

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**



SÍNTESE DE ALUMINA POR PROCESSO SOL-GEL: CINÉTICA E MORFOLOGIA

MARIA IAPONEIDE FERNANDES MACÊDO

TESE DE DOUTORADO

Orientador: Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran

Campinas, 22 de julho de 1999

OK Vindus

M151s Macêdo, Maria Iaponeide Fernandes
Síntese de alumina por processo sol-gel: cinética e morfologia / Maria Iaponeide Fernandes Macêdo. -- Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Celso Aparecido Bertran.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química.

1. Espécies hidroxiladas. 2. γ - alumina. 3. Uréia.
I. Bertran, Celso Aparecido. II. Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Química. III. Título.

*Bem-aventurado o homem que faz
do senhor a sua confiança.*

(Sl 40.4)

*Fizeste-me conhecer os caminhos
da vida; encher-me-ás de alegria na
tua presença.*

(Aos 2.28)

*Aos meus pais, pela minha vida e pelo espírito
de luta que souberam transmitir aos filhos, acreditando
que a educação é a melhor herança.*

*E aos meus irmãos, por compartilharem alegrias
e ensinamentos no escalar da vida.*

*Ao João Luiz, meu amor, por ter me
dado mil razões para celebrar a vida. E
sem as quais os caminhos que levaram à
conclusão desta tese teriam sido muito mais
tortuosos.*

Eu dedico esta tese!

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran pela orientação, apoio, amizade, profissionalismo no desenvolvimento deste trabalho e pelos grandes ensinamentos de vida.

À Diretoria do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pelas facilidades concedidas para realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico (CNPq) e ao Fundo de Apoio ao Ensino e à Pesquisa (FAEP) pelo apoio financeiro.

Ao nosso grupo de seminário: Bete, Carla, Gil, Jair, Leandro, Pati, Nidi e Vania pelas valiosas discussões.

Ao prof. Fred pela atenção e colaboração.

A todos os professores e funcionários do Instituto de Química que, de diversas maneiras, contribuíram para a realização deste trabalho.

A todos os meus amigos: Bell Bueno, Simone, Zana, Ane, Bete, Eric, Antônio, Lolô, Helena, Regina, Antenor, Vilarinho, Marta, Arnaldo, Marco, Cláudio, Paulo e Billy por proporcionarem momentos especiais no decorrer desses anos de convívio, tornando a execução desse trabalho tão agradável.

A Iara e Miyuki, irmãs adotadas em Campinas por mim.

A todos, minha infinita gratidão.

Obrigada.

*Quando quiseres plantar
por um ano;*

Semeai o grão.

*Quando quiseres plantar
por uma década;*

Plantai a árvore.

*Quando quiseres plantar
por uma vida;*

Educai o homem.

Maria Macêdo

CONTEÚDO

Lista de Figuras.....	iv
Lista de Tabelas.....	vii
Resumo.....	viii
Abstract.....	ix
 CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	 1
1.1 - Considerações gerais.....	2
1.1.1 - Formação do sol, gel ou do precipitado.....	4
1.1.2 - Mecanismos de estabilização de suspensões coloidais.....	5
1.1.2.1 - Estabilização eletrostática e a dupla camada elétrica	6
1.1.3 - Química do processo sol-gel	9
1.1.4 - Alumínio.....	11
1.1.4.1 - Espécies de alumínio.....	11
1.1.4.2 - Métodos de obtenção de espécies de hidróxidos de alumínio.....	11
1.1.4.3 - Transformações dos trihidróxidos e oxihidróxidos de alumínio em aluminas.....	14
1.1.4.4 - Aplicações tecnológicas das aluminas.....	16
1.2 - Uréia.....	16
1.2.1 - Histórico.....	16
1.2.2 - Decomposição da uréia.....	17
1.2.3 - Termólise da uréia.....	18
1.2.4 - Influência da uréia nos precipitados de hidróxidos de alumínio	18
 CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS DO TRABALHO.....	 19
 CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	 22
3.1 - Preparação do gel.....	23
3.2 - Preparação de xerogel a partir do gel transparente.....	24

3.3 - Preparação de α -alumina utilizada como padrão para os estudos de cinética de cristalização.....	24
3.4 - Curva analítica para determinação quantitativa da α -alumina por difratometria de raios X.....	26
3.5 - Cinética de cristalização isotérmica do xerogel (γ -alumina) para a α -alumina a 750, 800, 850 e 900° C.....	28
3.6 - Instrumentação e condições experimentais.....	29
3.6.1 - Medidas de pH.....	29
3.6.2 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)....	29
3.6.3 - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al e ^{13}C ...	30
3.6.4 - Análise termogravimétrica (TGA).....	30
3.6.5 - Análise térmica diferencial (DTA).....	30
3.6.6 - Difratometria de raios X (DRX).....	31
3.6.7 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	31
3.6.8 - Análise da área superficial - BET.....	31
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	32
4.1 - Caracterização da solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{CON}_2\text{H}_4$	33
4.1.a - Espectroscopia de RMN de ^{27}Al da solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{CON}_2\text{H}_4$..	33
4.1.b - Espectroscopia de RMN de ^{13}C da solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{CON}_2\text{H}_4$..	36
4.2 - Formação e caracterização do gel transparente	37
4.2.1 - Formação do gel transparente.....	37
4.2.2 - Caracterização do gel transparente.....	39
4.2.2.a - Espectroscopia de RMN de ^{27}Al do gel transparente.....	39
4.2.2.b - Espectroscopia de RMN de ^{13}C do gel transparente.....	40
4.2.2.c - Análises térmicas (TGA e DTA) do gel transparente.....	41
4.3 - Caracterização do xerogel e dos materiais resultantes de sua calcinação	44
4.3.a - Difratometria de raios X dos xerogéis.....	43
4.3.b - Espectroscopia de RMN-MAS de ^{27}Al dos xerogéis.....	46
4.3.c - Espectroscopia no infravermelho dos xerogéis.....	48

4.4 - Determinação da cinética de cristalização isotérmica da α -alumina a partir da γ -alumina.....	50
4.4.1 - Modelo cinético isotérmico de mudança de fase desenvolvido por Melvin Avrami.....	51
4.4.2 - Cinética de cristalização isotérmica da α -alumina a partir da γ -alumina.....	56
4.5 - Determinação de energia de ativação aparente da cristalização da α -alumina a partir da γ -alumina	65
4.6 - Microscopia eletrônica de varredura.....	67
 CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....	 70
 CAPÍTULO 6 - PERSPECTIVAS FUTURAS.....	 73
 CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 75
 CAPÍTULO 8 - APÊNDICES.....	 82
8.1 - Apêndice A - Características Estruturas dos hidróxidos e oxihidróxidos de alumínio e das aluminas.....	83
8.2 - Apêndice B - Análise da área superficial – BET do xerogel....	84
8.3 - Apêndice C - Powder Diffraction File, Joint Committee Powder Diffraction Standard da α -alumina.....	85
8.4 - Apêndice D - Difractograma de raios X do fluoreto de cálcio....	86
8.5 - Apêndice E - Deconvolução gaussiana dos picos referentes às espécies de alumínio presentes na solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{CON}_2\text{H}_4$	87
8.6 - Apêndice F - Teste do biureto.....	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1- Representação esquemática da passagem de um sol para um gel ou precipitado.....	4
Figura 1.2 - Representação esquemática dos mecanismos de estabilização contra a floculação (a) estabilização eletrostática e (b) estabilização estérica.....	5
Figura 1.3 - Representação esquemática da dupla camada elétrica em torno de uma partícula imersa em um líquido.....	7
Figura 1.4 - Variação da energia potencial total e das energias de repulsão e de atração entre as partículas.....	7
Figura 1.5 - Representação esquemática da variação da energia total em função da distância entre as partículas para diversas larguras de dupla camada.....	8
Figura 1.6 - Transformações de hidróxidos e oxihidróxidos de alumínio em alumina.....	15
Figura 1.7 - Curvas TG, DTA e DTG da uréia.....	17
Figura 3.1 - Foto do gel transparente.....	23
Figura 3.2 - Difratoograma de raios X da α -alumina.....	25
Figura 3.3 - Espectro no infravermelho da α -alumina.....	26
Figura 3.4 - Curva de calibração para quantificação de α -alumina.....	28
Figura 4.1- Espectro de RMN de ^{27}Al da solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{CON}_2\text{H}_4$	33
Figura 4.2 - Espectro de RMN de ^{13}C da solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{CON}_2\text{H}_4$	36
Figura 4.3 - Estrutura do íon $\text{Al}_{13} [\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$	38

Figura 4.4 - Espectro de RMN de ^{27}Al do gel transparente (a) sonda para líquidos e (b) sonda para sólidos com rotação no ângulo mágico.....	39
Figura 4.5 - Espectros de RMN de ^{13}C do gel transparente.....	40
Figura 4.6 - Curvas TGA e DTG do gel transparente.....	41
Figura 4.7 - Curva DTA do gel transparente (a) transformação do gel em γ -alumina , (b) eliminação dos grupos hidróxidos fortemente ligados na superfície da alumina e (c) transformação da γ -alumina para α -alumina.....	43
Figura 4.8 - Difratogramas de raios X (a) gel calcinado a 300° C por 25 minutos (xerogel), (b) xerogel calcinado a 400° C por 25 minutos, (c) xerogel calcinado a 450° C por 25 minutos, (d) xerogel calcinado a 500° C por 25 minutos, (e) xerogel calcinado a 600° C por 25 minutos e (f) xerogel calcinado a 750° C por 10080 minutos.....	45
Figura 4.9 - Espectros de RMN-MAS de ^{27}Al (a) gel calcinado a 300° C por 25 minutos (xerogel), (b) xerogel calcinado a 400° C por 25 minutos, (c) xerogel calcinado a 450° C por 25 minutos, (d) xerogel calcinado a 500° C por 25 minutos, (e) xerogel calcinado a 600° C por 25 minutos e (f) xerogel calcinado a 750° C por 10080 minutos.....	47
Figura 4.10 - Espectros no infravermelho (a) gel calcinado a 300° C por 25 minutos (xerogel), (b) xerogel calcinado a 400° C por 25 minutos, (c) xerogel calcinado a 450° C por 25 minutos, (d) xerogel calcinado a 500° C por 25 minutos, (e) xerogel calcinado a 600° C por 25 minutos e (f) xerogel calcinado a 750° C por 10080 minutos.....	49
Figura 4.11 - Ilustração do formato sigmoidal, observado para curva, representando a fração de volume da nova fase em função do tempo.....	55

Figura 4.12 - Difrátogramas de raios X da cinética de cristalização da α-alumina a 750° C (a) 10080 minutos, (b) 20160 minutos e (c) 23040 minutos.....	57
Figura 4.13 - Difrátogramas de raios X da cinética de cristalização da α-alumina a de 800° C (a) 7200 minutos, (b) 11520 minutos e (c) 21600 minutos.....	58
Figura 4.14 - Difrátogramas de raios X da cinética de cristalização da α-alumina a 850° C (a) 2800 minutos, (b) 4000 minutos e (c) 5000 minutos.....	59
Figura 4.15 - Difrátogramas de raios X da cinética de cristalização da α-alumina a 900° C (a) 850 minutos, (b) 1500 minutos e (c) 2000 minutos.....	60
Figura 4.16 - Isoterma da cinética de cristalização da α-alumina a 750° C.....	62
Figura 4.17 - Isoterma da cinética de cristalização da α-alumina a 800° C.....	62
Figura 4.18 - Isoterma da cinética de cristalização da α-alumina a 850° C.....	63
Figura 4.19 - Isoterma da cinética de cristalização da α-alumina a 900° C.....	63
Figura 4.20 - Curva para determinação de energia de ativação aparente.....	66
Figura 4.21 - Micrografias eletrônicas de varredura (a) gel calcinado a temperatura de 300° C por 25 minutos (γ-alumina), (b) γ-alumina calcinada a temperatura de 800° C por 7200 minutos, (c) γ-alumina calcinada a temperatura de 800° C por 11520 minutos e (d) γ-alumina calcinada a temperatura de 800° C por 21600 minutos.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Ensaio de envelhecimento do hidróxido de alumínio em contato com solução amoniacal a pH 9 e 30° C.....	14
Tabela 3.1 - Misturas usadas para a construção da curva de calibração.....	27
Tabela 4.1 - Valores do tempo de relaxação longitudinal T_1 do ^{27}Al.....	34
Tabela 4.2 - Resoluções para os casos limites da integral da equação 15.....	53
Tabela 4.3 - Casos limites das equações 20 e 25 correspondentes às duas probabilidades de transformação de uma semente em um núcleo e dos seus três diferentes tipos de crescimentos	56
Tabela 4.4 - Cálculos para a determinação da fração de α-alumina formada na calcinação do xerogel a 750° C.....	61
Tabela 4.5 - Parâmetros obtidos das curvas ajustadas aos dados experimentais para determinação dos valores de r^* (tipo de crescimento) para o processo de formação da α-alumina a partir da γ-alumina.....	64
Tabela 4.6 - Tratamento dos dados experimentais para o cálculo de energia de ativação aparente.....	66

RESUMO

Síntese de Alumina por Processo Sol-gel: Cinética e Morfologia

Autora: Maria Iaponeide Fernandes Macêdo

Orientado: Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran

Neste trabalho estudamos os processos envolvidos na transformação de géis em α -alumina, formados a partir de soluções aquosas saturadas de nitrato de alumínio e uréia.

As soluções aquosas saturadas de nitrato de alumínio e uréia foram tratadas termicamente a 90° C por 12 horas e transformadas por processo sol-gel em géis transparentes.

Os géis formados de espécies hidroxiladas de alumínio foram transformados em γ -alumina por calcinação a 300° C por 25 minutos.

A cinética de transformação de γ -alumina em α -alumina por calcinação entre 750 e 900° C foi estudada segundo o modelo de formação de fases homogêneas proposto por Melvin Avrami.

A energia de ativação aparente, determinada segundo a lei de Arrhenius, indicou que a γ -alumina formada a partir do gel, apresentava um elevado grau de homogeneidade.

A análise microestrutural da α -alumina, formada por calcinação da γ -alumina, comprovou o seu crescimento na forma de placas, preferencialmente em duas dimensões, concordando com as previsões do modelo de Melvin Avrami.

ABSTRACT

Synthesis of Alumina the Sol-gel Process: Kinetics and Morphology

Author: Maria Iaponeide Fernandes Macêdo

Adivisor: Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran

In this work we studied the processes involved in the transformation of gels of α -alumina obtained from saturated aqueous solutions of aluminum nitrate and urea.

The saturated aqueous solutions of aluminum nitrate and urea were thermally treated at 90° C for 12 hours and transformed by sol-gel processes into transparent gels.

The gels composed of hydroxylated aluminum species were transformed in to γ -alumina by calcination at 300° C for 25 minutes.

The kinetic of transformation of γ -alumina to α -alumina was studied according to the Melvin Avrami's model proposed for the formation of homogeneous phases in the temperature range between 750 to 900° C.

The apparent activation energy, determined according to Arrhenius' law, indicates that the γ -alumina, formed from the gel, presented a high degree of homogeneity.

The microstructural analysis of α -alumina, formed by calcination of γ -alumina, showed the growth of plates preferentially in dimensions, as expected from the predictions of the Melvin Avrami model.

Introdução

O primeiro capítulo apresenta:

Considerações gerais sobre a importância de estudar espécies hidroxiladas de alumínio participantes de processos sol-gel e as considerações tratadas na literatura.

Descreve os fatores que afetam a estabilização das suspensões coloidais envolvidas no processo sol-gel.

Apresenta um estudo sobre as transformações dos trihidróxidos e oxihidróxidos de alumínio em aluminas em algumas rotas de sínteses, identificando os intermediários e as temperaturas para sua cristalização.

Resume as propriedades que tomam a α -alumina em um material cerâmico com grande aplicação tecnológica.

Mostra um breve estudo sobre a uréia e o interesse na formação de espécies hidroxiladas provenientes da sua termólise.

1. INTRODUÇÃO

1.1- Considerações gerais

A química do íon alumínio em solução aquosa é complexa e muitas espécies catiônicas, como monômeros, dímeros e oligômeros, resultantes de sua hidrólise, tem sido investigadas e, nos sistemas nos quais elas se formam, têm sido relatada uma grande dependência da estrutura destas espécies com o método de preparação e com o grau de hidrólise [1-6].

Um dos aspectos que direcionam o interesse para o estudo das espécies hidroxiladas de íons alumínio é que elas desempenham um papel fundamental nos processos de síntese de alumina em suas diversas morfologias [1,7-12].

As aluminas têm sido sintetizadas, usando como fonte de alumínio compostos organometálicos ou sais inorgânicos de alumínio, por meio de vários processos, tais como: coprecipitação, *spray* pirólise e sol-gel e etc [13-15].

O processo sol-gel tem sido muito estudado por possibilitar a obtenção de aluminas na forma de pó e fibras cerâmicas com elevado grau de homogeneidade em temperaturas reduzidas [16,17,18]. Nesse processo, a síntese da alumina resulta da conversão de um sol em um gel e do gel, por calcinação, no produto final (alumina), mantendo-se ao longo desse processamento a homogeneidade do sol e do gel [19-23].

O grau de homogeneidade dos constituintes do sol ou do gel está relacionado com o tamanho e a distribuição das partículas existentes nesses materiais. Um grau de homogeneidade elevado significa que o material é constituído por partículas com dimensões e distâncias médias da ordem de nanômetros [17].

O grau de homogeneidade destes precursores de partida, quer seja na forma de sol ou de gel, é um parâmetro importante no processo de síntese, por determinar, por exemplo, o mecanismo e a temperatura mínima de calcinação para a formação da cerâmica, influenciando decisivamente no tipo e na quantidade de compostos intermediários [24,25].

Para o processo sol-gel tem sido usados reagentes sais, como: nitrato, cloreto e sulfato de alumínio, que são extensivamente hidrolizáveis em solução aquosa,

resultando em espécies pequenas, polinucleares, que sofrem condensação e polimerizam durante o aumento do pH.

O método clássico de precipitação homogênea, usual na química analítica para obtenção de hidróxidos de alumínio, fundamenta-se na termólise da uréia em solução diluída de sais de alumínio, produzindo amônia e dióxido de carbono, que resulta na formação de um hidróxido de alumínio branco de consistência gelatinosa [26 -28].

Em concentrações altas de uréia, a viscosidade elevada do meio diminui a velocidade de crescimento dos cristais, o suficiente para que ocorra uma nucleação acentuada, formando um grande número de partículas pequenas. Devido à proximidade das partículas, estas tendem a coalescer e a dispersão adquire o aspecto de um gel [29].

Diversos fatores, tais como: rota de síntese, pH, temperatura, concentração dos reagentes, etc., exercem influências significativas sobre as propriedades dos géis formados. A ação destes fatores tem dificultado o entendimento dos mecanismos de formação dos géis de hidróxido de alumínio e afetado a reprodutibilidade das propriedades das aluminas deles obtidas [30,31].

Essas dificuldades de entendimento e reprodutibilidade têm sido atribuídas principalmente a dois aspectos:

a) a existência de três hidróxidos cristalinos, de fórmula $\text{Al}(\text{OH})_3$ que são: gibsit, bayerita e nordstrandita e dois oxihidróxidos cristalinos de fórmula AlOOH que são boemita e diáspora. Além desses compostos cristalinos, existe a forma de baixa cristalinidade à difração de raios X denominada pseudo-boemita e também formas solúveis em água, consideradas polímeros de baixa massa molecular do tipo $(-\text{Al}(\text{OH})-\text{O})_n$. Existe também o hidróxido de alumínio não cristalino à difração de raios X de fórmula química $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_3]$ [32].

b) o conhecimento restrito das propriedades de sistemas coloidais com o íon alumínio em meio aquoso, nos quais as partículas constituintes do sol, do gel, do floco e do precipitado estão permanentemente em evolução devido à sua elevada área superficial específica, quer na forma cristalina ou não cristalina. Desta forma, fenômenos de envelhecimento, consequência da dissolução e reprecipitação, ocorrem normalmente quando um sol ou um gel de hidróxido de alumínio é formado em meio aquoso [33].

1.1.1- Formação do sol, do gel ou do precipitado

O termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um líquido. A união entre as partículas, pelo processo de crescimento e agregação, pode levar à desestabilização da dispersão coloidal, formando géis ou precipitados. [34].

O gel pode ser visto como sendo o sistema formado por uma estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios [34]. Desse modo, os géis coloidais resultam da agregação de partículas primárias que só ocorre pela alteração apropriada das condições da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são geralmente preparados a partir de soluções onde se promove reações de polimerização. Nesse caso, a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas.

No gel, as partículas formam uma rede contínua, enquanto que, no precipitado, aglomerados de partículas formam pequenas redes separadas pelo solvente.

A figura 1.1 ilustra esquematicamente os processos que ocorrem durante a transformação do sol em gel ou precipitado.

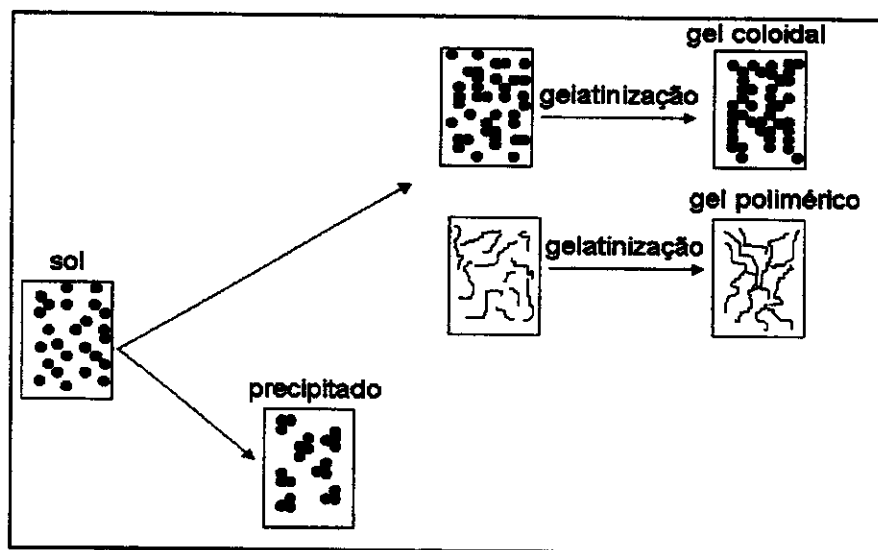


Figura 1.1. Representação esquemática da passagem de um sol para um gel ou precipitado adaptada da referência [34].

1.1.2 - Mecanismos de estabilização de suspensões coloidais

A estabilização das suspensões coloidais contra a floculação é consequência de dois mecanismos básicos [35]: a estabilização eletrostática e a estabilização estérica como mostra a figura 1.2.

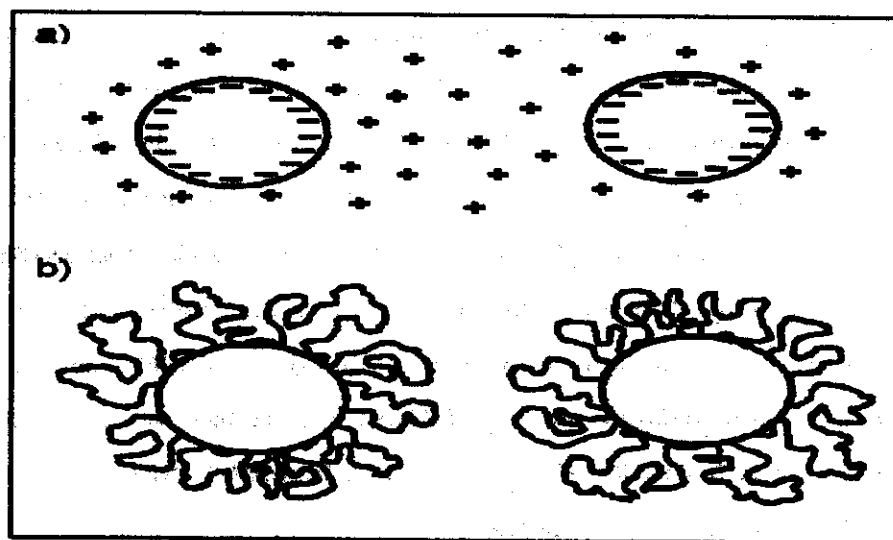


Figura 1. 2. Representação esquemática dos mecanismos de estabilização contra a floculação (a) estabilização eletrostática e (b) estabilização estérica [35].

