Deise Cristina Carvalho do Rosário

Estudo da Influência dos Íons
 Mg^{2+} e Zr^{4+} na Transição de Fase
Amorfo-Gama da Alumina

Dissertação Apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do Título de
Mestre em Engenharia

Programa de Pós-Graduação do
Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da Escola
Politécnica da USP

Orientador: Prof. Dr. Douglas Gouvêa

São Paulo
2012

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de abril de 2012.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Rosário, Deise Cristina Carvalho do

Estudo da influência dos íons Mg^{2+} e Zr^{4+} na transição de fase amorfo-gama da alumina / D.C.C. do Rosário. -- ed.rev. - São Paulo, 2012.

91 p.

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

1.Alumina 2.Mudança de fase 3.Síntese de Pechini 4.Aditivos 5.Estabilidade de fases I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

*Aos meus pais, Eloide e Girlene,
pelo amor e dedicação.*

*“Escolha um trabalho que você ame e não terá que trabalhar um único dia
em sua vida.”*

Confúcio

Agradecimentos

Agradeço a Deus por tudo que tem feito em minha vida. Por me abençoar com esta oportunidade e fazer dos meus sonhos os Seus sonhos. Obrigada Senhor.

Aos meus pais, por me darem a oportunidade de ter uma boa formação, tanto educacional como estrutural, a qual me possibilitou esta realização.

A minha tia e madrinha Marlene e minha avó Nelsina, pelas constantes orações e apoio.

Ao Prof. Dr. Douglas Gouvêa, por acreditar no meu potencial e pela paciência em me orientar.

Aos amigos do Lab. Processos Cerâmicos os quais se tornaram muito mais que meros companheiros de trabalhos, se tornaram amigos.

Aos Drs. Gilberto José Pereira e Silvio Miranda Brito, pela atenção especial que tiveram ao analisar o esboço deste trabalho, e as instruções que foram de grande valia.

A Escola Politécnica pela oportunidade concedida e a CAPES pelo apoio financeiro.

A todos um muito obrigado.

Resumo

Alumina é um material amplamente aplicado em diversas áreas. Uma dessas aplicações utiliza a alumina amorfa e a alumina gama, como suporte catalítico devido suas elevadas áreas de superfície específica e defeitos em suas estruturas cristalinas. Porém, problemas com a estabilidade das aluminas metaestáveis em altas temperaturas se tornaram um desafio. Assim a combinação da alumina com alguns óxidos emergiu como uma nova classe de materiais catalíticos com melhor estabilidade quando comparada com a alumina gama ou alumina amorfa convencional. Entretanto, entender como se dá à estabilização das fases através desses aditivos se tornou outro desafio. Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar os possíveis efeitos de aditivos nas propriedades termodinâmicas da alumina. Além de sua influência sobre a transição de fases amorfo-gama, ou seja, a influência sobre o balanço energético através da evolução do tamanho de partícula. Para isto foram sintetizadas aluminas com diferentes concentrações de Mg^{2+} e Zr^{4+} através do método proposto por Pechini. As amostras foram calcinadas e caracterizadas por Calorimetria Diferencial de Varredura, Análise de Superfície Específica pelo método de Adsorção-Desorção de Gases, Difração de Raios X, Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier e Picnometria. Os resultados das análises mostraram um aumento da estabilidade para as amostras dopadas com os aditivos, porém com distintas evoluções de área de superfície específica, evidenciando que o caminho adotado pelo aditivo quando inserido em um material matriz independe de sua concentração.

Abstract

Alumina is a material applied in several areas. One such application uses the gamma alumina and amorphous alumina as catalyst support. The use of alumina as the catalyst support is because of their high specific surface areas and defects in their crystal structures. However, problems with the stability of metastable aluminas at high temperatures have become a challenge. To solve this problem, we use a combination of some oxides to alumina improves the stability of the material when compared with conventional catalytic aluminas. However, a new challenge, to understand the performance of these oxides in the stabilization of alumina. This work aimed to evaluate the possible effects of additives on the thermodynamic properties of alumina, through its influence on the amorphous-phase transition range. The assessment of influence on the energy balance was made by the evolution of particle size. For this alumina powders were synthesized with different concentrations of Mg^{2+} and Zr^{4+} using the method proposed by Pechini. The samples were calcined and characterized by Differential Scanning Calorimetry, Surface Analysis by the method of Specific Adsorption-Desorption of Gases, X-Ray Diffraction, Infrared Spectroscopy Fourier Transform and Picnometry. The analysis results showed an increased stability for the samples doped with additives, but with different evolutions of specific surface area, showing the path taken by the additive when inserted into a matrix material depend on its concentration.

Lista de Figuras

Figura 1: Célula unitária da alumina alfa. As esferas em lilás são os átomos de oxigênio e as esferas vermelhas representam os átomos de alumínio nas posições octaédricas.	5
Figura 2: Estrutura de plano compacto da alumina alfa [12].	6
Figura 3: Empacotamento dos íons de Al e O no plano basal [9,13].	7
Figura 4: Célula unitária ideal de uma alumina gama. As esferas verdes representam os átomos de oxigênio, e as esferas lilás e vermelhas representam os átomos de alumínio ocupando as posições tetraédricas e octaédricas.	8
Figura 5: Modelo para conexão de unidades bases da alumina amorfo [20].	10
Figura 6: Representação esquemática para as transformações térmicas de hidróxidos de alumínio até alumina-alfa, apresentando as faixas de existência das diferentes aluminas de transições [9].	12
Figura 7: Formação do poliéster durante a síntese pelo método de Pechini [23,25].	14
Figura 8: Imagem de MET mostrando o desenvolvimento de um único cristal de alumina gama envolto em uma camada (shell) de alumina amorfa. A parte delimitada mais escura é o cristal de alumina gama [29].	17
Figura 9: Cálculos das entalpias de polimorfos de alumina relativa a corundum coaslecida e baseadas nas energias de superfície calculadas por dinâmica molecular [35].	19

Figura 10: Ciclo de Tratamento Térmico Utilizados para a Preparação dos Pós de Alumina [57]. 29

Figura 11: Modo de seleção das temperaturas ao longo da curva de transformação fornecida pelo ensaio de DSC para as aluminas sem e com dopantes..... 31

Figura 12: Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e área de superfície específica da amostra de alumina sem aditivos sintetizada pelo método dos precursores poliméricos e calcinas em diferentes temperaturas a uma taxa de 10°C/min..... 36

Figura 13: Difrátograma para amostra de alumina sem aditivos calcinada ao longo das temperaturas da curva de transformação amorfo-gama. 37

Figura 14: Espectro de Infravermelho da amostra de alumina sem aditivo calcinada em temperaturas ao longo da curva de transformação amorfo-gama.39

Figura 15: Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e área de superfície específica da amostra de alumina com 1 mol% Mg^{2+} sintetizada pelo método dos precursores poliméricos e calcinas em diferentes temperaturas a uma taxa de 10°C/min em ar..... 41

Figura 16: Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e área de superfície específica da amostra de alumina com 3mol% Mg^{2+} sintetizada pelo método dos precursores poliméricos e calcinas em diferentes temperaturas a uma taxa de 10°C/min..... 43

Figura 17: Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e área de superfície específica da amostra de alumina com 5mol% Mg^{2+} sintetizada pelo

método dos precursores poliméricos e calcinas em diferentes temperaturas a uma taxa de 10°C/min em ar..... 44

Figura 18: Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e área de superfície específica da amostra de alumina com 10mol%Mg²⁺ sintetizada pelo método dos precursores poliméricos e calcinadas em diferentes temperaturas a uma taxa de 10°C/min em ar..... 45

Figura 19: Entalpias dos polimorfos da Alumina em função da área de superfície..... 48

