RICARDO HAUCH RIBEIRO DE CASTRO

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE ADITIVOS NA
TRANSFORMAÇÃO DE FASE GAMA-ALFA DA ALUMINA

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração
Engenharia de Materiais

Orientador:
Prof. Dr.
Douglas Gouvêa

SÃO PAULO

2005

RICARDO HAUCH RIBEIRO DE CASTRO

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE ADITIVOS NA
TRANSFORMAÇÃO DE FASE GAMA-ALFA DA ALUMINA

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração
Engenharia de Materiais

Orientador:
Prof. Dr.
Douglas Gouvêa

SÃO PAULO

2005

FICHA CATALOGRÁFICA

Castro, Ricardo Hauch Ribeiro de
Estudo da influência de aditivos na transformação de fase
gama-alfa da alumina / R.H.R. de Castro. -- São Paulo, 2005.
92 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais.

1.Materiais cerâmicos 2.Transformação de fase 3.Alumina
4.Aditivos 5.Energia de superfície I.Universidade de São Paulo.
Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e
de Materiais II.t.

*"The significant problems we face
cannot be solved by the same level of thinking that created them."*

Albert Einstein

Agradecimentos

Agradeço a Deus acima de tudo.

Aos meus Pais que sempre me apoiaram nos meus sonhos me dando condições para realizá-los me mostraram o grande valor do estudo e do trabalho.

À Luciana Carolina, que com seu imenso amor esteve sempre ao meu lado me incentivando.

Ao amigo e Prof. Dr. Douglas Gouvêa, que com sabedoria e idéias pouco ortodoxas faz com que a perspectiva de mudar mundo se torne alcançável.

A todos os amigos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela forte amizade, incentivo e discussões sempre salutares.

À Profa. Dra. Alexandra Navrotsky do *Thermochemistry Facility*, Universidade da Califórnia, EUA, pela oportunidade de desenvolver parte do trabalho sob sua co-orientação.

Ao Dr. Marlu César Steil e ao Dr. Leon Gengembre do *Laboratoire de Catalyse de Lille - École Nationale Supérieure de Chimie de Lille*, França, pelas análises de XPS.

À FAPESP (proc. 01/10053-7) e CAPES pelo apoio financeiro.

À Escola Politécnica da USP pela oportunidade concedida e a todos que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O controle da temperatura de transformação de fase γ - α da alumina pelo uso de aditivos iônicos tem sido alvo de diversos estudos nas últimas décadas. No entanto, os efeitos destes aditivos são usualmente explicados considerando apenas parâmetros cinéticos e de difusão e a consequência destas impurezas nas energias dos polimorfos e nas energias de superfície são geralmente desconsideradas. Neste trabalho, o efeito termodinâmico do Zr, Mg e Mn na transformação γ - α é estudado para pós de Al_2O_3 preparados pelo método do precursor polimérico. Microcalorimetria de adsorção acoplada com calorimetria de dissolução de alta temperatura mostraram que os íons Zr diminuem a energia de superfície do γ - Al_2O_3 , aumentando a estabilidade da fase de transição, que é fortemente dependente desta energia. Utilizando as mesmas técnicas, mostrou-se que o íon Mg aumenta a estabilidade termodinâmica do γ - Al_2O_3 , também aumentando a temperatura de transformação. O efeito do Mg, no entanto, foi também relacionado a efeitos cinéticos tais como a diminuição de difusão pela rede. A ação do íon Mn na diminuição da temperatura de transformação foi sugerida como fortemente relacionada a parâmetros de difusão. Vacâncias geradas pela substituição de Al^{3+} por Mn^{4+} seriam responsáveis pelo aumento do processo difusional atômico pela rede, fazendo com que o sistema atinja o tamanho crítico pré-determinado para esta reação em temperaturas mais baixas. Estas importantes conclusões abrem novas perspectivas no estudo da ação de aditivos em processos de alta temperatura, que devem ser avaliados considerando ambos efeitos termodinâmico e difusional.

ABSTRACT

The control of the γ - α alumina transformation temperature using ionic additives has been the subject of several studies in the past decades. In this sense, the influence of these additives is usually explained considering only kinetic and diffusional parameters. Effects of these impurities on energetics of polymorphism and surface energies are usually disregarded. In this work, the thermodynamic effect of Zr, Mg and Mn on the γ - α transformation is reported on Al_2O_3 powders prepared by the polymeric precursor method. Adsorption microcalorimetry coupled with high temperature oxide melt solution calorimetry showed that Zr ions dramatically decrease the surface energy of γ - Al_2O_3 , increasing the stability of the transition phase as which has been described to have its stability considerably related to the surface energy. By the same techniques, Mg was shown to increase the thermodynamic stability of γ -alumina, also increasing the transformation temperature. The role of Mg on the control of the transformation temperature, however, was also related to kinetic factors, such as the bulk diffusion decreasing. The effect of Mn on decreasing the transformation temperature, however, was considered to be almost completely related to diffusion parameters, and vacancies generated by the substitution of Al^{3+} by Mn^{4+} would be responsible for the increase in bulk diffusion, allowing the system to reach a pre-determined critical particle size at lower temperatures. These important conclusions opened new perspectives in the role of additives in the high-temperature processes that should now on be evaluated from both thermodynamic effects and kinetics viewpoints.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Empacotamento dos íons de Al e O no plano basal. A camada superior de íons O não é mostrada. Vetores e direções da célula hexagonal estão indicados.	2
Figura 1.2 - Sequência de desidratação dos hidratos de alumina [5]	5
Figura 1.3 – Cálculo das entalpias de polimorfos de alumina relativa a corundum coalescida e baseadas nas energias de superfície calculadas por dinâmica molecular [1-2]	11
Figura 1.4 – Calor de adsorção química de H ₂ O diferencial (A) e integral (B) em α -Al ₂ O ₃ [36 m ² g ⁻¹ (●), 61 m ² g ⁻¹ (■)] e γ -Al ₂ O ₃ [72 m ² g ⁻¹ (▲), 161 m ² g ⁻¹ (▼)] em função da cobertura de hidroxilas na superfície.....	22
Figura 1.5 - Entalpias de polimorfos de alumina relativas a corundum coalescida determinadas por calorimetria de solução de alta temperatura [5327] . No gráfico γ -Al ₂ O ₃ é representado pelas esferas fechadas (● ou ▼) e α -Al ₂ O ₃ pelos quadrados abertos (□).	23
Figura 3.1 - Representação esquemático do equipamento de DTA construído neste trabalho para avaliação da influência da umidade na transformação de fase da alumina.	28
Figura 3.2 – Representação esquemática do calorímetro de solução de alta temperatura [1-2]	29
Figura 3.3 – Representação esquemática do equipamento de medida de entalpia de adsorção de H ₂ O.	32

Figura 4.1 - Curva de DTA das amostras de Al_2O_3 contendo 10 mol% Mn sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos em atmosfera seca e contendo H_2O	35
Figura 4.2 - Difração de raios X das amostras contendo 10 mol% Mn sintetizadas em ar seco (a) e contendo H_2O (b) após ensaio de DTA em atmosfera seca. A legenda das fases presentes é mostrada no gráfico.	36
Figura 4.3 - Curva de DTA das amostras de Al_2O_3 contendo 5 mol% Mg sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos em atmosfera seca e contendo H_2O	37
Figura 4.4 - Difração de raios X das amostras contendo 5 mol% Mg sintetizadas em ar seco (a) e contendo H_2O (b) após ensaio de DTA em atmosfera seca. A legenda das fases presentes é mostrada no gráfico.	38
Figura 4.5 - Curva de DTA sob atmosfera seca e úmida das amostras de Al_2O_3 sem aditivos, sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos em atmosfera contendo H_2O	40
Figura 4.6 - Temperatura em função do tempo mostrando a taxa de subida de temperatura do forno utilizado para os ensaios de DTA.	41
Figura 4.7 – Análise térmica diferencial (DTA) e áreas de superfície específica de amostras de Al_2O_3 sem aditivos (Δ) sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos e calcinadas em diferentes temperaturas a uma taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. No detalhe a derivada da curva de DTA mostrando a temperatura de início da transformação.....	44
Figura 4.8 – Difração de raios X de amostras de Al_2O_3 sem aditivos calcinada em uma temperatura anterior (1015°C) e imediatamente posterior (1045°C) à transformação de fase.	44

Figura 4.9 – Entalpia de adsorção de H ₂ O na superfície de γ -Al ₂ O ₃ sem aditivos em função da cobertura de OH. (A) Entalpia de adsorção medida para cada adsorção. (B) Integral das medidas de calor de adsorção.....	49
Figura 4.10 – Entalpia de adsorção de H ₂ O na superfície do γ -Al ₂ O ₃ referência em função da cobertura de OH. (A) Entalpia de adsorção medida para cada adsorção reportado na literatura (●) e medido neste trabalho (▽) . (B) Integral das medidas de calor de adsorção reportado na literatura (●) e medido neste trabalho (▽).....	50
Figura 4.11 – Calor de dissolução em função da área de superfície específica do γ -Al ₂ O ₃ . Resultados corrigidos com os valores de entalpia de quimissorção de H ₂ O reportados na literatura (●), valores corrigidos utilizando as medidas deste trabalho (Δ) e valores comparativos da literatura (▽) [5327]	52
Figura 4.12 – Análise térmica diferencial (DTA) e áreas de superfície específicas das amostras de γ -Al ₂ O ₃ contendo Mg como aditivo. As áreas de superfície específicas são referentes às amostras contendo 5 mol% de Mg (Δ) e 3 mol % Mg (■). No detalhe a derivada da curva de DTA para a amostra Al ₂ O ₃ 5 mol% Mg.	54
Figura 4.13 – Difração de raios X de amostras de γ -Al ₂ O ₃ contendo Mg como aditivo e tratadas em temperaturas à 10 °C do início da transformação de fase.	54
Figura 4.14 – Entalpia de adsorção de H ₂ O na superfície do γ -Al ₂ O ₃ em função da cobertura de OH. (A) Entalpia de adsorção medida para γ -Al ₂ O ₃ (●) e	

γ -Al ₂ O ₃ contendo 5 mol% Mg (Δ) . (B) Integral das medidas de calor de adsorção para ($\bullet$) γ -Al ₂ O ₃ e (Δ) γ -Al ₂ O ₃ contendo 5 mol% Mg....	58
Figura 4.15 – Difração de raios X da γ -Al ₂ O ₃ e γ -Al ₂ O ₃ contendo Mg. No detalhe os picos referentes aos planos (220) e (222) são alterados com a introdução do aditivo.	59
Figura 4.16 – Calor de dissolução em função da área de superfície específica da γ -Al ₂ O ₃ e γ -Al ₂ O ₃ contendo Mg como aditivo. Neste resultado os dados para γ -Al ₂ O ₃ são corrigidos para a fórmula Al _{8/3} O ₄	60
Figura 4.17 – Análise térmica diferencial (DTA) e áreas de superfície da Al ₂ O ₃ contendo Zr como aditivo. As áreas de superfície específicas são referentes as amostras contendo (Δ) 1 mol% de Zr e ($\square$) 2 mol% Zr. O pico de DTA de maior temperatura é relativo à amostra contendo 2 % Zr. No detalhe a derivada da curva de DTA da amostra contendo 1 mol% Zr.	63
Figura 4.18 – Difração de raios X de amostras de γ -Al ₂ O ₃ contendo Zr como aditivo e tratadas à 10 °C abaixo da temperatura de início da transformação de fase.	64
Figura 4.19 – Entalpia de adsorção de H ₂ O na superfície do γ -Al ₂ O ₃ e γ -Al ₂ O ₃ contendo Zr em função da cobertura de OH. (A) Entalpia de adsorção medida para γ -Al ₂ O ₃ ($\bullet$) e γ -Al ₂ O ₃ contendo Zr ($\blacktriangle$). (B) Integral das medidas de calor de adsorção ($\bullet$) γ -Al ₂ O ₃ e ($\blacktriangle$) γ -Al ₂ O ₃ contendo Zr.	65

Figura 4.20 – Calor de dissolução em função da área de superfície específica do γ - Al_2O_3 contendo Zr. A linha reta contínua mostra os valores extrapolados de γ - Al_2O_3 sem aditivos.	66
Figura 4.21 – Análise Térmica Diferencial (DTA) e áreas de superfície da Al_2O_3 contendo Mn como aditivo. As áreas de superfície específica são referentes a (Δ) 5 mol% Mn e ($\square$) 10 mol% Mn. No detalhe a derivada da curva de DTA para amostra contendo 10 mol % Mn para determinação da temperatura de início da reação.	73
Figura 4.22 – Entalpia de adsorção de H_2O na superfície da γ - Al_2O_3 5 mol% Mn em função da cobertura de OH. (A) Entalpia de adsorção medida da γ - Al_2O_3 pura ($\bullet$) e γ - Al_2O_3 contendo Mn (Δ) . (B) Integral das medidas de calor de adsorção ($\bullet$) γ - Al_2O_3 pura e (Δ) γ - Al_2O_3 contendo Mn.	76
Figura 4.23 – Difração de raios X de amostras de γ - Al_2O_3 contendo Mn como aditivo e tratadas à 10 °C da temperatura de início da transformação de fase.	78
Figura 4.24 – Difração de raios X de amostras de γ - Al_2O_3 e γ - Al_2O_3 contendo 5 % Mn como aditivo e tratadas anteriormente à transformação de fase. Nos detalhes a diminuição dos picos de reflexão.	79

LISTA DE TABELAS

- Tabela 4.1A - Sumário dos resultados obtidos para as amostras de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sem aditivos com seus respectivos conteúdos de H_2O e dados de calorimetria de dissolução de alta temperatura. Os erros relatados são desvios padrões. ΔH_{sol} é o valor não corrigido do calor de dissolução. ΔH_{c1} é ΔH_{sol} corrigido usando os dados de calor de adsorção de H_2O reportado por McHale et al. ΔH_{c2} é ΔH_{sol} corrigido usando os dados de calor de adsorção de H_2O obtidos neste trabalho. * O conteúdo de H_2O adsorvido foi medido por perda de massa (gramas de H_2O por grama de Al_2O_3) e transformado calculando o número de moléculas de H_2O dividido pela área de superfície específica de cada amostra em nm^248
- Tabela 4.1B - Caracterização das amostras preparadas nas temperaturas indicadas na tabela. As fases foram identificadas como exclusivamente de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por difração de raios X e a área de superfície específica foi medida por adsorção de N_2 (BET).....49
- Tabela 4.2A - Sumário dos resultados das análises de calorimetria de dissolução de alta temperatura e os conteúdos de H_2O das amostras de Al_2O_3 contendo Mg. As amostras de 5M1 a 5M6 são $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 5 mol% Mg, e 3M1 a 3M3 são $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 3 mol% Mg. ΔH_{sol} é o calor de dissolução e ΔH_{c2} é o valor corrigido para o conteúdo H_2O . Os erros apresentados são desvios padrões. * O conteúdo de H_2O adsorvido foi medido por perda de massa (gramas de H_2O por grama de Al_2O_3) e transformado calculando o número de moléculas de H_2O dividido pela área de superfície específica de cada amostra em nm^257

Tabela 4.2B - Caracterização das amostras preparadas nas temperaturas indicadas na tabela. As fases foram identificadas como exclusivamente de γ - Al_2O_3 por difração de raios X e a área específica foi medida por adsorção de N_2 (BET).....58

Tabela 4.3A - Sumário dos dados de calorimetria de dissolução de alta temperatura das amostras dopadas com Zr e dos resultados dos conteúdos de H_2O . As amostras de 1Z1 a 1Z4 são γ - Al_2O_3 contendo 1 mol% Zr, de 2Z1 a 2Z4 são γ - Al_2O_3 contendo 2 mol% Zr. ΔH_{sol} é o calor de dissolução e ΔH_{c2} é o valor corrigido para o conteúdo H_2O . Os erros apresentados são desvios padrões. * O conteúdo de H_2O adsorvido foi medido por perda de massa (gramas de H_2O por grama de Al_2O_3) e transformado calculando o número de moléculas de H_2O dividido pela área de superfície específica de cada amostra em nm^269

Tabela 4.3B - Áreas de superfície específica das amostras preparadas nas temperaturas indicadas na tabela. As fases foram identificadas como exclusivamente γ - Al_2O_3 por difração de raios X e as áreas de superfície foram medidas por adsorção de N_2 (BET).....70

Tabela 4.4 - Resultados das medidas XPS das amostras de γ - Al_2O_3 contendo Zr (tratadas a 50 °C da temperatura de início da transformação de fase) mostrando a razão entre o número de mols calculado segundo a concentração de preparação das amostras e aquele obtido por XPS.....73

Tabela 4.5 - Resultados das medidas XPS das amostras de γ - Al_2O_3 contendo Mn mostrando a razão entre o número de mols calculado segundo a concentração de preparação das amostras e aquele obtido por XPS.....78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

XPS – X-rays Photoelectron Spectroscopy

DTA – Differential Thermal Analysis

BET – Brunauer-Emmett-Teller

DRX – Difração de Raios X

PMT-I – Equipamento de DTA construído durante o doutorado

LISTA DE SÍMBOLOS

T	– Temperatura
T_{ci}	– Temperatura crítica
ΔG_{vol}	– Variação da Energia Livre de volume
ΔG_{sup}	– Variação da Energia Livre da superfície
ΔH	– Variação de Entalpia
ΔS	– Variação de Entropia
A_s	- Área de superfície específica molar
r	- Raio de uma partícula
r_c	- Raio crítico para transformação de uma partícula
Δr	- Diferença de raio iônico em relação ao do Al^{3+}

Sumário

1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	1
1.1	<i>Aplicações e estruturas da alumina.....</i>	<i>1</i>
1.2	<i>Síntese da alumina</i>	<i>4</i>
1.3	<i>Transformações de fase da alumina.....</i>	<i>9</i>
1.4	<i>Aditivos para controle da transformação γ-α.....</i>	<i>13</i>
1.5	<i>Calorimetria de dissolução de alta temperatura.....</i>	<i>19</i>
2	OBJETIVOS	24
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	25
3.1	<i>Síntese.....</i>	<i>25</i>
3.2	<i>Análise da reação de transformação</i>	<i>26</i>
3.3	<i>Efeito da H_2O na síntese e transformação de fase da alumina.....</i>	<i>27</i>
3.4	<i>Calorimetria de dissolução de alta temperatura.....</i>	<i>29</i>
3.5	<i>Microcalorimetria de adsorção de H_2O.....</i>	<i>31</i>
3.6	<i>XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)</i>	<i>32</i>
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1	<i>Estudo do efeito da H_2O na síntese da alumina.....</i>	<i>34</i>
4.2	<i>Estudo do efeito da H_2O na transformação de fase γ-α da alumina</i>	<i>39</i>
4.3	<i>Estudo da transformação de fase da alumina sem aditivos.....</i>	<i>42</i>
4.4	<i>Efeito do íon Mg na transformação de fase γ-α da Al_2O_3</i>	<i>53</i>
4.5	<i>Efeito do íon Zr na transformação de fase γ-α da Al_2O_3.....</i>	<i>62</i>
4.6	<i>Deteção da segregação do íon Zr na superfície da γ-Al_2O_3.....</i>	<i>71</i>
4.7	<i>Efeito do íon Mn na transformação de fase γ-α da Al_2O_3.....</i>	<i>73</i>
5	CONCLUSÕES	81
6	LISTA DE REFERÊNCIAS.....	83

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 *Aplicações e estruturas da alumina*

O desenvolvimento de pesquisas em materiais cerâmicos à base de óxido de alumínio (alumina) tem se intensificado nas últimas décadas, principalmente motivado pelo baixo custo associado a esta matéria-prima e pelas suas interessantes características físicas e químicas. Grande parte destes estudos surge na tentativa de explorar ao máximo os potenciais da alumina que, embora possua uma vasta gama de aplicações, tem boa parcela de suas propriedades aproveitadas apenas parcialmente.

Apesar de suas relevantes propriedades mecânicas, notadamente alta resistência que lhe confere extenso uso, a primeira aplicação prática da alumina data do início século XX como isolante para velas de ignição e equipamentos de laboratório, seguida da aplicação no campo da eletrônica e engenharia mecânica. As aplicações eletrônicas estão principalmente relacionadas com sua propriedade de manter-se com alta resistividade elétrica a temperaturas relativamente elevadas. Aplicações em micro-circuitos, que surgem com problemas de transferência de calor, necessidade de precisão de dimensões e de superfícies extremamente lisas de substratos, são exemplos da perfeita aplicabilidade de compostos de alumina em elementos tecnológicos.

Atualmente novas aplicações despertam o interesse na utilização da alumina e seus derivados, sendo comum o uso como catalisadores e suportes destes [5,1,2]. No entanto, diferentes fases cristalinas da alumina estão relacionadas com as diversas propriedades e aplicações. Apesar da aparente simplicidade da fórmula Al_2O_3 , a alumina tem sua natureza consideravelmente dependente de uma série de fatores, tais como sua forma cristalina, impurezas na estrutura e microestrutura. Estudos revelam a existência de pelo menos sete fases cristalográficas para alumina calcinada livre de água [7,2]: fases alfa, gama, delta, eta, teta, kappa, e chi.