Na estabilização eletrostática, forma-se uma nuvem de íons ao redor de cada partícula conhecida como dupla camada elétrica. À medida que a partícula se movimenta, a nuvem de íons é arrastada junto com ela, de modo que a repulsão eletrostática entre estas nuvens tende a manter as partículas afastadas.

Na estabilização estérica, ocorre a adsorção de moléculas sobre a superfície das partículas, formando uma espécie de colóide protetor ao redor delas. Assim, as partículas são mecanicamente impedidas de se aproximarem o suficiente para entrar no campo de atuação das forças de van der Waals e, deste modo, a suspensão permanece defloculada.

1.1.2.1 - Estabilização eletrostática e a dupla camada elétrica

Para manter a estabilidade da suspensão coloidal, as forças de repulsão devem superar as forças atrativas. As forças de repulsão são causadas pela presença de espécies ionizadas na superfície das partículas. Inicialmente, as partículas dispersas em um líquido contendo eletrólito adsorvem preferencialmente certos íons específicos adquirindo cargas. Essas espécies são denominadas íons determinantes do potencial de superfície.

O potencial de superfície é determinado pela concentração dos chamados íons determinantes de potencial, que são específicos para cada sólido.

Para óxidos, o H_3O^+ e OH^- são os íons determinantes de potencial ou seja, o potencial de superfície é determinado pelo pH da suspensão.

Para cada óxido existe um pH no qual a superfície é eletricamente neutra, denominado ponto de carga zero (PCZ). Para $\text{pH} > \text{PCZ}$ a superfície das partículas contém íons OH^- em excesso, sendo carregadas negativamente, enquanto que, para $\text{pH} < \text{PCZ}$, elas são carregadas positivamente, devido à predominância dos íons H_3O^+ .

Para manter a neutralidade elétrica do conjunto, íons de cargas opostas aos íons determinantes encontram-se em torno das partículas que são denominados contra-íons. Os íons de carga de mesmo sinal (co-íons) são repelidos. Este fato, associado à tendência de mistura provocada pela agitação térmica, leva à formação da dupla camada elétrica [36-39].

A superfície carregada da partícula, os contra íons e a parte difusa são conjuntamente denominados de dupla camada elétrica. A parte difusa da dupla camada elétrica começa logo após a camada de íons adsorvidos (plano de Stern), na qual os íons se encontram distribuídos de acordo com a influência elétrica local e com o movimento térmico das partículas como ilustrado na figura 1.3.

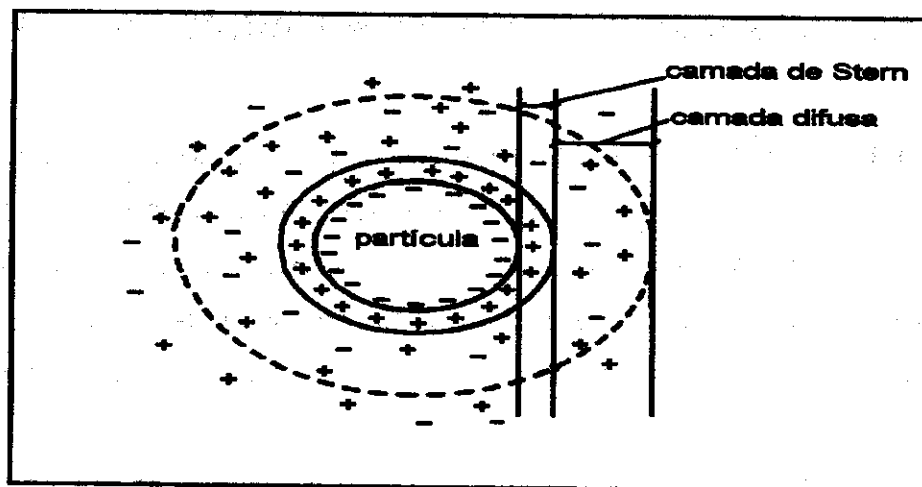


Figura 1. 3. Representação esquemática da dupla camada elétrica em torno de uma partícula imersa em um líquido [39].

A estabilidade dos sistemas coloidais podem ser descritos pela teoria DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek) [40,41]. Nesta teoria, a estabilidade dos sistemas coloidais é tratada em termos das variações de energia provocadas pela aproximação das partículas. A teoria envolve estimativas da energia de atração (van der Waals) e da energia de repulsão (superposição das duplas camadas elétricas), em função da distância entre as partículas como ilustrado na figura 1.4.

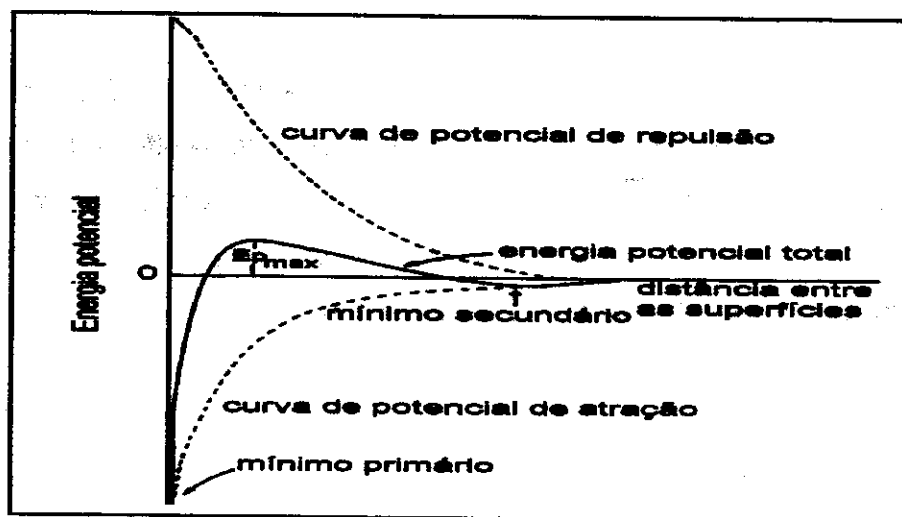


Figura 1.4. Variação da energia potencial total e das energias de repulsão e de atração entre as partículas [41].

Se houver predomínio das forças de atração, as partículas apresentarão tendência à floculação.

Se as forças repulsivas forem predominantes, a suspensão será defloculada. Dependendo das características da suspensão, o balanço entre as energias de atração e repulsão poderá resultar em um mínimo secundário de baixa energia de coesão. Neste caso, as partículas apresentam tendência a flocular, mas a energia que as mantém unidas é muito baixa, de modo que tensões relativamente pequenas são suficientes para quebrar a estrutura formada.

A força iônica do meio exerce também uma influência marcante sobre a energia total de interação, já que a maior concentração de eletrólitos comprime a dupla camada elétrica diminuindo a energia de repulsão. Consequentemente, quanto maior a concentração de eletrólitos e quanto maior a valência dos íons presentes em solução, menor será a barreira energética contra a floculação, como mostra a figura 1.5.

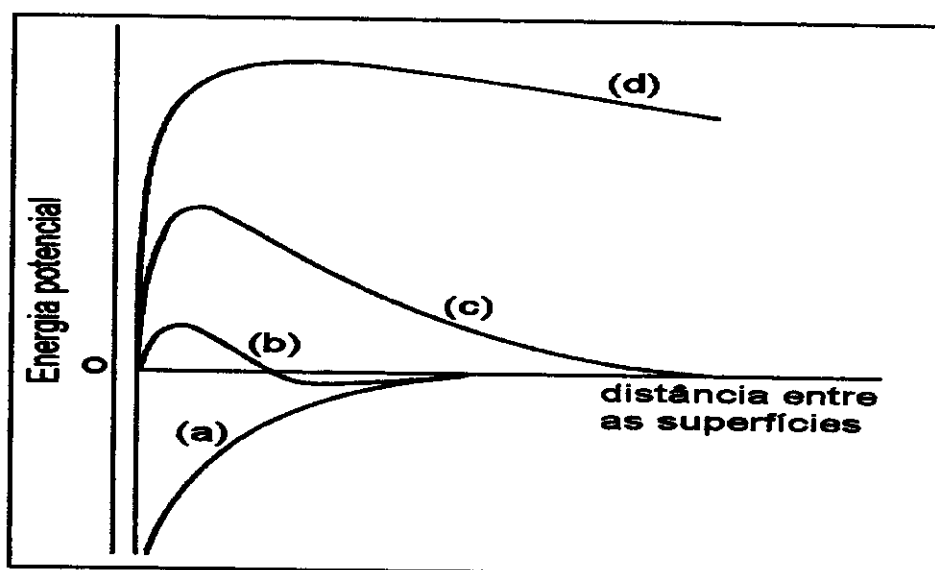


Figura 1.5. Representação esquemática da variação da energia total em função da distância entre as partículas para diversas larguras de dupla camada. A largura da dupla camada aumenta de (a) para (d).

1.1.3 - Química do processo sol-gel

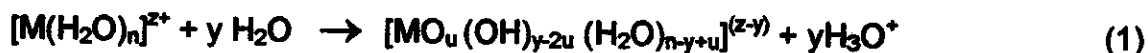
A química do processo sol-gel é baseada em reações de polimerização e nos permite preparar materiais com estruturas distintas, a partir do controle da cinética da transformação, projetando novos materiais com propriedades peculiares e obtendo informações valiosas sobre os mecanismos reacionais.

Os precursores usualmente empregados são soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos. Após as reações de hidrólise e subsequente condensação das espécies hidroxiladas, pode-se ter a formação de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas.

As reações químicas envolvidas nesse processo podem ser descritas da seguinte maneira [42].

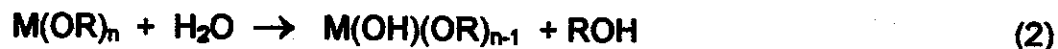
a) hidrólise do precursor

- A hidrólise de sais inorgânicos pela modificação do pH da solução aquosa, como indicado pela equação 1.



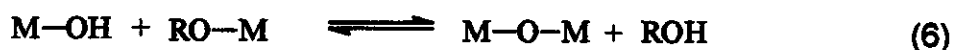
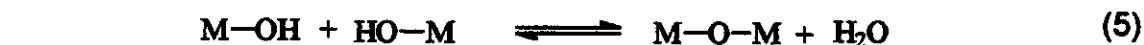
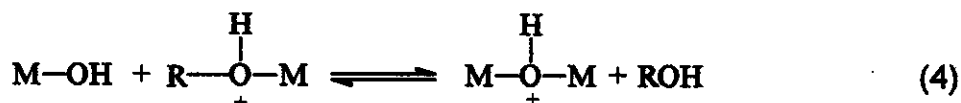
A hidrólise destes sais, controlada pelo ajuste do valor de pH das soluções, resulta em um cátion metálico (M) ligado a três tipos diferentes de ligantes: aquo (H_2O), hidroxio (OH^-) e oxo (O^{2-}), dependendo do grau de hidrólise [43].

- A hidrólise de alcóxidos realizada pela adição de água



'M' representa um metal e 'R' um grupo alquila

b) Para ambas as rotas, a etapa posterior envolve reações de condensação que podem ocorrer segundo os mecanismos de olação e oxolação representados esquematicamente pelas equações 3, 4, 5 e 6 [44].



A reação de olação entre as espécies hidrolizadas do tipo $[\text{M}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{n-x}]^{(z-x)+}$, sendo $x < n$, resulta na formação de ligações do tipo M-OH-M pela substituição nucleofílica do grupo aqua pelo grupo hidroxilo, sendo a labilidade da ligação $\text{H}_2\text{O}-\text{M}$ um fator determinante da cinética da reação, que geralmente é bastante lenta ($k < 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [44].

A condensação via oxolação é observada na ausência de ligantes aquo na esfera de coordenação do metal, envolvendo freqüentemente a reação de íons oxo-hidroxilo $[\text{MO}_x(\text{OH})_{n-x}]^{(n+x-z)+}$, sendo $x < n$, e que resulta na formação de ligações do tipo M-O-M. Quando a esfera de coordenação do metal não está saturada, esta reação pode ocorrer por adição nucleofílica. Neste caso, os grupos ligantes são removidos e a espécie condensada é formada rapidamente ($k > 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). No caso em que a esfera de coordenação do metal está completamente saturada, pode ocorrer a substituição nucleofílica que compreende numa primeira etapa, a adição com formação de pontes OH instáveis, seguida da eliminação do grupo de saída (H_2O) [44].

1.1.4 - Alumínio

1.1.4.1- Espécies de alumínio

O íon alumínio hidratado, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, existe em solução com $pH < 4$. Acima deste pH, a condensação pode ocorrer via olação ou oxolação, resultando em várias espécies hidroxiladas de alumínio. Para pH acima de 11 somente o íon aluminato, $[Al(OH)_4]^-$, existe [44-46].

1.1.4.2. Métodos de obtenção de espécies de hidróxidos de alumínio

Os métodos encontrados na literatura para obtenção dos hidróxidos de alumínio, usados na preparação de aluminas, podem ser agrupados em três classes:

a) Obtenção de hidróxido por hidrólise de alcóxidos de alumínio:

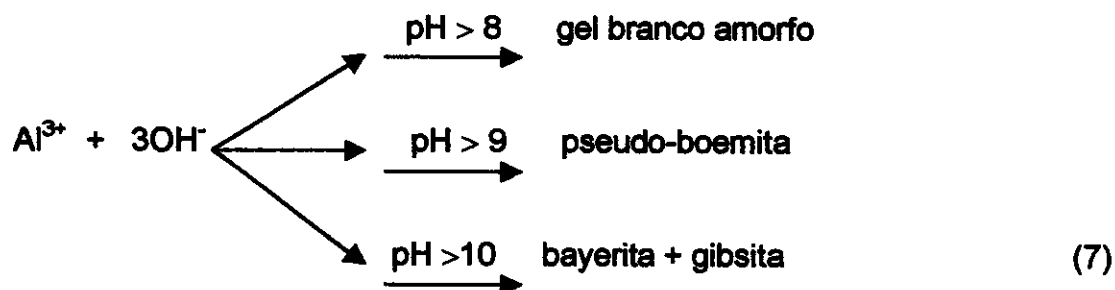
Saunders [47] estudou os efeitos da temperatura entre 20 e 80° C e da velocidade de mistura dos reagentes para formação de espécies de alumínio por hidrólise do isopropóxido de alumínio. Nesses estudos, observou o aumento da área superficial específica do hidróxido com o aumento da velocidade de mistura dos reagentes e um decréscimo da área específica com o aumento da temperatura de hidrólise.

Yoldas [48] estudou a hidrólise de butóxido secundário de alumínio e isopropóxido de alumínio em função da temperatura e suas transformações estruturais com o tempo de envelhecimento. Nesse estudo, observou que os hidróxidos obtidos a partir de butóxido secundário de alumínio, à temperatura de 20° C, apresentavam-se inicialmente em uma forma instável, convertendo-se numa forma mais condensada com o tempo de envelhecimento. Esses hidróxidos de alumínio, quando obtidos à temperatura de 80° C, apresentavam uma composição estável durante o envelhecimento. O mesmo comportamento foi observado na hidrólise do isopropóxido de alumínio.

Nos estudos realizados por Yoldas [48], através de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X, foram observados que os hidróxidos de alumínio, obtidos a 80° C, apresentavam-se na forma de boemita fibrilar com, aproximadamente, 0,1 μm de comprimento, enquanto que os hidróxidos de alumínio obtidos a 20° C encontravam-se inicialmente nas formas de boemita, contendo grande quantidade de material amorfo e pequenos cristais de bayerita não detectados por difração de raios X. Após 24 horas de envelhecimento, o material amorfo praticamente desaparecia e a bayerita encontrava-se como forma predominante.

b) Obtenção de hidróxidos de alumínio a partir de sais de alumínio

Ginsberg [49] estudou as condições para a formação de hidróxidos de alumínio cristalino e observou que os hidróxidos de alumínio obtidos a partir de cloreto de alumínio e hidróxido de amônio, sódio ou potássio, a temperaturas entre 20 a 400° C e 24 horas de envelhecimento, apresentam a seguinte seqüência de formação de produtos em função do pH.



Os hidróxidos de alumínio obtidos a partir de sulfato ou nitrato de alumínio apresentaram o mesmo comportamento que os obtidos a partir de cloreto.

Vishnyakova [50] estudou o efeito do pH, da temperatura e do tempo de envelhecimento sobre a área superficial específica do hidróxido de alumínio, sendo estes obtidos por precipitação a partir de solução aquosa de nitrato de alumínio e hidróxido de amônio. Nesses estudos, observou-se que no precipitado obtido a pH 10,7 e temperatura de 20° C ocorreu inicialmente a formação de pseudo-boemita. Após 6

horas de envelhecimento, observou-se a presença de bayerita através da análise de difração de raios X. A fração de bayerita aumentou com o tempo de envelhecimento, havendo, concomitantemente, um decréscimo da fração de pseudo-boemita.

Nos hidróxidos de alumínio, obtidos a altas temperaturas e baixos valores de pH, por exemplo 70° C e pH 7, a formação de bayerita não foi observada e, neste caso, o produto, após o envelhecimento, encontrava-se na forma de boemita cristalina.

Com relação aos efeitos do pH e da temperatura sobre a área superficial específica máxima dos hidróxidos de alumínio, Vishnyakova [50], efetuando ensaios de precipitação a valores de pH entre 7 a 11 e temperaturas de 25, 50, 70 e 90° C, observou:

- O decréscimo da área superficial específica máxima com o aumento do pH entre 9 a 11, quando a precipitação foi feita a 25° C.
- A área superficial específica máxima dos hidróxidos precipitados a 90° C independem do pH.
- O aumento da área superficial específica máxima com o aumento do pH de precipitação a temperaturas de 50° C ou 70° C.
- A área superficial específica máxima em um dado valor de pH foi obtida quando precipitado a temperatura de 70° C.

Lippens [51] estudou a influência do tempo de envelhecimento nas características físicas e químicas dos hidróxidos de alumínio obtidos por precipitação a partir de sulfato de alumínio e hidróxido de amônio a pH 9 e temperatura de 30° C. Seus resultados estão mostrados na tabela 1.1.

Tabela 1.1. Ensaios de envelhecimento do hidróxido de alumínio em contato com solução amoniacal a pH 9 e 30° C [51].

Tempo de envelhecimento (1/h)	Massa de água 100 g de alumina	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	Cristalinidade
0	81,3	1	Amorfo
1	40,2	12	boemita gelatinosa
44	27,8	201	boemita gelatinosa
166	26,7	230	boemita gelatinosa
290	26,2	242	boemita gelatinosa
3 semanas	32,7	192	boemita e bayerita
10 semanas	51,4	34	bayerita

c) Obtenção de hidróxido de alumínio a partir de aluminatos

O método clássico para produzir hidróxido de alumínio a partir do aluminato é bem descrito pelo processo Bayer, que consiste do tratamento da bauxita com solução de hidróxido de sódio. O aluminato de sódio formado é neutralizado com dióxido de carbono produzindo misturas de hidróxidos de alumínio [51].

Segundo Lippens [51], a obtenção de boemita e bayerita puras por este método apresenta algumas dificuldades, pois, geralmente, obtém-se misturas contaminadas com gibsita e óxido de sódio.

1.1.4.3 - Transformações dos trihidróxidos e oxihidróxidos de alumínio em aluminas

A alumina, ou óxido de alumínio, obtida por calcinação do hidróxido ou do

oxihidróxido de alumínio, apresenta diversas estruturas cristalinas, em função do hidróxido precursor e da temperatura de calcinação. Lippens [51], Maczura [30] e Wefers e colaboradores [52] descreveram os principais tipos de aluminas e hidróxidos de alumínio, bem como as diversas transformações de fase que podem ocorrer. De acordo com Wefers e colaboradores [52], estas transformações podem ser resumidas como indicado na figura 1.6. Estas seqüências de transformações podem mudar dependendo do precursor, da granulometria do material de partida, da presença de impurezas, da história e condições de tratamento térmico (tempo e temperatura) que afetam notavelmente a temperatura na qual ocorre cada transformação [46].

As aluminas intermediárias que se formam na obtenção da α -alumina são denominadas aluminas de transição e, do ponto de vista da catálise, as aluminas gama e eta são as mais estudadas, havendo vasta literatura acerca da caracterização de suas propriedades superficiais e estruturais [51, 53-57].

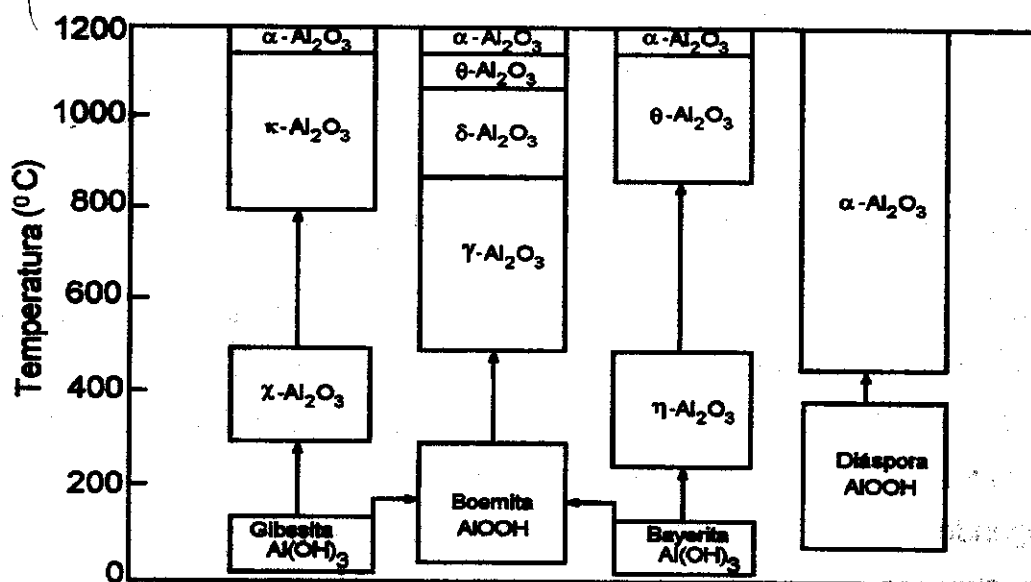


Figura 1.6. Transformações de hidróxidos e oxihidróxidos de alumínio em alumina.

No apêndice A apresenta as características estruturais dos hidróxidos e oxihidróxidos de alumínio e das aluminas.

1.1.4.4 - Aplicações tecnológicas das aluminas

A alumina nas suas diversas morfologias, são utilizadas como suporte para catalisadores, adsorventes e como precursores para α -alumina empregada como cerâmica em condições de temperaturas elevadas e ambientes quimicamente agressivos.

A alumina é um material cerâmico que apresenta várias propriedades físico-químicas de interesse tecnológico e, especialmente, a α -alumina, encontra larga aplicação por suas propriedades mecânicas (alta dureza); químicas (resistência a maioria dos reagentes químicos); elétricas (alta resistividade elétrica) e térmicas (alta temperatura de fusão) [58-60]. A α -alumina, pela sua dureza na escala Mohs, encontra aplicação como material abrasivo, revestimento de fornos, confecção de cadinhos e componentes médicos para implantes (produtos biocerâmicos). As variedades, transparentes e coloridas, são usadas como pedras preciosas em joalheria [61].