Figura 20: Difratoograma para amostra de alumina com 1mol%Mg²⁺ calcinada ao longo das temperaturas da curva de transformação amorfo-gama. 49

Figura 21: Difratoograma para amostra de alumina com 3mol%Mg²⁺ calcinada ao longo das temperaturas da curva de transformação amorfo-gama. 50

Figura 22: Difratoograma para amostra de alumina com 5mol%Mg²⁺ calcinada ao longo das temperaturas da curva de transformação amorfo-gama. 50

Figura 23: Difratoograma para amostra de alumina com 10mol%Mg²⁺ calcinada ao longo das temperaturas da curva de transformação amorfo-gama51

Figura 24: Difratoograma para as amostras de aluminas dopadas com diferentes concentrações de MgO na temperatura final do pico exotérmico de transformação amorfo-gama da alumina..... 52

Figura 25: Espectro de Infravermelho da amostra de alumina com 1mol%Mg²⁺ calcinada em temperaturas ao longo da curva de transformação amorfo-gama..... 53

Figura 26: Espectro de Infravermelho da amostra de alumina com 3mol%Mg²⁺ calcinada em temperaturas ao longo da curva de transformação amorfo-gama..... 53

Figura 27: Espectro de Infravermelho da amostra de alumina com 5mol%Mg²⁺ calcinada em temperaturas ao longo da curva de transformação amorfo-gama..... 54

Figura 28: Espectro de Infravermelho da amostra de alumina com 10mol%Mg²⁺ calcinada em temperaturas ao longo da curva de transformação amorfo-gama..... 54

Figura 29: Espectro de Infravermelho para as amostras de alumina dopadas com diferentes concentração de MgO ao final da curva de transformação amorfo-gama. 55

Figura 30: Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e área de superfície específica da amostra de alumina com 1mol%Zr⁴⁺ sintetizada pelo método dos precursores poliméricos e calcinas em diferentes temperaturas a uma taxa de 10°C/min. 57

Figura 31: Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e área de superfície específica da amostra de alumina com 2mol%Zr⁴⁺ sintetizada pelo método dos precursores poliméricos e calcinas em diferentes temperaturas a uma taxa de 10°C/min. 59

Figura 32: Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e área de superfície específica da amostra de alumina com 5mol%Zr⁴⁺ sintetizada pelo método dos precursores poliméricos e calcinas em diferentes temperaturas a uma taxa de 10°C/min..... 60

Figura 33: Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e área de superfície específica da amostra de alumina com 10mol%Zr⁴⁺ sintetizada pelo método dos precursores poliméricos e calcinas em diferentes temperaturas a uma taxa de 10°C/min..... 61

Figura 34: Difrátograma para amostra de alumina com 1mol%Zr⁴⁺ calcinada ao longo das temperaturas da curva de transformação amorfo-gama. 64

Figura 35: Difrátograma para amostra de alumina com 2mol%Zr⁴⁺ calcinada ao longo das temperaturas da curva de transformação amorfo-gama. 64

Figura 36: Difrátograma para amostra de alumina com 5mol%Zr⁴⁺ calcinada ao longo das temperaturas da curva de transformação amorfo-gama. 65

Figura 37: Difrátograma para amostra de alumina com 10mol%Zr⁴⁺ calcinada ao longo das temperaturas da curva de transformação amorfo-gama. 65

Figura 38: Espectro de Infravermelho da amostra de alumina com 1mol%Zr⁴⁺ calcinada em temperaturas ao longo da curva de transformação amorfo-gama..... 66

Figura 39: Espectro de Infravermelho da amostra de alumina com 2mol%Zr⁴⁺ calcinada em temperaturas ao longo da curva de transformação amorfo-gama..... 67

Figura 40: Espectro de Infravermelho da amostra de alumina com 5mol%Zr⁴⁺ calcinada em temperaturas ao longo da curva de transformação amorfo-gama..... 67

Figura 41: Espectro de Infravermelho da amostra de alumina com 10mol%Zr⁴⁺ calcinada em temperaturas ao longo da curva de transformação amorfo-gama..... 68

Lista de Tabelas

Tabela 1: As oito fases cristalográficas para alumina calcinada livre da água	4
Tabela 2: Densidade, Número de Coordenação e Comprimento de Ligação para aluminas amorfa de baixa densidade (l.d.), amorfa, amorfa de alta densidade (h.l.), gama e alfa [20].	11
Tabela 3: Densidade, Área de Superfície Específica e Diâmetro de Partícula para amostra de Alumina sem Aditivos.	38
Tabela 4: Principais bandas presentes na amostra de alumina sem aditivo.	39
Tabela 5: Densidade, Área de Superfície Específica e Diâmetro de Partícula para amostra de Alumina com 1mol% Mg ²⁺	42
Tabela 6: Densidade, Área de Superfície Específica e Diâmetro de Partícula para amostra de Alumina com 10mol%Mg ²⁺	46
Tabela 7: Densidade, Área de Superfície Específica e Diâmetro de Partícula para amostra de Alumina com 1mol%Zr ⁴⁺	58
Tabela 8: Densidade, Área de Superfície Específica e Diâmetro de Partícula para amostra de Alumina com 10mol%Zr ⁴⁺	62

Lista de Abreviaturas e Siglas

DSC – Calorimetria Diferencial por Varredura

DRX – Difração de Raios X

BET – Brunauer-Emmett-Teller

FT-IR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

ASE – Área de Superfície Específica

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

ALP0 – Amostra de alumina sem dopantes

ALMG1 – Amostra de alumina dopada com 1mol%Mg²⁺

ALMG10 – Amostra de alumina dopada com 10mol%Mg²⁺

ALZR1 – Amostra de alumina dopada com 1mol%Zr⁴⁺

ALZR10 – Amostra de alumina dopada com 10mol%Zr⁴⁺

Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica.....	3
2.1	Alumina e Suas Estruturas Metaestáveis	3
2.2	Síntese da Alumina	11
2.3	Transição de Fases da Alumina	15
2.4	Adição de Aditivos para a Estabilização de Fases	20
3	Objetivos	26
4	Materiais e Métodos.....	27
4.1	Materiais utilizados.....	28
4.2	Método de Obtenção da Resina Polimérica	28
4.3	Calorimetria Diferencial de Varredura (<i>Differential Scanning Calorimetry - DSC</i>).....	30
4.4	Tratamento Térmico	31
4.5	Difração de Raios X.....	32
4.6	Análise de Superfície Específica Segundo BET (Brunauer-Emmett-Teller)	32
4.7	Análise Química da Superfície Através de Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier	33
4.8	Análise de Densidade de Partícula por Picnometria em Água	34
5	Resultados e Discussão.....	35
5.1	Caracterização da Alumina sem Aditivo	35
5.2	Caracterização da Alumina Com Diferentes Concentrações de Íon Mg^{2+}	41
5.3	Caracterização da Alumina Com Diferentes Concentrações de Íon Zr^{4+}	56
6	Conclusões	69
7	Referências.....	71

1 Introdução

As aluminas de transição são as fases intermediárias da alumina. Elas são formadas durante a calcinação que transforma os hidróxidos ou oxihidróxidos de alumínio em alumina alfa, fase mais estável e comum da

Aluminas de transição são amplamente utilizadas como suporte catalítico na indústria química. Porém, por se tratarem de fases metaestáveis, com o aumento da temperatura nas reações catalíticas, estas se transformam e mudam para uma fase mais termodinamicamente estável. Perdendo assim suas características catalíticas irreversivelmente, como ocorre com a alumina amorfa e com a alumina gama [1,2].