Dentre estas fases, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é a mais comum e termodinamicamente estável, remetendo-se usualmente a esta fase quando referindo-se simplesmente a alumina. Esta se destaca pela elevada resistência ao calor e à corrosão e resistência

mecânica. Aplicações estruturais para a alumina são limitadas quase inteiramente a esta fase, também chamada *corundum* ou, na sua forma monocristalina, safira, que usualmente apresenta íons Fe^{+2} e Ti^{+4} como impurezas na estrutura, conferindo-lhe uma coloração azul característica ou ainda rubi, que apresenta coloração avermelhada devido à presença de íons Cr^{3+} . Sendo um sólido de forte característica iônica, suas ligações são fortes e, deste modo o ponto de fusão do material é bastante alto, estando por volta de $2054\text{ }^{\circ}\text{C}$. Além disto, sua condutividade elétrica é bastante baixa, devido ao tipo de ligação.

Sua estrutura consiste de planos compactos de íons oxigênio empilhados na sequência *A-B-A-B* formando, portanto, um arranjo hexagonal compacto dos ânions. Os cátions são dispostos nos sítios octaédricos deste arranjo e formam outro tipo de planos empacotados, que são inseridos entre as camadas de oxigênio. No entanto, para manter neutralidade elétrica, apenas dois terços dos sítios octaédricos disponíveis são ocupados. A Figura 1.1 ilustra o empacotamento do *Al* e *O* no plano basal.

Figura 1.1 – Empacotamento dos íons de Al e O no plano basal. A camada superior de íons O não é mostrada. Vetores e direções da célula hexagonal estão indicados.

Desde que os sítios octaédricos não ocupados também formam um arranjo hexagonal regular, três tipos diferentes de planos de cátions podem ser definidos

dependendo da posição das lacunas de cátion na camada, a , b e c , e estão empilhados na sequência $a-b-c-a-b-c$. Isto confere a completa sequência de empilhamento para cátions e ânions $A-a-B-b-A-c-B-a-A-b-B-c-A$. Tal sequência só é reproduzida após a sexta camada de oxigênio ou após a sequência $a-b-c$ ser repetida duas vezes. A estrutura da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ resulta nos números de coordenação 6 e 4 para o cátion e o ânion, respectivamente. Os raios iônicos para esta coordenação são 0,053 nm para Al^{3+} e 0,138 nm para O^{2-} . Os parâmetros de rede para a Al_2O_3 são, portanto, $a = 4,75 \text{ \AA}$ e $c = 13,00 \text{ \AA}$.

Apesar da estabilidade da estrutura da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, outras fases metaestáveis são comumente presentes à temperatura ambiente. Estas fases são chamadas aluminas de transição e são estabilizadas pelas suas baixas energias de superfície como será visto com mais detalhes posteriormente quando tratando das transformações de fase [5327]. A estrutura de transição mais comumente estudada na literatura é a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, uma forma policristalina com alta área de superfície específica e propriedades estruturais e aplicações bastante diferenciadas da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, estando estas principalmente relacionadas a catalisadores.

Embora amplamente utilizada, os dados disponíveis sobre a estrutura da γ -alumina ainda são bastante contraditórios. Grande parte da literatura estabelece a estrutura como tipo espinélio com defeito, sendo muito próxima da estrutura do espinélio MgAl_2O_4 [7,8,1]. Este espinélio tem 24 cátions e 32 ânions numa célula unitária cúbica. Os íons oxigênio estão organizados de forma compacta, com os átomos de magnésio ocupando os sítios tetraédricos (T_d) e os íons alumínio ocupando os sítios octaédricos (O_h). Na γ -alumina, os íons Al^{3+} ocupam tanto posições catiônicas tetraédricas como octaédricas na estrutura cúbica compacta dos oxigênios [8]. No entanto, para satisfazer a estequiometria do óxido de alumínio, $2^{2/3}$ dos 24 sítios catiônicos devem ser lacunas. A fórmula da γ -alumina é, portanto usualmente descrita como $\square_{2\frac{2}{3}}\text{Al}_{21\frac{1}{3}}\text{O}_{32}$ (ou $\text{Al}_{8/3}\text{O}_4$), onde $\square$ significa uma lacuna. Quanto a distribuição das vacâncias sobre as duas sub-redes catiônicas, desde que o íon Al^{3+} em circunstâncias normais favorece coordenação octaédrica, aproximadamente 75% dos cátions Al^{3+} devem ocupar sítios octaédricos, e as vacâncias catiônicas estariam preferencialmente confinadas nos sítios tetraédricos.

Apesar desta última estrutura ser coerente com diversos resultados experimentais, algumas publicações têm apontado a presença de hidrogênio na composição da γ -alumina. Dowden [20] sugeriu que os prótons deveriam residir nas lacunas de cátions presentes na estrutura. A situação foi mais esclarecida após a proposta de que a sub-rede de oxigênio é sempre completa, mas falta uma fração de átomos de alumínio na estrutura, sendo compensada pela presença de H^+ [33]. Deste modo, foi proposta uma nova fórmula $H_{3m}Al_{2-m}O_3$, onde $m=2n/(n+3)$, sendo n o número de hidratação baseado em cálculos teóricos de densidade. Esta fórmula captura uma fascinante propriedade da γ -alumina, na qual ela se comporta como uma “esponja”, mas com a peculiaridade de que a água absorvida é decomposta e restituída na superfície. Isto é, quando uma molécula de água chega à superfície ela é dissociada de modo que o íon H^+ entra na rede e o íon O^{2-} permanece na superfície. Íons de Al^{3+} imediatamente contra-migram para a superfície, onde recombina com os novos íons de O^{2-} e estendem a matriz do cristal, sendo o processo reverso também possível. Este tipo de comportamento resulta da propriedade do sistema em manter a valência adequada sobre um certo intervalo estequiométrico, com diferentes quantidades de H^+ , ainda mantendo a estrutura espinélio [33].

Entretanto, sendo a presença de H^+ na estrutura ainda controversa e não existindo provas experimentais definitivas, neste trabalho será considerado o resultado apresentado por Zhou e Snyder que aponta pequenas quantidades de hidrogênio nas aluminas de transição, insuficientes para a formação de um espinélio de hidrogênio. A presença destas quantidades de H^+ poderia ser atribuída as diversas hidroxilas superficiais [23,11,8] que seriam também responsáveis pelos diferentes comportamentos catalíticos da γ -alumina aliados a presença de cátions Al^{3+} coordenados anormalmente na superfície.

1.2 Síntese da alumina

Atualmente, a principal matéria-prima para a produção de alumina é a bauxita, disponível em quantidades quase ilimitadas por todo o mundo. A bauxita é formada basicamente de óxido de alumínio hidratado contendo óxido de ferro e outras impurezas. O método mais econômico para o seu beneficiamento é baseado

no processo Bayer, que foi desenvolvido para o refinamento do alumínio no século XIX . Neste processo, após o aquecimento da matéria-prima em soda cáustica e dissolução do alumínio, ocorre a separação de Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 e outros resíduos insolúveis. Segue então a precipitação do alumínio pela mudança do pH através da passagem de CO_2 pela solução. Em seguida, o hidróxido formado é aquecido a 1200°C para a formação de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Dependendo do depósito de bauxita, hidratos de alumina intermediários no processo são produzidos com diferentes teores de água de cristalização. A estrutura passa por um certo número de transições durante a desidratação dos hidratos na fase de aquecimento. A seqüência de transições pela qual o hidrato deve passar dependerá de seu grau de hidratação. Segundo Stumpf e colaboradores [7] a seqüência de transformações de fase que ocorrem em atmosfera de ar seco ou durante a evaporação, quando hidratos de alumina são aquecidos sucessivamente a altas temperaturas, são:

- α -Trihidrato passa a α -monohidrato, χ -, γ -, κ -, θ -, α -alumina.
- β -Trihidrato passa a α -monohidrato, η -, θ -, α -alumina.
- α -Monohidrato passa a γ -, δ -, θ -, α -alumina.
- β -Monohidrato passa a α -alumina.

Figura 1.2 - Seqüência de desidratação dos hidratos de alumina [5]

A Figura 1.2 mostra a sequência de desidratação em função da temperatura. As temperaturas de transformação são, entretanto, dependentes da taxa de aquecimento, atmosfera, tamanho e pureza das partículas do hidrato.

Desde que K. J. Bayer desenvolveu o método em 1888, não houve mudanças essenciais no processo de refinamento. A alumina obtida tem um diâmetro de partícula que varia de 40 a 100 μm , sendo, normalmente, α -alumina a principal forma cristalina. A alumina produzida desta forma possui em torno de 0,3 % Na_2O e 0,01 % SiO_2 como impurezas e Al_2O_3 com pureza de 99,6 % ou mais pode ser obtida. Para muitas aplicações, como matéria-prima para cerâmicas, a alumina pode ser usada quantitativamente neste grau de pureza. No entanto, para aplicações que requerem alto grau de isolamento elétrico, tais como materiais eletrônicos e velas de ignição, alumina de baixo sódio, com menos de 0,1% de impurezas de Na_2O , é utilizada.

Nos últimos anos, alumina 3N (pureza de 99,9% ou mais) tem sido obtida por um aperfeiçoamento do processo Bayer. Outros processos, além do Bayer, têm sido também aplicados na produção de alumina 4N e 5N, gerando cristalitos de diâmetro variando de 0,2 a 1,0 μm . Estes novos produtos têm atraído o interesse como materiais para monocristais de alumina e cerâmicas transparentes. Outros métodos de síntese incluem a pirólise de aluminato de amônia, nitratos e sulfatos de alumínio, hidrólise de compostos orgânicos de alumínio entre muitos outros [9,3-4,1,4,8,12,2] .

Atualmente, o método de produção de alumina a partir de um precursor polimérico [3,2] , baseado na patente de Pechini [3330697,5] , tem demonstrado bastante eficácia na preparação de pós com alta homogeneidade e reatividade química. Sua vantagem está principalmente ligada à nucleação múltipla e isolada durante a pirólise do polímero e a formação dos óxidos, bem como na facilidade da inclusão de dopantes, bastando para isto a utilização de soluções dos sais dos metais aditivos.

O método se baseia na formação de quelatos entre cátions dissolvidos em solução de um ácido hidroxi-carboxílico (ácido cítrico, por exemplo) com um poli(álcool hidroxílico). Nitratos são preferidos pela relativamente fácil eliminação durante a calcinação. Os nitratos e o ácido cítrico são misturados com

um poli(álcool hidroxílico), podendo ser etileno glicol ou di-etileno glicol, e agitado enquanto aquecido a temperaturas de 70 °C a 110 °C até solução completa dos componentes. Aquecimento a temperaturas moderadas (120 a 250 °C) causa assim uma reação de condensação entre o ácido cítrico e o etileno glicol com a formação de moléculas de H₂O como sub-produto. Durante esse aquecimento moderado há poliesterificação e a maior parte do excesso de H₂O é eliminado, resultando numa resina polimérica.

A idéia geral deste método é distribuir os átomos aleatoriamente pela estrutura do polímero. A calcinação da resina sob ar ou outros gases causa a quebra do polímero e a conseqüente estruturação a 400 °C. Os cátions são então oxidados para formar os cristaltos das mistura dos óxidos de 500 °C a 900 °C. O processo é bastante complexo e uma série de variáveis experimentais afetam o produto final [5] . Nessas variáveis contamos as impurezas incluídas nos precursores, bem como as condições de pirólise e calcinação. Isto inclui a atmosfera utilizada, que pode favorecer oxidações e outros processos químicos, e a velocidade e tempo de aquecimento, que podem beneficiar um determinado fator cinético ou estado termodinâmico.

Contudo, o processo baseado na patente de Pechini é potencialmente interessante, pois o único tipo de ânion presente no momento da oxidação pode ser também pirolisado. Ademais, a presença da água no momento da cristalização dos óxidos pode ser controlada, o que é um grande desafio quando tratando dos métodos de precipitação em soluções aquosas. Por esses motivos, a atividade da água e de diferentes cátions e ânions durante a cristalização dos óxidos é possível de ser verificada sob condições controladas [5] . Outra característica importante desse método no estudo da cristalização e do crescimento cristalino com relação aos aditivos é que a formação dos óxidos é independente de suas solubilidades. Deste modo, a preparação de óxidos com concentrações variadas e podendo conter diferentes cátions e ânions torna-se possível e com produtos bastante homogêneos e de estequiometria precisa e conhecida.

A presença de H₂O na atmosfera de síntese e na transformação de fase da alumina tem implicação fundamental na morfologia e polimorfismo do óxido e na ação dos aditivos no controle da microestrutura [2,4,1-3,2] . Uma comparação do

efeito da rota de síntese na atividade do íon Ti como aditivo na alumina mostrou claramente esta diferença . Utilizando o método de Pechini para síntese da alumina contendo 1% Ti foi observada a evolução de estrutura a partir da fase amorfa para fase κ -Al₂O₃. A mesma composição sintetizada tanto pelo método de sol-gel como por co-precipitação em solução aquosa, calcinada na mesma temperatura, mostrou uma evolução para a fase γ -Al₂O₃. Não foi proposta relação entre este fenômeno e o fato de que uma diferença marcante entre os métodos é que no método Pechini a presença de H₂O é desprezível [5] . Entretanto, observando o efeito da H₂O na cristalização da alumina a partir da boemita [2] e na cristalização da γ -Al₂O₃ , pode-se derivar essa conclusão, fazendo necessário um controle do teor de H₂O em todos os ensaios de síntese, o que é praticamente impossível quando tratando de co-precipitação em meio aquoso ou sol-gel.

O efeito da presença de água na atmosfera de transformação da alumina já foi alvo de alguns estudos encontrados na literatura. O efeito de H₂O no sistema é descrito não apenas como diminuidor local da temperatura na superfície da partículas, que pode diminuir a velocidade de cristalização, mas também como também modificador de fluxos difusionais [2,8,4] . No entanto, sabe-se ainda que moléculas de H₂O sobre a superfície da alumina podem diminuir significativamente as energias das interfaces [11] , o que pode gerar alguns problemas experimentais principalmente quando o objetivo do estudo é uma avaliação sistemática do efeito de aditivos nas energias do sistema. Isto porque as moléculas de H₂O afetam diferentemente as energias de superfície de diferentes fases [5327] , podendo induzir a formação de um determinado polimorfo durante a síntese e diminuindo, ou ainda aumentando, a temperatura de transformação entre eles.

Neste trabalho será avaliada a ação da água na cristalização e transformação de fase da alumina sintetizada pelo método Pechini, de modo a isolar a ação dos aditivos iônicos no sistema. Serão assim estudados pós de Al₂O₃ livre de aditivos e contendo Mn e Mg sintetizados em atmosfera úmida e seca. Em seguida será também avaliado o efeito da atmosfera durante a transformação de fase γ - α da alumina em particular.

1.3 Transformações de fase da alumina

A transformação γ - α tem sido alvo de intensos estudos nos últimos anos [7,2] . Esta transição mostra-se importante para sinterização e controle da microestrutura de cerâmicas de alumina. O interesse está principalmente relacionado ao controle da temperatura da transformação, o que pode levar ao beneficiamento da alumina no que se referente tanto as propriedades da γ -alumina quanto a α -alumina. Com o aumento da temperatura de transformação, γ -alumina pode ser observada a temperaturas acima de 1290 °C [3] . Isto amplia o campo de utilização desta fase como catalisadores, principalmente com aplicações a temperaturas elevadas (800-1200 °C), tal como catalisadores para jato propulsores, conversores de escapamento de automóveis e muitos sistemas práticos de combustão [5,1] . Com relação à fase alfa, altas temperaturas de transformação sempre resultam no coalescimento das partículas e formação de aglomerados fortes no pó. A presença destes aglomerados dificulta a sinterização e densificação do material e prejudicando suas propriedades mecânicas [5] .

Os primeiros estudos relativos aos mecanismos de transformação de fase γ - α consideram um controle cinético da reação, tratando-a como uma transformação termodinamicamente favorável baseando-se na estabilidade relativa da rede cristalina da α -Al₂O₃. Assim, a transformação ocorreria pela nucleação e crescimento de colônias de α -alumina [3,10,12] . Segundo Dynys e colaborador [9] , as seguintes observações sobre a microestrutura de alfa seriam relevantes no estudo da formação desta fase: (a) As colônias são monocristais; (b) Os cristais são porosos e têm uma microestrutura vermicular como resultado da diferença no volume específico entre a fase tratada e as fases de transição. Isto é, a porosidade se distribui como canais entre os núcleos de α -alumina dendrítica, formando a microestrutura vermicular devido à necessidade das fases estarem diretamente em contato para que ocorra o transporte de massa (ex: por difusão superficial); (c) Um considerável coalescimento acompanha a transformação. Com o crescimento das colônias, uma determinada fração de porosidade é exigida num sólido com estrutura interconectada e com separações fixas de partículas. Este quadro torna razoável que o corpo assuma uma morfologia com pequenos gradientes de

curvatura e uma área superficial minimizada alcançada pelo coalescimento. Este processo é limitado pelo transporte de massa; (d) O tamanho das partículas nas colônias é comum devido à elevada energia do processo de nucleação que provoca o crescimento das colônias em poucos núcleos.

Esta discussão, no entanto, desconsidera a ação da energia de superfície no sistema. De certo, para quaisquer materiais nanocristalinos, as elevadas áreas de superfície fazem com que esta última exerça uma influência significativa na estrutura e nas propriedades físico-químicas. Em particular para materiais que apresentam polimorfismo, o efeito da energia de superfície tem função fundamental na determinação da fase. Este é o caso para o titanato de bário [23], zircônia, hafnia [3,10], titânia e, recentemente, para alumina [5327,4]. As baixas energias de superfície nestes compostos induzem mudanças na rede cristalina permitindo a presença de fases metaestáveis.

Sabe-se que a fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é a fase termodinamicamente estável de partícula coalescidas de óxido de alumínio. No entanto, em condições normais de temperatura e pressão, a síntese de alumina usualmente resulta em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [12,3-4] devido a elevada área de superfície específica e às suas baixas energias relativas. Blonski e Garofalini [1-2] através de simulações de dinâmica molecular de diversas superfícies de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ determinaram que as energias de superfície de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ eram consideravelmente maiores que as de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, independentemente dos planos expostos. De acordo com seus dados, assumindo exposta a superfície de menor energia, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se tornaria o polimorfo energeticamente estável em relação ao $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ para áreas de superfície maiores que $\sim 125 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Figura 1.3). A estabilidade termodinâmica, no entanto, seria ainda maior se considerada a entropia do sistema. Como resultado da presença de sítios tetraédricos e octaédricos na estrutura espinélio da γ -alumina, uma distribuição randômica dos íons Al^{3+} e lacunas pelos sítios gera uma diferença de entropia na transição. Essa entropia pode ser calculada assumindo a entropia do sistema sobrepôr a entalpia na temperatura de fusão da alumina alfa (2054°C) [5327]. Deste modo, a entropia é cerca de $+5,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, o que implica no fato de que a 527°C γ -alumina pode ser termodinamicamente estável até áreas de superfície de apenas $75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Figura 1.3). Estes dados foram comprovados

experimentalmente utilizando técnicas de microcalorimetria [5327,4] , mostrando a real relevância de se considerar os efeitos da energia de superfície na estrutura do óxido de alumínio. Maiores detalhes da técnica utilizada para avaliação das energias de superfície serão apresentados posteriormente.

Figura 1.3 – Cálculo das entalpias de polimorfos de alumina relativa a corundum coalescida e baseadas nas energias de superfície calculadas por dinâmica molecular [1-2] .

Deduz-se dos dados apresentados na Figura 1.3 a presença de um tamanho crítico para a transição semelhante aquele observado para zircônia [4] . Isto é, sendo a energia livre de superfície da estrutura tetragonal da zircônia menor que da estrutura monoclinica, se um monocristal coalescido é sujeito a um processo de subdivisão, resultará uma competição entre a mudança na energia livre da rede cristalina e a energia de superfície associada à transformação. Em algum ponto, ao passo que a razão de átomos de superfície e da rede se aproxima de um valor crítico, a forma tetragonal será estável mesmo em uma temperatura $T \ll T_{ci}$, onde T_{ci} significa a temperatura de transição de um cristal infinito. Pode-se quantificar a discussão equacionando a variação de energia livre de um monocristal e igualando a zero no valor crítico de partícula. Para um cristal esférico de raio r :

$$\Delta G_0 = (4/3)\pi r_c^3 \Delta G_{vol} + 4\pi r_c^2 \Delta G_{sup} = 0 \quad (1.1)$$

onde ΔG_{vol} e ΔG_{sup} se referem às mudanças na energia livre por unidade de volume e por unidade de área, respectivamente, associadas à transição. r_c denota o valor do raio crítico da partícula necessário para transição. A Equação (1.1) demonstra a dependência do tamanho crítico, tanto nas energias das redes cristalinas como nas energias de superfície, sejam elas da fase inicial ou da fase após a transformação. Note que apesar da discussão ser baseada inicialmente na consideração de partículas esféricas, a idéia de um balanço energético entre a rede cristalina e a energia de superfície deve ser válida mesmo para cristais planares como aqueles observados para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ produzida pela decomposição da boemita [4] . Desta forma, a diminuição da variação entre as energias das redes cristalinas das fases envolvidas na transição leva a um aumento do tamanho crítico. Por outro lado, a diminuição da variação das energias de superfície ocasiona uma diminuição do raio crítico. Nos dois casos as modificações de composição química devem influenciar de forma determinante a transição. Isto porque a formação de solução sólida é relacionada a diminuição da energia da rede , enquanto a segregação de um aditivo ou a adsorção de uma espécie química à superfície leva à diminuição da energia de superfície [5,2,24] .