1.2- Uréia

1.2.1. Histórico

A uréia foi descoberta por Rouelle em 1773 e sua síntese realizada por Wöhler em 1828, via cianato de amônio [62].

A uréia é um importante produto natural que constitui a etapa final do metabolismo das substâncias nitrogenadas no organismo de mamíferos, sendo excretada principalmente pelos rins. A uréia também é utilizada, em grandes quantidades, como fertilizantes e apresenta propriedades diversas, como: agente desnaturante de proteínas, agente gelificante, agente controlador de processos que envolvem nucleação e crescimento de partículas e agente causador do aumento da solubilidade de hidrocarbonetos [63-66].

1.2.2 - Decomposição da uréia

A uréia decompõe-se endotermicamente em vários estágios [67,68] como mostram os resultados das análises térmicas na figura 1.7.

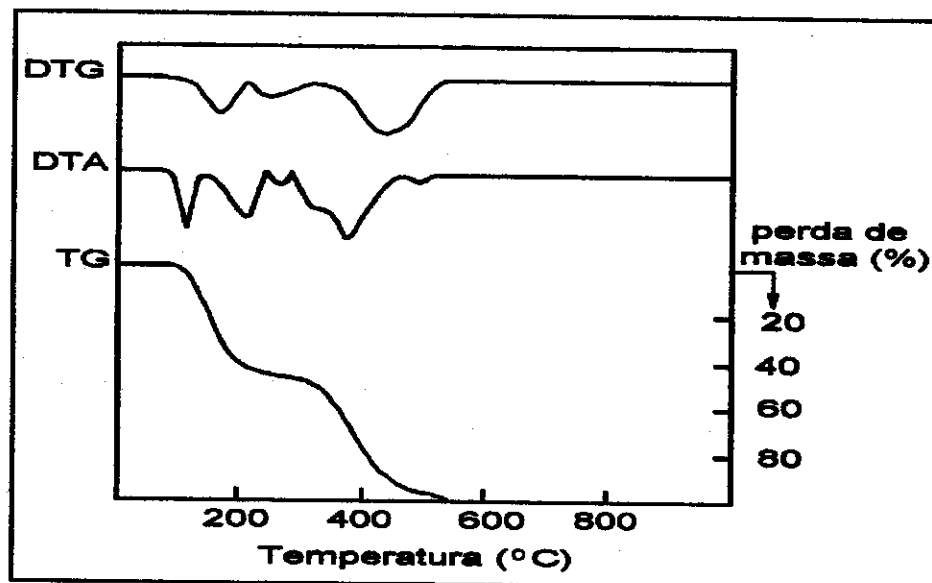
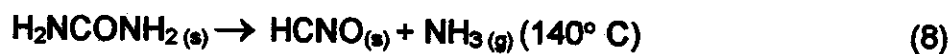


Figura 1.7. Curvas TG, DTA e DTG da uréia

Condições: massa = 0,144 g, $V = 10^\circ \text{ min}^{-1}$ e atmosfera de N_2

As decomposições que ocorrem no intervalo de temperatura mostrado no termograma têm sido correlacionadas com as seguintes reações [67,68].



1.2.3 - Termólise da uréia

Reações de termólise da uréia na presença de água e em condições ácidas resultam em $\text{NH}_4^+ + \text{CO}_2$ e em condições básicas em $\text{NH}_3 + \text{CO}_3^{2-}$ [69]. Estas reações ocorrem a partir de 70° C [70].

Como consequência da reação, ocorre o consumo de íons H_3O^+ ou OH^- , levando a modificações do pH da solução, propriedade utilizada com frequência no método analítico denominado precipitação homogênea.

1.2.4 - Influência da uréia nos precipitados de hidróxidos de alumínio

Existem vários procedimentos para modificar as propriedades texturais de um composto sólido. Entre estes procedimentos encontram-se os mecânicos, térmicos e químicos. Dentre estes, o último ocupa um lugar de destaque. A adição de substâncias que se decompõem originando bases ou ácidos pode modificar profundamente as características da superfície do sólido. Quando a decomposição é acompanhada da formação de substâncias voláteis, a textura do sólido formado pode ser modificada significativamente. Dentre as substâncias que exercem uma ação pronunciada na formação de sólidos em uma reação, podemos citar a uréia e seus derivados [1,71,72].

A preparação de hidróxidos de alumínio provenientes de sais de alumínio e de uréia foi desenvolvida por Willard e colaboradores [26,73], e os fatores de preparação que influenciam a composição de hidróxido de alumínio gelatinoso em solução foram estudados por Sato e colaboradores [74-76].

Campelo e colaboradores [77] estudaram o efeito da presença da uréia na formação de géis de alumínio e observaram que as proporções variáveis de uréia resultam em uma ampla gama de aluminas diferentes.

Nesta perspectiva é que se justifica o nosso interesse em investigar um sistema para obtenção de géis de espécies hidroxiladas de alumínio a partir de condições de saturação dos precursores e, a partir deles, estudar o mecanismo e a cinética para obtenção da α -alumina como descrito nos objetivos deste trabalho a seguir.

Objetivos do Trabalho

2. OBJETIVOS DO TRABALHO

As correlações entre as diversas rotas de síntese, a temperatura de cristalização, a formação de intermediários e o grau de homogeneidade de materiais precursores para a α -alumina têm sido discutidas com lacunas na literatura corrente [78-82].

Desta forma, os objetivos deste trabalho são: contribuir para uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos nas reações de formação de espécies hidroxiladas de alumínio sob condições controladas e que resultem na formação de um gel homogêneo, usando uréia como agente controlador deste processo.

Estudar a transformação, por calcinação, deste gel em α -alumina, determinando os intermediários envolvidos, assim como a cinética da reação no estado sólido e características como a energia de ativação aparente da reação e a morfologia das aluminas formadas.

Para alcançar estes objetivos foi objeto de nossos estudos o sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 / \text{CON}_2\text{H}_4 / \text{H}_2\text{O}$. A escolha da uréia como agente controlador do processo de formação do gel foi motivada pelo seu uso conhecido nos processos de formação de espécies hidroxiladas de alumínio em técnicas de precipitação homogênea e do controle exercido sobre os processos de nucleação e crescimento de partículas, quando em concentrações elevadas, onde reações de hidrólise e polimerização são envolvidas.

Temos também um grande interesse em correlacionar os processos que ocorrem na formação do gel e do xerogel (material seco e com forma) e a transformação do xerogel para a α -alumina com o comportamento do ambiente molecular do íon alumínio.

Como rota para o desenvolvimento do trabalho, as etapas delineadas a seguir foram cumpridas:

- Preparação de géis de espécies hidroxiladas de alumínio a partir de soluções aquosas saturadas de nitrato de alumínio e uréia a 22° C.
- Determinação da estrutura das espécies hidroxiladas presentes no gel e a

correlação com os processos que resultam na transformação da γ -alumina para a α -alumina quando submetidos a tratamentos térmicos.

- Determinação da cinética de cristalização isotérmica da γ -alumina para a α -alumina, por difratometria de raios X quantitativo, utilizando o modelo cinético desenvolvido por Melvin Avrami, para obter informação sobre o tipo de nucleação e formato de grão. Comparação do formato de grão previsto pelo modelo de Melvin Avrami com os resultados de estudos de microscopia eletrônica de varredura para o material.

- Determinação de energia de ativação aparente da cristalização da γ -alumina para a α -alumina. Comparação de energia de ativação aparente com a de outros processos de sínteses descritos na literatura, permitindo estabelecer correlações com as características dos géis e xerogéis estudados.

Materiais e Métodos

● segundo capítulo apresenta:

O método de preparação do gel e xerogel.

A construção da curva de calibração para análise quantitativa por difratometria de raios X da α -alumina formada na cristalização do xerogel.

O estudo da cinética isotérmica do xerogel para α -alumina.

As técnicas de caracterização e as condições experimentais utilizadas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- Preparação do gel

Os reagentes nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Reagen PA) e uréia (CON_2H_4) (Reagen PA) foram utilizados sem tratamento prévio.

Para a preparação do gel, 70 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foram adicionados em 100 mL de água destilada. Esta solução foi agitada em banho termostatzado a 22°C seguida da adição de 152 g de CON_2H_4 , que resultou numa proporção molar de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 : \text{H}_2\text{O}$ de 1 : 13 : 38. As massas adicionadas garantem a saturação da solução em relação ao nitrato de alumínio à uréia na solução a 22°C . Esta solução, com $\text{pH}=3$ foi filtrada por filtro milipore $0,45 \mu\text{m}$ (para prevenir nucleação heterogênea durante a formação do sol) e alíquotas de aproximadamente 2 mL foram colocadas em tubos de RMN de 10 mm de diâmetro fechados com "magipac", para estudos de espectroscopia de ressonância magnética nuclear, ou em tubos de ensaio de diâmetro maior para utilização posterior e estocados em estufa a 90°C , obtendo-se, após 12 horas com pH entre 7 e 8 um gel transparente como mostra a figura 3.1.



Figura 3.1. Foto do gel transparente

3.2 - Preparação de xerogel a partir do gel transparente

O gel transparente, recém preparado, foi calcinado no forno mufla (marca Robertshaw-Divisão Pyrotec, com variação de temperatura de 0-1400° C), previamente aquecido à temperatura de 300° C. A temperatura foi controlada por um indicador de temperatura da marca Cole-Parmer, modelo Digi-Sense, com termopar tipo K (cromel-alumel) e o tempo de tratamento térmico foi de 25 minutos para eliminar a matéria orgânica e o nitrato. O xerogel resultante foi posteriormente caracterizado como γ -alumina por difratometria de raios X (figura 4.8 (a)), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (figura 4.9 (a)) e espectroscopia no infravermelho (figura 4.10 (a)). Foi determinada também a área superficial específica BET do xerogel recém preparado, obtendo-se um valor de $426 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ como apresentado no apêndice B.

3.3 - Preparação de α -alumina utilizada como padrão para os estudos de cinética de cristalização

O xerogel (γ -alumina) foi calcinado a 1100 °C, por 5 dias, tratado com HCl 2 mol L^{-1} (Merck PA), por 24 horas, sob agitação e lavado com água destilada na centrífuga até ficar livre de íons cloreto (teste com Ag^+) [83]. O material resultante foi seco à temperatura ambiente, por 48 horas, e, posteriormente, caracterizado como α -alumina pura por difratometria de raios X (figura 3.2) e espectrometria no infravermelho (figura 3.3).

A α -alumina possui um difratograma de raios X com seis picos de intensidade relativa (I/I_0) maior ou igual a 40% para valores de 2θ entre 20 e 60°, resultando na escolha desta faixa de 2θ para a caracterização e quantificação deste material.

Todos os picos foram identificados por comparação com o Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS 10-173) [84] para α -alumina cujos valores estão reproduzidos no apêndice C.

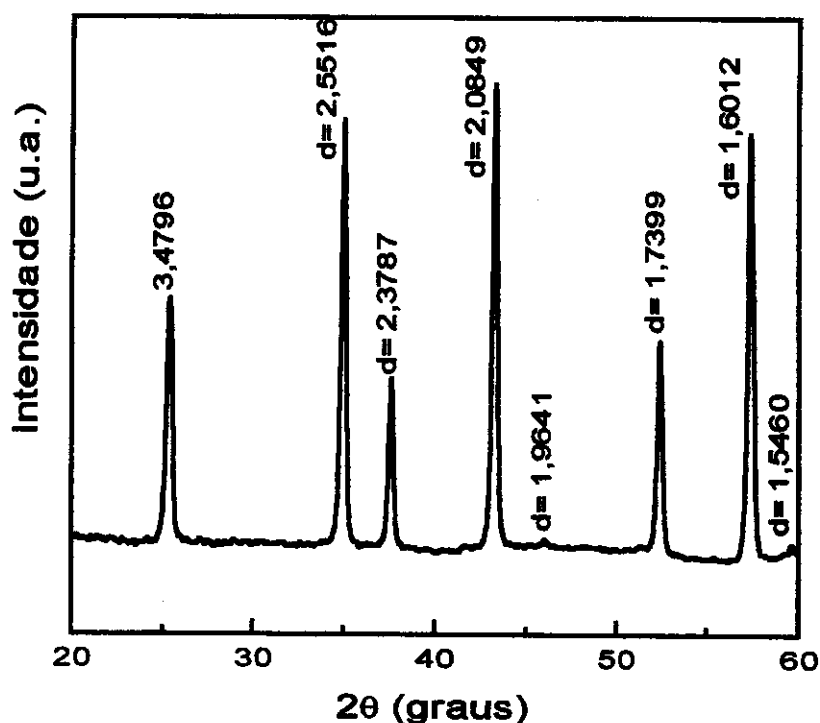


Figura 3.2. Difratoograma de raios X da α - alumina

O espectro no infravermelho na região de $1200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ mostrado na figura 3.3 é formado por bandas bem definidas em 635 , 583 e 443 cm^{-1} , atribuídos aos modos vibracionais de deformação de Al-O em ambientes octaédricos, característicos da α -alumina. A banda observada em 886 cm^{-1} pode ser atribuída aos modos fundamentais deslocados (overtone de 443 cm^{-1}).

Os resultados da espectroscopia no infravermelho concordaram com os resultados obtidos por comparação com uma amostra de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com 99,98% de pureza (cedida pela Alcoa) e com os resultados obtidos por Morterra [85], Busca e colaboradores [86].

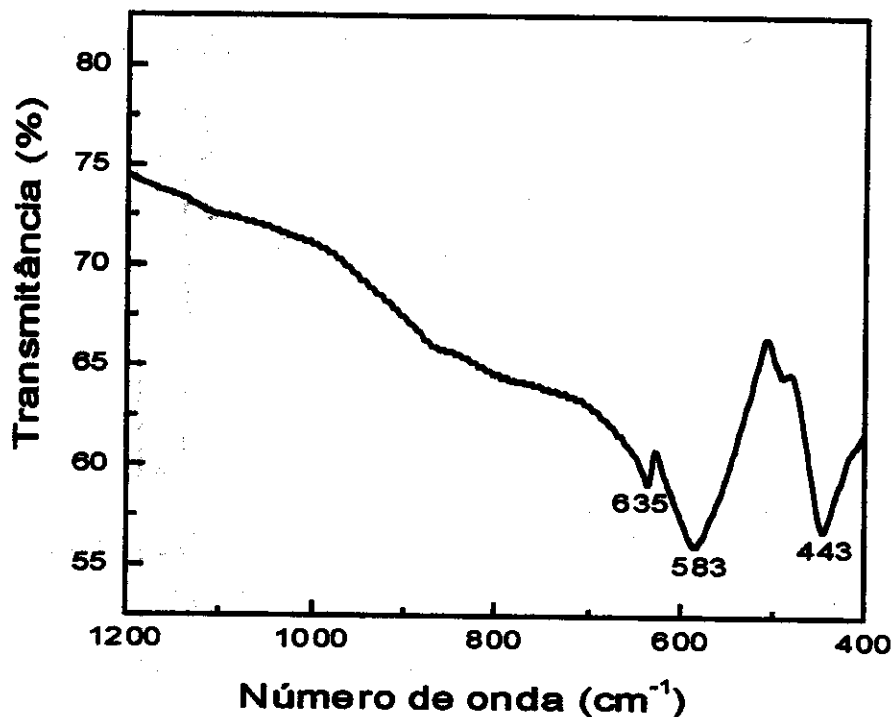


Figura 3.3. Espectro no infravermelho da α -alumina

3.4 - Curva analítica para determinação quantitativa da α -alumina por difratometria de raios X

Para a determinação quantitativa da α -alumina, formada a partir da calcinação da γ -alumina, utilizamos o método do padrão interno. Como padrão interno foi usado o fluoreto de cálcio, que é conveniente por possuir poucos picos de difração [87], não sobrepondo-se os picos da α -alumina [84] no intervalo usado de 2θ (20-60°), como pode-se observar no apêndice D.

A curva analítica foi construída a partir dos difratogramas de raios X quantitativos de misturas de composição conhecida, contendo α -alumina pura, fluoreto de cálcio, como padrão interno, e xerogel. A tabela 3.1 mostra a composição das misturas preparadas, que foram trituradas em almofariz de ágata por 3 minutos.

Uma massa de 0,7400 g de cada uma destas misturas foi colocada num porta amostra de aço inoxidável prensadas com uma prensa hidráulica a 2000 psi e analisadas por difratometria de raios X, nas condições descritas no item 3.6.6.

Tabela 3.1. Misturas usadas para a construção da curva analítica.

Quantidade de α - Al_2O_3 pura (%)	Quantidade de padrão interno (CaF_2) (%)	Quantidade de xerogel (γ - Al_2O_3) (%)
70	30	0
60	30	10
45	30	25
30	30	40
20	30	50

Cada mistura foi feita em triplicata e usadas as médias das intensidades dos picos dos difratogramas referente a cada mistura, com desvio padrão médio da ordem de 0,002.

A curva analítica, mostrada na figura 3.4, foi construída relacionando a razão entre a soma das intensidades dos três picos difratados mais intensos do difratograma de raios X da α - alumina ($2\theta = 35,17^\circ$; $43,40^\circ$ e $57,56^\circ$) [84] e a soma das intensidades dos dois picos difratados mais intensos do difratograma de raios X do fluoreto de cálcio ($2\theta = 28,09^\circ$ e $46,85^\circ$) [87] em função da razão massa de α -alumina / massa de fluoreto de cálcio, como mostrado na equação abaixo:

$$\frac{Y}{X} = \frac{\sum I_{3\text{pim}} \alpha - Al_2O_3 / \sum I_{2\text{pim}} CaF_2}{m_{\alpha-Al_2O_3} / m_{CaF_2}} \quad (12)$$

sendo:

Y e X = coordenadas cartesianas

$\sum I_{3\text{pim}} \alpha - Al_2O_3$ = soma das intensidades dos três picos difratados mais intensos do difratograma de raios X da α - alumina ($2\theta = 35,17^\circ$; $43,40^\circ$ e $57,56^\circ$);

$\sum I_{2\text{pim}} CaF_2$ = soma das intensidades dos dois picos difratados mais intensos do difratograma de raios X do fluoreto de cálcio ($2\theta = 28,09^\circ$ e $46,85^\circ$);

$m_{\alpha-Al_2O_3}$ = massa de α -alumina;

m_{CaF_2} = massa de fluoreto de cálcio.

Foi usada a soma das intensidades dos picos de difração mais intensos para minimizar orientações preferenciais dos planos cristalinos observados pela curva analítica.

A equação da reta representando a curva analítica foi usada para determinação da fração de α -alumina presente nos xerogéis calcinados por diferentes tempos, a temperaturas de calcinação de 750, 800, 850 e 900° C.

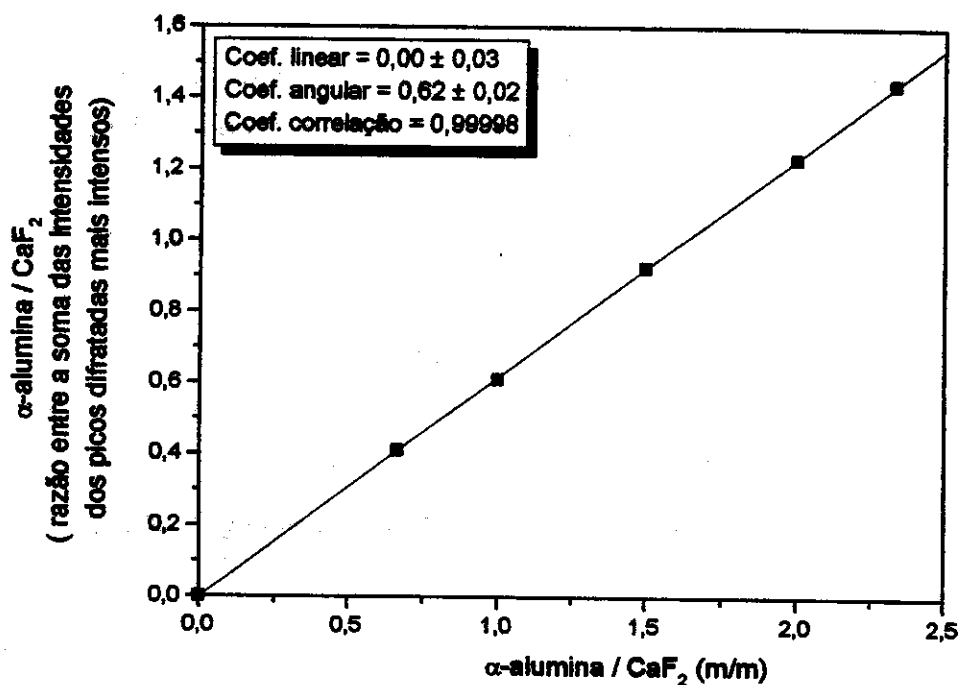


Figura 3.4. Curva analítica para quantificação da α -alumina

3.5 - Cinética de cristalização isotérmica do xerogel (γ -alumina) para a α -alumina a 750, 800, 850 e 900° C

A cinética de cristalização isotérmica da γ -alumina para a α -alumina foi acompanhada pela determinação da quantidade da α -alumina formada em função do tempo, a partir da calcinação da γ -alumina, à temperatura constante.

Para a determinação da cinética, foram introduzidos, simultaneamente, no forno mufla, com a temperatura previamente estabilizada, vários cadinhos contendo 1,5 g de γ -alumina. Em seguida, os cadinhos foram retirados de forma progressiva em função do tempo.

Para determinação da quantidade da α -alumina formada, uma massa de 0,5180 g do material calcinado foi misturado a 0,2220 g de fluoreto de cálcio, totalizando 0,7400 g e processado como no caso das amostras, para construção da curva de calibração, para a difratometria de raios X. Os difratogramas obtidos nestas condições permitiram o uso da curva de calibração para determinar a quantidade da α -alumina formada na calcinação.

3.6 - Instrumentação e Condições Experimentais

3.6.1- Medidas de pH

As medidas de pH das soluções foram feitas com potenciômetro Procyon, equipado com eletrodo combinado de vidro e calomelano saturado e o pH dos géis foi determinado com papel universal de pH (Merck)

3.6.2 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Para as análises de espectroscopia no infravermelho, foi utilizado um espectrofotômetro com transformada de Fourier Nicolet 520, na região 4000 a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} com 128 varreduras. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas de KBr.

3.6.3 - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al e ^{13}C

Os espectros de RMN foram obtidos no espectrômetro Bruker AC 300 com campo magnético de 7,05 T. Os espectros de RMN de ^{13}C para as amostras géis foram feitos na frequência de 75,46 MHz; tempo de aquisição 1,7s e tempo de relaxação de 6 s. Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm em relação ao TMS (0 ppm). Os espectros de RMN de ^{27}Al foram feitos na frequência de 78,23 MHz, tempo de aquisição de 0,5 s e tempo de relaxação de 1 s.

Os deslocamentos químicos foram medidos em relação à solução aquosa externa de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (1mol/L) (0 ppm).

O tempo de aquisição e o tempo de relaxação das amostras foram otimizados para obtenção de um melhor espectro.

Para as amostras de líquidos e géis foram utilizados tubos de RMN de 10 mm de diâmetro.

Os espectros de RMN-MAS de ^{27}Al das amostras sólidas foram feitos pela técnica de rotação no ângulo mágico, com velocidade de rotação de 4 kHz, usando um porta amostra de ZrO_2 .

3.6.4 - Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas no aparelho marca Du Pont, modelo 2000 em atmosfera de nitrogênio, e velocidade de aquecimento de $10^\circ \text{C min}^{-1}$.

3.6.5 - Análise térmica diferencial (DTA)

Utilizou-se para esta medida o equipamento Shimadzu, modelo 50, em atmosfera de nitrogênio com velocidade de aquecimento de $10^\circ \text{C min}^{-1}$.