Muitos estudos vêm sendo realizados com o objetivo de estabilizar as fases metaestáveis da alumina, e estes mostram que uma possibilidade de melhorar a estabilização é a introdução de aditivos e/ou impurezas, porém o mecanismo de ação destes aditivos ainda não está bem esclarecido [2].

De uma maneira geral, considera-se que os aditivos influenciam de forma significativa na difusão das espécies devido à criação de defeitos, influenciam na cinética da transformação. Porém, novos estudos mostram que os aditivos exercem uma influência significativa nas energias de rede e/ou de superfície. Esta influência o balanço energético geral o qual está diretamente ligado ao desenvolvimento de uma nova fase [3-6], ou seja, na estabilidade das fases do material. No entanto, quando se trata de materiais nanométricos com elevadas áreas de superfície específica, A INFLUÊNCIA NA TERMODINÂMICA DE SUPERFÍCIE DO MATERIAL É MUITO GRANDE. Isto porque uma elevada área

de superfície específica provoca certa instabilidade, devido ao número de ligações insatisfeitas presentes nos átomos da superfície [7].

Neste trabalho buscou-se avaliar a ação dos diferentes íons aditivos Mg^{2+} ou Zr^{4+} na estabilidade de fase da transição amorfo-gama da alumina considerando a estabilidade das superfícies e do tamanho das partículas.

Para isto, foram sintetizadas amostras de aluminas aditivadas com diferentes concentrações de íons Mg^{2+} , amostras de alumina aditivadas com diferentes concentrações de íons Zr^{4+} e amostras de alumina sem aditivos. O método utilizado para a síntetização das amostras foi o método dos precursores poliméricos baseado na patente de Pechini. Em seguida os materiais foram caracterizados por Calorimetria Diferencial de Varredura, Difração de Raios X, medidas de Área de Superfície Específica pelo Método de Adsorção e Desorção, espectroscopia de infravermelho (FTIR) e Picnometria.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Alumina e Suas Estruturas Metaestáveis

A alumina ou óxido de alumínio vem sendo utilizado pela humanidade por muitos séculos. Escavações arqueológicas no norte do Iraque indicaram que cerâmicas primitivas foram feitas com argilas contendo alumino silicatos por volta de 5300 a.C. Também há evidências que egípcios e babilônicos usavam “native alums” em corantes vegetais e em medicamentos por volta de 2000 a.C. [1].

Por volta dos séculos XVIII e XIX, na era de ouro das descobertas científicas, muitos processos experimentais para a obtenção de alumínio foram criados, porém foi em 1886 que se deu início a moderna indústria da alumina, quando Charles Martin Hall nos Estados Unidos, e Paul Heroult na França desenvolveram independentemente um processo eletrolítico para extrair alumínio da alumina, o qual se tornou um processo industrial dois anos depois [1].

Em 1888, devido a uma crescente necessidade de grandes quantidades de alumina para produzir alumínio, o Dr Karl J. Bayer, inspirado no processo de Hall-Heroult, desenvolveu o método de síntese de alumina utilizado até os dias de hoje, apenas com algumas modificações que variam de indústria para indústria [1].

Embora a alumina seja utilizada pela humanidade há muitos séculos, foi durante a Segunda Guerra Mundial que a alumina se destacou, graças à diversificação na utilização de materiais cerâmicos. A alumina que até então era

aplicada somente para a produção de alumínio, começou a ser utilizada como material base para a fabricação de isoladores de velas de ignição em substituição a porcelana, e na fabricação de equipamentos para laboratórios [1,4].

Atualmente a alumina é aplicada em diversas áreas, desde a área de produção energética até a área farmacêutica. Sua diversidade de aplicações está associada a sua vasta gama de propriedades, que por sua vez esta relacionada à suas diferentes fases cristalinas, ou seja, os polimorfos metaestáveis da alumina. Estudos revelam a existência de pelo menos oito fases cristalográficas para a alumina calcinada livre de água, como mostra a Tabela 1 [1,8].

Tabela 1: As oito fases cristalográficas para alumina calcinada livre da água

Fases	Sistema Cristalino
α	Hexagonal
γ	Tetragonal
	Espinélio (cub.)
η	Espinélio (cub.)
δ	Ortorrômbico
	Tetragonal
θ	Monoclínico
	Monoclínio
λ	Monoclínico
χ	Cúbica
	Hexagonal
κ	Hexagonal

Na natureza existe apenas um óxido de alumínio puro e estável termodinamicamente, de fórmula Al_2O_3 , chamado coríndon ou alumina alfa. Os outros compostos de mesma composição química, que podem ser obtidos a partir da calcinação de hidróxidos e de alguns outros compostos de alumínio são

os polimorfos metaestáveis da alumina alfa, sendo esta denominação mais correta que a utilizada convencionalmente, aluminas de transição.

As aluminas de transição não podem ser consideradas como verdadeiros polimorfos, já que as fases obtidas à baixa temperatura podem ainda conter hidroxilas, e também porque nem a alumina alfa e nem outra fase de transição de alta temperatura podem ser reconvertidas em aluminas de transição de baixas temperaturas [1,4,8-10].

A alumina alfa ou simplesmente alumina, é a fase mais estável e comum da alumina. Suas principais propriedades são a alta resistência ao calor e a corrosão e a alta resistência mecânica. A alumina alfa é um dos mais importantes materiais cerâmicos, sua dureza é superada apenas pelo diamante e por compostos sintéticos com estrutura de diamante [1,8,11].

Figura 1: Célula unitária da alumina alfa. As esferas em lilás são os átomos de oxigênio e as esferas vermelhas representam os átomos de alumínio nas posições octaédricas.

Figura 2: Estrutura de plano compacto da alumina alfa [12].

A estrutura cristalina da alumina-alfa foi a primeira estrutura a ser investigada por Bragg e Bragg e por Pauling e Hendricks [1,8]. Na Figura 1 é possível observar o arranjo atômico da estrutura da alumina, onde cada átomo de alumínio é circundado por seis átomos de oxigênio formando um octaedro distorcido $[\text{AlO}_6]^{-9}$ [13]. Sua estrutura consiste de planos compactos de íons de oxigênio empilhados na sequência *A-B-A-B*, como mostra a Figura 2, formando um arranjo hexagonal compacto de ânions. Cada íon de alumínio está disposto em um sítio octaédrico e para manter a neutralidade é preciso que apenas 2/3 destes sítios estejam ocupados, como mostra a Figura 3 [13]. Assim este tipo de estrutura resulta em números de coordenação 6 e 4 para cátions e ânions respectivamente, raios iônicos de 0,053 nm para Al^{3+} e 0,138 nm para O^{2-} ; e parâmetros de rede: $a = 4,75 \text{ \AA}$ e $c = 13,0 \text{ \AA}$ [1,4,8-10].

Figura 3: Empacotamento dos íons de Al e O no plano basal [9,13].

Embora seja a fase alfa termodinamicamente a mais estável, as outras fases também possuem grande importância tecnológica devido a sua elevada área de superfície específica e natureza físico-química de suas superfícies que lhes conferem propriedades interessantes para diversas aplicações como catalisadores, formulações de tintas e vernizes, abrasivos, entre outros [8].

A fase metaestável mais estudada é a fase gama, principal fase utilizada em processos catalíticos, devido a sua elevada área de superfície específica e uma maior estabilidade térmica quando comparada com as fases da alumina de baixa temperatura [1,4,8,14].

Sua estrutura ainda gera divergências na área acadêmica, porém a estrutura mais aceita e coerente para a fase gama da alumina é a que a descreve como uma estrutura similar a do espinélio cúbico, porém com defeitos, como mostra a Figura 4 [4,8-10,15].

Figura 4: Célula unitária ideal de uma alumina gama. As esferas verdes representam os átomos de oxigênio, e as esferas lilás e vermelhas representam os átomos de alumínio ocupando as posições tetraédricas e octaédricas.