As mudanças de energia podem ser alteradas então pela presença de íons aditivos ao sistema [1] , emergindo assim como uma interessante ferramenta para controle termodinâmico do processo de transformação de fase e que não fora explorada com detalhes como mostra a literatura.

Neste ponto é preciso ter em mente que a solubilidade de um determinado aditivo pode ser bastante diferente para as duas fases envolvidas na transição, e ao mesmo tempo os efeitos de excesso de superfície podem ser muito particulares para cada fase envolvida na transformação com seu respectivo aditivo. Um aditivo que forma solução sólida em uma fase pode não ser solúvel após a transformação, ao mesmo tempo em que um aditivo que segrega na superfície de uma fase pode não segregar após a transformação. Pode-se considerar, contudo, que a fase estável a menores temperaturas, e que tem maiores áreas de superfície específica, seja mais suscetível às variações de energia de superfície que aquelas de alta temperatura.

Assim como para a zircônia, as diferenças marcantes nas estruturas e superfícies das fases da alumina sugerem a aplicabilidade do modelo também a este sistema. Apesar da coerência dos resultados sugerindo um tamanho crítico de partícula relacionado às energias do sistema, alguns autores consideram que o tamanho crítico é apenas um resultado do tempo de incubação necessário para a formação de núcleos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Desta maneira, a transformação ocorreria por mecanismos de difusão clássicos [7] . As medidas diretas de energia de superfície no entanto enfraquecem tal hipótese [5327] .

A presença de um tamanho crítico conduz a dúvidas nos mecanismos cinéticos propostos e amplamente utilizados na explicação e no controle da transformação de fase da alumina. Não há evidências suficientes para a afirmação de tratar-se de uma transformação martensítica, onde há reorientação cooperativa das ligações da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ durante o processo assim como para a zircônia [10,3] . Porém, a transformação não pode ser considerada puramente como nucleação e crescimento, desde que isso implicaria a formação de partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com tamanhos menores que o tamanho crítico de partícula, o que não pôde ser observado. Deste modo, sugere-se que haja uma combinação destes mecanismos, onde a reorientação das ligações com migração de curto alcance dá origem a núcleos de alfa nas partículas de gama, seguindo um rápido crescimento [2] .

Vale notar que, além da dependência termodinâmica da transformação de fase, a formação de solução sólida em óxidos acarreta também um desequilíbrio de cargas e a formação de defeitos puntiformes que modificam os coeficientes de difusão. Os possíveis efeitos cinéticos ocasionados a este fenômeno podem afetar a temperatura de transição de fase, permitindo que as partículas alcancem um tamanho crítico mais rapidamente a uma dada temperatura ou ainda a temperaturas menores, contudo o raio crítico será sempre determinado pelos fatores termodinâmicos.

1.4 Aditivos para controle da transformação $\gamma\text{-}\alpha$

Um dos meios mais eficazes para o controle da temperatura de transformação da alumina é o uso de aditivos. Estes aditivos são usualmente íons incorporados na estrutura que promovem tanto o aumento quanto a diminuição da

temperatura de transformação de fase. Os mecanismos pelos quais esses aditivos agem ainda são bastante controversos, mas de maneira geral considera-se tão somente a ação destes nos mecanismos de difusão envolvidos no processo. A seguir apresenta-se uma revisão dos trabalhos mais relevantes considerando a presença de aditivos para a transformação γ - α da alumina.

Um aditivo comum utilizado na síntese da alumina com efeito na redução da temperatura de transição γ - α é o nitrato de amônia [4] . Durante a calcinação da alumina, o nitrato é decomposto a 320 °C (formando óxidos de nitrogênio e ácido nítrico) e uma grande quantidade de energia é liberada. Esta energia pode (1) induzir uma quantidade considerável de defeitos na matriz da alumina de transição. Quando destruídos, parcialmente ou totalmente, estes defeitos liberam energia que podem contribuir para a superar a energia de ativação para a nucleação da α -alumina. (2) Pode induzir a conversão de certa quantidade de alumina de transição para alfa numa temperatura relativamente baixa e, portanto o material contendo o nitrato sempre terá uma pequena quantidade extra de núcleos de α -alumina, funcionando como sementes de nucleação. (3) Esta energia pode ainda destruir o arranjo normal dos átomos e produzir uma desordem estrutural nas aluminas de transição, o que contribui para a redução na energia de ativação da transformação de fase e a energia de nucleação da fase alfa.

Muitos outros estudos têm sido realizados na avaliação de aditivos para a modificação da temperatura de transformação γ - α da alumina [8,8,3,5,4] . Dentre os óxidos estudados, o ZrO_2 mostrou-se o maior retardador da reação juntamente com o B_2O_3 e o SiO_2 com menor efeito. ZnO_2 mostrou-se um bom aditivo de aceleração. De acordo com Xue [8] , os aditivos de aceleração de reação (Zn, Ti+Cu, Ti+Mn, Cu, V, e Li) devem formar uma fase líquida a temperaturas menores que a temperatura normal de transformação. O processo deve ser assim acelerado pela fase líquida que permite um aumento no transporte de massa via mecanismo de solução-precipitação, desde que ocorria por nucleação e crescimento. O mecanismo geral pelo qual os aditivos de retardo agem não foi especificado com clareza por Xue [8] , e explicações isoladas para cada agente foram dadas. Por exemplo, no caso do ZrO_2 , trabalhos apontam que precipitados de ZrO_2 podem suprimir a interface de reação da alumina no transporte e na

sinterização e o mesmo mecanismo pode estar atuando na supressão da transformação.

De outras publicações, Ba^{2+} , La^{3+} e Si^{4+} são reportados como retardadores da reação [3,1], enquanto que Fe^{3+} e Ti^{4+} são outros exemplos de aceleradores. Um estudo sistemático foi desenvolvido avaliando o efeito de cátions divalentes como aditivos para a transição de fase e tentando racionalizar o efeito em função do raio dos íons [4]. Neste estudo diversos cátions foram impregnados na superfície utilizando-se soluções apropriadas dos nitratos, mediante mistura numa suspensão aquosa de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e seguida da precipitação. Os aditivos foram classificados em três grupos baseando-se nos dados de análise térmica e área de superfície específica: (1) aditivos aceleradores (Cu^{2+} e Mn^{2+}), (2) aditivos com pouco ou nenhum efeito (Co^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} e Zn^{2+}), e (3) aditivos retardadores (Ca^{2+} , Sr^{2+} , e Ba^{2+}). O efeito dos elementos do grupo (2) apresentou correlação com a diferença entre o raio iônico do Al^{3+} e do íon teste (Δr), sendo que a temperatura de transição aumentava linearmente com Δr . Acredita-se que os elementos do grupo (2) são inicialmente incorporados pela matriz de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; e deste modo, quanto maior o raio iônico mais efetiva a supressão da difusão do Al^{3+} e O^{2-} na rede diminuindo o crescimento de grão da γ -alumina e retardando a transformação. Os íons do grupo (1) não seguiram o padrão em função do raio, sendo dadas explicações paralelas para cada um deles. Acredita-se que o efeito de aceleração do Mn^{2+} esteja relacionado com a formação de grãos de Mn_2O_3 e MnAl_2O_4 que funcionariam como sítios de nucleação heterogêneos. O efeito do Cu^{2+} pode estar relacionado com uma fase líquida presente numa temperatura eutética em $\text{Cu}_2\text{O-CuO-Al}_2\text{O}_3$ derivada da presença inicial de CuAl_2O_3 . Sem a formação de óxidos secundários, os elementos do grupo (2) mostram pouco efeito na temperatura de transição em relação ao grupo (1). O Sr^{2+} e demais componentes do grupo (3) formaram como o grupo (1) estruturas do tipo MAl_2O_3 , mas sendo que estes aluminatos não devem agir como núcleos heterogêneos como os elementos do grupo (1). Contudo, o mecanismo pelo qual eles agem na transição é ainda incerto.

Trabalho semelhante foi publicado com o intuito de avaliar diferentes cátions monovalentes [5]. Todos os aditivos estudados retardaram a temperatura

de transição e seu efeito segue a sequência de raios iônicos dos cátions: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$. A fase $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi identificada devido à reação dos aditivos com a alumina na região próxima a temperatura de transição de fase para todos os cátions, exceto para o Li^+ . O mecanismo proposto é a supressão da difusão do Al^{3+} nos grãos através da formação de uma camada amorfa ou uma barreira de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Abrangendo de um outro enfoque, grandes diferenças no efeito da adição de metais *3d* na transição da fase $\gamma\text{-}\alpha$ são apontadas na literatura [7]. Bye e Simpkin [8,2] discutiram em detalhes a diferença entre os efeitos do Fe e Cr, acelerador e retardador de transição, respectivamente. Sugere-se que o íon Cr^{6+} deve ocupar sítios tetragonais nas camadas empacotadas dos íons O^{2-} e esta substituição poderia explicar a inibição da formação de α -alumina. De acordo com sua discussão, pequenos íons seriam capazes de ocupar sítios tetragonais da estrutura espinélio e prevenir o rearranjo estrutural. No entanto, o raio iônico não parece ser um fator crítico para explicar a influência na formação da fase alfa, desde que tanto íons grandes como o Mn^{2+} (raio iônico = 0,080 nm, quanto pequenos como o Fe^{3+} (raio iônico = 0,063 nm) têm efeitos de aceleração comparáveis. Propõe-se assim em outro estudo [5] a existência de efeitos superficiais, principalmente relacionados com o controle da difusão e a formação dos cristalitos referentes ao rearranjo durante a transição de fase da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. No entanto, não há relato de uma correlação com o tipo de íon aditivo. Outros trabalhos foram ainda publicados analisando-se a interferência de terras-raras na transição para alumina corundum [5,1,1-2] , mas nenhuma nova explicação do fenômeno foi proposta.

A consideração vista de um único ponto de vista baseada na cinética de cristalização e descrita como fator principal para a ação dos aditivos parece, no entanto, ser incompleta em se considerando as dependências da transformação nas energias do sistema. Isto é, sendo a transformação dependente de um tamanho crítico [4,8,7] e relacionada com as energias de superfície e rede cristalina [5327] , a presença dos aditivos pode certamente influenciar as energias modificando a temperatura da transformação. Um elemento solubilizado na rede da alumina de transição poderia modificar a entalpia da rede, tornando-a mais ou menos estável e

alterando a temperatura de transformação. A presença de íons segregados na superfície também pode ser relacionada com diminuição da energia de superfície [5,9,15,1-4] , o que influenciaria o tamanho crítico e portanto a temperatura final da transformação. **Esta hipótese é o objeto principal deste trabalho que visa ampliar a ótica dos possíveis mecanismos pelos quais os aditivos agem na transformação de fase da alumina, viabilizando assim um controle mais eficiente da reação.**

Mediante à revisão bibliográfica prévia foram escolhidos os íons Mn, Mg e Zr como representantes dos aditivos causadores de diminuição, pouco aumento e aumento representativo na temperatura de transição da alumina, respectivamente [4] . O efeito acelerador do Mn já foi verificado por diversos trabalhos, sendo que a temperatura de início de cristalização da α -Al₂O₃ decrescida a 700 °C com a adição de 7 % em mol de óxido de manganês [2,3,4] . A explicação para o fenômeno é controversa e sendo por vezes relacionada com a formação de grãos de Mn₂O₃ e MnAl₂O₄ que funcionariam como sítios de nucleação heterogêneos [4] . No entanto, outro trabalho afirma que, assim como em estudos de dopantes para SnO₂, durante a homogeneização dos íons precursores há segregação do aditivo na superfície do pó, sem a formação de fase secundária [6] . Esta fase seria formada apenas num excesso de concentração de dopantes. O íon Mg é geralmente descrito com efeito pouco pronunciado de retardo da transformação, sendo atribuído a um bloqueio da difusão na rede cristalina da γ -Al₂O₃ devido à solubilização [4] . Isto é, a presença do íon na rede associada ao seu elevado raio iônico diminui os fluxos de matéria pela rede, aumentando a temperatura necessária para a transformação. A explicação do efeito inibidor pronunciado do Zr ainda é incerta, mas há indícios de que precipitados de ZrO₂ suprimem reações interfaciais da alumina na sinterização. Xue e colaboradores [8] sugerem que efeito semelhante deve inibir a transformação de fase, no entanto não são apresentadas comprovações experimentais para tal argumentação. Outro trabalho sugere que o íon induz modificações estruturais no sistema pela solubilização na rede cristalina, tornado a estrutura mais compacta, mas novamente poucas evidências são apresentadas [3] .

Portanto neste trabalho toma-se como hipótese que os íons aditivos agem nas energias de volume ou de superfície da alumina modificando a temperatura de transformação pela termodinâmica do sistema, ademais aos fatores cinéticos. Isto é, a ação de cada aditivo estará relacionada a sua localização na estrutura do sistema. Quando adicionados durante a síntese, íons aditivos podem seguir três caminhos básicos: (a) difundir na rede cristalina, formando uma nova fase cristalográfica ou solução sólida com o material matriz; (b) migrar para a superfície das partículas (segregação superficial ou excesso de superfície); ou (c) nuclear uma segunda fase. Em verdade não há uma rígida separação entre esses caminhos durante a síntese, podendo dois ou mais deles estar ocorrendo simultaneamente. Entretanto, cada posição do aditivo leva a mudanças distintas na energia livre total do sistema. O local de acomodação do aditivo será assim determinado por um balanço energético entre esses fenômenos. A configuração final observada, considerando os sistemas em equilíbrio termodinâmico, será portanto interpretada como a distribuição de menor energia. Esta distribuição estará intimamente ligada à transformação de fase pelas energias das componentes do sistema. Um excesso de superfície de um aditivo nas partículas anteriores à transformação, por exemplo, estará relacionado a uma diminuição da energia de superfície [5] , podendo estabilizar a estrutura e postergando a temperatura de transformação.

Pós à base de alumina contendo diferentes quantidades de aditivos foram preparados pelo método dos precursores poliméricos [3330697] e submetidos a ensaios para estudo da transformação de fase na tentativa de se provar a hipótese de que efeitos relacionados à superfície podem ser determinantes na temperatura de transição de fase. A temperatura de transformação foi determinada por Análise Térmica Diferencial (DTA) e amostras foram preparadas em temperaturas próximas à transformação para avaliação das energias do sistema e dos tamanhos críticos por medidas de área de superfície específica por adsorção de nitrogênio (método BET). As energias de rede e de superfície das amostras foram medidas por calorimetria de dissolução de alta temperatura [1-2] . Os detalhes desta técnica são apresentados no parágrafo a seguir.

1.5 Calorimetria de dissolução de alta temperatura

A calorimetria de dissolução de óxidos a elevadas temperaturas é comumente utilizada para determinação de entalpias de formação, entalpias de transformação de fase e reações de ordem-desordem. A utilização em medição de energias de superfície foi primeiramente sugerida por Navrotsky e colaboradores . As medidas são realizadas em um microcalorímetro gêmeo do tipo Tian-Calvet utilizando borato de chumbo fundido como o solvente do calorímetro. Detalhes técnicos do calorímetro são apresentados na seção experimental. O calor de dissolução de mergulho (*drop solution*) é medido mergulhando a amostra desde a temperatura ambiente ao solvente a 700 °C. Assim como na calorimetria de dissolução aquosa, uma série de amostras bem caracterizadas e de mesma estrutura, mas com diferentes áreas de superfície específica são necessárias para a medição da entalpia de superfície de um dado composto. No entanto, é usualmente impossível prevenir a adsorção de água nas superfícies de nanopartículas e correções envolvendo o conteúdo de água devem ser feitas através de ciclos termodinâmicos [11-12] .

McHale e colaboradores [5327,4] relataram o uso da calorimetria de dissolução de alta temperatura na alumina sem aditivos com o objetivo de medir estas energias e as estabilidades relativas das nanofases em função da área de superfície específica e da cobertura de H₂O adsorvido [5327,4] . A estratégia inicial baseou-se na obtenção de informação direta sobre a estabilidade relativa pela comparação dos ensaios calorimétricos das amostras hidratadas de áreas de superfície similares. Se a diferença de entalpia entre as fases gama e alfa de áreas de superfície semelhantes diminui com o aumento das áreas, isto implicaria uma menor energia livre de superfície para gama alumina. No entanto, nos primeiros ensaios foi observada uma diferença constante, não aparecendo evidência alguma para uma diferença significativa na energia de superfície entre os polimorfos hidratados. Isto é facilmente explicável considerando as moléculas de H₂O adsorvidos “curando” os defeitos de superfície ao se ligar aos íons de coordenação incompleta [5327] . Este resultado inicial vai contra a diferença esperada nas energias de superfície anidras, devendo ser corrigido pelo efeito de calor devido a H₂O adsorvido.

Dois tipos de adsorção de H_2O ocorrem na superfície da Al_2O_3 . O primeiro tipo é fortemente ligado quimicamente, existindo como íons hidroxila ligados a Al^{3+} em várias configurações. Moléculas de H_2O quimissorvidas (por pontes de hidrogênio) também podem existir. Camadas adicionais de H_2O fisicamente adsorvidas podem estar presentes dependendo da temperatura e da pressão parcial de H_2O . O calor diferencial de adsorção para estas moléculas fisicamente adsorvidas é da ordem da entalpia de condensação de H_2O , mas o calor para moléculas de H_2O quimissorvidas deve ser significativamente maior.

Um gráfico de entalpia de solução de mergulho (*drop solution*) versus fração molar de H_2O pode determinar a entalpia de adsorção de moléculas fisicamente adsorvidas e suporta o uso de $70,09 \text{ kJ mol}^{-1}$ para H_2O adsorvido na superfície da alumina [4]. Para H_2O quimicamente adsorvido, no entanto, é necessário um estudo mais detalhado. Neste caso, os calores de adsorção química de H_2O de duas amostras de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e duas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram medidos num microcalorímetro do tipo Calvet. Cerca de 100 mg de alumina foram termicamente ativadas sob vácuo. A temperatura foi aumentada até 750°C a 2°C min^{-1} , mantida ali por 2 horas e resfriada até a temperatura de adsorção de 25°C . A amostra foi então exposta a sucessivas doses de vapor de H_2O . A pressão residual foi aumentada de 6,67 mPa para 66,7 Pa em 15 a 20 passos. O calor liberado e o volume de H_2O adsorvido foi medido a cada passo. A área de superfície específica e o conteúdo residual de H_2O e a pureza das fases foram medidos após as amostras serem submetidas ao procedimento de degaseificação apresentado acima. A análise termogravimétrica (TG) revelou que uma média de $2,6 \text{ OH nm}^{-2}$ não fora removido sob as condições de degaseificação. O resultado deste ensaio é apresentado na Figura 1.4. O calor diferencial de adsorção de H_2O em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ decresce em função logarítmica com o aumento da cobertura. Em contraste, o calor diferencial de adsorção de H_2O em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ não mostra decaimento logarítmico e decresce menos rapidamente com o aumento da cobertura. Os primeiros 10 OH nm^{-2} adsorvidos a superfície da alumina alfa produzem calores de adsorção acima de -150 kJ mol^{-1} , no entanto, apenas 5 OH nm^{-2} excedem este valor em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esta diferença indica um maior número de sítios de alta energia em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ por unidade de área que são “relaxados” pelas

hidroxilas mais fortemente ligadas quimicamente. Esta observação já evidencia que a energia de superfície de α -Al₂O₃ é maior que a de γ -Al₂O₃ como esperado por cálculos de dinâmica molecular [1-2,5327] .

Assumindo que o calor de dessorção é a contribuição negativa do calor de adsorção, estes dados podem então ser utilizados para a correção da H₂O quimicamente adsorvida nos calores de dissolução. Isto é, o efeito calorimétrico total medido foi uma combinação do conteúdo térmico (*heat content*), calor resultante da remoção de H₂O e calor de dissolução do Al₂O₃. A reação é representada pela reação (1.2), onde x é a fração molar de H₂O adsorvido e A_s é a área de superfície específica. A diferença de entalpia à temperatura ambiente entre as nanofases anidras e corundum coalescida pode ser obtida por um ciclo termoquímico:

A Equação 1.3 e ΔH_3 representam a correção para o efeito de calor devido a H₂O adsorvido, que é a soma do calor integral de dessorção para todos H₂O adsorvidos e o conteúdo térmico de H₂O vapor entre 25 °C e 700 °C.

Antes da calorimetria de alta temperatura as amostras foram deixadas para alcançar o equilíbrio de conteúdo de H₂O a 25 °C e 55 % de umidade. Foi determinado que cerca de 40 % da H₂O era quimicamente adsorvido o que em média faz 16,5 OH nm⁻² para γ -Al₂O₃ e 17,4 OH nm⁻² para α -Al₂O₃. O calor integral de adsorção química de H₂O para estas coberturas pôde ser obtido dos dados apresentados na figura abaixo (Figura 1.4B):

Figura 1.4 – Calor de adsorção química de H₂O diferencial (A) e integral (B) em α -Al₂O₃ [36 m² g⁻¹ (●), 61 m² g⁻¹ (■)] e γ -Al₂O₃ [72 m² g⁻¹ (▲), 161 m² g⁻¹ (▼)] em função da cobertura de hidroxilas na superfície.