3.6.6 - Difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X, das amostras em pó, foram utilizados para caracterização da α -alumina e para sua quantificação nas amostras calcinadas. Foi utilizado o difratômetro Shimadzu, modelo XD-3A, composto de um goniômetro modelo VG-108R e um tubo gerador de raios-X modelo A-40 Cu, operando com $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). As condições foram: voltagem 35 KV, corrente 25 mA e varredura de $1^\circ/\text{min}$, 1000 contagens por segundos (cps) e $2\theta = 20-60^\circ$. O aparelho foi calibrado em 2θ com padrão de silício. A preparação das amostras consistiu na aplicação de uma camada compacta do pó sobre um porta amostra de aço inoxidável, com janela retangular de 18 x 20 mm, prensando-a com prensa hidráulica a 2000 psi.

3.6.7 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias foram obtidas em um microscópio MEV JEOL modelo JSMT-300.

Para eliminar a matriz amorfa constituída de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e observar os cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ formados no material após calcinação, as amostras foram tratadas com HCl (2 mol L^{-1}) (Merck PA) por 1 hora sob agitação e lavadas com isopropanol (Merck PA), sob agitação. Em seguida, o isopropanol foi evaporado por aquecimento e adicionou-se uma pequena quantidade da mistura de cânfora 60% / naftaleno 40% (Reagen PA) que foi fundida. Uma gota da mistura fundida foi retirada, colocada sobre o porta amostra e sublimada sob vácuo.

As amostras foram metalizadas com ouro, utilizando-se uma metalizadora Bal-Tec MED 020.

3.6.8 - Análise da área superficial BET

Utilizou-se o método de BET (Brunauer, Emmett e Teller) para obtenção da medida da área superficial do xerogel.

Foi usado o aparelho Micromeritics Instrument Corporation Flow Sorb 2300 e as medidas foram feitas pelo sistema de três pontos.

Resultados e Discussões

O capítulo 4 apresenta:

A caracterização do sol, do gel, do xerogel e da α -alumina.

Uma breve introdução do modelo cinético para mudanças de fase desenvolvido por Melvin Avrami.

A determinação da cinética de cristalização isotérmica da γ -alumina para α -alumina segundo o modelo de Melvin Avrami.

A determinação de energia de ativação aparente do processo de cristalização da γ -alumina para α -alumina.

A comparação do formato dos grãos de α -alumina, formados pela síntese sol-gel com os resultados do modelo de Melvin Avrami para o processo de cristalização.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1- Caracterização da solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 / \text{CON}_2\text{H}_4$

4.1.a - Espectroscopia de RMN ^{27}Al da solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 / \text{CON}_2\text{H}_4$

A figura 4.1 mostra o espectro correspondente às espécies presentes na solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 / \text{CON}_2\text{H}_4$. Neste espectro observam-se quatro picos bem definidos em 0,4; -2,3; -4,2; e -5,8 ppm e um quinto pico pouco resolvido em -7,4 ppm.

O pico em 0,4 ppm é atribuído ao íon $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Os outros picos em -2,3; -4,2; -5,8 e -7,4 ppm foram atribuídos as possíveis substituição sucessivas das águas de coordenação do íon alumínio pela uréia [1], sugerindo que existem em solução pelo menos quatro espécies diferentes de íons alumínio.

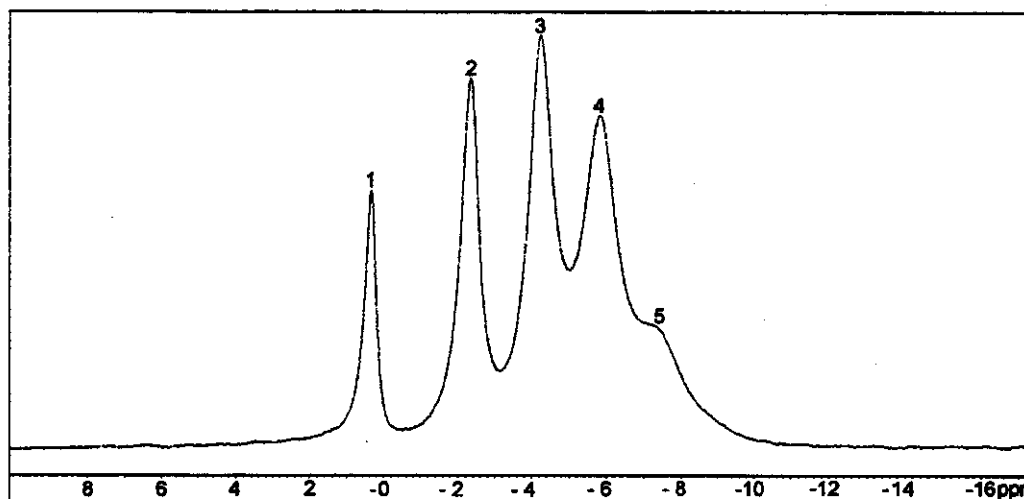


Figura 4.1. Espectro de RMN de ^{27}Al da solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 / \text{CON}_2\text{H}_4$.

O cálculo das concentrações relativas das espécies presentes na solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 / \text{CON}_2\text{H}_4$ foi feito pela aplicação de deconvolução gaussiana dos picos do espectro (figura 4.1), como apresentado no apêndice E.

As espécies de alumínio identificadas pelos números 1, 2, 3, 4 e 5 estão presentes na solução nas seguintes percentagens relativas: 8,9; 18,5; 27,2; 33,1 e 12,3% respectivamente.

Para investigar se estas espécies eram formadas pelas substituições de H_2O por CON_2H_4 na camada de hidratação do íon $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, foi estudado também na solução $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 / \text{CON}_2\text{H}_4$ o tempo de relaxação longitudinal ou relaxação spin-rede, " T_1 ".

O tempo de relaxação longitudinal ou relaxação spin-rede (T_1) são mecanismos relacionados com o tempo em que os spins nucleares voltam ao estado menos energéticos e com a velocidade com que os núcleos excitados reemitem radiações, o que dependerá da estrutura molecular e dinâmica interna e global da molécula [88-90].

Para o íon Al^{3+} este tempo de relaxação é consequência de mudanças de orientações geométricas dos grupos interagentes, sendo afetado pela simetria da esfera de coordenação do íon $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [88-90].

Os resultados de T_1 estão apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1. Valores do tempo de relaxação longitudinal T_1 do ^{27}Al

Pico	T_1 para ^{27}Al (segundos)
1	$0,0180 \pm 0,00053$
2	$0,0135 \pm 0,00053$
3	$0,0141 \pm 0,00035$
4	$0,0142 \pm 0,00022$
5	$0,0125 \pm 0,00160$

Para o íon alumínio, o mecanismo de relaxação predominante é a relaxação de interação quadrupolar definida pela equação 13 [90].

$$\frac{1}{T_1^Q} = \frac{3}{40} \left(\frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \right) \left(1 + n^2/3 \right) \left(\frac{e^2 q Q}{\hbar} \right)^2 t_c \quad (13)$$

sendo:

T_1^Q = tempo de relaxação quadrupolar

I = número de spin = 5/2

n = parâmetro de assimetria quadrupolar

$\left(\frac{e^2 q Q}{\hbar} \right)^2$ = constante de acoplamento quadrupolar

sendo: eq = gradiente de campo elétrico, eQ = momento quadrupolar, e = carga do elétron e $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, sendo h é a constante de Planck.

$t_c = \frac{4\pi\eta r^3}{3kT}$ = tempo de correlação

sendo: η = viscosidade da solução; r = raio molecular do íon alumínio; k = constante de Boltzmann e T = temperatura em Kelvin.

A análise da equação 13 mostra que o tempo de relaxação para o alumínio depende dos parâmetros de assimetria quadrupolar e do raio molecular do íon alumínio já que todos os demais parâmetros são constantes em nossas medidas.

A substituição de H_2O por CON_2H_4 na esfera de coordenação do íon $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ resulta em um aumento desses parâmetros diminuindo assim o tempo de relaxação.

Observa-se que nos valores de T_1 apresentados na tabela 4.1 há uma diferença do valor de T_1 do pico 1 referente ao íon $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ para os demais valores de T_1 dos picos 2, 3, 4 e 5. Esta diferença pode ser atribuída aos complexos de alumínio por substituição de parte da H_2O de coordenação do íon alumínio por moléculas de CON_2H_4 .

Apesar de não ser conclusivo, a diminuição dos valores de T_1 dentro da faixa de erro experimental para os picos 2 a 5, pode ser atribuída também à possíveis quebras de simetria do íon $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ pela substituição sucessiva de H_2O do íon alumínio por moléculas de CON_2H_4 na camada de hidratação, hipótese que pode ser correlacionada com as observações feitas na figura 4.1, que indicam a existência de pelo menos quatro espécies de alumínio diferentes na solução.

4.1.b- Espectroscopia de RMN de ^{13}C da solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{CON}_2\text{H}_4$

A figura 4.2 apresenta o espectro de RMN de ^{13}C da solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{CON}_2\text{H}_4$ mostrando a presença de dois picos em relação ao padrão tetra metil silano (TMS) 0 ppm. Um pico a 161,3 ppm característico para o carbono da uréia livre em solução aquosa [91] e outro pico a 160,5 ppm que pode ser atribuído à uréia na esfera de coordenação do íon $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Conseqüentemente, há um deslocamento para menores deslocamentos químicos (ppm) devido à desproteção do carbono da uréia pelo íon alumínio.

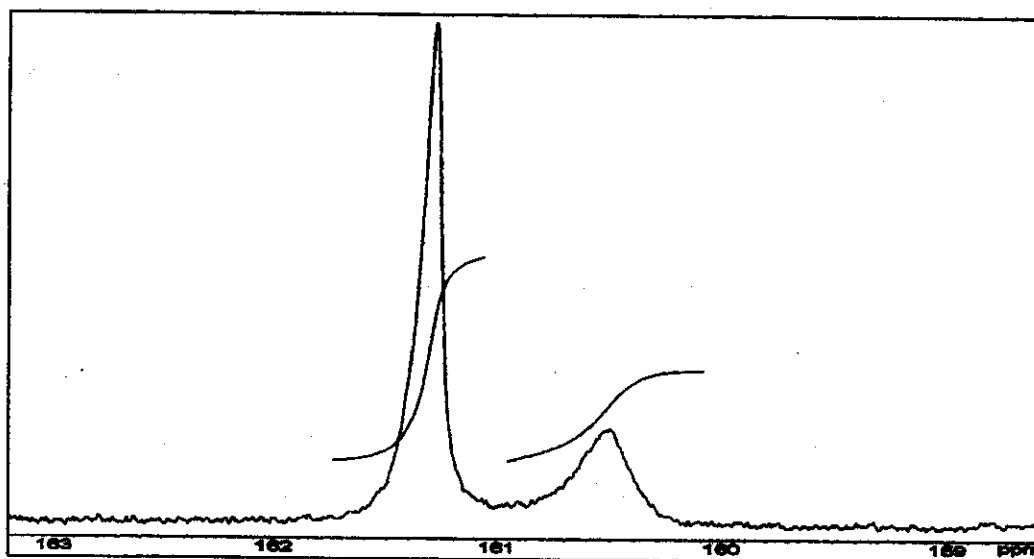


Figura 4.2. Espectro de RMN de ^{13}C da solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{CON}_2\text{H}_4$

A integração das áreas dos picos representadas no espectro da figura 4.2 indicou que cerca de 32% da uréia constituinte da solução corresponde à uréia complexada com o íon alumínio.

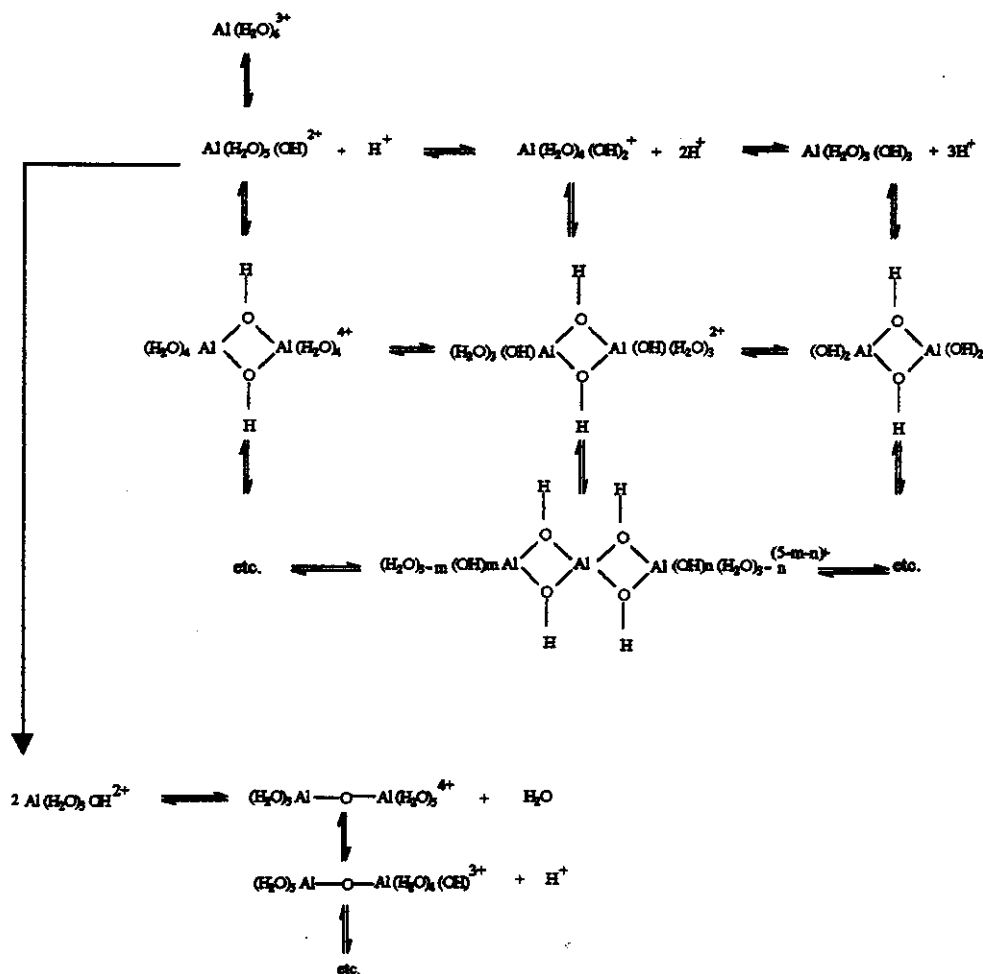
Considerando a composição da solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{CON}_2\text{H}_4$ que contém 0,19 mols de alumínio e 2,5 mols de uréia, podemos considerar que na solução 32%, ou seja, 0,8 mols de uréia complexam com o íon alumínio e que o total da porcentagem relativa de 91,1% correspondente às espécies de alumínio complexadas com uréia, referentes aos picos 2, 3, 4 e 5 mostrados no apêndice E, correspondem a 0,17 mols de alumínio.

4.2 - Formação e caracterização do gel transparente

4.2.1 - Formação do gel transparente

A termólise da uréia na solução saturada de nitrato de alumínio resulta em dióxido de carbono e amônio, causando um aumento do pH da solução. O aumento do pH resulta na formação de espécies hidroxiladas de alumínio que crescem por reações de hidrólise e polimerização e que se transformam em partículas por um processo de nucleação e crescimento. As velocidades relativas destes processos são determinantes do tamanho das partículas formadas.

A hidrólise e a polimerização do íon $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ ocorrem segundo Baker [92], Hunt [93] e Akitt [94] conforme ilustrado no esquema a seguir:



As reações de polimerização através da olação (Al-OH-Al) e oxolação (Al-O-Al) levam a formação de espécies poliméricas de íons alumínio, entre as quais o íon Al_{13} descrito por Johansson [95] e por Klopogge [96], ilustrado na figura 4.3, e também as espécies neutras maiores formadas de hidróxidos de alumínio.

Estas partículas, inicialmente coloidais, são formadas em processos que envolvem fenômenos como nucleação e crescimento.

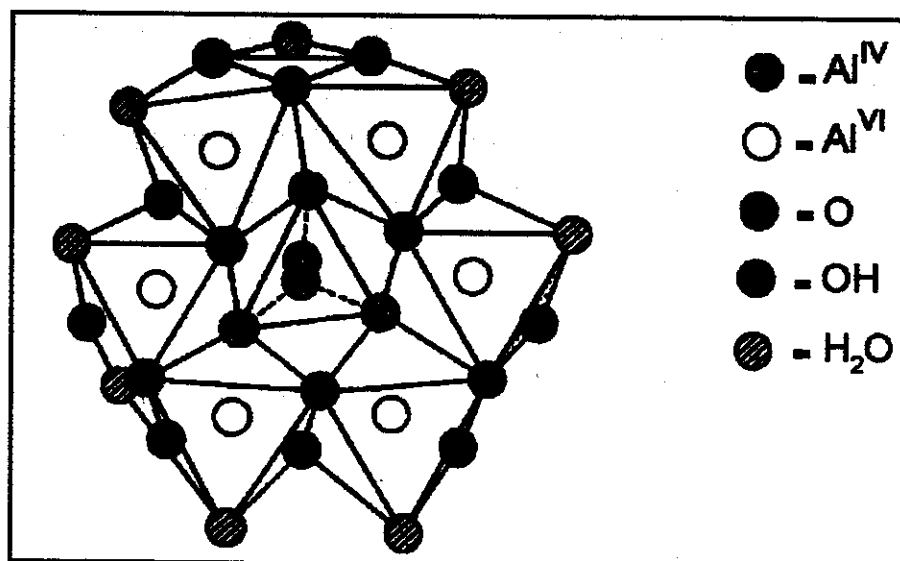


Figura 4.3. Estrutura do íon Al_{13} $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$

As velocidades iniciais de nucleação e crescimento das partículas na solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{CON}_2\text{H}_4$ dependem do grau de saturação de espécies hidroxiladas de alumínio, da viscosidade do meio, da adsorção de uréia na superfície das partículas que age como inibidor de crescimento e da agregação partícula-partícula [29]. Devido à alta razão $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{CON}_2\text{H}_4$, da ordem de 13, e da viscosidade elevada desta solução, deve ocorrer uma extensa nucleação que resulta num grande número de partículas pequenas de espécies hidroxiladas de alumínio as quais, devido à proximidade, tendem a ligar-se transformando a dispersão em um gel transparente.

4. 2.2 - Caracterização do gel transparente

4. 2.2. a - Espectroscopia de RMN de ^{27}Al do gel transparente

A figura 4.4 (a) apresenta o espectro de RMN ^{27}Al do gel transparente, feito em sonda para líquidos, mostrando uma banda larga centrada em 62,5 ppm e uma outra banda pouco definida entre 10 e - 50 ppm. Estas bandas largas são devidas aos íons alumínio presentes na solução que permeiam o gel.

A figura 4.4 (b) mostra o espectro de RMN-MAS ^{27}Al do gel transparente, feito em sonda para sólidos, usando-se a técnica de rotação no ângulo mágico, que mostra uma banda larga centrada em 0 ppm, e um pico em 62,5 ppm.

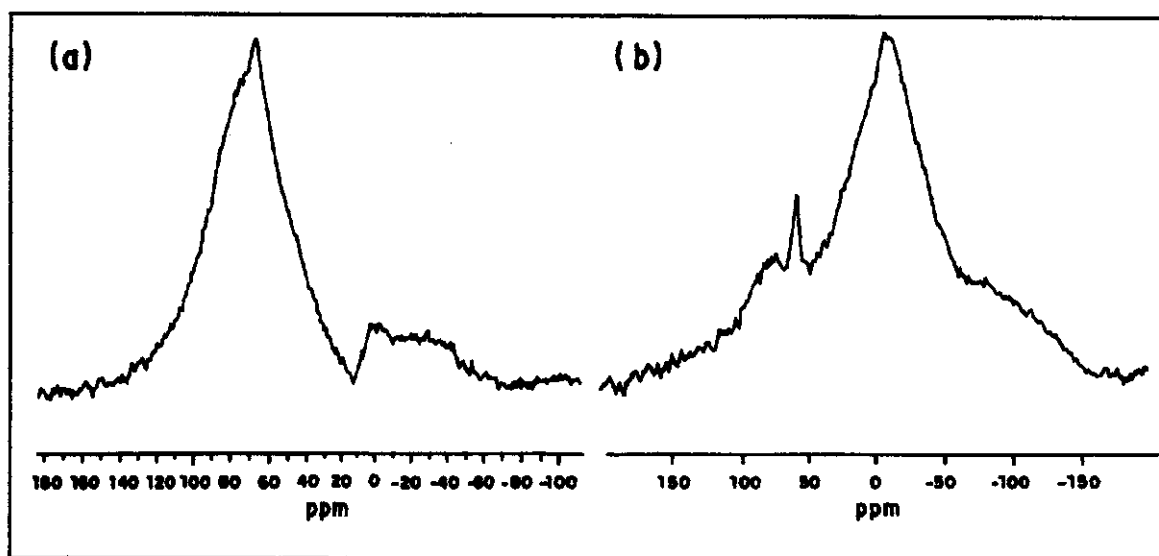


Figura 4.4. Espectro de RMN de ^{27}Al do gel transparente

(a) sonda para líquidos e **(b)** sonda para sólidos com rotação no ângulo mágico.

Espectros de RMN de ^{27}Al de soluções de íon alumínio parcialmente hidrolizados, com características semelhantes às mostradas na figura 4.4 (a) foram atribuídos por Johansson [97] e Akitt [98] a presença do íon Al_{13} com fórmula $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$.

O deslocamento químico em 62,5 ppm foi atribuído ao alumínio em ambientes tetraédricos presente no centro do íon Al_{13} e a banda larga e pouco definida entre 10 e

- 50 ppm atribuída aos íons alumínio octaédricos em torno do Al tetraédrico no íon Al_{13} (figura 4.3).

Podemos observar nos espectros do gel, realizados com a sonda para líquidos e com a sonda para sólidos, os mesmos picos relatados para o íon alumínio em ambientes tetraédricos e octaédricos. Porém, é razoável considerar que a banda larga e centrada em torno de 0 ppm na figura 4.4 (b) pode ser atribuída, principalmente, às partículas sólidas de espécies hidroxiladas de alumínio, provavelmente, $\text{Al}(\text{OH})_3$. Estes resultados permitem propor para o gel uma estrutura formada por uma rede de partículas sólidas e coloidais de hidróxido de alumínio (neste caso, alumínio octaédrico) permeada por uma solução contendo espécies iônicas solúveis do íon alumínio entre as quais o íon Al_{13} .

4.2.2.b - Espectroscopia de RMN de ^{13}C do gel transparente

A figura 4.5 apresenta o espectro de RMN de ^{13}C do gel transparente, o qual mostra um pico em 161,3 ppm característico do carbono da uréia livre em solução aquosa [91], e outro pico menos intenso em 155,5 ppm dos carbonos do biureto livres em solução aquosa [91]. O biureto é um dos produtos provenientes da decomposição da uréia, cuja presença foi confirmada pelo teste qualitativo [99] com solução de Cu^{2+} apresentado no apêndice F.