A estrutura de um espinélio AB_2O_4 é representada por um arranjo CFC de ânions oxigênio, no qual os cátions A ocupam algumas das posições tetraédricas disponíveis (8 em 64), e os cátions B ocupam algumas das posições octaédricas disponíveis (16 de 32). Para a alumina gama, a estrutura apresenta alguma distorção tetragonal [8].

Os ânions oxigênio (32 por célula unitária) estão situados aproximadamente num arranjo CFC compacto, que não é perfeito devido à presença de uma certa quantidade de hidroxilas [8]. Os íons de Al^{3+} ocupam tanto posições catiônicas tetraédricas como octaédricas na estrutura cúbica compacta dos oxigênios. Porém para satisfazer a estequiometria do óxido de alumínio, 2 2/3 dos 24 sítios catiônicos devem ser lacunas. Portanto a fórmula da alumina gama é usualmente descrita com $\blacksquare_{2^{2/3}} Al_{21^{1/3}} O_{32}$ ou $Al_{8/3} O_4$, onde $\blacksquare$ significa uma lacuna [4,9,15].

Quanto a distribuição das lacunas catiônicas sobre as duas sub-redes catiônicas, desde que o íon Al^{3+} em circunstâncias normais favoreça

coordenação octaédrica, aproximadamente 75% dos cátions de Al^{3+} devem ocupar sítios octaédricos e as lacunas catiônicas estariam preferencialmente confirmadas nos sítios octaédricos [4].

Se a presença de hidroxilas for levada em consideração, sugere-se que os prótons deveriam residir nas lacunas de cátions presentes na estrutura, propondo assim que a sub-rede de oxigênio é sempre completa, faltando uma fração de átomos de alumínio na estrutura, compensada por H^+ , criando-se uma nova fórmula $\text{H}_{3m}\text{Al}_{2-m}\text{O}_3$, onde $m = 2n / (n+3)$; sendo n o número de hidratações [1,4,15,16].

Outra fase da alumina muito utilizada é a alumina amorfa, amplamente aplicada em processos catalíticos, como suporte para diferentes catalisadores como vanádio para oxidação seletiva e TiCl_4 para polimerização de alcenos [17,18], pois assim como a alumina gama, também possui uma alta área de superfície específica. Porém, ainda há poucos dados relatados em literatura sobre as propriedades de superfície da alumina amorfa e sua função no comportamento catalítico [18].

Quanto a sua estrutura ainda não há nada em definitivo, porém estudos com base em modelos computacionais vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de se definir a estrutura da alumina amorfa. Alguns estudos [19] propuseram através de análises de amostras de alumina amorfa utilizando difração de raios X e de nêutrons, e a partir de simulações computacionais, o Método de Monte Carlo, a constituição da alumina amorfa por ligações dos oxigênios dos vértices dos tetraedros de $(\text{AlO}_4)^{5-}$. Estes resultados foram confirmados por Gutiérrez e

Johansson [20], que apresentaram um modelo de tetraedros $(\text{AlO}_4)^{5-}$ ligeiramente distorcido ligados pelos vértices como representado na Figura 5.

Figura 5: Modelo para conexão de unidades bases da alumina amorfo [20].

Gutiérrez e Johansson também encontraram evidências que indicam a existência de fases de transição de aluminas amorfas devido a variação de densidade e a existência de átomos de alumínio e oxigênios com diferentes coordenadas, como apresentadas na Tabela 2 que contém os dados apresentados por Gutiérrez e Johansson, sendo as variações de densidade, as transições de fase.

Tabela 2: Densidade, Número de Coordenação e Comprimento de Ligação para aluminas amorfa de baixa densidade (l.d.), amorfa, amorfa de alta densidade (h.l.), gama e alfa [20].

Fase	Densidade (g/cm ³)	Número de coordenação	Comprimento de Ligação Al-O (Å)
Amorfo (l.d.)	3,0	Al: 3(1%), 4(85%), 5(13%), 6(1%) O: 2(25%), 3(74%), 4(1%)	1,76 (1,71 – 1,79)
Amorfo	3,175	Al: 4(76%), 5(22%), 6 (2%)	1,76
Amorfo (h.d)	3,3	Al: 4(65%), 5(31%), 6(4%) O: 2(14%), 3(80%), 4(6%)	1,76 (1,71 – 1,79)
Gama	3,66	Al: 4(30%), 6(70%) O: 3(50%), 4(44%), 5(6%)	1,904 (1,77 – 2,24)
Alfa	3,98	Al: 6(100%) O: 4(100%)	1,97 – 1,85

2.2 Síntese da Alumina

A alumina em geral pode ser preparada por diversos tipos de processos químicos diferente, tanto em pequena escala como em grande escala. O método de obtenção mais utilizado é o Processo Bayer, criado pelo austríaco Karl Josef Bayer em 1888. O processo consiste em retirar da bauxita, matéria-prima em grande abundância no mundo, a alumina [1,8,21,22].

A bauxita é composta por cerca de 40-60% de hidróxido de alumínio e o restante por impurezas como óxido de ferro, dióxido de titânio e sílica. No processo, a bauxita é lavada com hidróxido de sódio a 150°C convertendo e diluindo o hidróxido de alumínio em aluminato de sódio. Em seguida o hidróxido de alumínio é reconvertido através de precipitação pelo resfriamento do licor verde (NaAlO₂). O óxido de alumínio (alumina) formado a partir da calcinação do

hidróxido de alumínio em temperaturas que variam de 950°C a 1200°C [1,4,9,21,22].

O tipo de alumina formada no final do processo Bayer varia de acordo com o tipo de bauxita. Isso ocorre porque há diferentes tipos e concentrações de hidratos de alumina presentes na bauxita. Logo há uma seqüência de transformações seguidas pelos hidratos de alumina durante a desidratação em função da temperatura, assim os diferentes tipos de hidratos de alumínio definirão a seqüência das transformações [1,8-10,21]. Um esquema apresentado na Figura 6, demonstra estas sequencias de transformações [1,9]:

Figura 6: Representação esquemática para as transformações térmicas de hidróxidos de alumínio até alumina-alfa, apresentando as faixas de existência das diferentes aluminas de transições [9].

Com isso pode-se dizer que [21]:

- Todas as aluminas de transição podem ser produzidas a partir da gibbsita, sendo esta o único hidróxido de alumínio que produz cristais de χ -alumina por desidroxilação térmica;
- A κ -alumina é formada apenas a partir do aquecimento de χ -alumina;
- A γ -alumina pode ser produzida apenas por desidroxilação da boemita e da pseudoboemita.

Mesmo sendo o método Bayer o mais utilizado e o mais viável economicamente, existem outros métodos para obtenção da alumina, como os processos Gardanne, Perdusse, Cal-soda e Haglund, todos, processos desenvolvidos para se adequar as condições das matérias-primas disponíveis, porém abandonados entre as décadas 20 e 40 do século XX e substituídos pelo Processo Bayer [1,21].

Existem também outros métodos usados em pequena escala para produção laboratorial, como os métodos de dissolução e re-precipitação em solução e o método sol-gel, ambos utilizados para a obtenção de alumina com alto grau de pureza. Métodos como a síntese química e a obtenção a partir de sais de alumínio também podem ser utilizados, porém para o desenvolvimento deste trabalho, optou-se por um método de produção que utiliza um precursor polimérico baseado na patente desenvolvida por Pechini [23,24].

O método de Pechini vem sendo apontado com uma técnica promissora pelos pesquisadores, pois tem como resultado a formação de um material com alta homogeneidade e reatividade química. Sua principal vantagem está ligada a nucleação múltipla e isolada durante a pirólise do polímero e a formação de óxidos, além de possibilitar a fácil inclusão de materiais dopantes e permitir o controle da formação das fases [23,24].