De modo a contar as 2,6 OH nm⁻² não removidos, a curva da Figura 1.4B foi extrapolada linearmente abaixo de 6 OH nm⁻² até a concentração zero de hidroxilas, e adicionado 0,490 J m⁻² a cada ponto medido, a fim de alcançar interceptação na origem. O calor médio de H₂O quimicamente adsorvido para estas coberturas é portanto -163,7 kJ mol⁻¹ de H₂O em α -Al₂O₃ e -122,5 kJ mol⁻¹ de H₂O em γ -Al₂O₃. Os valores podem então ser utilizados na correção ΔH_3 , sendo ainda adicionado o calor conteúdo de vapor de H₂O entre 25 °C e 700 °C.

As entalpias das aluminas nanofásicas com relação a corundum coalescida podem ser obtidas pelo ciclo termoquímico apresentado acima. Em áreas de superfície específicas maiores que 125 m² g⁻¹, γ -Al₂O₃ possui menor entalpia que α -Al₂O₃ (Figura 1.5). As energias de superfície obtidas da derivada das linhas obtidas são 2,64 J m⁻² para alfa e 1,67 J m⁻² para gama alumina.

Figura 1.5 - Entalpias de polimorfos de alumina relativas a corundum coalescida determinadas por calorimetria de solução de alta temperatura [5327] . No gráfico $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é representado pelas esferas fechadas (● ou ▼) e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pelos quadrados abertos (□).

Nota-se, portanto, que as correções devido à presença de H_2O têm uma função fundamental na confiabilidade dos resultados de calorimetria, mas que a técnica é bastante satisfatória para a avaliação das variações de tamanho de partícula crítica de transição com relação aos aspectos de química de superfície. Com base em resultados apresentados na literatura será utilizado um procedimento semelhante para se avaliar a influência dos aditivos na entalpia de rede e na energia de superfície da alumina durante este trabalho. Assim, ensaios de calorimetria de dissolução de alta temperatura em borato de chumbo, bem como medidas de calor de adsorção de H_2O na superfície do material foram realizados e os resultados são apresentados no desenvolvimento deste trabalho.

2 OBJETIVOS

Apresenta-se abaixo um sumário dos objetivos e dos métodos utilizados para alcançá-los:

- Estudo do efeito da atmosfera seca e contendo vapor de H_2O na síntese e transformação de fase da alumina livre de aditivos e contendo Mn ou Mg para determinar um procedimento experimental no qual apenas os aditivos influenciam a transformação, tornando a avaliação confiável.
- Avaliação do efeito dos íons Mn, Mg e Zr na transformação de fase da alumina preparada pelo método do precursor polimérico por Análise Térmica Diferencial (DTA) e difração de raios X (DRX);
- Estudo do efeito dos íons nos tamanhos críticos da transformação avaliando as áreas de superfície específica imediatamente anteriores à transformação por adsorção de N_2 (BET);
- Determinação da energia de superfície da alumina sem aditivos por calorimetria de dissolução de alta temperatura associada a microcalorimetria de adsorção de H_2O para comparação com resultado da literatura e avaliação do procedimento;
- Determinação das energias de rede e superfície nos sistemas dopados com Mg, Zr e Mn por calorimetria de dissolução de alta temperatura e microcalorimetria de adsorção de H_2O e relacionamento destes resultados com a posição do aditivo na estrutura; e verificação da segregação dos íons através de análise de XPS.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta seção são apresentados os equipamentos e detalhes das técnicas que foram aplicadas neste trabalho.

3.1 Síntese

Para produção da alumina foi utilizado método baseado na patente de Pechini [5]. Pechini [3330697] propôs uma via de preparação química de óxidos que limita a adição de contra íons inorgânicos e permite a cristalização lenta das partículas. O precursor polimérico foi preparado pela adição de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ anidro P.A. (Synth - >98 %) à uma solução de ácido cítrico anidro P.A. (Synth - >99,5 %) e etileno glicol P.A. (Synth) na proporção 25 %, 45 % e 30 % em massa, respectivamente. Essa composição foi determinada de modo a maximizar a oxigenação do sistema [5]. Seguiu-se um processo de solubilização total dos componentes a $\sim 70^\circ\text{C}$ e polimerização a $\sim 120^\circ\text{C}$. A resina polimérica obtida foi então calcinada a 400°C por 4 horas para decomposição térmica do polímero [5]. Após desaglomeração em almofariz de ágata, o material obtido foi calcinado novamente a 650°C por 15 horas para oxidação dos cátions e formação dos cristalitos. Esta última oxidação foi feita sob atmosfera com fluxo constante de $\sim 60\text{ mL min}^{-1}$ de ar passante por um recipiente contendo volume fixo de água para cada amostra na temperatura ambiente (25°C). A razão para tal procedimento é descrita numa próxima seção. A temperatura de calcinação final de 650°C foi determinada por termogravimetria como sendo a temperatura a partir da qual não há perdas significativas de massa ($< 0,01\%$).

Aluminas contendo diferentes concentrações dos aditivos Mn, Mg e Zr foram preparadas utilizando como precursores o carbonato de manganês (II) P.A. (Alfa Aesar 99,9 %), óxido de magnésio (Alfa Aesar 99,95 %) e carbonato de zircônio (Alfa Aesar 99,9 %). Soluções dos precursores em concentrações calculadas para atingir 5 e 10 mol % Mn, 3 e 5 mol % Mg e 1 e 2 mol % Zr foram adicionadas à resina na etapa anterior a decomposição térmica, garantindo assim boa homogeneidade de distribuição química do aditivo no pó de Al_2O_3 .

3.2 *Análise da reação de transformação*

Para determinação da temperatura de transformação dos pós de alumina sem e com aditivos foi realizada Análise Térmica Diferencial (DTA) à taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar sintético partindo da temperatura ambiente até $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Equipamento especialmente desenvolvido neste projeto, nomeado PMT-I, bem como um Netzsch 449 TGA/DSC com fluxo de ar de 40 mL min^{-1} foram utilizados para o desenvolvimento deste projeto. Uma apresentação mais detalhada do equipamento PMT-I e a razão para a construção deste segue em uma seção ulterior.

Amostras de alumina e alumina contendo diferentes concentrações dos aditivos foram calcinadas em um forno tubular a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ partindo da temperatura ambiente até temperaturas ao longo da transformação. Baseando-se na curva de análise térmica de cada pó, que foi realizada na mesma taxa de aquecimento, as amostras foram retiradas do forno e resfriadas rapidamente para manter as características de estrutura e microestrutura do pó nas temperaturas determinadas. Desta forma foi possível avaliar a área de superfície específica e as fases presentes durante a transformação de fase na taxa de aquecimento utilizada para a análise térmica diferencial.

A caracterização dos materiais obtidos foi realizada pela determinação da área de superfície específica por adsorção de N_2 utilizando método BET (Brunauer-Emmett-Teller) em um equipamento Micromeritics ASAP 2020 após tratamento a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob vácuo ($>10^{-5}$ mm de Hg) por 2 horas.

A determinação das fases cristalinas das amostras foi realizada através de ensaios de difração de raios X. Dois equipamentos foram utilizados para realização dos ensaios: difratômetro INEL-CPS120 e Bruker AXS Modelo D8 Advance, ambos utilizando tubos de Cu (radiação $\text{K}\alpha = 1,5418\text{ nm}$). Para as amostras utilizando este último foi usado passo de 0,05 por 5 s no intervalo de 20° a 80° . No equipamento INEL-CPS120, que utiliza sistema de medição estático com cobertura simultânea de 10 a 120° , as amostras foram expostas por 15 minutos ao feixe de raios X com 30 kV de potência e 30 mA de corrente.

3.3 Efeito da H₂O na síntese e transformação de fase da alumina

Para avaliar o efeito da presença de H₂O na síntese dos pós à base de alumina foi utilizado um controle de atmosfera durante a cristalização e crescimento das partículas. Isto é, a atmosfera foi controlada na etapa de calcinação a 650 °C por 15 horas do processo, quando ocorre a oxidação dos cátions e formação dos cristalitos [5] . O controle para obtenção de atmosfera de ar seco foi feito fazendo passar ar sintético superseco com um fluxo de 60 mL min⁻¹ pelo tubo cerâmico do forno de calcinação. A presença de H₂O na atmosfera de queima foi controlada fazendo passar um fluxo também de 60 mL min⁻¹ por um recipiente com quantidade fixa de H₂O à 25 °C antes de ser injetado no tubo do forno. O sistema foi completamente vedado em ambos os casos e um borbulhador na extremidade de saída de ar garantiu uma pressão positiva e constante no interior do tubo.

Pós de Al₂O₃ livre de aditivos e contendo Mn ou Mg como aditivos foram sintetizados sob cada atmosfera e então submetidos à análise de DTA à 10 °C min⁻¹ com atmosfera seca para avaliar as diferenças entre os pós produzidos pelos dois procedimentos. Como os resultados para as duas atmosferas foram diferentes, adotou-se a síntese sob atmosfera úmida para avaliação da ação dos aditivos por razões que serão detalhadas quando da apresentação dos resultados.

Para estudar o efeito da umidade durante a transformação de fase γ - α da alumina sintetizada sob atmosfera úmida foi construído um equipamento de DTA – nomeado PMT-I - para realização de ensaios com controle de umidade na câmara de amostra. Não foi utilizado equipamento comercial pela indisponibilidade para uso com atmosfera com excesso de H₂O que poderia promover corrosão interna, comprometendo os componentes.

O equipamento PMT-I segue o princípio básico de um equipamento de análise térmica diferencial, onde um termopar tipo R é posto em contato com a amostra e outro em contato com um material referência, no caso α -Al₂O₃ coalescida. Neste equipamento, as amostras são prensadas no termopar para ampliar o sinal elétrico medido devido às reações do material, melhorando a confiabilidade do sinal. Um esquema do equipamento é mostrado na Figura 3.1 abaixo.

Figura 3.1 - Representação esquemática do equipamento de DTA construído neste trabalho para avaliação da influência da umidade na transformação de fase da alumina.

Apesar da simplicidade do equipamento, este mostrou-se bastante confiável ao reproduzir fielmente as análises de DTA realizadas no equipamento comercial sob atmosfera de ar seco para alumina sem aditivos. A atmosfera de ar seco foi obtida com a passagem e ar sintético superseco com um fluxo de 60 mL min^{-1} pelo tubo cerâmico do forno da mesma forma que para a síntese dos materiais.

Para analisar o efeito da umidade na temperatura de transformação de fase γ - α da alumina sem aditivos realizou-se um DTA a partir da temperatura ambiente até $1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, à $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ no equipamento PMT-I. A atmosfera do forno foi controlada passando um fluxo de 60 mL min^{-1} de ar por um recipiente com quantidade fixa de H_2O à $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ antes de ser injetado no tubo do forno.

As taxas de aquecimento dos experimentos com atmosfera úmida e seca foram medidas e comparadas para garantir que a presença do vapor de água não diminui a taxa de aquecimento, e assim, muda a temperatura de transformação observada. Isto é, uma taxa mais lenta de subida acarretaria na diminuição da temperatura do pico exotérmico de transformação. Um maior tempo de calcinação em uma dada temperatura leva a um maior crescimento de grãos, o que pode levar o sistema a atingir o tamanho crítico de transformação [7] mais

rapidamente e invalidar os resultados.

3.4 Calorimetria de dissolução de alta temperatura

A técnica de calorimetria de dissolução de alta temperatura foi utilizada para o estudo das modificações das entalpias associadas às amostras com diferentes áreas de superfície específica, como apresentadas anteriormente. O equipamento utilizado foi um microcalorímetro gêmeo do tipo Tian-Calvet [1-2] ajustado com modificações para altas temperaturas. A Figura 3.1 mostra uma representação esquemática do equipamento composto de duas câmaras de amostra sendo cada uma com 2,5 cm de diâmetro e circundadas por termopares compostos de 56 termopares Pt-Pt13Rh em série. Os dois termopares são conectados em oposição e imersos em um bloco maciço de refratário que é mantido a temperatura constante e uniforme por um aquecedor cilíndrico e duas placas aquecedoras, uma na parte superior e outra na inferior.

Figura 3.2 – Representação esquemática do calorímetro de solução de alta temperatura [1-2] .

A baixa voltagem d.c. dos termopares é enviada para um amplificador e assim para um computador onde é feita a integração do sinal para obtenção do gráfico como os valores numéricos sob o pico calorimétrico.

Antes do início do experimento as amostras são deixadas no ambiente do ensaio para atingir equilíbrio térmico até que um sinal estável dos termopares seja obtido (linha base estável). Uma reação é assim iniciada em uma das câmaras de amostra e a outra age como um controle. O termopar registra a mudança na temperatura entre a câmara da amostra e o bloco ao passo que o calor é liberado ou absorvido pela reação. O calor é gradualmente transferido para o bloco e o pico calorimétrico decai aproximadamente exponencialmente para a linha base original. Como o gradiente de temperatura gerado pela reação é pequeno, a taxa de fluxo de calor para fora do calorímetro é proporcional à diferença de temperatura entre o bloco e a câmara. O efeito calorimétrico total é então proporcional à área sob o pico calorimétrico. Uma vez que um fator de calibração é determinado pode-se calcular o efeito calorimétrico.

Para o experimento de calorimetria foi usado borato de chumbo como solvente que foi mantido a uma temperatura constante de 700 °C. Um fluxo de O₂ a aproximadamente 40 mL min⁻¹ foi mantido através da câmara de análise durante o experimento para evitar acúmulo de vapor de H₂O liberado pela amostra quando esta é dissolvida pelo sistema [11-12] .

As amostras foram armazenadas no laboratório de calorimetria onde há controle de temperatura e umidade (25 °C e 45 % de umidade relativa) para alcançar equilíbrio térmico e de conteúdo de H₂O. As amostras foram levemente prensadas em pastilhas de 5 mg e mergulhadas nas câmaras de ensaio da temperatura ambiente até zona isotérmica do equipamento a 700 °C.

Como visto anteriormente, um ciclo termodinâmico deve ser considerado para se levar em conta todas as componentes envolvidas nos resultados computados. Em particular, o efeito da desorção de H₂O da superfície deve ser considerado principalmente porque se tratam de nanopartículas com elevadas áreas de superfície específica. Deste modo, o conteúdo total de H₂O foi determinado pesando as amostras após o equilíbrio ser atingido e submetendo-as a calcinação a 1550 °C por 12 horas. Este procedimento leva a um considerável

coalescimento das partículas devido à sinterização e uma diminuição da superfície livre para adsorção de água, permitindo considerar-se que desde a retirada das amostras do forno a 825 °C até a pesagem não há adsorção significativa de H₂O no material a ser analisado, incluindo o transporte destas utilizando dessecador até a balança.

Para se determinar a quantidade de H₂O quimicamente adsorvido considerou-se, por definição, que esta é aquela remanescente após tratamento a 125 °C por 12 h [5327] . Deste modo, determinou-se a quantidade de H₂O relativa a cada amostra calcinando os pós nessas condições e determinando a perda de massa. A diferença entre a perda total (a 1550 °C) e a perda a 125 °C foi atribuída a H₂O quimissorvida.

Uma vez determinadas as quantidades de água adsorvidas quimicamente e fisicamente nas partículas, a próxima etapa consistiu na determinação dos calores de adsorção destas moléculas na superfície da alumina a fim de se conhecer a parcela de entalpia referente a esta adsorção no calor total medido no experimento de calorimetria de dissolução. O calor de adsorção física de H₂O na alumina foi determinado preparando-se amostras com diferentes frações molares de H₂O para diferentes áreas de superfície específica. A partir das inclinações dos gráficos de entalpia de dissolução em borato de chumbo fundido a 700 °C e da fração molar de H₂O foi determinado um valor médio de 70,09 kJ mol⁻¹ e aplicado para a correção dos valores de calorimetria das amostras [4] . O calor de adsorção química, no entanto, é mais específico para cada amostra, sendo fundamental na correção dos resultados [5327] . Essas moléculas são mais fortemente ligadas à superfície e são proporcionais às energias de superfície [5327] . Deste modo, a determinação desta energia de quimissorção será feita a partir de ensaio de microcalorimetria de adsorção de H₂O como descrito a seguir.

3.5 Microcalorimetria de adsorção de H₂O

Os calores de quimissorção de H₂O em amostra de γ -Al₂O₃ e γ -Al₂O₃ contendo Mn, Mg e Zr como aditivos foram medidos usando um microcalorímetro do tipo Calvet Setaram DSC-111 acoplado ao sistema de adsorção de gás do equipamento de análise de área de superfície específica Micromeritics ASAP

2020 [2,5327] . A Figura 3.2 ilustra de forma esquemática o equipamento com legendas sobre seus componentes. As amostras foram previamente calcinadas a partir da temperatura ambiente até 150 °C da temperatura de transformação. Cerca de 50 mg de cada amostra foi termicamente ativada a 750 °C por 2 horas sob vácuo e resfriada até a temperatura de adsorção, ou seja, 25 °C. As amostras foram então expostas a doses sucessivas de vapor de H₂O (1 cm³ g⁻¹ de Al₂O₃). O calor liberado e os volumes de H₂O adsorvidos foram medidos em cada passo. As áreas específicas dos pós foram medidas após o tratamento por adsorção de N₂ (BET) e anteriormente ao experimento de adsorção. O mesmo foi utilizado para uma amostra referência de γ -Al₂O₃, cujos valores são reportados na literatura [5327] , e assim avaliar a sua confiabilidade.

Figura 3.3 – Representação esquemática do equipamento de medida de entalpia de adsorção de H₂O.

3.6 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

Os ensaios de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X foram realizados num espectrofotômetro VG ESCALAB 220XL para detecção dos elementos segregados na superfície dos pós de Al₂O₃. Uma linha não-monocromatizada de 1486,6 eV foi utilizada para excitação com potência aplicada de 300 W. Os analisadores operaram no modo de energia passante constante de 40 eV. O nível de vácuo durante o experimento foi menor que 10⁻⁷ Pa. Os pós de

amostra foram prensados em finas pastilhas dentro de folhas de índio. As quantificações experimentais foram obtidas utilizando o software Eclipse provido pela *ThermoVG Scientific*. Os ensaios foram realizados no *Laboratoire de Catalyse de Lille - École Nationale Supérieure de Chimie de Lille*.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 *Estudo do efeito da H₂O na síntese da alumina*

Este trabalho foi organizado de modo a investigar a influência dos aditivos nas energias do sistema e, por consequência, na temperatura de transformação de fase da alumina, desde que estabelecida a presença de um tamanho crítico de partícula e sua relação com as energias de superfície e de rede. No entanto, para fazer uma avaliação confiável da ação dos aditivos, deve-se estudar primeiramente o efeito da presença de vapor de H₂O no sistema, tanto na síntese como na transformação de fase. Isto porque a presença de vapor de H₂O mostrou ter efeito catalítico em processos semelhantes [1,2,1-2,4] , e quantidades variáveis de vapor de H₂O nas atmosferas de reação durante os ensaios para estudo dos aditivos podem levar a conclusões errôneas. O efeito da presença de vapor de H₂O é tão significativo neste sistema que ensaios preliminares em atmosfera ambiente foram sensíveis às variações de umidade relativa, sendo obtidos resultados diferentes para temperatura de transformação γ - α da Al₂O₃ utilizando o mesmo procedimento em dias diferentes. Em atmosfera seca controlada, no entanto, os resultados foram sempre constantes e as variações dentro dos erros esperados.

O efeito da presença de umidade na atmosfera de síntese foi estudado inicialmente avaliando a curva de DTA (em atmosfera seca) para amostras de mesma composição sintetizadas nas duas atmosferas (seca e úmida). Não houve variação significativa entre as curvas obtidas para Al₂O₃ livre de aditivos sintetizados sob as duas atmosferas. No entanto, para os materiais contendo os aditivos, a atmosfera de síntese mostrou-se determinante no produto final e na evolução da curva de DTA. A Figura 4.1 mostra os gráficos de DTA para amostras de Al₂O₃ contendo 10 mol % Mn produzidas nas duas situações.

Figura 4.1 - Curva de DTA das amostras de Al₂O₃ contendo 10 mol% Mn sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos em atmosfera seca e contendo H₂O.

Para Al₂O₃ sintetizada sob atmosfera com vapor de H₂O há a presença dos dois picos exotérmicos característicos atribuídos à transformação de fase de amorfa para γ -Al₂O₃ a ~877 °C e de γ -Al₂O₃ para α -Al₂O₃ a ~1050 °C. Quando há ausência de H₂O na atmosfera de síntese, os picos referentes à estas duas fases não estão presentes. Este fato é incoerente com uma atribuição apenas difusional da presença da água no sistema. Isto é, a ação da água na cristalização e transformação de fase é sempre descrita como relacionada apenas ao incremento no processo de difusão e diminuição das energias de ativação [4] . Entretanto, a Figura 4.2 mostra a difração de raios X dos pós obtidos após o DTA e indica fases diferentes para as duas atmosferas de síntese.

Figura 4.2 - Difração de raios X das amostras contendo 10 mol% Mn sintetizadas em ar seco (a) e contendo H_2O (b) após ensaio de DTA em atmosfera seca. A legenda das fases presentes é mostrada no gráfico.