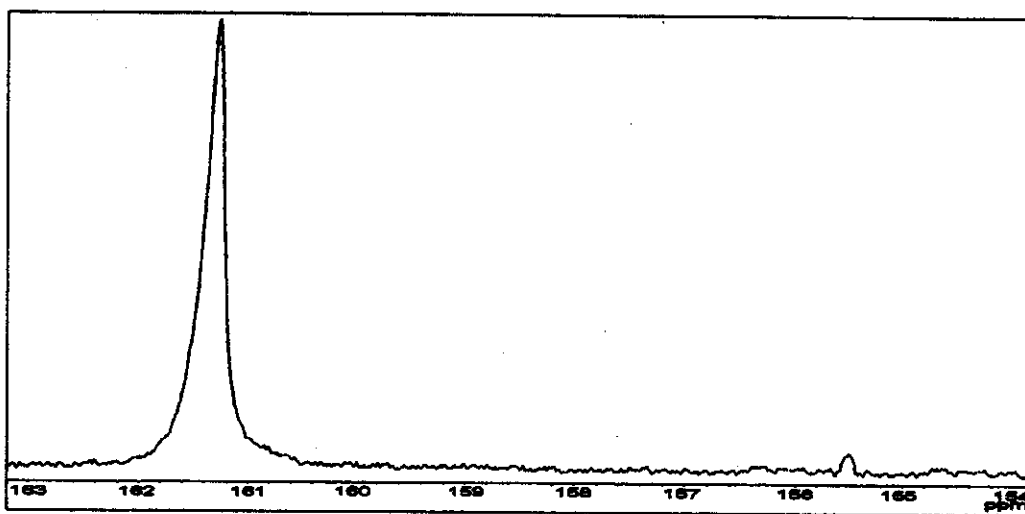


Figura 4.5. Espectro de RMN de ^{13}C do gel transparente

O resultado mostra que no gel a uréia não está mais complexada com os íons alumínio que formam as espécies hidroxiladas, indicando que a uréia restante do processo de hidrólise e que leva à formação do gel está contida na solução que permeia o gel.

4.2.2.c - Análises térmicas (TGA e DTA) do gel transparente

- Análise termogravimétrica

A figura 4.6 mostra o resultado da análise termogravimétrica (TGA) do gel transparente. O termograma apresenta três processos distintos de perda de massa em função da temperatura.

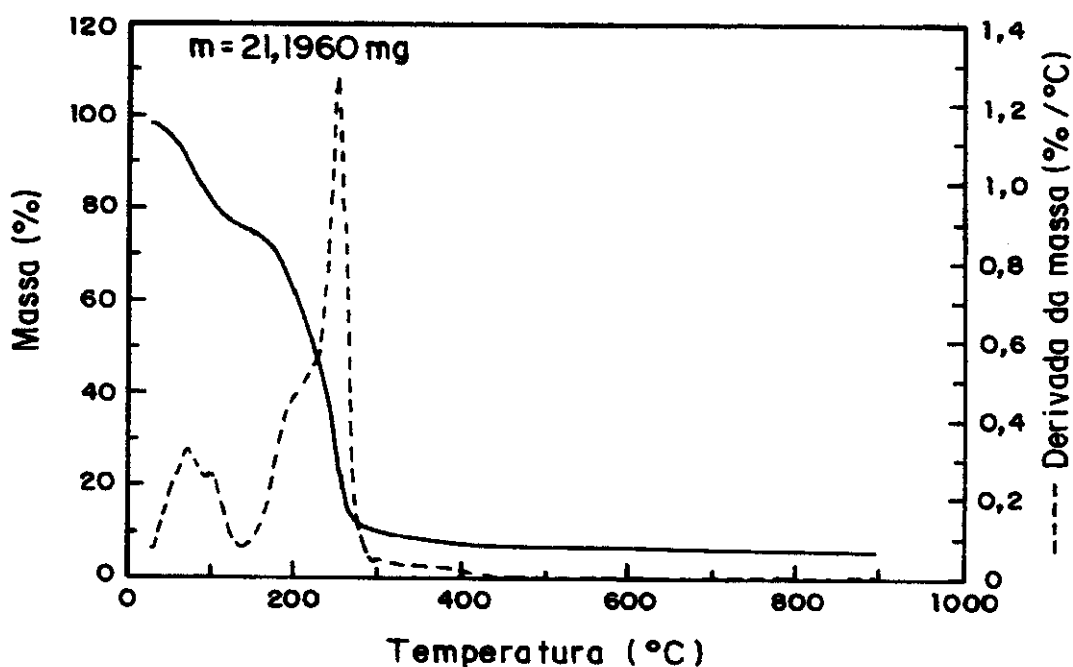
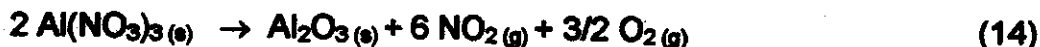


Figura 4.6. Curvas TGA e DTG do gel transparente

Primeiro processo: (50 - 104°C) perda de água adsorvida correspondendo a 22% de perda de massa.

Segundo processo: (104 - 300°C) as decomposições que ocorrem neste intervalo de temperatura correspondem a 68% de perda de massa e podem ser atribuídas às reações de decomposição da uréia [67,68] e da decomposição do nitrato de alumínio [100].



Terceiro processo: (300 - 400° C): nesta faixa de temperatura, ocorre uma perda de massa de 3%, correspondendo, provavelmente, à saída dos grupos hidróxidos fortemente ligados na superfície da γ -alumina [101].

Quarto processo: (400 - 900° C) nesta faixa de temperatura, não ocorre perda de massa, obtendo-se a alumina, que corresponde a uma massa residual de 7%.

A partir dos resultados das perdas de massas obtidas pelo TGA do gel transparente, podemos calcular a razão [uréia]/[Al³⁺], no qual foi obtida um valor de 4,8. Se compararmos a razão [uréia]/[Al³⁺] no gel com o valor desta razão para a solução inicial [uréia]/[Al³⁺] = 13,2 podemos concluir que a neutralização da solução ácida inicial para formação das espécies hidroxiladas ocorre durante todo o processo na presença de concentrações elevadas de uréia.

Esses números mostram que há um grande excesso de uréia desde o início do processo de nucleação e crescimento, o que leva à formação das partículas coloidais, assim como o controle da hidrólise do íon alumínio pela complexação com uréia presente na solução.

- Análise térmica diferencial

A figura 4.7 mostra o resultado da análise térmica diferencial do gel. O DTA apresenta três picos em função da temperatura. Dois picos endotérmicos centrados em 160 e 440° C e outro exotérmico em 1100° C.

O pico centrado em 160° C pode ser atribuído à transformação do gel em

γ -alumina, conseqüência da eliminação da água, nitrato, uréia e desidroxilação das espécies de alumínio presentes no gel, que pode ser comprovado pela difratometria de raios X na figura 4.8.

A formação da γ -alumina também pode ser comprovada por espectro de RMN-MAS de ^{27}Al do gel calcinado a 300°C , conforme indicado na figura 4.9.

O pico em 1100°C corresponde à transformação de γ -alumina para α -alumina, concordando com o observado nos difratogramas de raios X na figura 4.8.

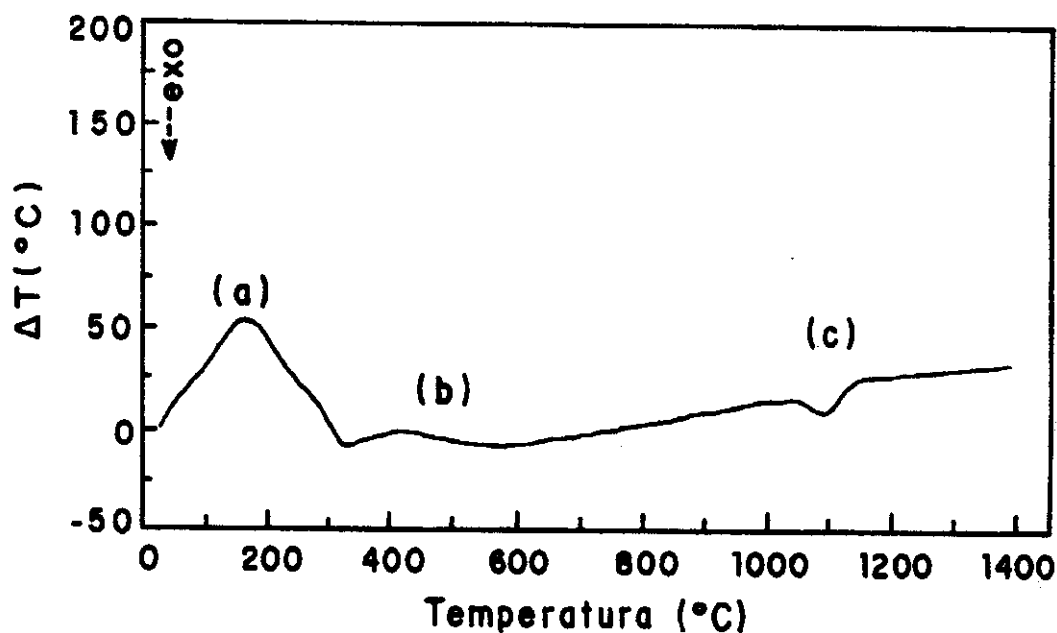


Figura 4.7. Curva DTA do gel transparente

a) transformação do gel em γ -alumina, (b) eliminação de grupos hidróxidos fortemente ligados na superfície da γ -alumina e (c) transformação da γ -alumina em α -alumina.

O pico centrado em 440°C pode ser atribuído à eliminação dos grupos hidróxidos fortemente ligados na superfície da γ -alumina [101], como observado no TGA da figura 4.6. Este pico pode estar relacionado também com as distribuições dos cátions alumínio em ambientes octaédricos e tetraédricos no xerogel. As discussões relativas à variação da distribuição dos cátions em ambientes octaédricos e tetraédricos serão melhor tratadas nos itens 4.3.b e 4.3.c e são fundamentadas nos resultados de RMN-MAS de ^{27}Al (figura 4.9) e nos IV (figura 4.10).

4.3 - Caracterização do xerogel e dos materiais resultantes de sua calcinação

4.3.a - Difratometria de raios X dos xerogéis

A figura 4.8 mostra os difratogramas de raios X correspondentes ao xerogel obtido pela calcinação a 300° C, por 25 minutos, e dos materiais resultantes da calcinação do xerogel a temperaturas entre 400 e 600° C, por 25 minutos, e a 750° C por 10080 minutos.

Observa-se que os xerogéis calcinados na faixa de temperatura de 300 a 450° C não apresentavam cristalinidade à difração de raios X. Para os xerogéis calcinados nas temperaturas de 500 e 600° C, observam-se halos largos que foram identificados como γ -alumina por comparação com o trabalho de Sacks [101] e Ogirara [102]. Para o xerogel tratado na temperatura de 750° C por 10080 minutos, observou-se a formação de pequenas quantidades de α -alumina identificada por comparação com o Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS 10-173) [84].

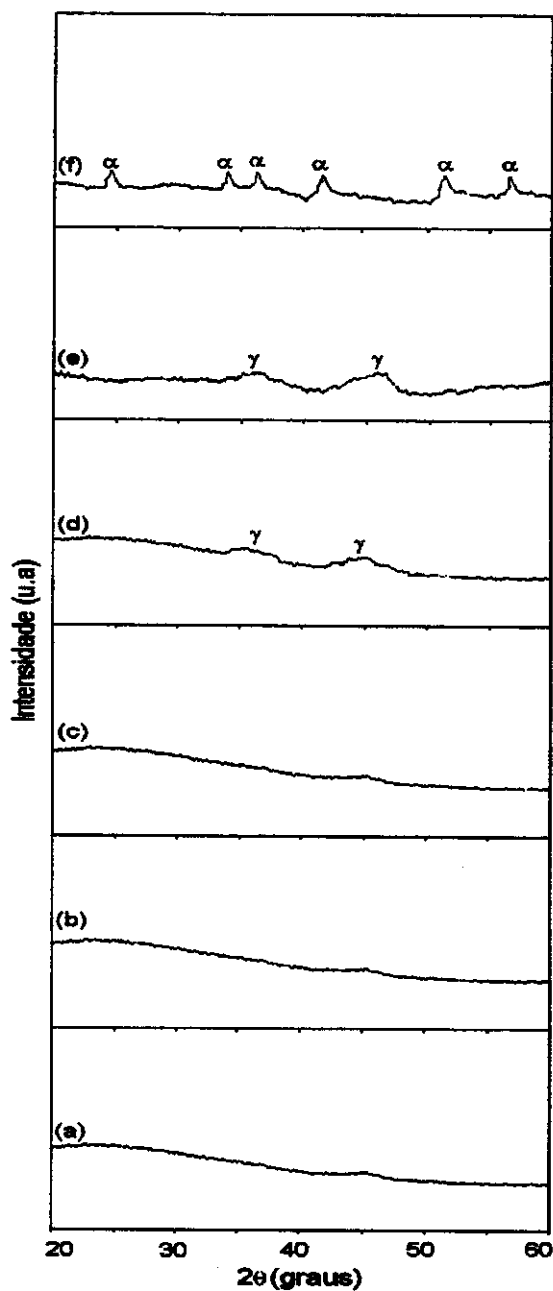


Figura 4.8. Difrátogramas de raios X

(a) gel calcinado a 300° C por 25 minutos (xerogel) (b) xerogel calcinado a 400° C por 25 minutos, (c) xerogel calcinado a 450° C por 25 minutos, (d) xerogel calcinado a 500° C por 25 minutos, (e) xerogel calcinado a 600° C por 25 minutos e (f) xerogel calcinado a 750° C por 10080 minutos.

4.3.b - Espectroscopia de RMN-MAS de ^{27}Al dos xerogéis

Foi realizada uma série de experimentos por espectroscopia de RMN-MAS ^{27}Al , usando a técnica de rotação no ângulo mágico, para determinar uma possível variação na distribuição dos cátions alumínio em ambientes octaédricos e tetraédricos, consequência da calcinação dos xerogéis calcinados entre 300 e 750° C.

A figura 4.9 mostra os espectros de RMN-MAS de ^{27}Al correspondente ao xerogel obtido pela calcinação do gel a 300° C por 25 minutos e dos materiais resultantes da calcinação do xerogel a temperaturas entre 400 e 600° C, por 25 minutos, e a 750° C, por 10080 minutos.

Observa-se, pelos espectros de RMN-MAS de ^{27}Al dos xerogéis, dois picos centrados em 5 e 65 ppm, correspondendo, respectivamente, aos íons alumínio em ambientes octaédricos e tetraédricos típicos da γ -alumina [103,104].

A análise desses espectros de RMN-MAS de ^{27}Al indica que há um acréscimo de íons alumínio em ambiente tetraédrico nos espectros de "a" para "b" e em seguida um decréscimo na quantidade de íons alumínio em ambientes tetraédricos nos espectros de "c" para "e" até obter-se a α -alumina em 750° C por 10080 minutos, contendo apenas íons alumínio em ambientes octaédricos.

A transformação da γ -alumina para α -alumina corresponde ao aparecimento de uma nova fase a partir de uma fase homogênea e pode ser tratada segundo um mecanismo de nucleação e crescimento da nova fase, como mostraremos no item 4.4, onde estudamos a cinética desta transformação.

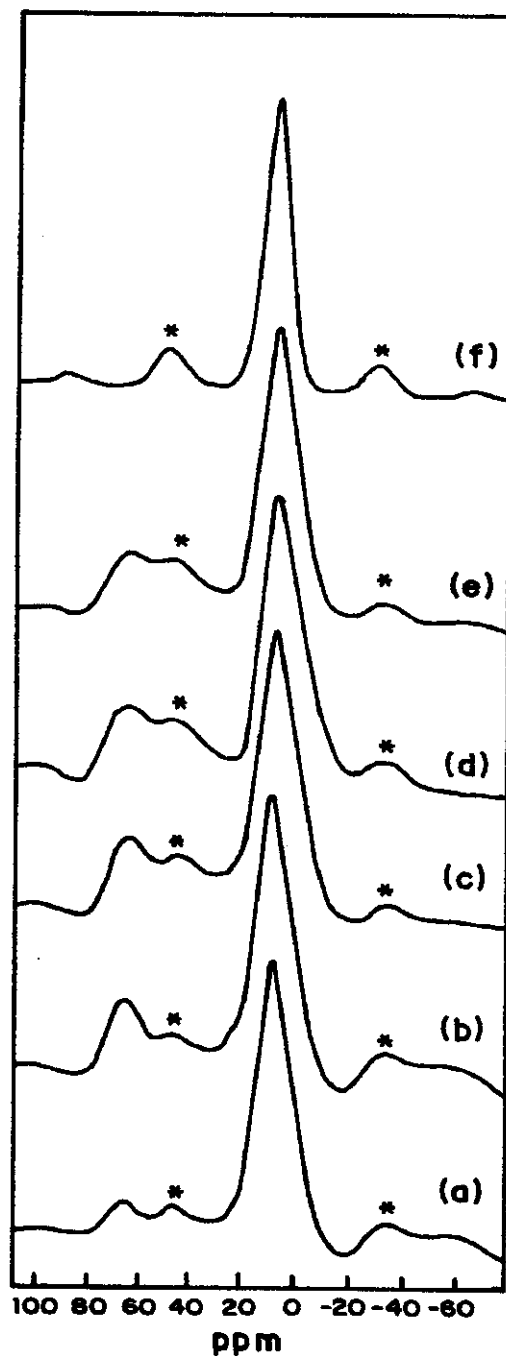


Figura 4.9. Espectros de RMN-MAS de ^{27}Al

(a) gel calcinado a 300°C por 25 minutos (xerogel) (b) xerogel calcinado a 400°C por 25 minutos, (c) xerogel calcinado a 450°C por 25 minutos, (d) xerogel calcinado a 500°C por 25 minutos, (e) xerogel calcinado a 600°C por 25 minutos e (f) xerogel calcinado a 750°C por 10080 minutos. (*) bandas laterais associadas ao "spinning" da amostra (4kHz).

4.3.c - Espectroscopia no infravermelho dos xerogéis

Para uma melhor identificação dos materiais resultantes da calcinação do xerogel foram realizados estudos por espectroscopia no infravermelho para reforçar as atribuições e discussões obtidas nos resultados das técnicas de difração de raios X e de ressonância magnética nuclear.

A figura 4.10 mostra os espectros no infravermelho na região de 1200 a 400 cm^{-1} correspondente ao xerogel obtido pela calcinação do gel transparente a 300° C, por 25 minutos, e os espectros obtidos dos materiais resultantes da calcinação deste xerogel entre 400-600° C, por 25 minutos, e a 750° C, por 10080 minutos.

Observa-se na figura 4.10 espectros com perfis semelhantes para os materiais resultantes da calcinação na faixa de temperatura de 300-600° C. As duas bandas, por volta de 600 e 800 cm^{-1} , são associadas aos modos vibracionais de deformação da ligação Al-O em ambientes octaédricos e tetraédricos, correspondentes aos da γ -alumina conforme reportado por Baraton e colaboradores [105].

No material calcinado a 750° C, por 10080 minutos, observam-se picos em 635, 583 e 443 cm^{-1} , que são atribuídos aos modos vibracionais de deformação da ligação Al-O em ambientes octaédricos característicos da α -alumina, como reportado por Morterra e Busca [85,86].

Através da análise feita por espectroscopia no infravermelho, foram observadas também diferentes proporções de alumínio em ambientes tetraédricos e octaédricos entre os xerogéis, em função da temperatura, confirmando as observações feitas pela técnica de espectroscopia de RMN-MAS de ^{27}Al .

A análise pela espectroscopia no infravermelho mostrou que os xerogéis calcinados entre 300 e 600° C são formados também por γ -alumina confirmando os resultados da difração de raios X.

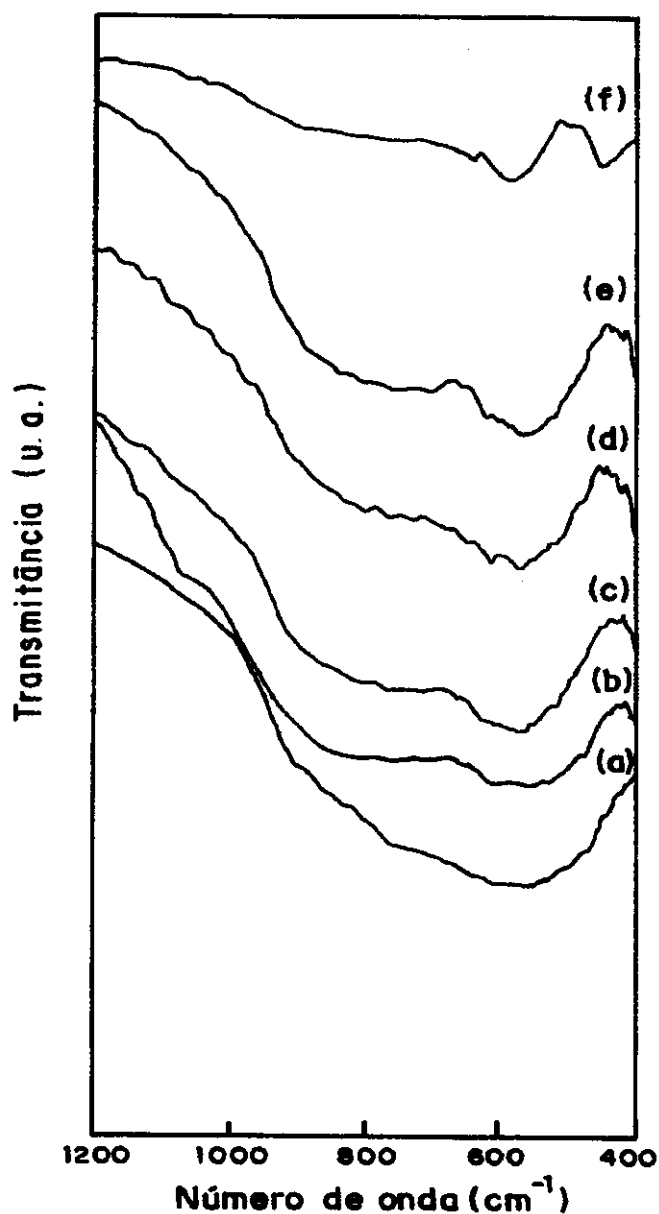


Figura 4.10. Espectros no infravermelho

(a) gel calcinado a 300° C por 25 minutos (xerogel) (b) xerogel calcinado a 400° C por 25 minutos, (c) xerogel calcinado a 450° C por 25 minutos, (d) xerogel calcinado a 500° C por 25 minutos, (e) xerogel calcinado a 600° C por 25 minutos e (f) xerogel calcinado a 750° C por 10080 minutos.

4.4 - Determinação da cinética de cristalização isotérmica de γ -alumina para α -alumina

Como afirmamos anteriormente, a transformação da γ -alumina para a α -alumina corresponde à formação de uma nova fase a partir da fase homogênea γ -alumina. A cinética deste processo pode ser tratada por modelos propostos para reações no estado sólido.

Dentre as equações de velocidade usadas na análise cinética de reações no estado sólido [106], a equação de velocidade sigmoideal de Melvin Avrami foi a que mais se ajustou aos resultados experimentais. Sendo assim, a cinética deste processo foi baseada no tratamento desenvolvido por Melvin Avrami, válida estritamente para transformações isotérmicas [107-109].

Wefers e colaboradores [52] reportaram às transições entre as estruturas da alumina como mostrado na figura 1.6. Nesta figura, observa-se que a α -alumina é obtida em temperaturas próximas a 1200° C, exceto quando a α -alumina é formada a partir da diáspora, que se transforma a cerca de 450° C, devido à semelhança estrutural nos sítios ocupados pelos alumínio nos dois compostos [110].

A motivação para o estudo da cinética de nucleação e crescimento de grãos de α -alumina, a partir do xerogel constituído de γ -alumina, foi devido à obtenção da α -alumina em temperaturas de calcinação a partir de 750° C, significativamente menor que as descritas na literatura que é da ordem de 1050° C [30,44,51,52].

A cinética desta transformação é de grande importância na fabricação de pós de α -alumina, sendo desejável uma transformação que ocorra o mais rápido possível a temperaturas mais baixa, para que se possa minimizar a energia que é usada no processo [111].

O modelo matemático proposto por Melvin Avrami para uma transição isotérmica para a formação de uma nova fase em uma fase homogênea está condicionado a uma série de fatores, tais como: temperatura, presença de núcleos e possibilidade do sistema estar em uma região de metaestabilidade.