A técnica consiste na formação de quelatos entre cátions e nitratos dissolvidos em uma solução de ácido hidroxicarboxílico (como ácido cítrico) com um álcool polidroxilado (como etilenoglicol), em temperaturas moderadas da ordem de 70°C para solubilização dos componentes (Figura 7) [23].

Figura 7: Formação do poliéster durante a síntese pelo método de Pechini [23,25].

Na continuação do aquecimento e homogeneização da mistura, ocorre uma reação de poliesterificação entre 120 e 250°C, onde a maior parte da água formada como produto é removida resultando numa resina polimérica viscosa a qual constitui o precursor polimérico. A incorporação dos aditivos ainda em forma de óxidos é feita após a polimerização. Quando este precursor é aquecido a 400°C se dá a quebra do polímero ocorrendo a pirólise. Entre 500°C e 900°C, dependendo do óxido formado, ocorre à oxidação dos cátions e formação dos cristalitos das misturas dos óxidos [4,6,21,23].

Este precursor formado é o veículo químico utilizado para sustentar os cátions metálicos até que os mesmos sejam oxidados, nucleiem e cresçam como partícula cerâmica [4,6,21-23].

O processo é complexo e ainda pode ser afetado por diversas variáveis como impurezas e atmosfera do forno durante a calcinação. Porém o método é vantajoso, pois o único tipo de ânion presente na oxidação pode ser pirolisado e a presença de água pode ser facilmente controlada quando comparada com outros métodos de precipitação em soluções aquosas [4,6,21].

Outra vantagem é que a formação do óxido independe de sua solubilidade, logo a preparação de óxidos com concentrações variadas e podendo conter cátions e ânions, torna-se possível, obtendo-se assim produtos homogêneos e de estequiometria precisa e conhecida [4].

2.3 Transição de Fases da Alumina

Sabe-se que as transformações de fases da alumina são de grande interesse como área de estudos devido à existência de vários tipos estruturais, diferentes propriedades e aplicações relacionadas a cada estrutura.

Estes estudos estão em sua grande maioria voltados para a transição de fase gama-alfa da alumina, pois esta transformação ocorre a temperaturas superiores a 1000°C, fazendo com que a alumina perca suas propriedades catalíticas irreversivelmente. Outros problemas, como formação de aglomerados fortes proveniente do coalescimento das partículas a altas temperaturas, também estão relacionados a esta transformação para a fase alfa [26].

Por se tratar de uma transição de grande interesse, o mecanismo de transformação gama-alfa é amplamente estudado. Assim, inúmeros trabalhos e teorias sobre o desenvolvimento e transformação da estrutura cristalina foram estudados, sendo em sua grande maioria relacionadas a fatores cinéticos da reação de transformação.

Porém, o interesse pela transformação de fases entre os polimorfos metaestáveis vem crescendo nestas últimas décadas, entre eles o estudo da transformação amorfo-gama da alumina, com o objetivo de entender e melhorar o desempenho destes materiais, em especial a alumina amorfa.

A alumina amorfa é um material que possui aplicações em inúmeras áreas, como adsorção de fluoreto em água [27], barreiras dielétricas, catálise e suporte catalítico [17,28]. Embora, a alumina gama e a alumina amorfa possuam propriedades similares, para alguns processos a amorfa é preferida [27] devido a sua maior reatividade. Assim, por se tratar de uma fase metaestável, com o aumento da temperatura ocorre a transformação para a fase gama, diminuindo sua reatividade e propriedade catalítica.

Por se tratar de um estudo relativamente novo, o mecanismo de transformação amorfo-gama ainda não é muito claro e pouco se encontra informações específicas na literatura. Pan e colaboradores [29] mostraram que o processo de transformação amorfo-gama se dá através da nucleação de um único cristal de γ -Al₂O₃ como núcleo de uma camada de alumina amorfa, Figura 8, ao contrário de outros sistemas que há a nucleação na superfície e nas interfaces. Sugeriu-se que a tensão aumentaria do centro para a parte condensada (shell), análoga a pressão hidrostática. Portanto, considerou-se que

a energia de superfície tinha uma menor importância quando comparada com a energia de deformação elástica sobre o evento de nucleação, logo o interior da partícula seria o local preferencial para a nucleação. Porém se a

Figura 8: Imagem de MET mostrando o desenvolvimento de um único cristal de alumina gama envolto em uma camada (shell) de alumina amorfa. A parte delimitada mais escura é o cristal de alumina gama [29].

Porém quando analisamos a Equação 1

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r}$$

Equação 1

onde ΔP é a variação da pressão da partícula, γ é a energia de superfície atuando como uma força por unidade de área e r é o raio da partícula, adotando-a como tendo uma morfologia próxima de uma esfera [30,31].

Mesmo sabendo que a utilização desta equação não é usualmente empregada para materiais sólidos devido a sua baixa deformação elástica, pode-se perceber que a influência da energia de superfície é fundamental, já que além de controlar a pressão da partícula, também exerce uma influencia significativa

no equilíbrio das estruturas cristalinas e, por conseqüência, nas propriedades dos materiais nanométricos.

Esta influência ocorre devido às grandes áreas de superfície específica dos materiais nanométricos, e em especial a materiais polimorfos, cuja energia de superfície específica tem função fundamental na determinação da fase em equilíbrio, como já foi mostrada em alguns trabalhos realizados anteriormente [32-34]. Um exemplo a ser citado é a alumina alfa, que embora seja a fase termodinamicamente estável em condições normais de temperatura e pressão, a sua síntese resulta geralmente em alumina gama devido à sua elevada área de superfície específica e suas baixas energias relativas [4,32,35-37].

Blonski e Garofalini demonstraram que as energias de superfície da alumina alfa eram maiores que as de gama, tornando-se gama o polimorfo mais energeticamente estável em relação a alfa para áreas de superfície maiores que $125 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [26,35,38,39]. Mais tarde McHale e colaboradores utilizando técnicas de microcalorimetria demonstraram que se considerada a entropia do sistema, é possível obter alumina gama termodinamicamente estável para área a partir de $75 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ como mostra a Figura 9 na linha pontilhada [35]:

Figura 9: Cálculos das entalpias de polimorfos de alumina relativa a corundum coaslecida e baseadas nas energias de superfície calculadas por dinâmica molecular [35].

Assim fica evidente com os dados apresentados na Figura 9, a presença de um tamanho de um raio crítico para a transição, análoga a apresentada em outros sistemas. Logo, levando em consideração o mecanismo de nucleação de uma fase, é possível se obter a relação entre o raio crítico e a o balanço energético de um sistema, de acordo com a equação de energia livre ou energia livre de Gibbs (Equação 2):

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \gamma \quad \text{Equação 2}$$

onde ΔG_v é a energia livre de rede, γ é a energia livre de superfície e r é o raio da partícula, assumindo forma esférica. ΔG é a diferença de energia livre entre as fases, e o seu valor será negativo quando T estiver abaixo da temperatura de solidificação e em condições de equilíbrio as fases [11,40].

Tanto ΔG_v e γ estão em função de r , logo havendo uma variação nas energias de rede e de superfície, haverá uma variação no tamanho do raio crítico, afetando assim o crescimento da partícula e a estabilidade das fases. Logo, a presença de um tamanho crítico conduz a várias dúvidas com relação aos mecanismos cinéticos propostos e amplamente utilizados para explicar a estabilidade das fases pela adição de dopantes.