A presença de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é observada para o material sintetizado em atmosfera úmida com uma segunda fase identificada como uma aluminato de manganês. A presença desta segunda fase está relacionada à diferença de solubilidade do Mn dentro a rede do $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (como será apresentado em detalhes numa seção posterior) e do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ após a transformação. No entanto, para Al_2O_3 10 mol% Mn sintetizado sob atmosfera seca não é observada a presença de fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ após o DTA. Apenas um aluminato de manganês com estrutura semelhante à fase espinélio *galaxita* pôde ser observado. A ausência dos picos de cristalização de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e transformação para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ no DTA é coerente com os dados de DRX e indica a cristalização do espinélio em temperaturas mais baixas, assim como para a formação de β -aluminas [7]. Para a Al_2O_3 contendo 5 mol% Mn é observado efeito semelhante, mas mesmo para atmosfera seca observa-se a presença de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, mas em uma proporção muito menor que a observada na síntese em atmosfera úmida.

A partir dos diferentes estados de oxidação possíveis para o íon Mn, poder-se-ia supor que a presença ou não de H₂O induz diferentes estados que seriam responsáveis pelas diferentes fases presentes em cada atmosfera. No entanto, o gráfico da Figura 4.3 mostra que um efeito similar ao observado para os pós contendo Mn está presente nos pós de alumina contendo Mg como aditivo. Na Figura 4.3 são mostrados os gráficos de DTA (em atmosfera seca) das amostras de Al₂O₃ contendo 5 mol% Mg sintetizadas sob atmosfera úmida e seca. Assim como para o caso do Mn, há omissão dos picos exotérmicos de cristalização de gama e transformação para alfa, indicando um fenômeno semelhante.

Figura 4.3 - Curva de DTA das amostras de Al₂O₃ contendo 5 mol% Mg sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos em atmosfera seca e contendo H₂O.

Figura 4.4 - Difração de raios X das amostras contendo 5 mol% Mg sintetizadas em ar seco (a) e contendo H₂O (b) após ensaio de DTA em atmosfera seca. A legenda das fases presentes é mostrada no gráfico.

Os gráficos de difração de raios X das amostras mostrados na Figura 4.4 mostram a formação de uma fase espinélio também para 5 mol% Mg sintetizado sob atmosfera seca após o DTA. Para a amostra sintetizada na presença de H₂O há apenas pequenos traços da formação do espinélio e a fase dominante é α-Al₂O₃. Para Al₂O₃ contendo 3 mol% de Mg comportamento similar foi observado, mas em ambas as atmosferas α-Al₂O₃ foi detectado, mas para atmosfera seca a fase espinélio é preponderante.

O efeito semelhante tanto para as amostras contendo Mn e Mg desacredita uma teoria baseada no número de oxidação desde que a valência do íon Mg é usualmente 2+. Desta forma, introduz-se aqui uma hipótese de ação da H₂O nas energias de superfície das fases envolvidas. Como descrito na literatura e discutido em detalhes ao longo deste trabalho, existe uma ação significativa da energia de superfície na temperatura de transformação e também na estabilidade de fases. Sabendo que a presença de H₂O sobre uma superfície muda diferentemente as energias de estruturas e composições [5327,23,24] e que

espinélios de Mn e Mg têm grande afinidade por moléculas de H_2O [7-8] , como resultado de uma elevada energia de adsorção, é coerente pensar que as moléculas de H_2O podem estabilizar a superfície dos espinélio, promovendo sua formação em detrimento à formação de $\gamma-Al_2O_3$.

No entanto, não sendo foco principal deste trabalho um estudo detalhado com provas substanciais sobre a razão da formação destas sob atmosfera seca, fica este a título de perspectivas futuras. Como o objetivo fundamental deste trabalho é o estudo da transformação de fase $\alpha-\gamma$ da alumina e sua relação com os aditivos, os pós dos ensaios realizados no restante deste documento foram todos sintetizados sob atmosfera úmida.

4.2 Estudo do efeito da H_2O na transformação de fase $\gamma-\alpha$ da alumina

Tendo sido verificado o efeito da umidade na atmosfera de síntese da alumina com aditivos, cabe agora um estudo do efeito do H_2O na temperatura de transformação $\gamma-\alpha$ da Al_2O_3 produzida sob atmosfera úmida e sem aditivos. A Figura 4.5 mostra o gráfico de DTA sob atmosfera úmida e seca das amostras de Al_2O_3 produzida em atmosfera com H_2O .

Figura 4.5 - Curva de DTA sob atmosfera seca e úmida das amostras de Al₂O₃ sem aditivos, sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos em atmosfera contendo H₂O.

Nota-se a presença de dois picos, sendo um de cristalização da fase γ -Al₂O₃ e outro referente à transformação γ - α Al₂O₃ para ambas as atmosferas de ensaio. No entanto, a temperatura de transformação no ensaio sob umidade é cerca de 25 °C mais baixa que aquela realizada sob ar seco. Este resultado é observado tanto na cristalização da fase de transição quanto na temperatura de transformação. Para garantir que este resultado não é uma simples consequência de uma menor taxa de aquecimento do forno devido à presença de H₂O a Figura 4.6 mostra as taxas de aquecimento medidas para ambos ensaios. Note que as curvas são praticamente idênticas e a variação de temperatura pode ser atribuída a ação da H₂O nas amostras.

Figura 4.6 - Temperatura em função do tempo mostrando a taxa de subida de temperatura do forno utilizado para os ensaios de DTA.

Este resultado de diminuição da temperatura de transformação já havia sido tratado anteriormente por Bagwell e Messing [4] que atribuíram a diminuição da temperatura de transformação a um aumento no coeficiente de difusão superficial devido a presença de vapor de água no ambiente, diminuindo a energia de ativação da reação. Outros autores, sobre o mesmo tema, sugeriram ainda que a moléculas podem diminuir localmente a temperatura na superfície da partículas, diminuindo a velocidade de cristalização e também modificar fluxos difusionais [1,2,1-2] .

Entretanto, nota-se que a discussão considera sempre que os parâmetros cinéticos do processo são preponderantes sobre os termodinâmicos. Certamente a presença de H_2O no sistema tende a diminuir as energias de superfície dos polimorfos de alumina presentes [4] . O que deve ser considerado, no entanto, é a energia envolvida nesta redução, i.e., para cada polimorfo a adsorção de uma molécula de H_2O diminui de um certo valor a energia total de superfície e que a quantidade adsorvida depende da pressão parcial de água na atmosfera durante a transformação. Neste ponto vale comentar sobre os processos de síntese de alumina realizados através de métodos de precipitação de hidróxidos a partir

soluções aquosas. Nestes casos, a presença de água na atmosfera de calcinação também deve ser determinante para a temperatura na qual as fases são estáveis, pois a decomposição dos hidratos leva a formação de vapor de água nos fornos de síntese.

Diversos estudos têm se dedicado a determinação das energias de adsorção de H₂O nos polimorfos da alumina [23,5387,11,36,24]. Nestes estudos, um valor médio para adsorção de H₂O nas diferentes superfícies de γ -alumina foi obtido de aproximadamente -190 kJ mol⁻¹. Para α -alumina este valor está próximo de -800 kJ.mol⁻¹. Sendo a transformação dependente de um balanço de energia entre a energia de superfície da alumina de transição gama e de sua rede e a da superfície da alumina alfa e de sua rede, pode-se notar que a presença de água modificará a termodinâmica do processo. Isto é, a presença de moléculas de H₂O diminui as energias de superfície de ambas as fases. No entanto, como este efeito é mais pronunciado para alumina alfa, esta tem um efeito de estabilização mais pronunciado, levando a transformação a ocorrer em temperaturas mais baixas.

Não é o intuito deste trabalho a prova desta hipótese de mecanismo de ação das moléculas de H₂O na transformação de fase γ - α da Al₂O₃. Estas idéias, no entanto, surgiram da dependência da transformação de fase das energias do sistema, particularmente na energia de superfície, que é comprovada nas próximas seções que consistem do foco principal deste trabalho, isto é, o efeito dos aditivos na transformação.

4.3 Estudo da transformação de fase da alumina sem aditivos

Nas próximas seções serão estudados os efeitos dos aditivos nas energias de superfície e de rede da Al₂O₃, avaliando-se a presença de tamanhos críticos de transformação e tentando estabelecer uma relação entre os resultados. Inicialmente apresenta-se um estudo na transformação de fase da alumina preparada pelo método Pechini sem aditivos. Os valores obtidos são comparados com os reportados na literatura, em particular para as medidas de adsorção de H₂O em amostras similares a fim de avaliar o procedimento experimental adotado neste trabalho.

Na Figura 4.7 observam-se os dados de DTA para Al_2O_3 preparado pelo método do precursor polimérico e tratado a $650\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 h. A análise foi realizada a uma taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}$ por minutos sob atmosfera de ar sintético seco e mostra o pico exotérmico atribuído à transformação γ - α da alumina. No detalhe da Figura 4.7 é mostrada a derivada do gráfico de DTA que indica a temperatura de início da reação determinada em $\sim 1025\text{ }^\circ\text{C}$, coerentemente com dados da literatura para esta transformação [5327] . Ainda na Figura 4.7 são mostradas as áreas de superfície específica das amostras calcinadas e resfriadas nas temperaturas ao longo da transformação, de acordo com o procedimento experimental descrito, de modo a avaliar a presença de um tamanho crítico para a reação. A Figura 4.8 mostra a difração de raios X de uma das amostras anteriores à temperatura de início da reação indicada pelo DTA e uma imediatamente posterior a esta, mostrando tratar-se da reação em questão e reforçando a coerência da determinação da temperatura de início feita pela derivada da curva de DTA (Figura 4.7). Os difratogramas estão de acordo com os descritos na literatura para fase espinélio γ - Al_2O_3 anteriormente a transformação e presença de α - Al_2O_3 após o início da transformação .

Figura 4.7 – Análise térmica diferencial (DTA) e áreas de superfície específica de amostras de Al_2O_3 sem aditivos (Δ) sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos e calcinadas em diferentes temperaturas a uma taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. No detalhe a derivada da curva de DTA mostrando a temperatura de início da transformação.

Figura 4.8 – Difração de raios X de amostras de Al_2O_3 sem aditivos calcinada em uma temperatura anterior (1015°C) e imediatamente posterior (1045°C) à transformação de fase.

Analisando o conjunto de dados nota-se que a transformação tem início quando $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ atinge um área de superfície específica de aproximadamente $75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Este resultado é interpretado como sendo o tamanho crítico de partícula para a transformação [5327]. Nota-se no entanto, que existe uma incoerência deste valor com o valor reportado na literatura de $125 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [1-2,5327], obtido considerando a energia livre total das fases composta pela entalpia das fases e a energia das superfícies ($1,67 \text{ J m}^{-2}$ para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $2,64 \text{ J m}^{-2}$ para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). A determinação deste último, no entanto, desconsidera a variável entrópica do sistema na transformação. Isto é, durante um processo real de transformação a temperaturas elevadas, o elemento entrópico é bastante significativo e o termo $T\Delta S$ deve torna-se relevante na energia livre. Para um cálculo aproximado deste efeito pode-se considerar que em temperaturas suficientemente elevadas o termo $T\Delta S$ pode ser o fator predominante na energia livre total e, assim, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (que possui maior entropia devido a estrutura de vacâncias) poderia ser mais estável que $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Experimentalmente tal transição não pôde ser detectada até o ponto de fusão da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2054°C (2327 K), mas a estrutura da alumina líquida mostra-se com características de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (isto é, Al^{3+} com coordenação tetraédrica [3]). Deste modo, pode-se supor que a menor temperatura na qual ocorre a transformação de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ será o ponto de fusão. Assim, a energia livre ΔG de transformação de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ será zero para 2054°C (2327 K). Assumindo a entalpia de transformação como sendo $13,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ [4], $\Delta S_{\alpha-\gamma}$ é $5,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Considerando a temperatura de preparação média das amostras como 1000°C , pode-se calcular o termo entrópico na estrutura, que representaria uma queda na área de superfície específica crítica de transformação para aproximadamente $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ utilizando como dados para o cálculo os resultados de energia de superfície de McHale e colaboradores [5327].

Este resultado é mais próximo da área crítica determinada na Figura 4.7 mostrando que, apesar das aproximações, um efeito entrópico age no sistema. Quando a amostra é resfriada imediatamente durante o tratamento térmico, como na preparação das amostras deste trabalho, a estrutura e microestrutura das partículas durante o processo é mantida não havendo tempo e condições para relaxação. O efeito da entropia é assim indiretamente incorporado e observado na

área crítica de superfície. Uma maior desordem na rede cristalina deve também ser observada, o que gera uma conseqüente energia de volume menor que das estruturas em equilíbrio reportadas na literatura [5327] . A seguir apresentamos os resultados da calorimetria de dissolução de alta temperatura comprovando tais hipóteses.

Sete amostras de alumina sem aditivos foram submetidas aos ensaios de calorimetria de dissolução utilizando borato de chumbo como solvente a 700 °C. A Tabela 4.1A compila as medidas calorimétricas obtidas. A área de superfície específica de cada amostra e as temperaturas de transformação são mostradas na Tabela 4.1B. Os resultados, no entanto, devem ser corrigidos para a presença de H₂O adsorvido na superfície. Calculando o conteúdo de H₂O das amostras conforme detalhado nos procedimentos experimentais, determinou-se uma média de 35 % em massa de H₂O quimissorvido, coerente com o reportado na literatura para amostras preparadas por calcinação de hidróxidos [5327] .

O calor de quimissorção da H₂O na alumina foi determinado por microcalorimetria de adsorção. A amostra foi termicamente ativada a 750 °C sob vácuo e então resfriada até 25 °C sendo sucessivamente exposta a diferentes quantidades de vapor de água. A energia liberada na adsorção foi computada pelo microcalorímetro. Comparando as perdas de massa após o tratamento a 750 °C e aquela a 1550 °C pôde-se determinar a quantidade de H₂O remanescente na superfície anterior a exposição ao vapor de H₂O. Um total de 6 mg de H₂O por grama de Al₂O₃ foi determinado. Este valor corresponde a 2,86 OH levando em consideração a área de superfície específica da amostra de alumina submetida ao ensaio.

Tabela 4.1A. Sumário dos resultados obtidos para as amostras de γ -Al₂O₃ sem aditivos com seus respectivos conteúdos de H₂O e dados de calorimetria de dissolução de alta temperatura. Os erros relatados são desvios padrões. ΔH_{sol} é o valor não corrigido do calor de dissolução. ΔH_{c1} é ΔH_{sol} corrigido usando os dados de calor de adsorção de H₂O reportado por McHale et al [5327] . ΔH_{c2} é ΔH_{sol} corrigido usando os dados de calor de adsorção de H₂O obtidos neste trabalho. * O conteúdo de H₂O adsorvido foi medido por perda de massa (gramas de H₂O por grama de Al₂O₃) e transformado calculando o número de moléculas de H₂O dividido pela área de superfície específica de cada amostra em nm².

Amostra	x em Al ₂ O ₃ .x H ₂ O (equilíbrio)	H ₂ O Quimissorvida (OH nm ⁻²) *	ΔH_{sol} (J g ⁻¹ Al ₂ O ₃ .xH ₂ O)	ΔH_{sol} (kJ mol ⁻¹ Al ₂ O ₃ .xH ₂ O)	Número de ensaios	ΔH_{c1} (kJ mol ⁻¹ Al ₂ O ₃)	ΔH_{c2} (kJ mol ⁻¹ Al ₂ O ₃)
AP1	0,580	18,0	1037,1 ± 18,1	105.8 ± 1,2	9	52,3 ± 1,4	56,3 ± 1,4
AP2	0,501	19,5	981,9 ± 9,4	100.1 ± 0,6	4	53,7 ± 1,0	56.9 ± 1,0
AP3	0,548	25,3	1004,4 ± 16,1	112.3 ± 1,8	8	54,8 ± 1,6	57.6 ± 1,6
AP4	0,455	21,1	978,4 ± 13,8	107.8 ± 1,5	6	58,3 ± 1,4	61.1 ± 1,4
AP5	0,431	22,8	982,8 ± 10,8	107.7 ± 1,2	7	61,7 ± 1,1	64.1 ± 1,0
AP6	0,373	20,9	957,5 ± 11,8	104.1 ± 1,2	8	63,8 ± 1,2	66.1 ± 1,2
AP7	0,397	22,6	963,6 ± 22,7	105.1 ± 2,3	7	62.8 ± 2,2	65.0 ± 2,2

Tabela 4.1B. Caracterização das amostras preparadas nas temperaturas indicadas na tabela. As fases foram identificadas como exclusivamente de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por difração de raios X e a área de superfície específica foi medida por adsorção de N_2 (BET).

Amostra	Temperatura (°C)	Área de superfície específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
AP1	950	132,6
AP2	985	105,5
AP3	1005	89,9
AP4	1010	89,0
AP5	1015	78,1
AP6	1020	73,8
AP7	1025	72,8

A Figura 4.9A mostra a entalpia de adsorção de H_2O no $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em função da cobertura de OH na superfície. A curva tem um decaimento exponencial que é coerente com um comportamento de Freundlich [5327]. Na Figura 4.9B a integral dos dados é apresentada mostrando que para uma cobertura de 15 OH nm^{-2} há uma energia associada de aproximadamente $1,30 \text{ J m}^{-2}$. Note que os resultados integrados foram corrigidos para a quantidade de OH pré-adsorvida ($2,86 \text{ OH nm}^{-2}$), sendo a energia relativa a estas moléculas determinada através de uma extrapolação linear dos dados de coberturas menores que 6 OH nm^{-2} até zero e assim adicionando $0,346 \text{ J m}^{-2}$ a cada ponto medido. Este resultado ($\sim 1,30 \text{ J m}^{-2}$) é menor que aquele apresentado na literatura para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com a mesma fração de OH produzida por calcinação de hidróxidos ($\sim 1,54 \text{ J m}^{-2}$) [5327]. Para avaliar esta diferença nos resultados, que pode estar relacionada com o processo de síntese dos materiais ou a impurezas, testou-se o mesmo procedimento adotado neste ensaio na mesma amostra utilizada nos relatos da literatura fornecida pelos autores destes, denominada a partir daqui como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ referência ($167,1 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$).

Figura 4.9 – Entalpia de adsorção de H₂O na superfície de γ -Al₂O₃ sem aditivos em função da cobertura de OH. (A) Entalpia de adsorção medida para cada adsorção. (B) Integral das medidas de calor de adsorção.

Na Figura 4.10A são apresentados os resultados obtidos para γ -Al₂O₃ referência utilizando o procedimento descrito neste trabalho e o reportado na literatura [5327] .

Figura 4.10 – Entalpia de adsorção de H_2O na superfície do $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ referência em função da cobertura de OH. (A) Entalpia de adsorção medida para cada adsorção reportado na literatura (●) e medido neste trabalho (▽). (B) Integral das medidas de calor de adsorção reportado na literatura (●) e medido neste trabalho (▽).

Os resultados obtidos neste trabalho são inferiores ao da literatura. Isto é claramente observado na Figura 4.10B onde a integral dos dados mostra uma diferença média de $0,2 \text{ J m}^{-2}$. Os resultados obtidos neste trabalho para a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ referência são, no entanto, bastante similares àqueles apresentados na Figura 4.9, sugerindo que a causa dos valores inferiores não devem estar relacionada ao processo de síntese ou preparação dos materiais mas sim a uma diferença no procedimento. Esta discrepância deve estar principalmente relacionada ao vácuo menos intenso imposto nas amostras antes do experimento. Nota-se que a entalpia

de adsorção das primeiras moléculas na alumina referência relatada na literatura é de cerca de 254 kJ mol^{-1} . A maior energia associada foi de 198 kJ mol^{-1} para a alumina referência sob as condições deste trabalho. Isto pode ser uma evidência de que o tratamento não foi suficiente para remover as moléculas de H_2O mais energeticamente adsorvidas na superfície. No entanto, mesmo utilizando comparativamente as duas correções para H_2O quimissorvido nos dados de calorimetria de dissolução, somente uma pequena diferença é observada e os resultados obtidos são semelhantes. Isto demonstra a confiabilidade dos resultados deste trabalho e principalmente das análises comparativas para estudo da ação dos íons aditivos que serão executadas na sequência do trabalho.

Os dados de calorimetria de dissolução foram então corrigidos a partir dos dados de conteúdos de H_2O determinados por perda de massa e de entalpia de adsorção. A Tabela 4.1A mostra a fração molar de H_2O inicial presente nas amostras assim como o conteúdo H_2O quimicamente adsorvido indicado por OH nm^{-2} . O fato da fração de OH não aumentar progressivamente com a área de superfície específica das amostras está relacionado ao estado de aglomeração (aglomerados fracos) e variações internas de umidade no laboratório de ensaio, ambos não afetando os estudos em questão. Baseado nos gráficos das integrais das entalpias de adsorção nas Figuras 4.9B e 4.10B determinaram-se as energias totais relativas às moléculas de H_2O quimicamente adsorvidas, considerando o ensaio realizado neste trabalho e aquele reportado na literatura. A correção foi feita utilizando ambos os dados para comparação e os resultados finais são mostrados na Figura 4.11.