Este modelo considera que, inicialmente, a velocidade de crescimento da nova fase é lenta, aumentando, progressivamente no decorrer da transformação e, tornando-se lenta, novamente, no final do processo. Assim, a quantidade da nova fase formada em função do tempo é representada por uma curva do tipo sigmoidal. Este comportamento descreve a maioria dos casos, nos quais ocorrem formação de fases a partir de uma fase homogênea.

Um grande número de investigações teóricas e experimentais têm sido feitas para a compreensão do mecanismo e da cinética de formação de fases. Esses estudos têm mostrado que a nova fase se forma a partir de uma certa quantidade de pequenas sementes já existentes na fase antiga. Estas sementes são constituídas por partículas que não pertencem ao sistema e por camadas adsorvidas semelhantes à nova fase, pequenas moléculas ou cristais da nova fase ou ainda arranjos transitórios de partículas semelhantes à fase a ser formada.

No modelo desenvolvido por Melvin Avrami para a cinética de formação de uma nova fase a partir de uma fase homogênea, considera-se que existe uma certa quantidade fixa (N_0) de sementes da nova fase por unidade de volume da fase antiga. As sementes estão distribuídas aleatoriamente no interior da fase a ser transformada e a sua quantidade está condicionada ao tempo, à temperatura e ao processo de síntese.

As sementes podem transformar-se em núcleos que aumentam gradativamente de tamanho formando os grãos da nova fase. A quantidade inicial de sementes diminui com o tempo de duas maneiras: a primeira ocorre através da sua transformação em um núcleo e, a segunda, através do seu englobamento por um núcleo em crescimento.

Essas considerações, que constituem a base do modelo proposto por Melvin Avrami, permitem obter informações a respeito do tipo de nucleação que ocorre no processo, mostrando se ela é instantânea ou progressiva e o tipo do formato do grão da nova fase em formação é acicular, placa ou poliédrico.

4.4.1 - Modelo cinético isotérmico de mudança de fase desenvolvido por Melvin Avrami.

A cinética de transformação isotérmica de um sistema em que, no instante zero,

contém " N_0 " sementes da nova fase que será transformada cujo número de sementes diminui com o tempo, pela sua transformação em núcleos ou pelo seu englobamento durante o crescimento dos núcleos, é dada pelo volume da nova fase formada dentro da fase homogênea, sendo controlada por dois processos: nucleação e crescimento dos núcleos que podem representadas pela integral (15) [106-108].

$$V = 1 - \exp\left[-\int_0^t N(\tau) v(t, \tau) d\tau\right] \quad (15)$$

sendo:

$N(\tau)$ é a velocidade de nucleação no tempo " τ " que depende da temperatura;

$v(t, \tau)$ é o volume ocupado por um núcleo na fase nova no tempo " t " e com o crescimento durante um tempo " τ ", sendo $\tau \leq t$

Para um núcleo com crescimento esférico, o volume do núcleo em função do tempo é dado por:

$$v(t, \tau) = 4\pi/3 r^3(t, \tau) \quad (16)$$

sendo:

$4\pi/3 = \sigma$ (fator de formato relacionado ao volume da esfera);

r = raio do núcleo.

De maneira análoga, pode-se escrever o volume para um núcleo que cresce preferencialmente em três, duas ou em uma direção, respectivamente, (poliédrico, placa ou acicular) como representadas pelas equações 16, 17 e 18.

$$v(t, \tau) = \sigma r^3(t, \tau) \quad (17)$$

$$v(t, \tau) = \sigma' r^2(t, \tau) \quad (18)$$

$$v(t, \tau) = \sigma'' r^1(t, \tau) \quad (19)$$

No modelo desenvolvido por Melvin Avrami, considera-se que os núcleos crescem a uma velocidade constante e, a partir do instante em que um núcleo em crescimento encosta em outros núcleos, o seu crescimento fica limitado na direção do ponto de contato.

Para equacionar a limitação do crescimento da fase na direção do contato entre dois núcleos em crescimento, Melvin Avrami considerou que, a princípio, os núcleos crescem independentemente do contato entre eles e corrigiu esta limitação do crescimento na direção do contato, dividindo o volume ocupado pelo contato de vários núcleos, pela quantidade de núcleos que estão em contato.

A partir de considerações sobre a probabilidade (n) das sementes presentes na fase antiga se transformarem em núcleos grandes ou pequenos e os possíveis tipos de crescimento dos núcleos (G), pode-se integrar a equação (16) para os casos limites que estão apresentados na tabela 4.2., onde $G=1$, se o crescimento é acicular, $G=2$, se é placa e $G=3$, se é poliédrico.

Tabela 4.2. Resoluções para os casos limites da integral da equação 15.

Probabilidade de transformação da Semente em núcleo (n)	Tipo de crescimento (G)	Resolução limite da Integral da equação (15)	Equação
pequeno	3 dimensões	$V = 1 - \exp(-\sigma G^3 N_0 n t^4) / 4$	(20)
grande	3 dimensões	$V = 1 - \exp(-\sigma G^3 N_0 t^3)$	(21)
Pequeno	2 dimensões	$V = 1 - \exp(-\sigma' G^2 N_0 n t^3) / 3$	(22)
grande	2 dimensões	$V = 1 - \exp(-\sigma' G^2 N_0 t^2)$	(23)
pequeno	1 dimensão	$V = 1 - \exp(-\sigma'' G N_0 n t^2) / 2$	(24)
grande	1 dimensão	$V = 1 - \exp(-\sigma'' G N_0 t)$	(25)

Considerando que todas as constantes das resoluções limites da integral (15) sejam representadas pelo parâmetro “B” e que o expoente de “t” seja representado por “k”, as equações mostradas na tabela 4.2 podem ser descritas pela equação geral:

$$V = 1 - \exp (- B t^k) \quad (26)$$

onde “B” e “k” estão relacionados com a velocidade da reação e o tipo de formato de grão e que se adequam a equação geral ao formato sigmoidal observado para curva, representando o volume da nova fase em função do tempo.

O crescimento da nova fase descrito pela curva sigmoidal (figura 4.11) é caracterizado por três fases: uma fase de nucleação; uma fase de velocidade elevada de crescimento dos núcleos, na qual os núcleos podem crescer livremente, por não encontrarem impedimento estérico (contato com outro núcleo); e uma fase final, na qual a velocidade de crescimento diminui, causado pelo contato destes núcleos.

A comparação entre o modelo que descreve o crescimento dos núcleos da nova fase com os resultados experimentais, é feita a partir da determinação da quantidade da nova fase em tempos fixos, para o processo de transformação da fase antiga na fase nova. No modelo de Melvin Avrami, esta escolha corresponde ao tempo necessário para transformar 25% da fase antiga na fase nova, e o valor do tempo necessário para transformar 75% da fase antiga na fase nova. Escolha esta baseada no fato de que, neste intervalo, o crescimento dos núcleos é aproximadamente linear, como mostrado na figura 4.11.

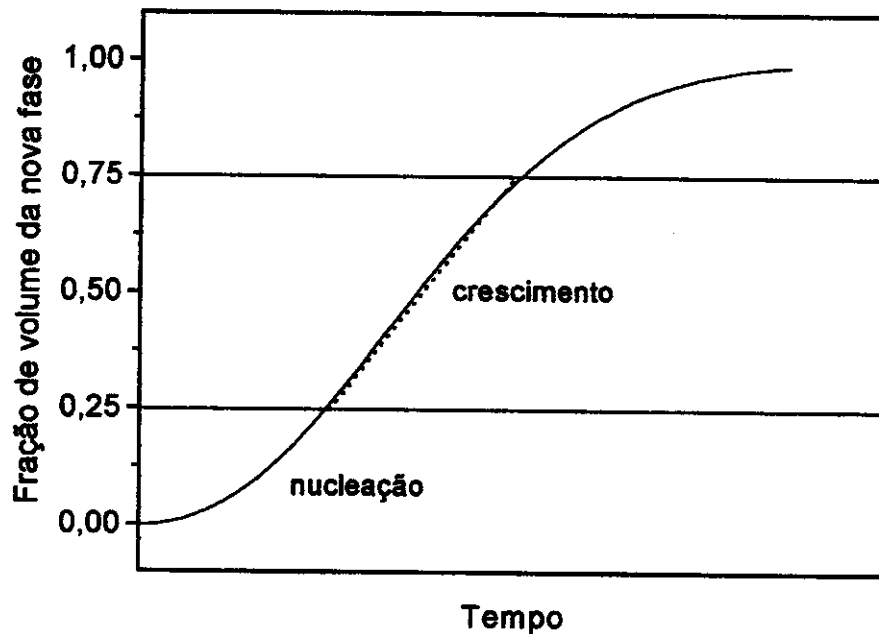


Figura 4.11. Ilustração do formato sigmoideal observado para curva representando a fração de volume da nova fase em função do tempo.

A razão $t_{75\%}/t_{25\%}$, aplicado para cada um dos casos limites representados pelas equações 19 a 24, resulta em valores que mostram o comportamento de cada um dos casos limites de crescimento da nova fase:

$$\sqrt[3]{\log(1-0,75)/\log(1-0,25)} = 1,48 \quad (27)$$

$$\sqrt[3]{\log(1-0,75)/\log(1-0,25)} = 1,69 \quad (28)$$

$$\sqrt{\log(1-0,75)/\log(1-0,25)} = 2,2 \quad (29)$$

$$\log(1-0,75)\log(1-0,25) = 4,82 \quad (30)$$

Estes valores estão apresentados na tabela 4.3 para os casos limites, correspondentes às duas probabilidades de transformação de uma semente em um

núcleo e dos três diferentes tipos de crescimentos dos núcleos conforme inicialmente indicados na tabela 4.2.

Tabela 4.3. Casos limites das equações 20 a 25 correspondentes às duas probabilidades de transformação de uma semente em um núcleo e dos três diferentes tipos de crescimentos dos núcleos.

Probabilidade de transformação de Semente em núcleo ser pequena (n pequeno)		$r^* = t_{75\%} / t_{25\%}$		Probabilidade de transformação de semente em núcleo ser grande (n grande)		Tipo de crescimento
1,48	$\leq$	r^*	$\leq$	1,69		3 dimensões
1,69	$\leq$	r^*	$\leq$	2,2		2 dimensões
2,2	$\leq$	r^*	$\leq$	4,82		1 dimensão

r^* significa a razão entre os tempos necessários para que ocorra 75% e 25% de formação da nova fase.

4.4.2 - Cinética de cristalização isotérmica da α -alumina a partir da γ -alumina

O estudo do mecanismo e cinética de cristalização da α -alumina foi feito a partir da quantificação da α -alumina que se forma durante a calcinação da γ -alumina por difratometria de raios X quantitativo. As figuras (4.12, 4.13, 4.14 e 4.15) mostram alguns difratogramas de raios X obtidos no processo de cristalização da α -alumina a temperaturas de calcinação de 750, 800, 850 e 900° C, em função do tempo de calcinação.

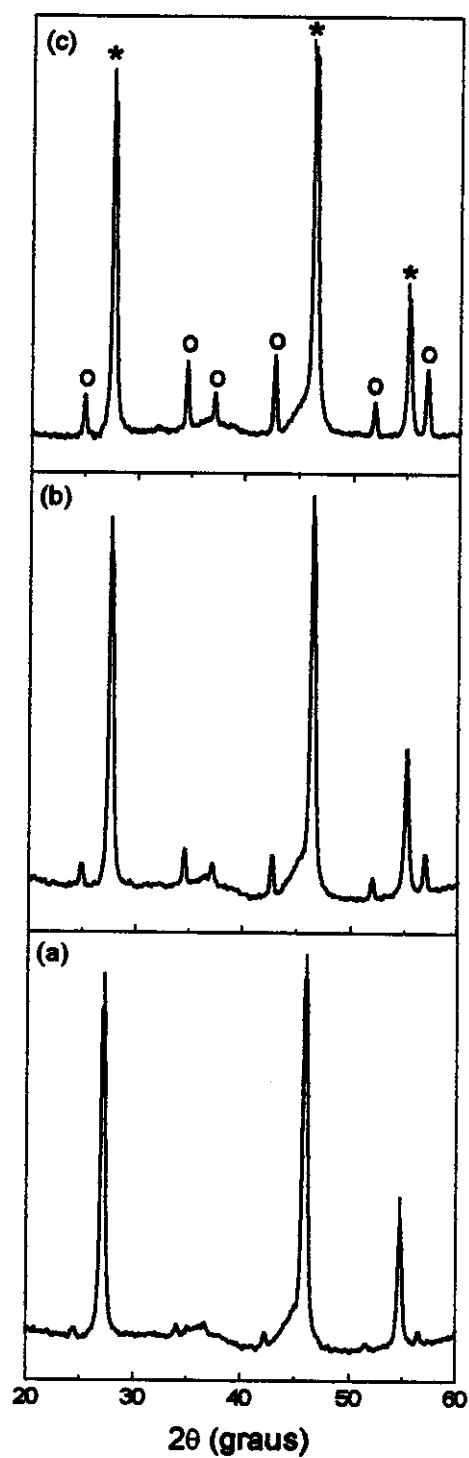


Figura 4.12. Difrátogramas de raios X da cinética de cristalização da α -alumina a 750°C
(a) 12960 minutos, (b) 20160 minutos e (c) 23040 minutos. (*) CaF_2 e (o) α - Al_2O_3 .

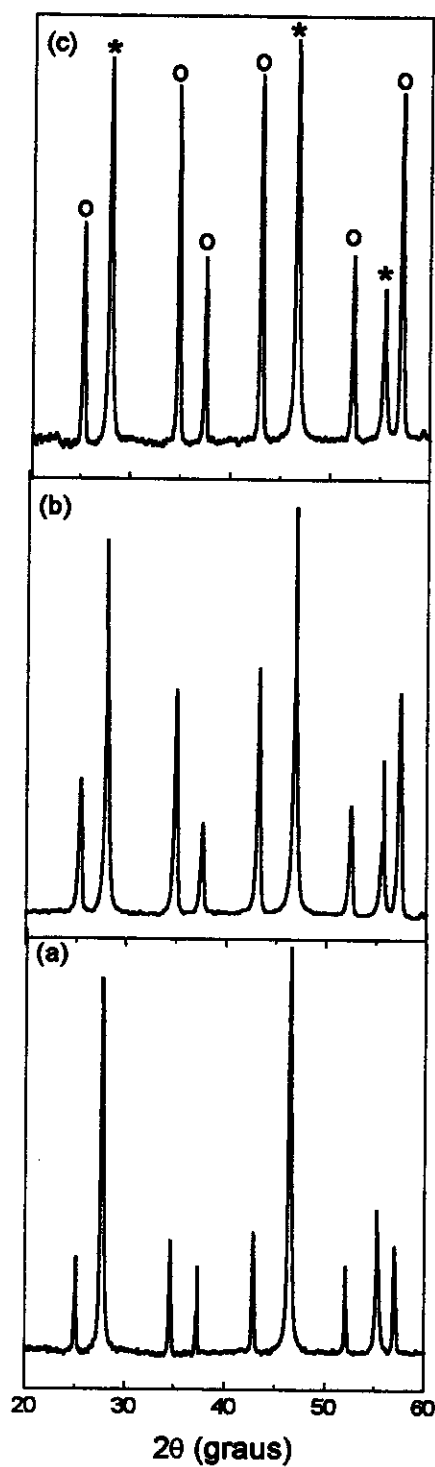


Figura 4.13. Difratomogramas de raios X da cinética de cristalização da α -alumina a 800°C (a) 7200 minutos, (b) 11520 minutos e (c) 21600 minutos. (*) CaF_2 e (o) α - Al_2O_3 .

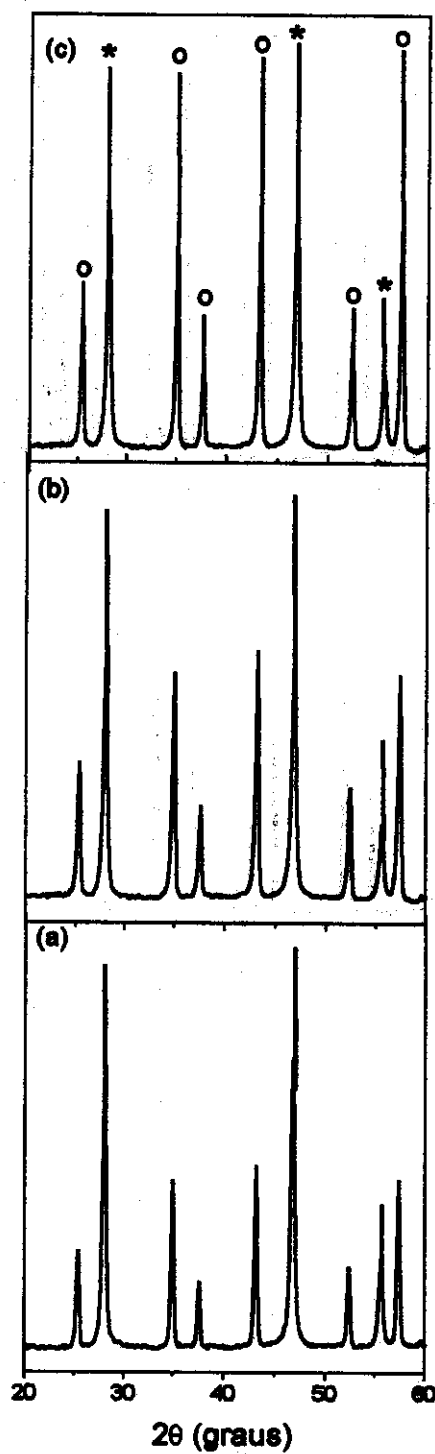


Figura 4.14. Difratogramas de raios X da cinética de cristalização da α -alumina a 850°C (a) 2800 minutos, (b) 4000 minutos e (c) 5000 minutos. (*) CaF_2 e (o) α - Al_2O_3 .

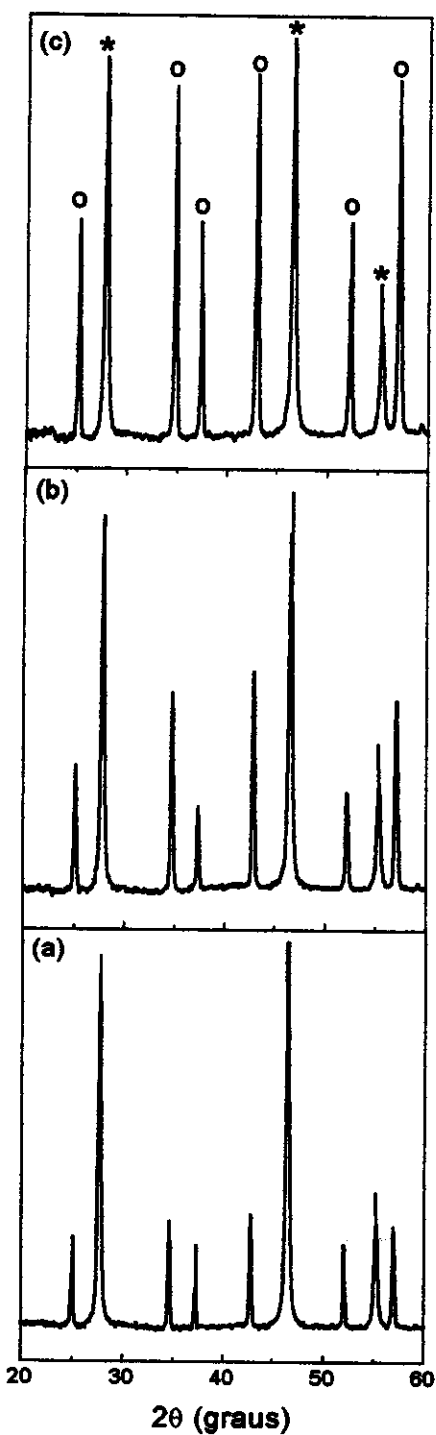


Figura 4.15. Difrátogramas de raios X da cinética de cristalização da α -alumina a 900°C
 (a) 850 minutos, (b) 1500 minutos e (c) 2000 minutos. (*) CaF_2 e (o) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

A quantidade de α -alumina formada em função do tempo de calcinação foi determinada como mostra a tabela 4.4.

As curvas, que representam a cinética de cristalização da α -alumina a partir da γ -alumina segundo a equação, $V = 1 - \exp(-Bt^k)$, foram ajustadas pelo programa Origin 4.1 segundo o procedimento abaixo descrito:

- fixar os valores de "k" segundo o modelo de Avrami ($k = 1, 2, 3$), e variar "B" até o melhor ajuste para cada valor de "k" previamente fixado.
- comparar para todas as tentativas de ajuste o valor " χ^2 " (desvio padrão médio). Quanto menor o " χ^2 " melhor é o ajuste e mais o modelo teórico se aproxima dos resultados experimentais.
- escolher os parâmetros "k" e "B", que resultaram no melhor ajuste.

Tabela 4.4. Cálculos para a determinação da fração de α -alumina formada na calcinação do xerogel a 750° C.

Tempo (minutos)	$Y = \frac{\sum I_{3\text{pt}} \alpha - Al_2O_3}{\sum I_{2\text{pt}} CaF_2}$	$Y = 0,00 + 0,62 X$ (eq. da curva de calibração)	$\alpha - Al_2O_3 (g) =$ $0,2220 (g) CaF_2 \cdot X$	$\alpha_{\alpha - Al_2O_3} =$ $\alpha - Al_2O_3 (g) / 0,5180 (g)$
0	0	0	0	0
1440	0	0	0	0
2880	0	0	0	0
10080	0,20	0,32	0,07	0,14
12960	0,31	0,50	0,11	0,21
17280	0,37	0,60	0,13	0,25
20160	0,48	0,77	0,17	0,33
20880	0,50	0,81	0,18	0,35
21600	0,61	0,98	0,22	0,42
23040	0,67	1,08	0,24	0,46
24480	0,70	1,13	0,25	0,48
30500	0,78	1,26	0,28	0,54
43200	0,92	1,48	0,33	0,64

As figuras 4.16 a 4.19 mostram as isotermas de cristalização entre 750 e 900° C, construídas a partir de dados semelhantes aos mostrados na tabela 4.4 para 750° C.

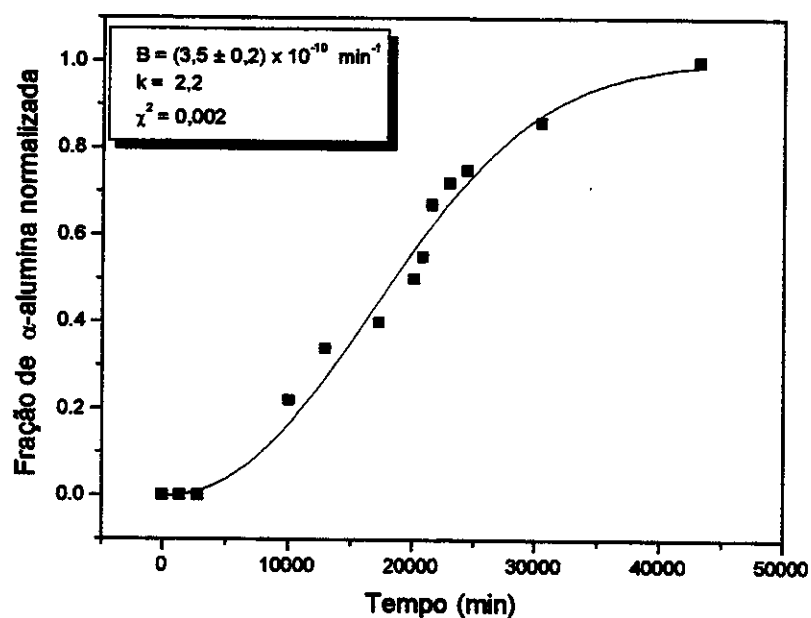


Figura 4.16. Isotherma da cinética de cristalização da γ -alumina para a α -alumina a 750° C.