Outro fator importante que pode influenciar na variação das energias é a composição química do material, ou seja, um modo de controlar essa transformação de fase é a introdução de aditivos [41,42], que podem alterar as energias de rede e/ou de superfície, dependendo de sua localização dentro da partícula, tornando-se assim uma eficiente ferramenta para o controle termodinâmico do processo de transformação de fases.

2.4 Adição de Aditivos para a Estabilização de Fases

Devido à interferência da composição química na variação de energia livre, a adição de íons tornou-se uma grande ferramenta para o controle da temperatura de transformação de fase. Eles são incorporados na estrutura de um material o qual apresenta vários polimorfos estáveis, promovendo a aceleração ou retardamento da transformação de fases. Porém, o mecanismo de atuação destes dopantes ainda não está bem definido.

Existem diversas teorias sobre os mecanismos, sendo estas aplicadas a um tipo ou a um grupo de íons, sendo que em sua grande maioria associam a interferência destes íons à cinética do processo [41,43].

Um aditivo comumente utilizado é o nitrato de amônia que possui efeito acelerador da reação. Quando ele se decompõe libera energia que pode induzir uma quantidade considerável de defeitos na matriz da alumina. Quando estes defeitos são destruídos, uma energia é gerada contribuindo para a superação da energia de ativação para a nucleação da alumina alfa [4,8,37,44,45].

Os íons Si^{4+} e La^{3+} promovem o aumento da estabilidade da fase gama, porém com mecanismos distintos. O Si^{4+} forma ligações com o O e com o Al na superfície da alumina, tornando a superfície similar a da sílica, removendo as lacunas aniônicas, as quais seriam os sítios nucleativos de alumina alfa [41]. Já o La^{3+} forma uma camada de menor energia de superfície constituída de aluminato de lantânio na qual a sub-rede de oxigênio é semelhante àquela da estrutura do espinélio, impedindo assim a nucleação de alumina alfa [41,46,47].

Outro possível mecanismo descrito por Bagweel [37] com bases nos raios atômicos demonstrou que para determinados aditivos, a temperatura aumenta diretamente com o aumento do raio do íon, ou seja, quanto maior o raio iônico, maior será a supressão da difusão de Al^{3+} e O^{2-} na rede, diminuindo o desenvolvimento do grão da alumina, retardando a transformação.

Aditivos aceleradores, como Cu^{2+} e Mn^{2+} , possuem mecanismos distintos. De acordo com Bagwell, o efeito acelerador está relacionado com a formação de grãos de Mn_2O_3 e MnAl_2O_4 que funcionam como sítios de nucleação heterogênea. Já para Cu^{2+} seu efeito pode estar ligado a uma fase líquida presente em uma temperatura eutética em $\text{Cu}_2\text{O-CuO-Al}_2\text{O}_3$ derivada da presença inicial de CuAl_2O_3 [4].

Varias hipóteses de mecanismo foram relatadas, chegando-se a conclusão que há diferentes mecanismos para cada aditivo ou para um determinado grupo de aditivo. Porém a grande maioria dessas hipóteses não considerou um fator relevante como o equilíbrio energético, que promovem grande interferência no processo de transformação de fases. Um exemplo deste é a influência da energia de superfície na transição de fase da zircônia tetragonal para a monoclinica [48-50]. Isso porque há uma anomalia semelhante a encontrada na alumina, onde a zircônia monoclinica possui uma energia de superfície maior do que a da tetragonal [35,39,50].

Baseando-se na influência da termodinâmica sobre o desenvolvimento das partículas, Gouvêa e colaboradores vêm seguindo uma linha de trabalho que tem como objetivo analisar a influência de fatores termodinâmicos sobre o desenvolvimento das partículas de nanomateriais. Os trabalhos realizados no Laboratório de Processos Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais visam avaliar o efeito da inserção de aditivos no desenvolvimento de partículas, avaliando a influência destes sobre as energias de rede e de superfície [3,5,51-53]. Através destes trabalhos foi possível relacionar segregação/excesso de superfície com a diminuição da energia de superfície e em trabalhos que a transição de fase estava relacionada, com a maior estabilidade das fases metaestáveis.

Assim mediante uma revisão bibliográfica, optou-se por analisar os efeitos dos aditivos sobre a fase de transição amorfo-gama da alumina, visto que há uma abundância de trabalhos direcionados a transição gama-alfa quando comparada ao estudo da transição de fase amorfo-gama, gerando uma carência de informação sobre esta fase de transição, mesmo sendo ambas, alumina

gama e alumina amorfa, largamente aplicadas em processos catalíticos industriais.

Portanto, com o intuito de agregar mais informações sobre as transições de fases da alumina e dar continuidade a uma linha de pesquisa antes realizada [4] foram escolhidos dois aditivos MgO e ZrO_2 , onde ambos retardam o processo de transformação de fases da alumina [37,42,54].

Para o íon Mg^{2+} é relatado um baixo efeito sobre o aumento da temperatura de transição de fases, atribuindo seu efeito a solubilização na rede causando um bloqueio difusional [4,37,44,55]. Já para Zr^{4+} , foi mostrado na literatura, que este possui uma grande influência no retardo da transformação de fase, fazendo atribuições a sua segregação na superfície da partícula [4,15,32,56]. Com base nestes relatos, é necessário entender o que acontece com os aditivos quando inseridos em um determinado material.

Quando um íon é inserido em um material, três fenômenos podem ocorrer:

- 1- Difundir na rede cristalina, formando uma nova fase cristalográfica ou uma solução sólida com material matriz;
- 2- Migrar para a superfície das partículas, provocando uma segregação superficial ou excesso de superfície;
- 3- Nuclear uma segunda fase.

Porém não há uma separação entre esses caminhos, podendo o aditivo seguir não apenas um, porém dois ou os três caminhos simultaneamente.

Contudo, a escolha de qual caminho seguir estará associada com diversas variáveis, que vai desde o tamanho do raio do íon aditivo, número de valência e o balanço energético formado entre esses fenômenos.

Sabe-se que em um sistema com dois ou mais componentes há uma forte tendência para uma distribuição dos constituintes visando minimizar a energia de superfície. Se uma pequena quantidade de um componente com uma elevada tensão superficial for inserida, ele tende a formar uma solução sólida aumentando o parâmetro difusional. Porém, se um componente de menor tensão superficial é adicionado, será observada uma tendência a se concentrar na camada superficial diminuindo assim a energia de superfície de acordo com a Equação 3:

$$\Gamma_2 = \frac{d\gamma}{R T d \ln c_2} \quad \text{Equação 3}$$

onde: γ corresponde a energia de superfície, c a concentração do componente aditivo e Γ é o excesso de superfície .

Assim, tanto a formação de solução sólida como a segregação de um dopante sobre a superfície pode alterar fatores que interferem no tamanho de partícula durante o tratamento térmico, como difusão e energia de superfície. O tamanho da partícula durante o seu crescimento com temperatura constante pode ser descrito pelo modelo de Ostwald Ripening [11], descrito na Equação 4:

$$d^n - d_0^n = \frac{D \cdot \gamma \cdot t \cdot k}{T} \quad \text{Equação 4}$$

onde c_0 é uma constante de equilíbrio de solubilidade, R é a constante dos gases, d é o raio da partícula final, d_0 é o raio inicial da partícula, D é o coeficiente de difusão, γ é a energia superficial, M é a massa molar e ρ é a densidade do material. T representa a temperatura e n é um fator cinético, e o raio da partícula é diretamente relacionado ao tempo de tratamento térmico (t).

A dependência do tamanho da partícula com o tempo está relacionada com fatores cinéticos da difusão e por consequência o tamanho tende a um valor de equilíbrio com o aumento do tempo de tratamento térmico.