Figura 4.11 – Calor de dissolução em função da área de superfície específica do γ - Al_2O_3 . Resultados corrigidos com os valores de entalpia de quimissorção de H_2O reportados na literatura (●), valores corrigidos utilizando as medidas deste trabalho (Δ) e valores comparativos da literatura (∇) [5327] .

A Figura 4.11 mostra que os resultados de calorimetria são próximos, tanto utilizando as correções apresentadas na literatura para H_2O quimissorvido [5327] como utilizando os deste trabalho mostrando a confiabilidade do procedimento experimental. No entanto, nota-se que os resultados de calorimetria de dissolução de mergulho (*drop solution*) são consideravelmente menores que aqueles descritos na literatura para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ referência [5327] . As energias de superfície determinadas pela inclinação destes gráficos são bastante semelhantes, sendo $1,67 \text{ J m}^{-2}$ para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ referência e $1,61 \text{ J m}^{-2}$ para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ deste trabalho. Isto está de acordo com a hipótese de ação da entropia na estrutura da alumina durante a transformação. Havendo um resfriamento brusco das amostras durante a transformação, a estrutura é mantida, assim como a ação da entropia. Neste caso, a entropia estaria relacionada a um aumento da desordem da rede, diminuindo o calor de dissolução. Este efeito é menos intenso na superfície das partículas [2] ,

o que é coerente com os resultados similares de energia de superfície. A entropia associada ao método de síntese seria então responsável pelo tamanho crítico mais elevado observado para a alumina neste trabalho. Isto considerando o produto final com energias semelhantes após a reação de transformação de ambas as amostras, hipótese esta razoável levando em conta a estrutura compacta e coalescida do α - Al_2O_3 .

A influência dos aditivos foi então verificada e comparada com os dados obtidos para γ - Al_2O_3 preparada pelo método Pechini utilizando o mesmo procedimento experimental como descrito nas próximas seções.

4.4 Efeito do íon Mg na transformação de fase γ - α da Al_2O_3

A Figura 4.12 mostra o efeito do íon Mg na temperatura de transformação de fase γ - α do Al_2O_3 através do pico exotérmico característico. Utilizando a derivada da curva de DTA apresentada no detalhe da figura observou-se a temperatura de início da transformação para cada amostra. Comparativamente com o pico relativo à Al_2O_3 sem aditivos, nota-se um aumento na temperatura de transformação de 50 °C para Al_2O_3 3 mol % Mg (1070 °C) e 55 °C para 5 % Mg (1075 °C). Na mesma figura são apresentadas as medidas de área de superfície específica das amostras tratadas em temperaturas anteriores a transformação para avaliação da presença de um tamanho crítico e comparação com aquele da Al_2O_3 sem aditivos. Correlacionando os dados de DTA com os dados de área de superfície específicos apresentados na Figura 4.12 nota-se uma área crítica de transformação de aproximadamente $75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, semelhante à determinada para Al_2O_3 . A Figura 4.13 mostra a difração de raios X de duas amostras de γ - Al_2O_3 contendo 3 e 5 mol% de Mg comprovando a presença apenas da fase espinélio sem a formação de fases secundárias que poderiam colocar dúvidas no estudo comparativo dos tamanhos de partícula.

Figura 4.12 – Análise térmica diferencial (DTA) e áreas de superfície específicas das amostras de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ contendo Mg como aditivo. As áreas de superfície específicas são referentes às amostras contendo 5 mol% de Mg (Δ) e 3 mol % Mg ($\blacksquare$). No detalhe a derivada da curva de DTA para a amostra Al_2O_3 5 mol% Mg.

Figura 4.13 – Difração de raios X de amostras de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ contendo Mg como aditivo e tratadas em temperaturas à 10 °C do início da transformação de fase.

Baseado nos fundamentos termodinâmicos da transformação pode-se supor, numa primeira análise dos resultados, que o aditivo não influencia de forma determinante a resultante das energias do sistema, não alterando a relação entre a energia de volume e energia de superfície que determinam o tamanho crítico. No entanto, a precisão na determinação destes valores de tamanho não permite uma conclusão definitiva a este respeito. Isto é, o desvio padrão médio na determinação da área de superfície específica das amostras ($\sim 1,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) torna importante uma avaliação cuidadosa de todo o fenômeno para obterem-se conclusões realistas.

Desta maneira, torna-se interessante uma análise das energias dos sistemas por calorimetria de dissolução de alta temperatura para avaliação da ação do aditivo. As medidas de calor de dissolução das amostras de Al_2O_3 contendo 3 e 5 mol % Mg obtidas em diversas temperaturas anteriores a transformação são relacionadas na Tabela 4.2A. As áreas de superfície específica para as respectivas temperaturas de calcinação das amostras são mostradas na Tabela 4.2B. As condições dos ensaios foram semelhantes àquelas descritas para Al_2O_3 sem aditivos. Da mesma maneira há necessidade de correção das medidas devido à presença de H_2O adsorvida na superfície das amostras. O conteúdo total de H_2O foi determinado pela perda de massa total a 1550°C e a quantidade quimissorvida de H_2O foi determinada pela perda de massa a 125°C como descrito na seção experimental. O conteúdo de H_2O quimissorvida para cada amostra é mostrado na Tabela 4.2A. O calor de quimissorção de H_2O na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 5 % Mg foi medido utilizando técnica de microcalorimetria de adsorção de gases. A Figura 4.14A mostra os resultados de calor de adsorção de H_2O em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 5 % Mg em função da cobertura de OH nas partículas. A título de comparação são colocados no gráfico os dados referentes à alumina sem aditivos obtidos neste trabalho.

Tabela 4.2A. Sumário dos resultados das análises de calorimetria de dissolução de alta temperatura e os conteúdos de H₂O das amostras de Al₂O₃ contendo Mg . As amostras de 5M1 a 5M6 são γ -Al₂O₃ 5 mol% Mg, e 3M1 a 3M3 são γ -Al₂O₃ 3 mol% Mg. ΔH_{sol} é o calor de dissolução e ΔH_c é o valor corrigido para o conteúdo H₂O. Os erros apresentados são desvios padrões. * O conteúdo de H₂O adsorvido foi medido por perda de massa (gramas de H₂O por grama de Al₂O₃) e transformado calculando o número de moléculas de H₂O dividido pela área de superfície específica de cada amostra em nm².

Amostra	x in Mg _n Al _{2-n} O _{3-n} . x H ₂ O (equilíbrio)	H ₂ O Quimissorvida (OH nm ⁻²) *	ΔH_{sol} (kJ g ⁻¹ Mg _n Al _{2-n} O _{3-n} . x H ₂ O)	ΔH_{sol} (kJ mol ⁻¹ Mg _n Al _{2-n} O _{3-n} . x H ₂ O)	Número de ensaios	ΔH_c (kJ mol ⁻¹ Mg _n Al _{2-n} O _{3-n})
5M1	0,659	18,5	1122,79	158,8 ± 1,2	4	79,9 ± 1,2
5M2	0,439	18,0	1003,2 ± 15,6	106,7 ± 1,2	6	89,8 ± 1,2
5M3	0,392	16,9	978,8 ± 22,6	105,3 ± 1,4	12	86,1 ± 0,8
5M4	0,490	21,6	1005,2 ± 8,0	105,2 ± 2,1	8	92,1 ± 1,3
5M5	0,438	19,7	994,1 ± 13,4	106,7 ± 1,2	8	89,0 ± 1,0
5M6	0,326	17,6	976,5 ± 7,7	102,3 ± 0,8	9	99,0 ± 1,4
3M1	0,507	20,4	1011,7 ± 16,7	110,6 ± 1,6	8	81,3 ± 1,7
3M2	0,443	19,4	981,1 ± 11,1	106,5 ± 1,3	7	83,8 ± 1,1
3M3	0,380	16,6	1016,9 ± 15,1	108,7 ± 1,6	6	94,7 ± 1,5

Tabela 4.2B. Caracterização das amostras preparadas nas temperaturas indicadas na tabela. As fases foram identificadas como exclusivamente de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por difração de raios X e a área específica foi medida por adsorção de N_2 (BET).

Amostra	Temperatura (°C)	Área de Superfície Específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
5M1	950	147,6
5M2	1040	100,3
5M3	1050	95,7
5M4	1060	93,6
5M5	1065	91,8
5M6	1075	76,2
3M1	1040	102,5
3M2	1050	94,5
3M3	1060	94,1

Figura 4.14 – Entalpia de adsorção de H₂O na superfície do γ -Al₂O₃ em função da cobertura de OH. (A) Entalpia de adsorção medida para γ -Al₂O₃ (●) e γ -Al₂O₃ contendo 5 mol% Mg (Δ). (B) Integral das medidas de calor de adsorção para (●) γ -Al₂O₃ e (Δ) γ -Al₂O₃ contendo 5 mol% Mg.

Nota-se uma variação de apenas $\sim 0,1 \text{ J m}^{-2}$ entre as energias integradas de adsorção de H₂O em γ -Al₂O₃ e γ -Al₂O₃ contendo Mg (Figura 4.14B). Este valor está pouco acima dos erros experimentais, não podendo assim ser diretamente relacionado à presença de sítios de menor energia na superfície do sistema contendo aditivo. Há indícios, portanto, de que as energias de superfície são similares para ambas amostras, sugerindo uma distribuição homogênea do aditivo na estrutura da partícula, desde que havendo segregação superficial preferencial esta diminuiria a energia de superfície [5,1].

A formação de solução sólida é assim reforçada analisando a curva de difração de raios X do $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ contendo 5 mol% Mg apresentada na Figura 4.13 e o detalhe na Figura 4.15. Nestes gráficos, apesar da ausência de picos de fases secundárias, observa-se uma variação na intensidade e um pequeno deslocamento dos picos relacionados aos planos (220) – associado à alumínios tetraédricos na estrutura - e (222) – associados a alumínios tetraédricos e octaédricos da estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - sugerindo uma substituição do íon Mg^{2+} na rede cristalina, seguindo uma diminuição na ordenação da sub-rede .

Figura 4.15 – Difração de raios X da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ contendo Mg. No detalhe os picos referentes aos planos (220) e (222) são alterados com a introdução do aditivo.

A presença do aditivo formando solução sólida pode alterar o processo de difusão na rede. Para avaliação do efeito desta distribuição do aditivo na entalpia de rede e de superfície, no entanto, recorre-se aos dados de calorimetria de dissolução. Utilizando os dados de adsorção para correção das medidas de calorimetria são obtidos os resultados apresentados na Figura 4.16 e na Tabela 4.2A. Para efeito comparativo, apresentam-se no gráfico os resultados obtidos para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sem aditivos descritos na seção anterior. Vale comentar que neste

estudo comparativo a fórmula molecular utilizada nos cálculos das entalpias é $\text{Al}_{8/3}\text{O}_4$. Apesar da fórmula mais precisa para a estrutura de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ter sido reportada como $\text{Al}_{8/3}\text{O}_4$, Al_2O_3 tem sido utilizada para amostras puras sem representar discrepâncias nos calores de solução principalmente para estudos comparativos com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [5327]. O uso de $\text{Al}_{8/3}\text{O}_4$ acarretaria apenas um pequeno incremento nos valores totais, mas ainda fazendo com que os resultados continuem próximos dos valores encontrados na literatura.

Figura 4.16 – Calor de dissolução em função da área de superfície específica da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ contendo Mg como aditivo. Neste resultado os dados para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ são corrigidos para a fórmula $\text{Al}_{8/3}\text{O}_4$.

Para a avaliação do papel do aditivo Mg no calor de solução da alumina é conveniente tomar como referência a fórmula $\text{Al}_{8/3}\text{O}_4$, levando em consideração que há a formação da solução sólida entre $\text{Al}_{8/3}\text{O}_4$ e MgAl_2O_4 . Isto torna viável um estudo comparativo com os valores da literatura [4] se considerando a solução ideal do ponto de vista da entalpia do sistema. Ademais, a hipótese de formação de uma solução sólida de Al_2O_3 e MgAl_2O_4 é pouco provável devido ao balanço

de sítios nas estruturas. Assim, na Figura 4.16 são apresentados os dados de calorimetria para Al_2O_3 sem aditivos corrigidos em relação à Figura 4.11 para a fórmula $\text{Al}_{8/3}\text{O}_4$ e para a alumina contendo 5 mol % de Mg, sendo que a fórmula usada foi $(0.069)\text{MgAl}_2\text{O}_4 (0.931) \text{Al}_{8/3}\text{O}_4$.

Uma inclinação muito semelhante das curvas de calor de adsorção em função da área de superfície específica para estrutura sem aditivos e contendo Mg é observada. Este dado é coerente com os obtidos na adsorção de H_2O que já indicavam energias de superfície similares (Figura 4.14). Pelas inclinações das retas na Figura 4.16 determina-se uma energia de superfície de $1,62 \text{ J m}^{-2}$ para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ contendo 5 mol% Mg e $1,68 \text{ J m}^{-2}$ para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, coerente com uma solução sólida do aditivo sem segregação preferencial.

A título de comparação, uma solução sólida ideal de $(0.069)\text{MgAl}_2\text{O}_4$ e $(0.931) \text{Al}_{8/3}\text{O}_4$ utilizando os calores de solução obtidos na literatura para MgAl_2O_4 ($165,20 \text{ kJ mol}^{-1}$) [4] e $\text{Al}_{8/3}\text{O}_4$ ($93,58 \text{ kJ mol}^{-1}$) [5327], leva a um calor total de $127,56 \text{ kJ mol}^{-1}$. Este resultado indica que o Mg deve aumentar o calor de dissolução de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, o que é coerente com os dados comentados abaixo. Este tipo de análise também sugere que o íon Mg em solução sólida no $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ deve alocar-se nos sítios semelhantes ao Mg na fase MgAl_2O_4 , i.e. sítios tetraédricos [4].

O aumento nos valores absolutos de calor de dissolução pode ser atribuído à presença de Mg (Figura 4.16), sendo a entalpia de solução para partículas crescidas (área de superfície específica virtualmente igual a zero) de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ contendo 5 mol% igual a $112,40 \text{ kJ mol}^{-1}$. Esse aumento no calor de dissolução em relação a alumina sem aditivos ($76,08 \text{ kJ mol}^{-1}$ – Figura 4.11) é relacionado com um aumento na estabilidade da fase, desde que é necessária maior energia para quebra das ligações químicas da estrutura. Isso é coerente com um aumento na temperatura de transformação, como observado, atribuindo assim uma causa termodinâmica a este fenômeno em adição aos fenômenos cinéticos conhecidos [8]. Os dados para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ contendo 3 mol% também são apresentados na Figura 4.16 e são bastante semelhantes. Esta semelhança, em conjunto com as temperaturas de transformação bastante próximas para estas duas composições, indica que as energias do sistema são importantes no processo de transformação e

a pequena diferença pode ser atribuída aos fatores cinéticos mais pronunciados nas amostras contendo 5 mol% Mg. Vale notar que não se pode atribuir todo o aspecto da transformação à ação termodinâmica do aditivo. Isto é indicado pelo tamanho crítico semelhante para as amostras de 3 e 5 mol% Mg, mostrando que o balanço de energias do sistema alcançou um limite para estas concentrações, estando os demais efeitos na temperatura de transformação associados à cinética de difusão.

Não fica evidente uma mudança no tamanho crítico de transformação em relação a alumina pura devido às imprecisões relacionadas aos ensaios utilizados para esta determinação, mas ficou demonstrada a ação do aditivo como estabilizador da fase γ -Al₂O₃. A mudança de tamanho crítico fica mais evidente, no entanto, para a ação do Zr como aditivo para a transformação como será apresentado na próxima seção. Este aditivo muda a energia de superfície da partícula e prova que uma modificação desta energia em particular tem mais importância que uma modificação na energia de volume para esta transformação.

O efeito do Mg na cinética de transformação está relacionado tanto à sua valência quanto ao seu raio iônico. Sendo um íon divalente, a presença deste na estrutura de γ -Al₂O₃ deveria estar relacionada à formação de vacâncias de oxigênio a fim de manter a neutralidade. No entanto, sabe-se que há a formação espontânea de vacâncias de alumínio no espinélio γ -Al₂O₃ para a compensação de um excesso de cargas negativas. A presença do Mg na estrutura deveria assim diminuir a diferença de cargas e tornando a estrutura mais compacta pela diminuição do número de vacâncias de alumínio. Esse fenômeno, associado ao maior raio iônico do Mg²⁺ (0,57 Å) em relação ao Al³⁺ (0,39 Å para coordenação IV), podem estar relacionados à diminuição do fluxo de massa pela rede durante a transformação e, portanto, ao aumento da temperatura de transformação.

4.5 Efeito do íon Zr na transformação de fase γ - α da Al₂O₃

A Figura 4.17 mostra os ensaios de DTA apontando a variação da temperatura do pico relativo à transformação α - γ alumina em função da presença de Zr como aditivo.

Figura 4.17 – Análise térmica diferencial (DTA) e áreas de superfície da Al_2O_3 contendo Zr como aditivo. As áreas de superfície específicas são referentes as amostras contendo (Δ) 1 mol% de Zr e ($\square$) 2 mol% Zr. O pico de DTA de maior temperatura é relativo à amostra contendo 2 % Zr. No detalhe a derivada da curva de DTA da amostra contendo 1 mol% Zr.

Nota-se a partir da derivada da DTA que o início da transformação é modificado para 1190 °C na amostra contendo 1 mol% de Zr e 1205 °C na amostra de 2 mol % (derivada não mostrada na figura). Na mesma figura são apresentadas as áreas de superfície específica das amostras tratadas em temperaturas anteriores à transformação. O tamanho crítico da transformação é consideravelmente aumentado (diminuição da área de superfície específica) em relação aquele determinado para a alumina livre de aditivos, e valores de área de aproximadamente $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ são observados para as amostras imediatamente anteriores à transformação.

Baseado nas considerações termodinâmicas da transformação, estes valores de área específica são coerentes com a diminuição da energia de volume e ou da energia de superfície. Para poder seguir a discussão com coerência deve-se, no entanto, examinar as fases presentes na situação anterior à transformação. A

Figura 4.18 mostra a curva de difração de raios X das amostras. Apenas o espinélio $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode ser observado e uma comparação com os gráficos de difração apresentados para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sem aditivos (Figura 4.8) indicam uma maior cristalização, coerente com a menor área de superfície específica medida, não havendo indícios de solubilização do aditivo na rede.

Figura 4.18 – Difração de raios X de amostras de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ contendo Zr como aditivo e tratadas à 10 °C abaixo da temperatura de início da transformação de fase.

Para se avaliar a energia total do sistema pouco antes da transformação de fase foi realizada a calorimetria de dissolução de alta temperatura utilizando borato de chumbo como solvente. Assim como para os ensaios descritos para Al_2O_3 sem aditivos e contendo Mg como aditivo, as medidas necessitam de correção pela presença de H_2O adsorvida na superfície. A Figura 4.19A mostra a entalpia de adsorção de H_2O na superfície da alumina contendo 2 mol% Zr para posterior utilização para a correção.

Figura 4.19 – Entalpia de adsorção de H₂O na superfície do $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ contendo Zr em função da cobertura de OH. (A) Entalpia de adsorção medida para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (●) e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ contendo Zr (▲). (B) Integral das medidas de calor de adsorção (●) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e (▲) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ contendo Zr.

Os gráficos mostram o calor de adsorção em função da cobertura de OH na superfície. Comparando os resultados com os obtidos para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, também apresentados nesta figura, é possível constatar uma diminuição significativa nos calores de adsorção. Isto indica a presença de sítios de menor energia na amostra com Zr, o que é confirmado pela integral dos valores da Figura 4.19A apresentados na Figura 4.19B e que mostrou uma diminuição média de 0,6 J m⁻².

Este resultado é um indício de diminuição da energia de superfície o que foi verificado pela análise de calorimetria de solução que será apresentada a seguir. A presença destes sítios de menor energia deve estar relacionada a um fenômeno de segregação do Zr na superfície das partículas [1] . De fato, a segregação de íons aditivos tem sido observada em alguns materiais sintetizados pelo método dos precursores poliméricos [10,6,1-4] . A presença destes íons segregados gera diminuição da energia de superfície e conseqüências na microestrutura e propriedades das partículas [2,1-4] .

Os resultados de calorimetria de dissolução corrigidos utilizando-se os dados de energia de adsorção de H₂O são apresentados na Figura 4.20 e na Tabela 4.3A e comparados com a γ -Al₂O₃ sem aditivos, sendo possível se demonstrar a diminuição na energia de superfície ocasionada pela presença dos íon Zr.

Figura 4.20 – Calor de dissolução em função da área de superfície específica do γ -Al₂O₃ contendo Zr. A linha reta contínua mostra os valores extrapolados de γ -Al₂O₃ sem aditivos.

Os dados para Al_2O_3 extrapolados para áreas semelhantes às das amostras contendo Zr são mostrados para comparação na Figura 4.20. Vale notar que não foram preparados pós de alumina contendo Zr de áreas de superfície mais elevadas devido a dificuldades experimentais relacionadas à síntese do material. Sendo a energia de adsorção de H_2O na superfície relativamente baixa, não há uma estabilização da superfície por moléculas de água durante o processo de síntese, permitindo um coalescimento significativo a baixas temperaturas.