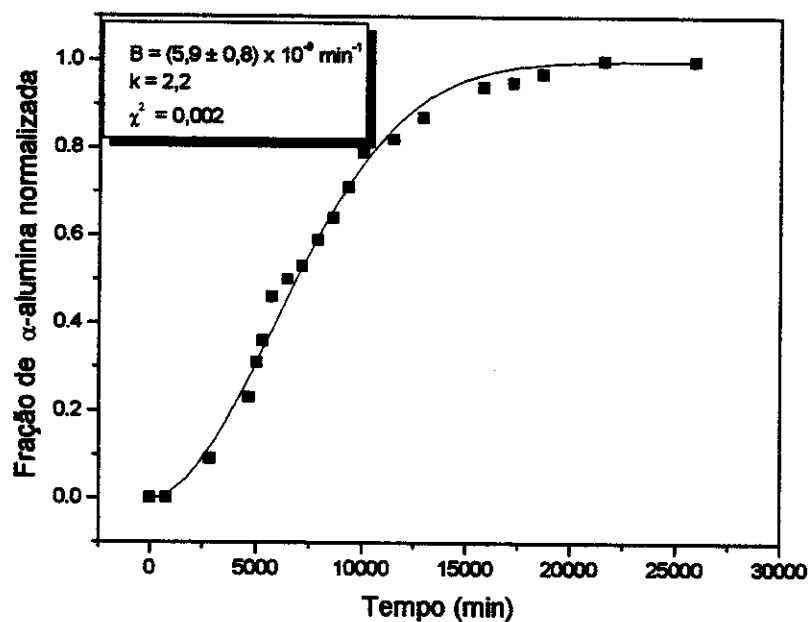


Figura 4.17. Isotherma da cinética de cristalização da γ -alumina para a α -alumina a 800° C.

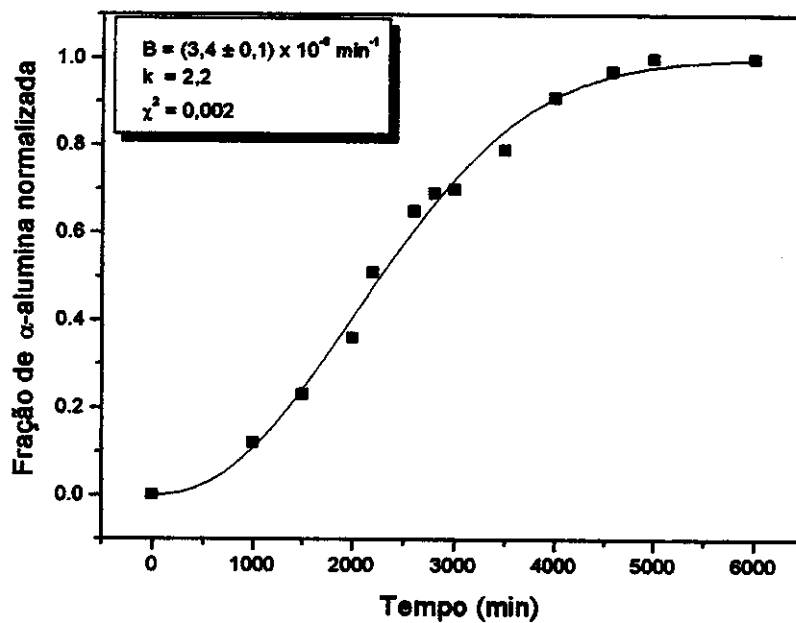


Figura 4.18. Isotherma da cinética de cristalização da γ -alumina para a α -alumina a 850° C.

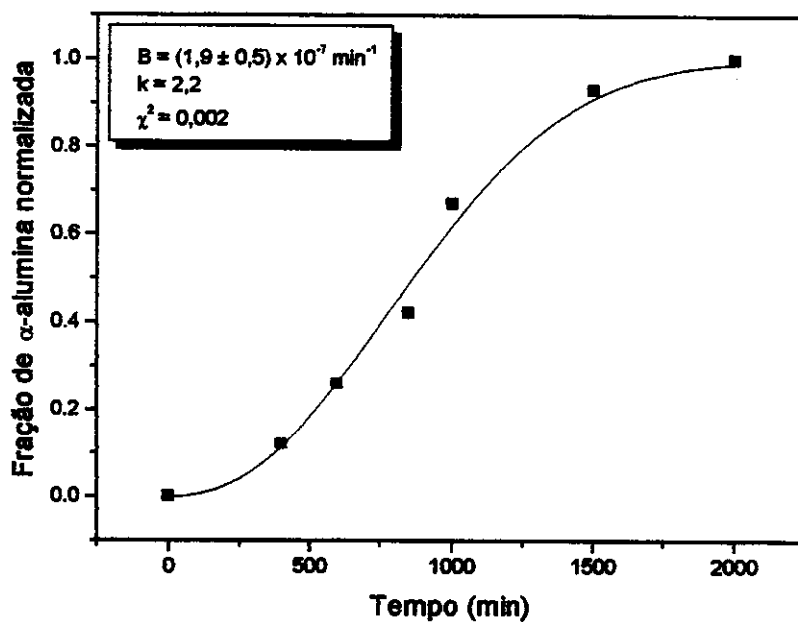


Figura 4.19. Isotherma da cinética de cristalização da γ -alumina para a α -alumina a 900° C.

Cada análise foi obtida em triplicata, usando a média das intensidades dos picos mais intensos dos difratogramas, obtendo-se um erro de 5%.

Observa-se nas figuras 4.16; 4.17; 4.18 e 4.19 que o ajuste dos dados experimentais segundo a equação, $V = 1 - \exp(-Bt^k)$, resultou em um valor constante de $k = 2,2$. Este valor está associado às dimensões de crescimento dos grãos, sugerindo que a cinética de cristalização da α -alumina nas temperaturas estudadas ocorre de maneira semelhante, ou seja, os grãos crescem preferencialmente em duas dimensões.

Apesar do ajuste razoável para os valores dos parâmetros "k" e "B", na temperatura de 750° C, observa-se que a amostra, constituída de γ -alumina, precisa de um tempo inicial de aquecimento para que haja a formação de núcleos de α -alumina, o que não é observado com outras temperaturas.

A partir das isotermas das cinéticas de cristalização da α -alumina, nas temperaturas de 750, 800, 850 e 900° C, foram obtidas as razões entre os tempos necessários para que ocorram 75% e 25% de formação da nova fase como apresentado na tabela 4.5, para investigar o tipo de crescimento dos grãos.

Tabela 4.5. Parâmetros obtidos das curvas ajustadas aos dados experimentais para determinação dos valores de r^* (tipo de crescimento) para o processo de formação da α -alumina a partir da γ -alumina.

Temperatura (°C)	$r^* = t_{75\%} / t_{25\%}$	Tipo de crescimento
750	25095 / 12285 = 2,0	n grande - 2 dimensões
800	9800 / 4564 = 2,1	n grande - 2 dimensões
850	3133 / 1560 = 2,0	n grande - 2 dimensões
900	1175 / 573 = 2,1	n grande - 2 dimensões

Analisando as equações descritas pelo modelo de Avrami, que descrevem as transformações de fase nas situações de contorno para valores de "n" e o tipo de crescimento, pode-se concluir que a equação que descreve a cinética de cristalização da α -alumina a partir da γ -alumina é: $V = 1 - \exp - (\sigma' G^2 N_0 t^2)$ (31)

4.5 - Determinação de energia de ativação aparente da cristalização da α -alumina a partir da γ -alumina.

Embora o modelo de Arrhenius originalmente, tenha sido desenvolvido para reações em gases, ele tem sido aplicado para o estudo de reações em estado sólido, como descrito por Bamford e Tipper [106]. Neste caso, a energia de ativação passa a ser chamada de "energia de ativação aparente", pois esta energia representa um certo valor de energia que deve ser fornecida ao sistema para que a reação aconteça, o que não é, necessariamente, correspondente ao valor da energia de ativação do processo.

As curvas ajustadas pelo modelo de Melvin Avrami (figuras 4.16, 4.17, 4.18 e 4.19) foram utilizadas para a determinação de energia de ativação aparente do processo de cristalização da α -alumina. Segundo Arrhenius, a constante de velocidade de uma reação química pode ser descrita pela equação (32):

$$k = A e^{(-E_a/RT)} \quad (32)$$

sendo:

k= constante de velocidade da reação,

A= fator pré-exponencial,

R= constante universal dos gases,

T= temperatura em Kelvin,

E_a = energia de ativação do processo.

Para se obter a constante de velocidade da reação de transformação da γ -alumina em α -alumina, foi medido o tempo necessário para que 50% de γ -alumina se transformasse em α -alumina, em diversas temperaturas.

A partir desta consideração podemos escrever a expressão (32) como:

$$\ln(1/t) = C - (E_a/R)1/T \quad (33)$$

sendo:

t = tempo de calcinação necessário para obter 50% de α -alumina a partir da γ -alumina

C = constante e T = temperatura em Kelvin.

A Tabela 4.6 apresenta os valores calculados a partir dos dados experimentais para a elaboração do gráfico mostrado na figura 4.20.

Tabela 4.6. Tratamento dos dados experimentais para o cálculo de energia de ativação aparente.

Temperatura (° C)	Inverso da temperatura (K)	Tempo em minutos para atingir 50% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\ln (1/\text{tempo})$
750	$0,98 \times 10^{-3}$	18261	-9,81
800	$0,93 \times 10^{-3}$	5943	-8,69
850	$0,89 \times 10^{-3}$	2278	-7,73
900	$0,85 \times 10^{-3}$	884	-6,78

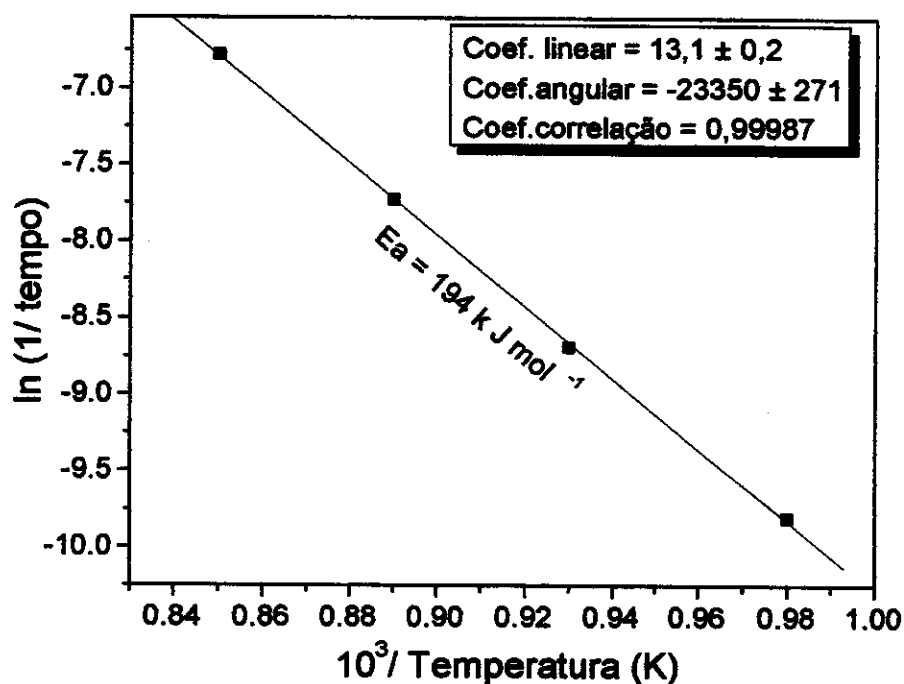


Figura 4.20. Curva para determinação de energia de ativação aparente.

Para a transformação de γ -alumina para α -alumina, foi obtido um valor de energia de ativação aparente de 194 k J mol^{-1} na faixa de temperatura de 750 a 900° C .

A comparação do valor de energia de ativação aparente obtida para o processo de cristalização da γ -alumina para α -alumina, estudado neste trabalho, está bem abaixo dos reportados na literatura, como pode ser observado pelos estudos de Korunderlieva e Platchkova [112,113].

Korunderlieva e Platchkova estudaram o processo de cristalização da γ -alumina para α -alumina a partir do complexo de poliacrilato de alumínio ($\text{Al}(\text{CH}_2=\text{CHCO}_2)_3$) e do alumen de amônio ($\text{NH}_4\text{AlSO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) e obtiveram valores de energia de ativação de 290 k J mol^{-1} e 243 k J mol^{-1} , respectivamente.

A energia de ativação dos processos de cristalização da α -alumina, calculada segundo a equação de Arrhenius, foi usada para avaliar o grau de homogeneidade do xerogel para obtenção de α -alumina.

Pode-se observar que para o sistema estudado obteve-se um valor de energia de ativação aparente menor do que as apresentadas na literatura [112,113]. Pode-se concluir que as partículas do xerogel constituídas de γ -alumina, resultante do processo sol-gel estudado, são menores do que as geradas a partir do complexo poliacrilato de alumínio e do alumen de amônio, indicando uma elevada homogeneidade das partículas da γ -alumina obtida pelo processo sol-gel.

4.5 - Microscopia eletrônica de varredura

- Análise microestrutural

Para compararmos o tipo de crescimento do grão de α -alumina com o previsto pelo modelo cinético de Avrami, foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura para a determinação da morfologia da α -alumina, formada a partir da calcinação da γ -alumina a 800° C , em intervalos de tempos crescentes. Para eliminar a matriz amorfa constituída de γ -alumina e observar os cristais de α -alumina formados após calcinação, o material calcinado foi tratado como descrito no item 3.6.7.

A figura 4.21 (a) mostra a micrografia de um grânulo de γ -alumina antes do tratamento térmico e na qual pode ser observada uma estrutura do tipo vermicular do material.

As amostras representadas pelas figuras 4.21 (b, c, d), tratadas como descrito no procedimento do item 3.6.7, mostram que quanto maior o tempo de calcinação para uma mesma temperatura e mesmo xerogel maiores são os grãos da α -alumina formada. O formato dos grãos está de acordo com as observações relatadas anteriormente, previsto pelo método de Avrami, mostrando que eles crescem como placas preferencialmente em duas dimensões com hábito hexagonal, de acordo com a estrutura da α -alumina reportado por Dana [114].

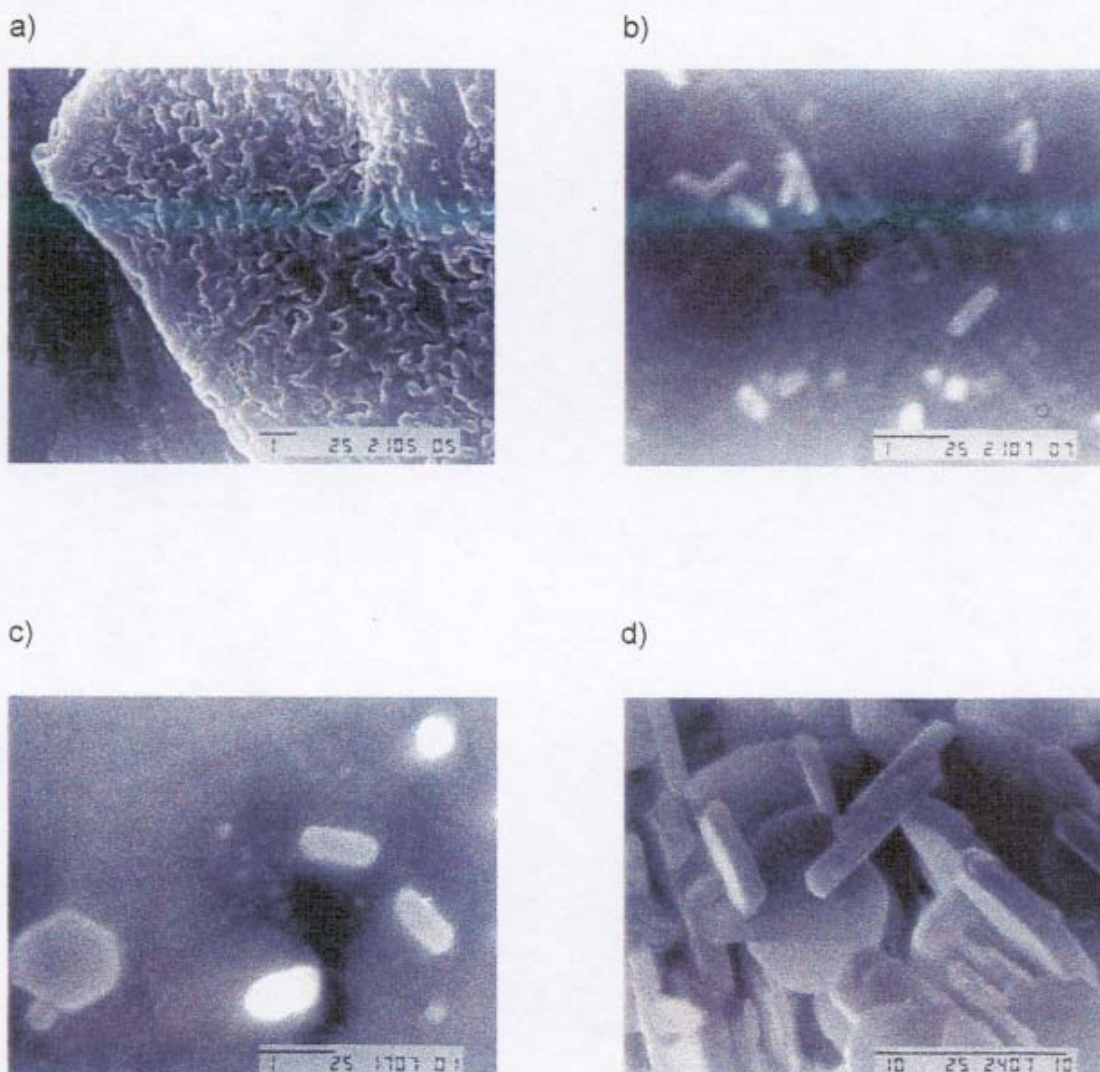


Figura 4. 21. Micrografias eletrônica de varredura

(a) gel calcinado à temperatura de 300° C por 25 minutos (γ -alumina), (b) γ -alumina calcinada à temperatura de 800° C por 7200 minutos, (c) γ -alumina calcinada à temperatura de 800° C por 11520 minutos e (d) γ -alumina calcinada à temperatura de 800° C por 21600 minutos.

Conclusões

5. CONCLUSÕES

A síntese de α -alumina por processo sol-gel a partir de solução aquosa saturada de nitrato de alumínio e uréia mostrou-se viável e permite as seguintes conclusões:

A solução aquosa saturada de nitrato de alumínio e uréia a 22° C, mostrou-se, através da espectroscopia de RMN de ^{27}Al , a existência de pelo menos quatro espécies de alumínio, com seus respectivos valores de tempos de relaxação longitudinal. A diminuição dos tempos de relaxação longitudinal dentro do erro experimental foram atribuídos à quebra de simetria do íon $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ por substituição de partes de H_2O pela CON_2H_4 .

Os resultados da análise por espectroscopia de RMN de ^{13}C , mostram que cerca de 32% de uréia presente na solução correspondem à uréia complexada com os íons alumínio, concordando com os resultados da espectroscopia de RMN de ^{27}Al .

A formação do gel transparente pelo aquecimento da solução $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 / \text{CON}_2\text{H}_4$ confirma que as partículas do gel são muito pequenas, não dispersando à luz visível. Este gel transparente é constituído de espécies hidroxiladas de alumínio, em ambientes tetraédricos e octaédricos. A rede do gel é formada por partículas sólidas e coloidais de $\text{Al}(\text{OH})_3$ permeada por uma solução contendo espécies iônicas solúveis do íon alumínio entre as quais o íon Al_{13} .

O gel transparente calcinado a 300° C, por 25 minutos, forma exclusivamente γ -alumina. Este material calcinado numa faixa de temperatura entre 400 e 600° C, por 25 minutos, mostra uma variação das proporções de alumínio octaédricos e tetraédricos presentes, até a completa transformação para α -alumina, que é constituída somente por alumínio em ambientes octaédricos.

Não foi observada a formação de aluminas intermediárias na transformação da γ -alumina para α -alumina como é típico desta transformação. A ausência de intermediários pode estar ligada ao grau de homogeneidade dos precursores, em consequência do tamanho e da distribuição das partículas existentes nesse material.

O mecanismo e cinética de cristalização da α -alumina a partir da γ -alumina, usando o modelo cinético isotérmico desenvolvido por Melvin Avrami, permitiu a determinação dos parâmetros "k" e "B" relacionados ao modelo. Estes parâmetros ajustaram-se melhor ao modelo para as temperaturas de cristalização na faixa de 800 a 900° C. A cinética de transformação da γ -alumina para α -alumina está associada, portanto, a um mecanismo que envolve a formação e crescimento de núcleos.

O bom ajuste das isotermas das cinéticas de cristalização na faixa de 800 a 900° C mostram que a probabilidade de transformação de semente em núcleo é grande e o crescimento se dá em forma de placas, preferencialmente, em duas dimensões.

O valor baixo de energia de ativação aparente de 194 k J mol⁻¹, obtida para a transformação da γ -alumina para α -alumina, pelo uso da expressão de Arrhenius, comparado aos reportados na literatura, também indica, em conjunto com a ausência de intermediários, o elevado grau de homogeneidade da γ -alumina preparada por este processo sol-gel.

A análise por microscopia eletrônica de varredura da α -alumina formada no processo de calcinação da γ -alumina comprova as previsões do modelo cinético de Melvin Avrami.

Capítulo

6

Perspectivas Futuras

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Qualquer que seja a pesquisa, jamais existem conclusões finais sobre qualquer estudo. Um trabalho que não origine novas idéias não é um trabalho completo. Alguns dos resultados deste trabalho permitem algumas sugestões para estudos futuros que podem complementá-lo:

- i) Estudar a cinética de transformação sol-gel a partir da solução aquosa de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ / CON_2H_4 , determinando a influência mecanística de uréia neste processo.
- ii) Estudar a ação do tempo de envelhecimento do gel sobre as características físicas e químicas da γ -alumina e sobre a cinética de sua transformação em α -alumina.
- iii) Estudar as propriedades catalíticas dos xerogéis constituídos de γ -alumina.
- iv) Realizar medidas mecânicas de α -alumina e correlacioná-las às condições de síntese.

Referências Bibliográficas

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. Wood, T. E.; Sidle, A. R.; Hill, J. R.; Skarjure, R. P.; Goodbrake, C. J., *Mater Res. Soc. Symp. Proc.*, **180** (1990) 97.
- [2]. Bottero, J. Y.; Cases, J. M.; Flessinger, F.; Poirier, J. E., *J. Phys. Chem.*, **84** (1980) 2933.
- [3]. Akitt, J. W.; Greenwood, N. N.; Khandelwal, B. L.; Lester, G. D., *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 604.
- [4]. Kloprogge, J. T.; Seykens, D.; Geus, J. W.; Jansen, J. B. H., *J. Non-Cryst. Solid.*, **142** (1992) 87.
- [5]. Kloprogge, J. T.; Seykens, D.; Geus, J. W.; Jansen, J. B. H., *J. Non-Cryst. Solid.*, **160** (1993) 144.
- [6]. Akitt, J. W.; Farthing, A., *J. Magn. Reson.*, **32** (1978) 345.
- [7]. Nagay, H.; Oshima, Y.; Hirano, K.; Kato, A., *Br. Ceram. Trans.*, **92** (1993) 114.
- [8]. Song, K. C.; Chung, I. J., *J. Non-Cryst. Solid.*, **108** (1989) 867.
- [9]. Pierre, A. C.; Uhlmann, D. R., *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (1987) 28.
- [10]. Ching, J. Y. C.; Klein, L. C., *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (1988) 83.
- [11]. Ching, J. Y. C.; Klein, L. C., *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (1988) 86.
- [12]. Yoldas, B. E., *Am. Ceram. Soc Bull.*, **54** (1975) 289.
- [13]. Bernier, J. C., *Powder Metall. Intern.*, **18** (1986) 164.
- [14]. Vesteghem, H.; Di Giampaolo, A. R.; Dauger, A.; *J. Mater. Sci. Lett.*, **6** (1987) 1187.
- [15]. Tsuchiya, T.; Ando, W.; *J. Non-Cryst. Solid.*, **121** (1990) 250.
- [16]. Mezei, R.; Karancsi, T.; Rohonczy, J.; Sinkó, K., *J. Mater. Chem.*, **8** (1998) 2095.
- [17]. Montanaro, L.; Guilhot, B., *Ceram. Bull.*, **68** (1989) 1017.
- [18]. Johnson, W., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64** (1985) 1597.
- [19]. Dislich, H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **10** (1971) 363.