Outro fator importante é que quimicamente, para que se ocorra a migração dos íons para a superfície ou a formação de solução sólida, o número de oxidação ou caráter de ligação do aditivo deve ser razoavelmente diferente da estrutura cristalina do interior dos grãos [43-45,57]. Logo, considerando os parâmetros termodinâmicos, pode-se dizer que a configuração final será aquela que se apresente como distribuição de menor energia para o material matriz, sendo este diretamente ligado à estabilidade das fases polimórficas que causará grande influência nas transformações de fases.

3 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo avaliar os efeitos da adição dos íons Mg^{2+} e Zr^{4+} em diferentes concentrações sobre a estabilidade da fase amorfa da alumina, investigando a relação desta com o desenvolvimento da partícula, em especial com a variação da área de superfície específica a qual está diretamente ligada ao equilíbrio energético da partícula, influenciando no desenvolvimento de uma nova fase.

4 Materiais e Métodos

Esta seção dedica-se à descrição dos materiais e métodos utilizados no desenvolvimento experimental deste trabalho. Os pós foram sintetizados pelo método de Pechini, descrito anteriormente. Os pós foram analisados por Calorimetria diferencial de varredura (Differential Scanning Calorimetry – DSC), difração de raios X (DRX), medidas de superfície específica (S_{BET}), espectroscopia de infravermelho (FT-IR) e análise de densidade por picnometria.

O diagrama de blocos abaixo descreve a seqüência do trabalho experimental, as quais serão detalhadamente explicadas em seguida.

4.1 Materiais utilizados

Os reagentes utilizados para a obtenção da resina polimérica via Pechini foram:

- Etileno Glicol P.A. (Synth) – $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})$;
- Ácido Cítrico Anidro P.A. (Synth >99,5%) – $(\text{HOC}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2\text{CO}_2\text{H})$;
- Nitrato de Alumínio Anidro P.A. (Synth >98%) – $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3)$;
- Ácido Nítrico 70% P.A. (Synth) – HNO_3 ;
- Óxido de Magnésio (Alfa Aesar 99,95%) – MgO ;
- Carbonato de Zircônio Anidro (Alfa Aesar 99,9%) – $2\text{ZrO}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$

4.2 Método de Obtenção da Resina Polimérica

Para a síntese dos pós de alumina sem dopantes, o precursor polimérico foi preparado com a adição de nitrato de alumínio anidro, a uma solução de ácido cítrico e etileno glicol, em proporções de 25, 45 e 30 % em massa, respectivamente. Aqueceu-se a solução até 70°C para solubilização total dos componentes, e polimerização à 120°C.

A resina polimérica obtida foi aquecida a 450°C por 4 horas para a decomposição térmica do polímero (Pirólise). Em seguida foi desaglomerada em almofariz de ágata e o material obtido foi calcinado a 650°C por 15h para eliminação do material orgânico ainda presente e para estabilização do tamanho da partícula, como mostrado na figura abaixo.

Figura 10: Ciclo de Tratamento Térmico Utilizados para a Preparação dos Pós de Alumina [57].

As aluminas contendo diferentes concentrações de aditivos MgO e ZrO₂ foram preparadas utilizando como precursores o óxido de magnésio e o carbonato de zircônio, diluindo-os em ácido nítrico e adicionados após a polimerização. As soluções dos precursores foram calculadas para atingir 1, 3, 5 e 10 % molar de íons Mg²⁺, e 1, 2, 5 e 10 % molar de íons Zr⁴⁺. A escolha por concentrações baixas foi devido ao fato de não haver em literatura relatos do limite de solubilidade exato destes aditivos em rede, logo visando o cuidado de não ultrapassar os limites de solubilidade com concentrações de aditivos altas e formando assim uma nova fase não desejada, concentrações baixas de 1, 2, 3, 5 e 10% molar foram escolhidas.

4.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (*Differential Scanning Calorimetry - DSC*)

A calorimetria diferencial de varredura – DSC, é uma técnica utilizada para determinar a quantidade de calor absorvida ou liberada por uma matéria durante o seu aquecimento, resfriamento ou a temperatura constante em função do tempo, assim pode-se determinar se os processos que estão ocorrendo são exotérmicos ou endotérmicos [58]. A técnica consiste em dispor em um mesmo forno dois cadinhos, amostra e referência, em uma base de metal altamente condutora, geralmente platina. A amostra e a referência são aquecidas pelo mesmo sistema de fornecimento de energia, onde cada vez que ocorre alguma transformação a qual há alteração no balanço de energia, um fluxo de energia se estabelece entre os cadinhos através da base de platina.

Os dados na forma de potencial elétrico (μV) correspondente ao aumento da temperatura de ambos os cadinhos no interior do forno devem aumentar linearmente e simetricamente. O fluxo é então mensurado através dos sensores de temperatura posicionados sob cada cadinho, obtendo assim um sinal proporcional à diferença de capacidade térmica entre a amostra e a referência [58].

Neste trabalho utilizou-se o DSC para determinar as temperaturas de transição de fases amorfo-gama para os pós sintetizados. Por se tratar de um processo de cristalização, há uma liberação de calor, ou seja, é um processo exotérmico. As análises foram realizadas a uma taxa de variação de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar sintético partindo da temperatura ambiente até 1400°C , em um equipamento Setsys Evolution 16 DSC/TG, Setaram Inc.

4.4 Tratamento Térmico

Após analisar as curvas de DSC de cada pó calcinado e identificar as temperaturas de transformação, separou-se 6 amostras de cada pó, e se calcinou em forno tubular a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ (mesma taxa de aquecimento utilizada durante análise de DSC), partindo da temperatura ambiente até temperaturas ao longo da curva de transformação, como indicado na Figura 11.

Figura 11: Modo de seleção das temperaturas ao longo da curva de transformação fornecida pelo ensaio de DSC para as aluminas sem e com dopantes.

As amostras foram retiradas do forno e resfriadas rapidamente a fim de manter as características de estrutura e microestrutura do pó nas temperaturas determinadas, possibilitando assim avaliar a área de superfície específica e as fases presentes durante a transformação de fase na taxa de aquecimento utilizada na DSC.

4.5 Difração de Raios X

A DRX foi aplicada com o intuito de verificar as estruturas cristalinas presentes e assim a transição de fase nos pós calcinados. A técnica baseia-se na lei de Bragg (Equação), onde os comprimentos de onda da radiação X e os espaçamentos entre os átomos dos materiais cristalinos são da mesma ordem de grandeza, o que gera o efeito da difração.

A DRX foi realizada nos pós calcinados foi feita com um difratômetro PANalytical, modelo X'Pert PRO com detector X'Celerator com radiação $K\alpha$ do Cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ nm}$) com passo de $0,02^\circ$ por 100 segundos no intervalo de 4° a 70° .

4.6 Análise de Superfície Específica Segundo BET (Brunauer-Emmett-Teller)

A medida da área de superfície específica para as amostras foram feitas através da adsorção de gás N_2 , pelas amostras analisadas previamente tratadas termicamente para remoção de gases adsorvidos na superfície, principalmente vapor de água. A técnica envolve basicamente a quantificação do volume de gás necessário para formar uma camada monomolecular na superfície analisada. Os valores de área gerados foram tratados de acordo com o modelo derivado de BET (Brunauer-Emmett-Teller) o qual considera a formação da camada variável de acordo com a pressão e temperatura.

As medidas da área de superfície específica foram realizadas em um equipamento Gemini III 2375 Surface Area Analyser da Micromeritics. O tratamento térmico para retirada de gases adsorvidos superficialmente como o

vapor de água, foi realizado a 200°C sob pressão de 100 µm de Hg ($1,32 \times 10^{-4}$ atm) numa unidade VacPrep 061 acoplada da Micromeritics.