Tabela 4.3A. Sumário dos dados de calorimetria de dissolução de alta temperatura das amostras dopadas com Zr e dos resultados dos conteúdos de H₂O. As amostras de 1Z1 a 1Z4 são γ -Al₂O₃ contendo 1 mol% Zr, de 2Z1 a 2Z4 são γ -Al₂O₃ contendo 2 mol% Zr. ΔH_{sol} é o calor de dissolução e ΔH_{c2} é o valor corrigido para o conteúdo H₂O. Os erros apresentados são desvios padrões. * O conteúdo de H₂O adsorvido foi medido por perda de massa (gramas de H₂O por grama de Al₂O₃) e transformado calculando o número de moléculas de H₂O dividido pela área de superfície específica de cada amostra em nm².

Amostra	x em Al ₂ O ₃ .x H ₂ O (equilíbrio)	H ₂ O Quimissorvida (OH nm ⁻²) *	ΔH_{sol} (J g ⁻¹ Al ₂ O ₃ .xH ₂ O)	ΔH_{sol} (kJ mol ⁻¹ Al ₂ O ₃ .xH ₂ O)	Número de ensaios	ΔH_c (kJ mol ⁻¹ Al ₂ O ₃)
1Z1	0,212	36,3	867,2 ± 11,2	88,6 ± 1,0	7	79,6 ± 1,1
1Z2	0,186	40,9	884,4 ± 23,5	90,2 ± 2,1	6	81,9 ± 1,8
1Z3	0,183	65,1	859,4 ± 32,0	87,7 ± 2,9	6	79,7 ± 1,4
1Z4	0,077	36,4	829,9 ± 28,3	84,6 ± 2,5	4	81,5 ± 2,0
2Z1	0,148	28,3	814,4 ± 14,9	83,1 ± 1,3	3	77,8 ± 1,3
2Z2	0,137	44,1	869,3 ± 6,3	88,7 ± 0,5	6	82,2 ± 0,4
2Z3	0,223	98,5	853,4 ± 9,9	87,3 ± 1,1	5	79,6 ± 0,9
2Z4	0,105	40,3	859,5 ± 3,9	87,7 ± 2,3	4	83,4 ± 2,5

Tabela 4.3B. Áreas de superfície específica das amostras preparadas nas temperaturas indicadas na tabela. As fases foram identificadas como exclusivamente γ -Al₂O₃ por difração de raios X e as áreas de superfície foram medidas por adsorção de N₂ (BET).

Amostra	% mol de Zr	Temperatura (°C)	Área de superfície específica (m ² g ⁻¹)
1Z1	1	1000	25,8
1Z2	1	1155	17,2
1Z3	1	1175	13,7
1Z4	1	1190	9,4
2Z1	2	1000	29,4
2Z2	2	1170	10,1
2Z3	2	1190	11,33
2Z4	2	1200	11,56

Na Figura 4.20 notam-se dois pontos importantes: há um aumento no calor de dissolução da γ -Al₂O₃ 1 mol% Zr em relação a γ -Al₂O₃ sem aditivos e também uma diminuição na inclinação da reta referente à amostra contendo aditivo. O aumento no calor absoluto de solução da rede cristalina pode ser observado na extrapolação das curvas para área de superfície específica zero, simulando uma situação de partículas coalescidas. Esse resultado é semelhante àquele apresentado para Al₂O₃ contendo Mg, onde a solubilização está relacionada com uma estabilização da rede. Para γ -Al₂O₃ um valor de 76,08 kJ mol⁻¹ foi medido, enquanto que para Al₂O₃ 1 mol% Zr foi de 81,81 kJ mol⁻¹. Esta estabilização da rede é coerente com um aumento na temperatura de transformação, mas se por alguns instantes desconsiderarmos os fatores cinéticos, pode-se dizer que, comparando os resultados obtidos para energia de dissolução de Al₂O₃ 5 mol% Mg (112,40 kJ mol⁻¹) e Al₂O₃ 1 mol% Zr (81,81 kJ mol⁻¹), as amostras contendo

Mg seriam mais estáveis e portanto deveriam apresentar temperaturas de transformação mais elevadas do que as contendo Zr.

Neste ponto, o efeito da variação na energia de superfície gerada pela presença do íon deve ser considerado. Sendo o tamanho crítico, e assim a temperatura de transformação, dependente de um balanço de energias entre a superfície e a rede cristalina, a diminuição na energia de superfície gerada pelo íon Zr tem consequências relevantes. Uma energia de superfície de $0,82 \text{ J m}^{-2}$ para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 1 mol% Zr foi determinada (Figura 4.20), enquanto que para o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sem aditivos é $1,61 \text{ J m}^{-2}$. Este resultado confirma a diminuição de energia de superfície conforme esperado pelos dados de tamanho crítico e de entalpia de adsorção de H_2O . Utilizando a Equação (1.1), que considera uma partícula esférica e um balanço entre a energia de volume e de superfície para determinação do tamanho crítico, pode-se calcular a variação de tamanho crítico gerada pela diminuição da energia de superfície de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ medida. Uma variação de aproximadamente $55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ na área crítica foi calculada considerando a diferença na energia de volume entre a amostra sem aditivos e a contendo Zr. Este valor é coerente com os dados apresentados de áreas de superfície críticas ($\sim 75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para Al_2O_3 e $\sim 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para Al_2O_3 1 mol% Zr), indicando que o aditivo age fundamentalmente na termodinâmica do fenômeno de transformação, colocando o efeito do aditivo na cinética do sistema em um plano secundário. Apesar disto, o efeito cinético não pode ser desconsiderado completamente. Assim como para as amostras dopadas com Mg, apesar da semelhança nas energias determinadas para aos pós contendo 1 e 2 mol % Zr, inclusive para a energia de superfície, há uma diferença significativa nas temperaturas de transformação de 15°C sendo, no entanto, os tamanhos críticos são bastante semelhantes. Esta diferença pode estar tanto relacionada às imprecisões nas determinações das energias (ou dos tamanhos críticos) ou a fatores cinéticos. Estes últimos estariam ligados às mudanças de composição da superfície devido à segregação do íon Zr, como será descrito em mais detalhes na próxima seção através de análises de XPS. Esta mudança de composição certamente modifica os mecanismos de difusão, interferindo na temperatura final da transformação [3,4] .

Note que o calor de dissolução elevado para amostras coalescidas de alumina contendo Zr não é incoerente com a segregação do íon na superfície, isto porque a segregação de um íon ocorre geralmente após a saturação (em termos energéticos) da rede [1-4] . Esta pequena porção de íons em solução sólida é responsável por uma mudança significativa na energia de volume, visto seu elevado raio iônico.

4.6 Detecção da segregação do íon Zr na superfície da γ -Al₂O₃

Tendo sido observado o relevante efeito do íon Zr na diminuição da energia de superfície da γ -Al₂O₃ e, por conseqüência, no aumento da temperatura de transformação de fase, o próximo passo é estudar a causa deste efeito tão pronunciado na superfície da partícula, relacionando, se possível, com a posição do íon na rede e suas características químicas. Como descrito, espera-se que esta ação do íon esteja intimamente relacionada à segregação deste na superfície [1,1-4,1-4] . Isto é, a diminuição da energia de superfície pela presença de um excesso de superfície é termodinamicamente predita, mas esta relação para óxidos é apenas descrita indiretamente através de análises microestruturais na literatura [1-4,1-4] . A verificação de uma diminuição do tamanho médio de partículas com o aumento da concentração de um aditivo é vista como uma destas evidências. A proposição é feita a partir do modelo de coalescimento de Ostwald , que considera a energia superficial como uma das variáveis controladoras do tamanho final da partícula. Djuricic e colaboradores [3] verificaram este comportamento para Al₂O₃ contendo Zr como aditivo. No entanto, naquela ocasião não foi proposta relação entre tal fenômeno e uma diminuição na energia de superfície causada pela segregação do íon.

A posição do íon na rede pôde ser definitivamente determinada utilizando técnica de fotoelétrons excitados por raios X - XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Esta técnica fornece dados sobre a composição atômica da superfície, a identificação elementar, o estado químico e o número de coordenação dos átomos locados próximos à superfície da amostra. Deste modo, é possível analisar a composição da superfície evidenciando qualquer processo de segregação. A Tabela 4.4 apresenta os dados de XPS para amostras de γ -Al₂O₃

contendo 1 e 2 mol% de Zr. N_{Zr} e N_{Al} representam os números de mols de Zr e Al respectivamente. Para detecção dos átomos de Al foi utilizado o nível $2p$ com energia 74,6 eV; para o Zr foi usado o nível $3d^5$ com energia de 182,9 eV; e padrão C_{1s} determinado à 285,15 eV. Os dados apresentados para a razão atômica na rede cristalina são os dados nominais utilizados para síntese. Nota-se um excesso de Zr na superfície das partículas representado pelas razões apresentadas na tabela. O mesmo comportamento é observado para ambas concentrações, mas o efeito é mais pronunciado em 2 mol% Zr.

Tabela 4.4 – Resultados das medidas XPS das amostras de γ - Al_2O_3 contendo Zr (tratadas a 50 °C da temperatura de início da transformação de fase) mostrando a razão entre o número de mols calculado segundo a concentração de preparação das amostras e aquele obtido por XPS

% mol Zr	$(N_{Zr}/N_{Al})_{rede}$	$(N_{Zr}/N_{Al})_{XPS}$
1%	0,0050	0,0062
2%	0,010	0,0156

Os conjuntos dos dados de XPS e calorimetria de dissolução confirmam assim que a segregação do íon Zr na superfície está intimamente relacionada à diminuição da energia de superfície. Este efeito abre uma nova perspectiva no estudo dos aditivos na transformação de fase da alumina, deixando clara uma relação entre posicionamento do íon e sua ação na termodinâmica do fenômeno.

Uma explicação química para a segregação do íon Zr na superfície, que não é esperada para o Mg ou para o Mn como será apresentado a seguir, pode ser sugerida não apenas considerando o elevado número atômico do elemento em conjunto com seu raio iônico (também elevado se comparado com aquele do Al^{3+}), mas também considerando a estrutura cristalina mais termodinamicamente estável de cada óxido. Isto é, sabe-se que o íon Zr não é propenso à formação de estruturas espinélio, o que poderia induzir sua segregação na superfície como observado. Existem, no entanto, estruturas espinélio estáveis para ambos Mg e

Mn, mostrando que sua alocação na rede cristalina espinélio com defeito de γ - Al_2O_3 é estável, desfavorecendo a segregação superficial.

4.7 Efeito do íon Mn na transformação de fase γ - α da Al_2O_3

Visto o efeito dos íons retardadores da transformação, nesta seção será abordada a ação aceleradora do íon Mn no processo. A Figura 4.21 mostra o efeito do íon manganês na temperatura de transformação de fase γ - α da alumina. Nota-se uma diminuição significativa da temperatura de transformação progressiva com o aumento na concentração do aditivo, observada pelo pico exotérmico do DTA e pela derivada destas curvas (apenas a derivada para 10 mol% Mn é mostrada), sendo a transformação decrescida para 1015 °C com adição de 5 mol% Mn e para 980 °C com 10 mol% Mn. Na mesma figura são apresentadas as áreas de superfície específica das amostras calcinadas anteriormente à transformação para avaliação da presença de um tamanho crítico.

Figura 4.21 – Análise Térmica Diferencial (DTA) e áreas de superfície da Al_2O_3 contendo Mn como aditivo. As áreas de superfície específica são referentes a (Δ) 5 mol% Mn e ($\square$) 10 mol% Mn. No detalhe a derivada da curva de DTA para amostra contendo 10 mol % Mn para determinação da temperatura de início da reação.

Nota-se uma área de superfície específica crítica similar para o início da transformação em ambas amostras contendo Mn assim como para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\sim 75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Este efeito de área similar foi também observado para o Mg, mas neste caso as medidas de energia de superfície e calor de dissolução indicaram que a semelhança esta relacionada a imprecisões na determinação do valor crítico. Para as amostras dopadas com Mn, no entanto, torna-se mais complicada uma avaliação do efeito deste aditivo nas energias do sistema devido aos diversos estados de oxidação deste elemento.

Análises de XPS mostram a presença de dois ou mais estados de oxidação para o Mn nas amostras de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A impossibilidade de detecção precisa da fração de cada estado de oxidação na estrutura pelas técnicas disponíveis tornou o ensaio de calorimetria de dissolução inadequado para este sistema. Isso porque quando da introdução da amostra no solvente, há redução ou oxidação do manganês para o estado estável dissolvido no solvente, Mn^{2+} . Estas reações são associadas a liberações ou absorções de calor, interferindo nas medidas. Desta maneira, o estudo restringe-se à medida da energia de adsorção de H_2O e a uma análise microestrutural que pôde revelar importantes informações sobre a ação deste íon.

O mecanismo de atuação do aditivo na redução da temperatura de transformação pode ser analisado, primeiramente, avaliando as hipóteses apresentadas na literatura sobre os reguladores deste fenômeno. Supondo a hipótese de segregação do aditivo na superfície da γ -alumina [3], assim como para o fenômeno observado para o íon Zr^{2+} , o valor da energia livre por volume da rede não seria portanto alterado, pois as ligações não são rompidas ou distorcidas, mantendo-se a simetria da rede. Assim, a energia livre de volume do material sem aditivo e contendo o aditivo seria a mesma. A energia de superfície, por sua vez, seria modificada pelo excesso do aditivo na região e alteraria o tamanho crítico da transformação, desde que este é fundamentalmente dependente da relação entre as energias de superfície e de rede.

No entanto, observando os tamanhos críticos semelhantes, aplicando o modelo de tamanho crítico com partículas esféricas (Equação 1.1) e fixando o valor da energia de volume como constante, obtêm-se como resultados valores de

energias de superfície também semelhantes para cada material. Isto é, a hipótese de variação de energia superficial para este sistema pode não ser verdadeira, a menos que acompanhada por uma variação proporcional de energia na rede.

A Figura 4.22 mostra a entalpia de adsorção de H_2O na superfície de uma amostra de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ contendo 5 mol% Mn. Apesar de não poder ser diretamente relacionada à energia de superfície do material, este ensaio pode indicar a energia relativa dos sítios presentes. Comparando os resultados obtidos para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ contendo Mn, nota-se a presença de sítios de energias bastante semelhantes para as duas amostras. Isto é coerente com uma distribuição sem segregação na superfície, gerando energias de superfície parecidas, mas indicando possíveis modificações na energia de volume. A presença de tamanhos críticos bastante semelhantes, no entanto, indica que mesmo havendo diferença de energia entre a rede sem aditivos e contendo Mn, essa diferença não altera significativamente a transformação. O caso é semelhante ao do aditivo Mg previamente estudado, mas com ação inversa, *i.e.* a presença do íon na rede deveria desestabilizar a rede o pouco suficiente para manter os tamanhos críticos dentro dos erros de detecção. Os dados, portanto sugerem que há um fator cinético determinante na ação deste aditivo que está relacionado à solubilização do íon.

Figura 4.22 – Entalpia de adsorção de H₂O na superfície da γ -Al₂O₃ 5 mol% Mn em função da cobertura de OH. (A) Entalpia de adsorção medida da γ -Al₂O₃ pura (●) e γ -Al₂O₃ contendo Mn (Δ). (B) Integral das medidas de calor de adsorção (●) γ -Al₂O₃ pura e (Δ) γ -Al₂O₃ contendo Mn.

Contudo, levando em consideração o sinal Mn $2p^3$ (642,45 +/- 0,15 eV), que pode ser atribuído ao Mn⁴⁺, e o sinal Al $2p^3$ da alumina à 74,6 eV fica evidente que não existe um excesso de superfície quando a razão dos sinais é comparada a razão atômica calculada a partir das quantidades de preparação dos óxidos (Tabela 4.5)

Tabela 4.5 – Resultados das medidas XPS das amostras de γ -Al₂O₃ contendo Mn mostrando a razão entre o número de mols calculado segundo a concentração de preparação das amostras e aquele obtido por XPS

% mol Mn	Mn 2p ³	(N _{Mn} /N _{Al}) _{rede}	(N _{Mn} /N _{Al}) _{XPS}
5%	642,3	0,026	0,025
10%	642,6	0,055	0,057

A solubilização na rede foi estudada por difração de raios X onde foi analisando o deslocamento de picos na curva de DRX das amostras com estruturas tratadas nas temperaturas ao longo da transformação. A curva de difração na Figura 4.23 mostra a presença de reflexões características dos planos do espinélio γ -Al₂O₃ tanto para γ -Al₂O₃ como para γ -Al₂O₃ contendo manganês. Uma observação mais detalhada das curvas de difração de raios X revela uma influência considerável do aditivo Mn na estrutura do espinélio, podendo ser associada a uma solubilização do íon na rede, o que poderia interferir em fatores difusionais para a transformação de fase da alumina.

Figura 4.23 – Difração de raios X de amostras de γ -Al₂O₃ contendo Mn como aditivo e tratadas à 10 °C da temperatura de início da transformação de fase.

A Figura 4.24 ressalta um deslocamento do pico de reflexão do plano (220) com a inclusão do aditivo. Através de refinamentos Rietveld de DRX e cálculos da estrutura sobre os resultados de difração propôs-se a associação das zonas de reflexão com sub-redes de alumínio tetraédricos, octaédricos e sub-redes de oxigênio presentes no espinélio. Desta maneira, o plano (220) seria relacionado exclusivamente a sub-rede de Al tetraédricos, o que caracteriza uma substituição acentuada do Mn nestes sítios.

Figura 4.24 – Difração de raios X de amostras de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ contendo 5 % Mn como aditivo e tratadas anteriormente à transformação de fase. Nos detalhes a diminuição dos picos de reflexão.

Apesar da ausência de reflexões particulares dos sítios da sub-rede de Al octaédrico, reflexões com participação pronunciada destes sítios também apontam deslocamentos, como por exemplo: os planos (440) e (222). O plano (222) (Figura 4.24) foi correlacionado à ação conjunta dos sítios octaédricos e sub-rede de oxigênio. Observando o deslocamento para ângulos menores, bem como diminuição da intensidade do pico. Acredita-se que haja substituição do Mn também nos sítios octaédricos e ainda uma diminuição na ordenação da sub-rede.

Sendo a maior parte dos íons Mn com valência quatro neste sistema e considerando a semelhança entre os raios atômicos de Mn^{4+} e Al^{3+} , espera-se a substituição com formação de vacâncias catiônicas de alumínio [4]. Estas vacâncias em conjunto com a desordenação da rede seriam responsáveis pelo aumento da difusão no sistema e conseqüente aumento do crescimento de grão, como observado nas análises de área superficial, onde o pó contendo o aditivo tem tamanho de partícula maior numa temperatura de calcinação menor (Figura 4.21).

A coincidência dos valores críticos de transformação observada para as estruturas contendo ou não o aditivo desacredita a origem destes na nucleação

heterogênea como proposto. Os dados reforçam a idéia de que a origem da transformação baseia-se na associação de fatores energéticos e cinéticos. O tamanho crítico é fundamental para transformação, tendo sua origem na razão de energia de superfície e de rede do material, mas o alcance da configuração crítica pelo sistema é controlado por fatores cinéticos, que são modificados pela inclusão de aditivos tais como o íon Mn.

O efeito do Mn é progressivo com a concentração, desde que a substituição na rede e desordenação da sub-rede do oxigênio são graduais. Deste modo, quanto maior a concentração do aditivo, maior a cinética de crescimento, e portanto menor a temperatura necessária para o alcance do tamanho crítico. Uma saturação da rede pelo aditivo causaria a diminuição do efeito deste como agente redutor da temperatura de transição, desde que a cinética não seria por mais alterada já que a quantidade de defeitos é estável.

5 CONCLUSÕES

Uma nova abordagem para a avaliação da ação de íons aditivos na transformação de fase γ - α do Al_2O_3 foi apresentada. Os calores de dissolução dos sistemas sem aditivos e contendo Mg, Mn ou Zr foram medidos e as energias de superfície puderam ser determinadas. Análises microestruturais foram realizadas nos pós em temperaturas anteriores à transformação de fase de modo a avaliar a presença de um tamanho crítico de partícula para a transformação e correlacioná-los com os dados de energia determinados. As seguintes conclusões foram obtidas:

1. Houve um aumento na temperatura de transformação de fase γ - α da alumina para as amostras contendo Mg em relação à amostra sem aditivos. Foi observada solubilização do aditivo na rede cristalina do γ - Al_2O_3 que aumentou sua estabilidade, medida através do calor de dissolução. A maior estabilidade, em conjunto com a ação cinética do aditivo que diminui o transporte de massa na rede cristalina, é responsável pelo efeito de aumento na temperatura de transformação;
2. A presença do íon Zr na estrutura aumentou a temperatura de transformação γ - α . Não foi detectada solubilização significativa do Zr na rede de γ - Al_2O_3 , mas segregação superficial foi confirmada por XPS. Esta segregação foi relacionada com uma diminuição da energia de superfície das partículas, medida por calorimetria de dissolução, que levou a uma maior estabilidade da fase γ - Al_2O_3 e postergação da transformação de fase. Em decorrência da menor energia de superfície da amostra contendo Zr em relação à amostra sem aditivos, o tamanho crítico de partícula foi maior, coerente com a teoria relacionando o tamanho crítico com um balanço entre as energias de rede e de superfície.
3. O íon Mn foi relatado como diminuidor da temperatura da transformação γ - α da alumina. A presença de um tamanho crítico de partícula comum

para o Al_2O_3 contendo 5 e 10 mol % Mn e para aquele livre de aditivo indicou que o íon não muda a razão entre as energias de rede e de superfície. O ensaio de energia de adsorção de H_2O na superfície sugeriu pouca ação deste na energia de superfície, indicando que a ação deste aditivo no sistema é fortemente difusional.