- [20]. Broudic, J. C.; Vilminot, S.; Bernier, J. C., *Mater. Sci. Eng.*, **109 A** (1989) 28.
- [21]. Kazakos, A. M.; Komarneni, S.; Roy, R., *J. Mater. Res.*, **5** (1990) 1095.
- [22]. Lim, B. C.; Jang, H. M.; *J. Mater. Res.*, **6** (1991) 2427.
- [23]. Gregoly, A. G.; Veasey, T. J., *J. Mater. Sci.*, **6** (1971) 1312.
- [24]. Yoldas, B. E., *J. Mater. Sci.*, **27** (1992) 6667.
- [25]. Barboux, P.; Griesmar, P.; Ribot, F.; Mazerolles, L.; *J. Solid State Chem.*, **117** (1995) 343.
- [26]. Gordon, L.; Salutsky, M. L., Willard, H. H.; *Preparation from Homogeneous Solution*, John Wiley, New York, (1959) p.8.
- [27]. Nagay, H., Hokazano, S.; Kato, A., *Br. Ceram. Trans. J.*, **90** (1991) 44.
- [28]. Sacks, M. D.; Tseng, T. Y.; Lee, S. Y., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63** (1984) 307.
- [29]. Ducan, J. S., *Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies*, ed. Edgard Blucher Ltda., Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, (1975) p.8.
- [30]. Maczura, G., Goobdoy, K. P.; Koeng, J. J., *Aluminum Compound.*, in Kirt-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology 3rd Ed., Vol.2, Wiley-Interscience, New York, (1982) p. 224.
- [31]. Ramanathan, S., Roy, S. K.; Bhat, R; Upadhyaya, D. D; Biswas, A. R., *J. Alloy. and Compound.*, **243** (1996) 39.
- [32]. Olson, W. L.; Bauer, L., *Better Ceramics Through Chemistry II*, edited by Brinker, C. J, Clark, D. E, Ulrich, D. R. (Mater. Res. Soc. Prac. 73, Pittsburgh, PA 1986) p. 187.
- [33]. Alexander, A. E.; Johnson, P., *Colloid Science*, Oxford University Press, New York, (1940), p.15.
- [34]. Iler, R. K., *The Chemistry of Silica*, ed. by Wiley & Sons, New York, (1979) p. 365.
- [35]. Fuerstenau, D. W.; Herrera-Urbina, R.; Harrson, J. S., *Adsorption of Processing Additives and the Dispersion of Ceramic Powders*, Ceramic Transaction, Ceramic Powder Science II-A, New York, (1989) p.98.
- [36]. Buscall, R.; Ottewill, R. H., Buscall, R.; Corner, T; Stageman, J. F., *Polymer Colloids*, Elsevier Applied Science Publishers, Ney York (1987) p.145.

- [37]. Everett, D. H.; *Basic Principles of Colloid Science*, Royal Society of Chemistry, Cambrigde, (1988) p. 9-15.
- [38]. Bard, A. J.; Faulkner, K., *Eletrochemical Methods Fundamentals and Applications*, ed. John Wiley and Sons, Ney York, (1980) p. 8-10.
- [39]. Hunter, R. J., *Introduction to Modern Colloid Science*, Oxford Science Publications, Ney York, (1994) p. 4.
- [40]. Derjaguin, B. V.; Landau, L. D., *Acta Physicochim. URSS*, **14** (1941) 63.
- [41]. Vewey, E. J. W.; Overbeek, J. T. G., *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam (1948) p. 3.
- [42]. Anfsten, N. J., Kaufmann, R., Dislich, H., *Proc. Int. Conf. on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, Hench, L. L.; Ulrich, D. R., Wiley, New York (1984) p. 189.
- [43]. Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C.; *Solid State Chem.*, **18** (1988) 259.
- [44]. Brinker, C. J.; Scherer, G. W.; *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press, San Diego, LA, (1990) p.145.
- [45]. Dudeney, A. W. L; Ghani, M. A., Kelsall, G. H., Zhang, L., *Fine Ceram. Powders.*, **47** (1991) 13.
- [46]. Bradley, S. M.; Kydd, R. A.; Yamdagni, R., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1990) 413.
- [47]. Saunders, D. F.; Packter, A., *Chemistry and Industry*, **2** (1970) 594.
- [48]. Yoldas, B. E., *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **23** (1973) 803.
- [49]. Ginsberg, H.; Hutting, W.; Stiehl, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **318** (1962) 238
- [50]. Vishnyakova, G. P.; Dzisko, V. A.; Kefeli, L. M.; Lokotko, L. F.; Olenkova, I. P.; Plyasova, L. M.; Ryzhak, I. A.; Tikhova, A. S., *Kinetic. Katal.*, **11** (1970) 1545.
- [51]. Lippens, B. C.; Steggerda, J. J., *Active Alumina, in Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, B. C. Linsen; Academic Press London and New York, chapter 4, (1970) p.40.
- [52]. Wefers, K.; Bell, G., *Oxides and Hidroxides of Aluminum*, Technical Paper nº 19 Alcoa Research Laboratories Center, Pittsburgh, PA 15069, USA (1987).
- [53]. Halfon, A.; Kaliaguine, S., *Can. J. Chem. Eng.*, **54** (1976) 160.
- [54]. Dynys, F. W.; Halloran, J. W., *J. Am. Cer. Soc.*, **65** (1982) 442.

- [55]. Henrich, V. E.; Cox, P. A., *The Surface of Metal Oxides*, Cambridge University Press, New York, (1994) p. 48.
- [56]. Davis, G. D., *Surface Interface Anal.*, **17** (1991) 939.
- [57]. Ross, R. A.; Bennett, D. E. R., *J. Catalysis*, **8** (1967) 289.
- [58]. Simon, C.; Bredesen, H.; Grondal, A. G.; Hustoft, E.; Tangstad, S., *J. Mater. Sci.*, **30** (1995) 5554.
- [59]. Koenig, J. H., *New Developments in Ceramics, Materials in Design Engineering*, (1958) p.121.
- [60]. Samsonov, G. V., *The Oxide Handbook*, McGraw-Hill, New York (1973) p. 23.
- [61]. Ladoo, R. B.; Myers, W. M., *Mettalic Minerals*, McGraw-Hill, New York (1953) p.5
- [62]. Wöhler, F., *Ann. Phys.*, **12** (1828) 253.
- [63]. Della-Vida, B. L.; Lombardi, L., *Diag. Med.*, **8** (1963) 247.
- [64]. Brandts, J. F.; Hunt, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **89** (1967) 4826.
- [65]. Tsai, D. S.; Hselh, C. C., *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (1991) 830.
- [66]. Wetlaufer, D. B.; Malik, S. K.; Stollner, L.; Coffin, R. I., *J. Am. Chem. Soc.*, **86** (1964) 508.
- [67]. Gontarz, Z.; Podsiadlo, S., *Pol. J. Chem.*, **58** (1984) 3.
- [68]. Podsiadlo, S., *Thermochimic. Acta*, **256** (1995) 367.
- [69]. Morrison, R. T.; Boyd, R. N.; *Organic Chemistry*, 4 ed, Allyn and Bacon, Inc., New York, (1983) p.887.
- [70]. Vermeulen, A. C.; Geus, J. W.; Stol, R. J.; Bruyn, P. L., *J. Colloid and Interf. Sci.*, **51** (1975) 449.
- [71]. Mondelo, F. C.; Tezanos, E. H., López, M. G., *An. Quim.*, **70**, 20 (1974).
- [72]. Mondelo, F. C.; Tezanos, E. H., López, M. G., *An. Quim.*, **70**, 25 (1974).
- [73]. Willard, H. H.; Tang, N. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **59** (1937) 1190.
- [74]. Sato, T., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **69** (1972) 391.
- [75]. Sato, T., *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **24** (1974) 187.

- [76]. Sato, T.; Ikoma, S.; Ozawa, F., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **30** (1980) 225.
- [77]. Campelo, J. M.; Marinas, J. M., *Afinidad.*, **98** (1981) 383.
- [78]. Janosovits, U.; Ziegler, G.; Scharf, U.; Wokaur, A., *J. Non-Cryst. Solid.*, **210** (1997) 1.
- [79]. Fukui, T.; Hori, M., *J. Mater. Sci.*, **30** (1995) 1794.
- [80]. Fukui, T.; Hori, M., *J. Mater. Sci. Lett.*, **13** (1994) 413.
- [81]. Prescott, R.; Grahman, M. J., *Oxidation of Metals*, **38** (1992) 233.
- [82]. Nass, R.; Schmidt, H.; *J. Non-Cryst. Solid.*, **121** (1990) 329.
- [83]. Dörre, E.; Hübner, H., *Alumina Processing Properties and Applications*. Springer-Verlag, New York, (1984) p. 82.
- [84]. Powder Diffraction File, *Joint Comittee on Powder Diffraction Standards*, 10-173, (1973).
- [85]. Morterra, C.; Magnacca, G., *Catalysis Today*, **27** (1996) 497.
- [86]. Busca, G.; Lorenzelli, V.; Ramis, G.; Willey, R. J., *Langmuir*, **9** (1993) 1492.
- [87]. Powder Diffraction File, *Joint Comittee on Powder Diffraction Standards*, 4-864, (1973).
- [88]. Marsmann, H.; *NMR Basic Principles and Progress*, Verlag Springer, Ney York, (1981) p.23.
- [89]. Levy, G. C.; Cargioli, J. D., *J. Magn. Res.*, **10** (1973) 231.
- [90]. Shaw, D., *Fourier Transform NMR Spectroscopy*, Elsevier Scientific Publishing Company, Oxford, (1976) p.128.
- [91]. Levi, G. C.; Robert, L. L.; Gordon, L. N., *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2^a ed, John Wiley & Sons, New York., (1980) p. 155.
- [92]. Baker, B. R.; Pearson, R. M., *J. Catalysis*, **33** (1974) 265.
- [93]. Hunt, J. P., *Metal Ions in Aqueous Solution*, Benjamin, W. A. Inc., New York (1963) p. 45.
- [94]. Akitt, J. W.; Farthing, A., *J. Chem. Soc. Dalton*, (1981) 1624.
- [95]. Johansson, G.; Lundgren, G.; Sillén, L. G.; Soderquist, R., *Acta Chem. Scand.*, **14** (1960) 769.

- [96]. Klopprogge, J. T., Seykens, D.; Geus, J. W.; Jansen, J. B. H., *J. Non-Cryst. Solid.*, **142** (1992) 87.
- [97]. Johansson, G., *Acta Chem. Scand.*, **14** (1960) 771.
- [98]. Akitt, J. W., Greenwood, W. N.; Lester, S. D., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1969) 803.
- [99]. Vogel, A. I., *Química Orgânica - Análise Orgânica Qualitativa*, vol.2, Livro Técnico S.A, Rio de Janeiro, (1971) p. 472.
- [100]. Huheey, J. E., *Química Inorgânica, Princípios de Estrutura e Reatividade*, 2ª ed, Harla Harper and Row Latino Americana, São Paulo, (1981) p. 330.
- [101]. Sacks, M. D.; Tseung-Yuen, T.; Lee, S. Y., *Ceramic Bulletin*, **63** (1984) 301.
- [102]. Ogihara, T; Nakajima, H.; Yanagawa, T.; Ogata, N.; Yoshida, K., Matsushita, N., *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (1991) 2263.
- [103]. Mastikhin, V. M.; Krivoruchko, O. P.; Zolotovskii, B. P.; Buyanov, R. A, *React. Kinetic. Catal. Lett.*, **18** (1981) 117.
- [104]. Sanz, J.; Sobrados, I., Cavalieri, A. L.; Pena, P.; Aza, S.; Moya, J. S., *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (1991) 2398.
- [105]. Baraton, M. I.; Quintard, P., *J. Molec. Struct.*, **79** (1982) 337.
- [106]. Bamford, C. H.; Tipper, C. H. F., *Comprehensive Chemical Kinetics*, vol.22, Elsevier/ North-Holland Inc., New York, (1980) p. 74.
- [107]. Avrami, M., *J. Chem. Phys.*, **7** (1939) 1103.
- [108]. Avrami, M., *J. Chem. Phys.*, **8** (1940) 212.
- [109]. Avrami, M., *J. Chem. Phys.*, **9** (1941) 177.
- [110]. Altaf, H. C, Rohrer, S. G., *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** (1997) 2677.
- [111]. Simpson, T. W; Wen, Q.; Yu, N.; Clarke, D. R., *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (1998) 61.
- [112]. Korunderlieva, S.; Platchkova, B., *Interceram.*, **42** (1993) 140.
- [113]. Platchkova, B., Korunderlieva, S., *J. Mater. Sci. Lett.*, **14** (1995) 2380.
- [114]. Dana, J. D., *Manual de Mineralogia*, Vol.1, Livro Técnico S.A, Rio de Janeiro, (1969) p.309.

Apêndices

8. APÊNDICES

8.1 - Apêndice A - Características Estruturais dos Hidróxidos e Oxihidróxidos de Alumínio e Aluminas

Forma	Sistema cristalino	Grupo espacial	Molécula por unidade de cela	Comprimento dos eixos (nm)			d (Å)	Intensidade Relativa I / I ₀ (%)	Índices de Müller hkl
				a ₀	b ₀	c ₀			
Gibbsta	monoclínica	P2 ₁ / N		0,8841	0,5070	0,9719	4,82	100	002
							4,34	40	110
							4,30	20	200
							2,37	20	213, 311
Bayerita	monoclínica	P2 ₁ / a		0,5062	0,8671	0,4713	2,22	1	
							4,71	00	201
							4,35	90	001
							1,72	70	110, 020
Nordestran-dita	triclínica			0,8893	0,5004	1,0237	4,79	40	202, 132
							2,39	35	
							2,27	35	002
							2,02	30	314
Boemita	ortorrômbica	Amem		0,3700	1,2227	0,2988	6,11	100	020
							3,16	85	05
							2,35	55	140, 031
							1,86	30	051
Diáspora	ortorrômbica	D _{2d} ¹⁶		0,4398	0,9426	0,2844	3,99	100	110
							2,32	86	111
							2,13	82	121
							4,17	13	020
γ-Al ₂ O ₃				0,562	0,780		1,98	100	400
							1,40	100	440
							2,39	80	311
							4,56	40	111
η-Al ₂ O ₃	cúbica (spinel)	O _h ⁷	10	0,790			1,40	100	440
							1,97	80	400
							2,40	60	311
							4,6	40	111
δ-Al ₂ O ₃	cúbica		10	0,795		1,344	1,40	100	4.0.12
							1,99	75	400
							2,46	60	312
							7,6	4	101
χ-Al ₂ O ₃	ortorrômbica		12	0,425	1,275	1,021	1,39	100	440
							2,40	40	311
							2,11	30	321
							1,98	20	400
κ-Al ₂ O ₃	hexagonal		28	0,971		1,786	1,39	100	
							1,786	80	
							2,11	80	
							6,2	30	
θ-Al ₂ O ₃	monoclínica	C _{2h} ³	4	1,124	0,572	1,174	1,39	100	712, 512
							2,84	80	400
							2,73	65	202, 002
							5,7	2	200

8.2 - Apêndice B - Análise da área superficial - BET do xerogel

MICROMERITICS INSTRUMENT CORPORATION
FlowSorb 2300

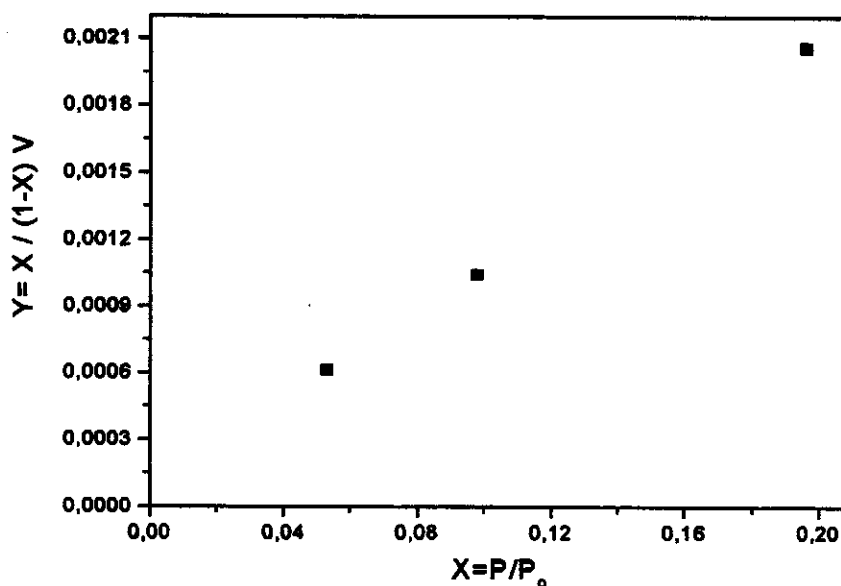
BET SURFACE AREA ANALYSIS
REPORT DATE: 25/04/96

SAMPLE I. D.: XEROGEL (300 C / 25min)
SAMPLE WEIGHT: 0.2461 g
MOL. CROSS-SECTIONAL AREA: 0.162 nm²
AMBIENT TEMPERATURE: 0.00 C

ADSORBATE: Nitrogen
BAROMETRIC PRESSURE: 760 mmHg
SATURATION PRESSURE: 775 mmHg

EXPERIMENTAL (%)	DATA (VOL)	VOL ADSORBED (cm ³ / g AT STP)	X= P / P _o	Y= X / [(1 - X) V]
5.400	22.53	91.55	0.0530	0.00061
10.000	25.63	104.14	0.0981	0.00104
20.000	29.17	118.53	0.1961	0.00206

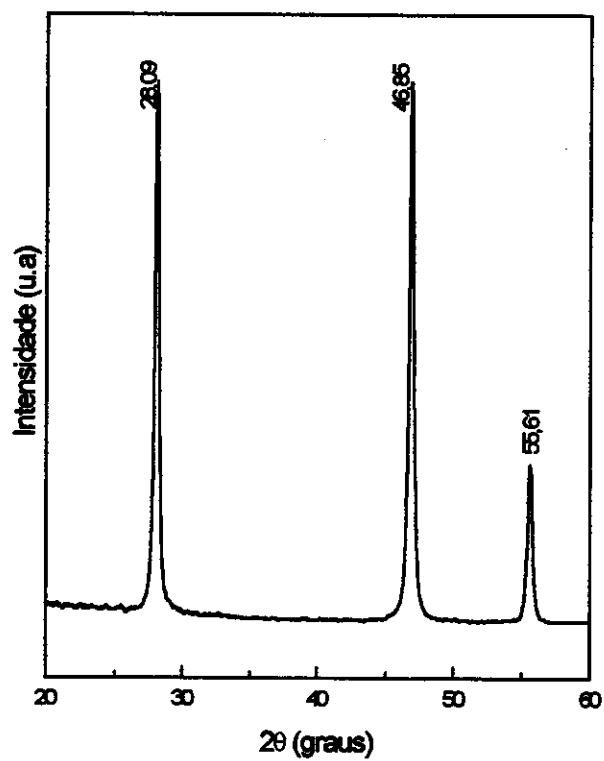
BET SURFACE AREA: 426.28 +/- 7.43 m² / g
SLOPE: 0.0101 +/- 0.0002
INTERCEPT: 0.0001 +/- 0.0000
C: 161.15
V_m: 97.92 cm³ / g
CORRELATION COEFFICIENT: 0.9998



8.3 - Apêndice C - Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) da α -alumina 10-173 [84].

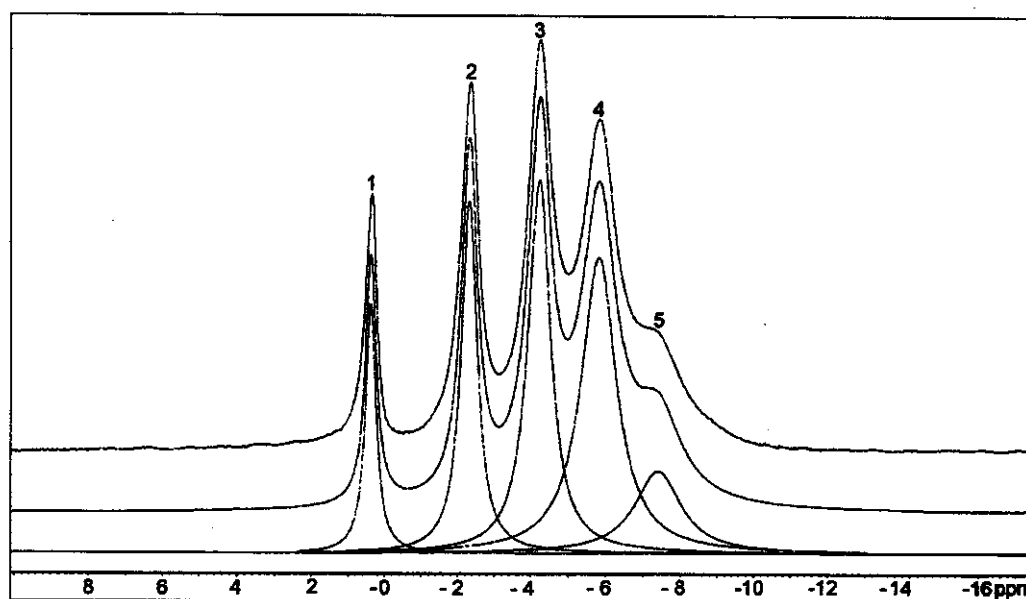
d (Å)	I/I ₀	hkl
3,479	65	012
2,552	90	104
2,379	40	110
2,165	< 1	006
2,085	100	113
1,964	2	202
1,740	45	024
1,601	80	116
1,546	4	211
1,514	6	122
1,510	8	018
1,404	30	124
1,374	50	030
1,337	2	125
1,276	4	208
1,239	16	101
1,2343	8	119
1,1898	8	220
1,1600	<1	306
1,1470	6	223
1,1382	2	311
1,1255	6	312
1,1246	4	128
1,0988	8	021

8.4 - Apêndice D - Difratoograma de raios-X do fluoreto de cálcio



8.5 - Apêndice E - Deconvolução gaussiana dos picos referentes as espécies de alumínio presentes na solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 / \text{CON}_2\text{H}_4$

Pico	Integral	(%)
1	2693,50	8,93
2	5586,40	18,51
3	8210,46	27,21
4	9961,32	33,01
5	3723,26	12,34



8.6 - Apêndice F - Teste do Biureto

Numa massa de 0,5 g do gel, foi adicionado 5 mL de água destilada. Este material foi agitado por cinco minutos a uma temperatura de 100° C. Em seguida adicionou-se 4 gotas de sulfato de cobre 10% e 8 gotas da solução de hidróxido de sódio 10%. O biureto foi identificado pela cor violeta.