S. T. et alli. Aluminum phosphate molecular sieves: A new class of microporous crystalline inorganic solids. *Journal of American Chemical Society*, 104: 1146-1147.
- [28]- CHEUNG, T. T. P. et alli. The structure of coprecipitated aluminophosphate catalyst supports. *Journal of Catalysis*, 102: 10-20 1986.
- [29]- VOGEL, R. F. & MARCELIN G.. Preparation of stoichiometric aluminum phosphate. *Journal of Catalysis*, 80: 492-493, 1983.
- [30]- HONDA, T. et alli. Post-composition control of hydroxyapatite in an aqueous medium, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 1: 2027-2035.
- [31]- JARCHO, M. et alli. Hydroxylapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form. *Journal of Materials Science*. 17: 343-346, 1982.
- [32]- AKAO, M., et alli. Dense polycrystalline β -tricalcium phosphate for prothetic applications. *Journal of Materials Science*. 17: 343-346, 1982.
- [33]- MITTON, P. B.. Opacity, hiding power and tinting strenght in: Tample C. Potton (Editor). *Pigment Handbook*, Nova York, John Wiley e Sons. 1973. Vol. III p 289-339.

[34]- SCHIEK, R. C.. Pigments (inorganic), in: Eckrath, D. & Grayson, M. (editores). Encyclopedia of Chemical Technology, Nova York, John Wiley e Sons. 1982. Vol. 17, p 778-838.

[35]- KAMPFER, W. A., Titanium dioxide in: Tample C. Potton. (Editor). Pigment Handbook, Nova York, John Wiley e Sons. 1973. Vol. I, p 1-35.

[36]- KERKER, M.. The Scattering of Light. Nova York, Academic Press, 1969. Caps. 3 e 4.

[37]- FORJADO, W. L.. Kaolins as efective titanium extenders. Procedente do 1^o Congresso Brasileiro de Tintas. São Paulo, 1989.

[38]- GHOSH, S. et alli. Treated kaolin as an extender pigment. *Journal of Materials Science Letters*, 9: 1046-1040 1990.

[39]- DEBYE, P. et alli. Scattering by an inhomogeneous solid. The correlation function and its application. *Journal of Applied Physics*, 28: 679-683, 1957.

[40]- CLIMPSON, N. A. & TAYLOR, J. H.. Pore size distributions and scattering coefficients of clay structures. *Tappi*, 59: 89-92, 1976.

[41]- BARCH, J. & LEPOUTRE, P.. Light reflectance of spherical pigments in paper coatings. *Tappi*, 61: 45-48, 1978.

[42]- ALINCE, B. & LEPOUTRE, P.. Plastic pigments in paper coatings. The effect of particle size on porosity and optical properties. *Tappi*, 63: 49-53, 1980.

[43]- KAWAHASHI, N. Hollow polymer multilayer particles, their production and their use as pigment. European patent application.

Número de publicação: 0331 421. Fevereiro de 1989.

[44]- TAKARABE, K. Function of hollow resin pigments and their application. *Hyomen*, 26: 392-403 1988. APUD: Chemical Abstracts, 109: 172141g.

[45]- CORONADO, M.. Depoimento à revista *Tintas e Vernizes*, 101: 34, 1990.

[46]- KUBELKA, P.. New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I. *Journal of the Optical Society of American*, 38: 448-457, 1942.

[47]- ELLIOTT, S. R. et alli. The chemistry of the noncrystalline state. *Angewandete Chemie*, 25: 31-46, 1986.

[48]- POUL. A.. Chemistry of Glasses. Chapman and Hall. London, 1982. Cap.1.

[49]- ADAMSON, A. W .. Physical Chemistry of Surfaces. 4^a Edição. Wiley. Nova York, 1982. Cap. 9.

[50]- BASSET, J. et alli. Vogel-Analise Inorganica Quantitativa. 4^a Edição. Guanabara Dois. Rio de Janeiro, 1981. p 311.

[51]- VAN VLACK, L. H.. Elements of Material Science and Engineering. 3^a Edição. Addison-Wesley: Reading, Massachusetts, 1975. p 116 e 447-449.

[52]- JAFELICCI Jr., M. & GALEMBECK, F.. Characterization of colloidal products of pentacarboniliron oxidation. *Colloids and Surfaces*, 23: 69-81, 1987.