Este conjunto de dados abre um novo conceito na avaliação da ação de aditivos nos processos de alta temperatura, onde as mudanças nos parâmetros termodinâmicos dos processos devem ser avaliadas. Ressalta-se a relação observada entre segregação do íon Zr e diminuição da energia de superfície como uma inédita colaboração quando tratando de óxidos cerâmicos.

6 LISTA DE REFERÊNCIAS

- [1] ANSELL, S., KRISHNAN, S., WEBER, J.K.R., FELTEN, J.J., NORDINE, P.C., BENO, M.A., PRICE, D.L., SABOUNGI, M.L. (1997). Structure of liquid aluminum oxide. *Physical Review Letters* **78**, 464-466.
- [2] AUROUX, A., GERVASINI, A. (2003). Infrared spectroscopic study of the acidic character of modified alumina surfaces. *Adsorption Science & Technology* **21**, 721-737.
- [3] BAGWELL, R.B., MESSING, G.L. (1999). Effect of seeding and water vapor on the nucleation and growth of alpha-Al₂O₃ from gamma-Al₂O₃. *Journal of the American Ceramic Society* **82**, 825-832.
- [4] BAGWELL, R.B., MESSING, G.L., HOWELL, P.R. (2001). The formation of alpha-Al₂O₃ from theta-Al₂O₃: The relevance of a "critical size" and: Diffusional nucleation or "synchro-shear"? *Journal of Materials Science* **36**, 1833-1841.
- [5] BAUMANN, T.F., GASH, A.E., CHINN, S.C., SAWVEL, A.M., MAXWELL, R.S. SATCHER, J.H. (2005). Synthesis of high-surface-area alumina aerogels without the use of alkoxide precursors. *Chemistry of Materials* **17**, 395-401.
- [6] BERNARDI, M.I.B., CRISPIM, S.C.L., MACIEL, A.P., SOUZA, A.G., CONCEICAO, M.M., LEITE, E.R. LONGO, E. (2004). Synthesis and characterization of Al₂O₃/Cr₂O₃-based ceramic pigments. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **75**, 475-480.
- [7] BLONSKI, S., GAROFALINI, S.H. (1993). Molecular-Dynamics Simulations of Alpha-Alumina and Gamma-Alumina Surfaces. *Surface Science* **295**, 263-274.
- [8] BOZZOLO, G., FERRANTE, J., NOEBE, R.D., GOOD, B., HONEYCY, F.S., ABEL, P. (1999). Surface segregation in multicomponent systems: Modeling of surface alloys and alloy surfaces. *Computational Materials Science* **15**, 169-195.

- [9] BYE, G.C., SIMPKIN, G.T. (1974). Influence of Cr and Fe on Formation of Alpha-Al₂O₃ from Gamma-Al₂O₃. Journal of the American Ceramic Society **57**, 367-371.
- [10] BYE, G.C., SIMPKIN, G.T. (1978). Effect of Chromium and Iron in Solid-Solution on Point of Zero Charge of Alumina. Journal of Applied Chemistry and Biotechnology **28**, 116-118.
- [11] CALVET, E., PRAT, H. (1954). *Microcalorimetrie*. (Masson et Cie, Paris, France).
- [12] CASTRO, R.H.R., GOUVEA, D. (2003). Study of the influence of the Mn ion on the gamma-alpha alumina phase transition. Cerâmica **49**, 55-60.
- [13] CASTRO, R.H.R., HIDALGO, P., MUCCILLO, R., GOUVEA, D. (2003). Microstructure and structure of NiO-SnO₂ and Fe₂O₃-SnO₂ systems. Applied Surface Science **214**, 172-177.
- [14] CHIANG, Y.-M., BIRNIE, D., KINGERY, W.D. (1997). *Physical Ceramics - Principles for Ceramic Science and Engineering*. (John Wiley & Sons Inc., New York).
- [15] DE LEEUW, N.H., PARKER, S.C. (1999). Effect of chemisorption and physisorption of water on the surface structure and stability of alpha-alumina. Journal of the American Ceramic Society **82**, 3209-3216.
- [16] DJURICIC, B., PICKERING, S., GLAUDE, P., MCGARRY, D., TAMBUYSER, P. (1997). Thermal stability of transition phases in zirconia-doped alumina. Journal of Materials Science **32**, 589-601.
- [17] DÖRRE, E. (1984). *Alumina: processing, properties, and applications*. (Springer-Verlag, Berlin).
- [18] DOWDEN, D.A. (1949). Heterogeneous Catalysis .1. Theoretical Basis. Chemistry & Industry, 320-320.
- [19] DYNYS, F.W., HALLORAN, J.W. (1980). Formation of Alpha Al₂O₃ in Alum-Derived Gamma Al₂O₃. American Ceramic Society Bulletin **59**, 361-361.
- [20] DYNYS, F.W., HALLORAN, J.W. (1982). Alpha-Alumina Formation in Alum-Derived Gamma-Alumina. Journal of the American Ceramic Society **65**, 442-448.

- [21] FERET, F.R., ROY, D., BOULANGER, C. (2000). Determination of alpha and beta alumina in ceramic alumina by X-ray diffraction. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **55**, 1051-1061.
- [22] FERKEL, H., HELLMIG, R.J. (1999). Effect of nanopowder deagglomeration on the densities of nanocrystalline ceramic green bodies and their sintering behaviour. *Nanostructured Materials* **11**, 617-622.
- [23] FLASCHEN, S.S. (1955). An Aqueous Synthesis of Barium Titanate. *Journal of the American Chemical Society* **77**, 6194-6194.
- [24] GARVIE, R.C., GOSS, M.F. (1986). Intrinsic Size Dependence of the Phase-Transformation Temperature in Zirconia Microcrystals. *Journal of Materials Science* **21**, 1253-1257.
- [25] GATTA, G.D. (1985). Direct Determination of Adsorption Heats. *Thermochimica Acta* **96**, 349-363.
- [26] GAVRILOV, K.L., BENNISON, S.J., MIKESKA, K.R., LEVI-SETTI, R. (1999). Grain boundary chemistry of alumina by high-resolution imaging SIMS. *Acta Materialia* **47**, 4031-4039.
- [27] GLEITER, S.H. (2000). Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure. *Acta Materialia* **48**, 1-29.
- [28] GONZALEZ-MARTIN, M.L., LABAJOS-BRONCANO, L., JANCZUK, B., BRUQUE, J.M. (1999). Wettability and surface free energy of zirconia ceramics and their constituents. *Journal of Materials Science* **34**, 5923-5926.
- [29] GOUVEA, D., SMITH, A., BONNET, J.P. (1996). Manganese segregation on the surface of SnO₂ based powders. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* **33**, 1015-1023.
- [30] GOUVEA, D., VILLALOBOS, R.L., CAPOCCHI, J.D.T. (1999). Polymeric precursor synthesis of alumina containing manganese oxide. *Materials Science Forum* **299**, 91-96.
- [31] GUTIERREZ, G., TAGA, A., JOHANSSON, B. (2002). Theoretical structure determination of gamma-Al₂O₃. *Physical Review B* **65**.

- [32] HARDING, J.H., ATKINSON, K.J.W., GRIMES, R.W. (2003). Experiment and theory of diffusion in alumina. *Journal of the American Ceramic Society* **86**, 554-559.
- [33] HASS, K.C., SCHNEIDER, W.F., CURIONI, A., ANDREONI, W. (1998). The chemistry of water on alumina surfaces: Reaction dynamics from first principles. *Science* **282**, 265-268.
- [34] HASS, K.C., SCHNEIDER, W.F., WOLVERTON, C.M. (2000). Structure and surface chemistry of aluminas. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **220**, U174-U174.
- [35] HERNANDEZ, T., BAUTISTA, M.C. (2005). The role of the synthesis route to obtain densified TiO₂-doped alumina ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **25**, 663-672.
- [36] HRABE, Z., KOMARNENI, S., PACH, L., ROY, R. (1992). The Influence of Water-Vapor on Thermal Transformations of Boehmite. *Journal of Materials Research* **7**, 444-449.
- [37] IONESCU, A., ALLOUCHE, A., AYCARD, J.P., RAJZMANN, M., HUTSCHKA, F. (2002). Study of gamma-alumina surface reactivity: Adsorption of water and hydrogen sulfide on octahedral aluminum sites. *Journal of Physical Chemistry B* **106**, 9359-9366.
- [38] JANBEY, A., PATI, R.K., TAHIR, S., PRAMANIK, P. (2001). A new chemical route for the synthesis of nano-crystalline alpha-Al₂O₃ powder. *Journal of the European Ceramic Society* **21**, 2285-2289.
- [39] JOHNSTON, G.P., MUENCHHAUSEN, R., SMITH, D.M., FAHRENHOLTZ, W., FOLTYN, S. (1992). Reactive Laser Ablation Synthesis of Nanosize Alumina Powder. *Journal of the American Ceramic Society* **75**, 3293-3298.
- [40] KLEPPA, O.J. (1972). Oxide melt solution calorimetry. In *Colloq. Intern. CNRS N° 201 - Thermochimie*. pp. 119-127.
- [41] KOCHUBEI, D.I., KRIVENTSOV, V.V., KUSTOVA, G.N., ODEGOVA, G.V., TSYRULNIKOV, P.G., KUDRYA, E.N. (1998). Thermal activation of a post-combustion manganese-alumina catalyst studied by IR, UV spectroscopy, and EXAFS. *Kinetics and Catalysis* **39**, 274-281.

- [42] KORYABKINA, N.A., LITVAK, G.S., SHKRABINA, R.A., ISMAGILOV, Z.R. (1993). The Investigation of the Catalysts of Fuel Combustion Reactions .13. The Study of an Alumina Magnesia System Using the Thermal-Analysis Method. *Kinetics and Catalysis* **34**, 820-821.
- [43] KORYABKINA, N.A., SHKRABINA, R.A., USHAKOV, V.A., MOROZ, E.M., LANSBERG, M.F. ISMAGILOV, Z.R. (1996). Investigation of the catalysts of fuel combustion .15. Thermal stability of the $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system. *Kinetics and Catalysis* **37**, 117-122.
- [44] KRELL, A.MA, H. (1999). Nanocorundum - Advanced synthesis and processing. *Nanostructured Materials* **11**, 1141-1153.
- [45] KRYUKOVA, G.N., KLENOV, D.O., IVANOVA, A.S., TSYBULYA, S.V. (2000). Vacancy ordering in the structure of gamma- Al_2O_3 . *Journal of the European Ceramic Society* **20**, 1187-1189.
- [46] KUMAR, P.M., BORSE, P., ROHATGI, V.K., BHORASKAR, S.V., SINGH, P., SASTRY, M. (1994). Synthesis and Structural Characterization of Nanocrystalline Aluminum-Oxide. *Materials Chemistry and Physics* **36**, 354-358.
- [47] LAS, W.C., GOUVEA, D., SANO, W. (1999). EPR of Mn as densifying agent in SnO_2 powders. *Solid State Sciences* **1**, 331-337.
- [48] LEE, H.C., KIM, H.J., RHEE, C.H., LEE, K.H., LEE, J.S., CHUNG, S.H. (2005). Synthesis of nanostructured gamma-alumina with a cationic surfactant and controlled amounts of water. *Microporous and Mesoporous Materials* **79**, 61-68.
- [49] LESSING, P.A. (1989). Mixed-Cation Oxide Powders Via Polymeric Precursors. *American Ceramic Society Bulletin* **68**, 1002-1007.
- [50] LEVIN, I., BRANDON, D. (1998). Metastable alumina polymorphs: Crystal structures and transition sequences. *Journal of the American Ceramic Society* **81**, 1995-2012.
- [51] LI, J.G., SUN, X.D. (2000). Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline alpha-alumina powder. *Acta Materialia* **48**, 3103-3112.

- [52] LIPPENS, B.C., DEBOER, J.H. (1964). Study of Phase Transformations During Calcination of Aluminum Hydroxides by Selected Area Electron Diffraction. *Acta Crystallographica* **17**, 1312-&.
- [53] LODZIANA, Z., NORSKOV, J.K., STOLTZE, P. (2003). The stability of the hydroxylated (0001) surface of α -Al₂O₃. *Journal of Chemical Physics* **118**, 11179-11188.
- [54] LOONG, C.K., RICHARDSON, J.W., OZAWA, M. (1997). Structural phase transformations of rare-earth modified transition alumina to corundum. *Journal of Alloys and Compounds* **250**, 356-359.
- [55] MCHALE, J.M., AUROUX, A., PERROTTA, A.J., NAVROTSKY, A. (1997). Surface energies and thermodynamic phase stability in nanocrystalline aluminas. *Science* **277**, 788-791.
- [56] MCHALE, J.M., NAVROTSKY, A., KIRKPATRICK, R.J. (1998). Nanocrystalline spinel from freeze-dried nitrates: Synthesis, energetics of produce formation, and cation distribution. *Chemistry of Materials* **10**, 1083-1090.
- [57] MCHALE, J.M., NAVROTSKY, A., PERROTTA, A.J. (1997). Effects of increased surface area and chemisorbed H₂O on the relative stability of nanocrystalline γ -Al₂O₃ and α -Al₂O₃. *Journal of Physical Chemistry B* **101**, 603-613.
- [58] MESSING, G.L., KUMAGAI, M. (1994). Low-Temperature Sintering of Alpha-Alumina-Seeded Boehmite Gel. *American Ceramic Society Bulletin* **73**, 88-91.
- [59] MONCEAU, D., PETOT, C., PETOTERVAS, G., FRASER, J.W., GRAHAM, M.J.SPROULE, G.I. (1995). Surface Segregation and Morphology of Mg-Doped Alpha-Alumina Powders. *Journal of the European Ceramic Society* **15**, 851-858.
- [60] NAVROTSKY, A. (1977). Progress and New Directions in High-Temperature Calorimetry. *Physics and Chemistry of Minerals* **2**, 89-104.
- [61] NAVROTSKY, A. (2001). Thermochemistry of nanomaterials. *Nanoparticles and the Environment* **44**, 73-103.

- [62] NAVROTSKY, A. (2003). Energetics of nanomaterials: The competition between polymorphism and surface energy. Abstracts of papers of the American Chemical Society **225**, U939-U939.
- [63] NAVROTSKY, A. (2003). Energetics of nanoparticle oxides: interplay between surface energy and polymorphism. *Geochemical Transactions* **4**, 34-37.
- [64] NAVROTSKY, A. (2003). Materials and nanotechnology. *Mrs Bulletin* **28**, 92-94.
- [65] NAVROTSKY, A., RAPP, R.P., SMELIK, E., BURNLEY, P., CIRCONI, S., CHAI, L., BOSE, K. (1994). The Behavior of H₂O and CO₂ in High-Temperature Lead Borate Solution Calorimetry of Volatile-Bearing Phases. *American Mineralogist* **79**, 1099-1109.
- [66] OKADA, K., HATTORI, A., KAMESHIMA, Y., YASUMORI, A. (2000). Concentration effect of Cs⁺ additive on the gamma-Al₂O₃-to-alpha-Al₂O₃ phase transition. *Materials Letters* **42**, 175-178.
- [67] OKADA, K., HATTORI, A., KAMESHIMA, Y., YASUMORI, A., DAS, R.N. (2000). Effect of monovalent cation additives on the gamma-Al₂O₃-to-alpha-Al₂O₃ phase transition. *Journal of the American Ceramic Society* **83**, 1233-1236.
- [68] OKADA, K., HATTORI, A., TANIGUCHI, T., NUKUI, A., DAS, R.N. (2000). Effect of divalent cation additives on the gamma-Al₂O₃-to-alpha-Al₂O₃ phase transition. *Journal of the American Ceramic Society* **83**, 928-932.
- [69] OVERBURY, S.H., BERTRAND, P.A., SOMORJAI, G.A. (1975). Surface composition of binary-systems - Prediction of surface phase diagrams of solid solutions. *Chemical Review* **75**, 547-560.
- [70] PECHINI, M. (1967). Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same from a capacitor. n° 3330697
- [71] PEREIRA, G.J., CASTRO, R.H.R., GOUVEA, D. (2002). Surface segregation of additives based powders and their relationship with macroscopic properties. *Applied Surface Science* **195**, 274-280.

- [72] PERROTTA, A.J. (1998). Nanosized corundum synthesis. *Materials Research Innovations* **2**, 33-38.
- [73] PETROVIC, R., MILONJIC, S., JOKANOVIC, V., KOSTIC-GVOZDENOVIC, L., PETROVIC-PRELEVIC, I., JANACKOVIC, D. (2003). Influence of synthesis parameters on the structure of boehmite sol particles. *Powder Technology* **133**, 185-189.
- [74] PIJOLAT, M., DAUZAT, M., SOUSTELLE, M. (1987). Influence of Additives and Water-Vapor on the Transformation of Transition Aluminas into Alpha-Alumina. *Thermochimica Acta* **122**, 71-77.
- [75] PIJOLAT, M., DAUZAT, M., SOUSTELLE, M. (1992). Influence of Water-Vapor and Additives on the Surface-Area Stability of Gamma-Al₂O₃. *Solid State Ionics* **50**, 31-39.
- [76] PITCHER, M.W., NAVROTSKY, A. (2003). Synthesis and stability of zirconia nanocrystals. Abstracts of papers of the American Chemical Society **225**, U49-U49.
- [77] RUBAN, A.V., SKRIVER, H.L., NORSKOV, J.K. (1999). Surface segregation energies in transition-metal alloys. *Physical Review B: Condensed Matter* **59**, 15990-16000.
- [78] SANTOS, P.S., SANTOS, H.S., TOLEDO, S.P. (2000). Standard transition aluminas. Electron microscopy studies. *Materials Research* **3**, 104-114.
- [79] SHRIVER, D.F., ATCKINS, P.W., LANGFORD, C.H. (1994). *Inorganic Chemistry*. In (Oxford University Press, EUA).
- [80] SOHLBERG, K., PENNYCOOK, S.J., PANTELIDES, S.T. (1999). Hydrogen and the structure of the transition aluminas. *Journal of the American Chemical Society* **121**, 7493-7499.
- [81] STUMPF, H.F., RUSSEL, A.S., NEWSOME, J.W. (1949). Thermal Transformations of Aluminas and Alumina Hydrates. *Industrial Engineering and Chemistry* **42**, 1298-1403.
- [82] TREADWELL, D.R., SUTORIK, A.C., NEO, S.S., LAINE, R.M., SVEDBERG, R.C. (1998). Synthesis of beta "-alumina polymer precursor and ultrafine beta "-alumina composition powders. In *Synthesis and Characterization of Advanced Materials*. pp. 146-156.

- [83] TSYGANENKO, A.A., MARDILOVICH, P.P. (1996). Structure of alumina surfaces. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **92**, 4843-4852.
- [84] USHAKOV, S.V., BROWN, C.E., NAVROTSKY, A. (2004). Effect of La and Y on crystallization temperatures of hafnia and zirconia. *Journal of Materials Research* **19**, 693-696.
- [85] USHAKOV, S.V., NAVROTSKY, A., YANG, Y., STEMMER, S., KUKLI, K., RITALA, M., LESKELA, M.A., FEJES, P., DEMKOV, A., WANG, C., NGUYEN, B.Y., TRIYOSO, D., TOBIN, P. (2004). Crystallization in hafnia- and zirconia-based systems. *Physica Status Solidi B-Basic Research* **241**, 2268-2278.
- [86] VINNIK, I.V., ZENKOV, V.S., SIROTYUK, M.M., KOVAL'SKII, L.M. UVAROVA, I.V. (1998). Ceramic humidity sensors based on magnesium aluminate spinel. II. Relation between the parameters of water adsorption kinetics and the service characteristics of ceramic humidity sensors in the MgAl_2O_4 system. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* **37**, 382-385.
- [87] WEFERS, K., MISRA, C. (1987). *Oxides and Hydroxides of Aluminum*. Alcoa Technical Paper N° 19, revised.
- [88] WOLVERTON, C., HASS, K.C. (2001). Phase stability and structure of spinel-based transition aluminas. *Physical Review B* **6302**, -.
- [89] WYNNYCKYJ, J.R., MORRIS, C.G. (1985). A Shear-Type Allotropic Transformation in Alumina. *Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy* **16**, 345-353.
- [90] XUE, L.A., CHEN, I.W. (1992). Influence of Additives on the Gamma-to-Alpha Transformation of Alumina. *Journal of Materials Science Letters* **11**, 443-445.
- [91] YOLDAS, B.E. (1976). Thermal Stabilization of an Active Alumina and Effect of Dopants on Surface-Area. *Journal of Materials Science* **11**, 465-470.

- [92] ZENG, W.M., GAO, L., GUO, J.K. (1998). A new sol-gel route using inorganic salt for synthesizing Al_2O_3 nanopowders. *Nanostructured Materials* **10**, 543-550.
- [93] ZHOU, R.S., SNYDER, R.L. (1991). Structures and Transformation Mechanisms of the Eta, Gamma and Theta Transition Aluminas. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **47**, 617-630.