- [53]- JOEKES, I. et alii. Preparation of monodisperse iron (III) hydroxide aqueous - ethanolic sols. *Journal of Colloid and Interface Science*, 84: 278-280, 1981.
- [54]- ABREU FILHO, P. P. et alii. Magnetite formation from non-crystalline iron (III) hydroxiacetate. *Reactivity of Solids*, 3: 241-250, 1987.
- [55]- PINHEIRO, E. A. et alii. Magnetite formation crystal formation iron (III) hydroxide acetate. An ESR study. *Langmuir*, 3: 445-448, 1987.
- [56]- BARROS, G. G. et alii. Mössbauer spectral changes in X-ray preirradiated polytetrafluorethylene iron (III) oxide composite-interactions with acrylic acid. *Polymer Bulletin*, 19: 275-282, 1988.
- [57] - ABREU FILHO, P. P.. Obtenção de materiais pelo processo sol-gel: óxidos e fosfatos de ferro. Tese de Doutorado. Instituto de Química-Unicamp. Campinas, 1990.
- [58]- ABREU FILHO, P. P. et alii. Genesis of a solid foam: iron (III) metaphosphate transformation in sol-gel crystallization processes. *Langmuir*, 6: 1013-1016, 1990.
- [59]- ABREU FILHO, P. P. et alii. Eletron spin resonance and photoacoustic studies of the crystallisation of iron (III) metaphosphate. *Physics and Chemistry of Glasses*, 31: 122-125, 1990.
- [60]- BOX, G. E. P.. et alii. Statistics for Experimenters. Wiley-Interscience. Nova York, 1987. Cap. 10.

[61]- DEE, F. S. & ETTRE, L. S., Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis. Interscience publisher. Nova York, Vol.17, 1973. p 82-84.

[62]- RODRIGUEZ, F., Principles of Polymer Systems. segunda edição. McGraw-Hill. New York, 1982. p 320.

[63] - TAKAYASU, M. M.. Cinética de coagulação de látex de poliestireno. Tese de Mestrado. Instituto de Química-Unicamp. Campinas, 1990.

[64]- MILLER, F. A. & WILKINS, C. H.. Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions. Their use in qualitative analysis. *Analytical Chemistry*. 24: 1253-1294, 1952.

[65]- CORBRIDGE, D. E. C. & LOWE, E. J.. Quantitative infrared analysis of condensed phosphates. *Analytical Chemistry*, 27:1383-1387, 1955.

[66]- CORBRIDGE, D. E. C. & LOWE, E. J.. Infrared spectra of some inorganic phosphorus compounds. *Journal of Chemical Society*, 493-502, 1942.

[67]- NAKAMOTO. K.. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Wiley-Interscience. Nova York, 1986. p 228.

[68]- Selected Powder Diffraction Data for Minerals. Published by Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Pennsylvania, 1974. index cards n^os: 13-430 ($\text{Al}(\text{PO}_3)_2$), 11-500 ($\text{Al}(\text{PO}_4)$).

[69]- GALEMBECK, F.. Comunicação Pessoal.

- [70]- PHILLIPS, J. C.. Fracture An Advanced Treatise. H. Liebowitz (editor). Nova York, 1972. Cap. 1.
- [71]- ADAMSOM, A. W.. Physical Chemistry of Surfaces. 4^ª Edição. Wiley. Nova York, 1982. p 319-328.
- [72]- ELIAS, H. G.. Macromolecules. 2. Synthesis, Materials, and Technology. 2^ªEdição. Plenum Press. Nova York, 1984. p 1182.
- [73]- ISHIKAWA, T. & MATIJEVIC, E., Preparation and properties of uniform colloidal metal phosphates III. Cobalt(II) phosphate. *Journal of Colloid and Interface Science*. 123: 122-128,1988.
- [74]- KRIECHBAUM G. W.. Superfine oxide powder-Flame hydrolysis and hydrothermal synthesis. *Angewandte Chemie. Advanced Materials*. 28: 1416, 1989.
- [75]- BAUER, R.. Electron Spectroscopic Imaging: An advanced technique for imaging and analysis in transmission electron microscopy. in: *Methods in Microbiology*. Academic Press, 1988. p 113- 146.
- [76]- SCHURR, G.G.. Paint, in: Eckrath, D. & Grayson, M. (editores). *Encyclopedia of Chemical Technology*, Nova York, John Wiley e Sons, 1982. Vol 17, p 758.