4.7 Análise Química da Superfície Através de Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier

A espectrometria vibracional na região do infravermelho é uma das técnicas utilizada de forma eficaz para analisar a superfície de sólidos. A técnica baseia-se na interação de uma radiação eletromagnética com a matéria onde há absorção de energia devido à vibração das ligações químicas de determinados grupos estruturais (funcionais) numa molécula ou em uma estrutura [6,59].

Tradicionalmente, é uma técnica de caracterização utilizada para identificação de grupos funcionais orgânicos, porém tem sido muito eficiente no estudo da interface, com resolução no nível molecular [59,60].

Neste trabalho utilizou-se o equipamento Thermo-Nicolet 6700 em varreduras de 4000 a 400 cm^{-1} (infravermelho médio) e resolução de 4 cm^{-1} . As análises foram conduzidas com a técnica de refletância difusa (DRIFT), pois nessa técnica o feixe de radiação interage diretamente com a superfície das partículas, logo as informações coletadas dizem respeito principalmente aos grupos funcionais que estão na superfície na partícula.

As análises de infravermelho objetivaram avaliar a superfície química dos pós após a adição dos íons aditivos, verificando possíveis mudanças como exemplo a concentração dos grupos de carbonos na superfície.

4.8 Análise de Densidade de Partícula por Picnometria em Água

Para medir a densidade relativa dos pós sem aditivos, com 1 e 10 mol% de Mg^{2+} e 1 e 10 mol% de Zr^{4+} , utilizou-se picnometria em água. Mediu-se a massa do pó e em seguida adicionou-se água deionizada a 100°C seguido de um tratamento à vácuo para retirar possíveis gases adsorvidos na superfície dos pós.

Em seguida, adicionou-se mais água deionizada até completar todo o volume do picnômetro, tendo o cuidado de não ficar retida nenhuma bolha, e o colocou em banho a uma temperatura de 25°C para homogeneização da temperatura por 30 min. Seguido de uma rápida pesagem para que não ocorresse nenhuma vaporização que comprometesse os resultados.

A densidade foi obtida através da

Equação 5:

$$\rho = \frac{m_{pó}}{m_{PA} + m_{pó} - m_{PAA}} \quad \text{Equação 5}$$

onde $m_{pó}$ é a massa do pó, m_{PA} é a massa do picnômetro preenchido com água e m_{PAA} é a massa do picnômetro preenchido com o pó e a água.

5 Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos através dos ensaios de DSC, DRX, BET, FT-IR e Pichnometria. Sendo o objetivo deste trabalho, fazer uma avaliação do efeito dos aditivos na alumina, é necessária uma avaliação da alumina sem aditivo para base de comparação.

5.1 Caracterização da Alumina sem Aditivo

O gráfico DSC apresentado na Figura 12 mostra através do pico exotérmico o início da transformação de fase amorfo-gama em aproximadamente 800°C. Esta temperatura é condizente com as temperaturas de transição desta fase apresentadas nas literaturas [1,8]. Ainda no mesmo gráfico (Figura 12) é possível verificar para o final da transformação, uma área de 66,2 m².g⁻¹. A ASE apresentou um comportamento não encontrado nas literaturas. Houve um aumento até 67,8 m²/g seguido de uma queda para 65,8 m²/g. Esse efeito pode ser associado a coalescência das partículas, porém ao final da transformação é possível observar um pequeno aumento, mas, por se tratar de uma variação de 0,04 m²/g e o fato que as análises terminaram nesta amostra que apresentou uma área de 66,2 m²/g, não é possível afirmar que seja um efeito de coalescência que esteja ocorrendo ou um desvio de valores da amostra.

Figura 12: Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e área de superfície específica da amostra de alumina sem aditivos sintetizada pelo método dos precursores poliméricos e calcinas em diferentes temperaturas a uma taxa de 10°C/min

Os resultados da difração de raios X apresentado na Figura 13 mostram a evolução da estrutura durante toda transformação amorfo-gama. Para isso as análises foram realizadas em amostras calcinadas a temperaturas determinadas através da curva de transformação obtida pelas análises de DSC.

Figura 13: Difratoograma para amostra de alumina sem aditivos calcinada ao longo das temperaturas da curva de transformação amorfo-gama.

O difratograma revela que apenas uma fase é formada, a fase gama, com picos em 37,19°, 39,31°, 45,65° e 66,83°. De acordo com a ficha cristalográfica JCPDS – ICDD 10-0425 – International Centre for Diffraction Data [8], todos estes picos estão relacionados a alumina gama, descartando-se a possibilidade de alguma fase metaestável de temperatura inferior a de gama após a fase amorfa.

A Tabela 3 apresenta os dados de densidade e tamanho de partícula, realizados através da picnometria das amostras para alumina sem aditivos em temperaturas ao longo da curva de transformação amorfo-gama. O cálculo do tamanho médio de partículas, D_{BET} , foi feito através da área de superfície específica obtida pelo ensaio de S_{BET} (S_{BET}) e os valores de densidades (ρ)

obtidas pela picnometria. Considerando uma morfologia esférica para a partícula, utilizou-se a Equação 4:

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho \cdot S_{BET}} \quad \text{Equação 4}$$

Tabela 3: Densidade, Área de Superfície Específica e Diâmetro de Partícula para amostra de Alumina sem Aditivos.

Amostra	Densidade (g/cm ³)	ASE (m ² /g)	D _{BET} (nm)
ALP0 805 °C	3,12	51,8	37
ALP0 835°C	3,12	63,0	30
ALP0 854°C	3,09	63,9	30
ALP0 870°C	3,12	67,8	28
ALP0 884°C	2,93	65,8	31
ALP0 900°C	3,30	66,2	27

De acordo com estes dados é possível notar que não há uma variação significativa da densidade, mostrando que o fenômeno é associado apenas ao desenvolvimento da partícula, que neste caso apresentou uma variação de 37,2 para 27,4 nm de diâmetro, reafirmando um aumento na área de superfície, já que houve uma diminuição no tamanho aliado com um aumento no número de partícula, e as perdas de material apresentados para estas temperaturas são insignificantes.

Realizou-se uma análise de composição química superficial por análise espectroscopia de infravermelho com a técnica DRIFT para fins de comparação com as amostras de alumina dopada.

Figura 14: Espectro de Infravermelho da amostra de alumina sem aditivo calcinada em temperaturas ao longo da curva de transformação amorfo-gama.

A análise dos espectros de infravermelho apresentados na Figura 14 revelou as seguintes bandas (Tabela 4):

Tabela 4: Principais bandas presentes na amostra de alumina sem aditivo.

Número de Ondas (cm^{-1})	Ligação Correspondente
3465	O-H
2330	CO ₂ Adsorvido
1620	O-H
1480	CO
1380	
1030	Al-O-H
	Al-O

A banda que abrange a região de 3465 cm^{-1} compreende ao estiramento O-H oriunda de duas contribuições: (1) Moléculas de O-H não-dissociadas e (2) espécies de O-H (H_2O dissociada), ambas adsorvidas. A vibração identificada em 1620 cm^{-1} constitui a deformação (bending) do estiramento O-H observado a 3465 cm^{-1} [6,17,49,61,62]. É importante salientar que a existência deste tipo de ligação na superfície do material é muito importante, pois exercem um grande efeito na coordenação dos átomos na superfície, conduzindo a diferentes propriedades e estados energéticos. Estas por sua vez afetam diretamente a estabilidade da forma cristalina, visto que a existência depende do equilíbrio energético entre superfície e volume do material, como mostrado em alguns trabalhos realizado [4,49].

As bandas em 2330 , 1480 e 1380 cm^{-1} são referentes à presença de grupos CO resultantes da combustão do material orgânico usado no processo de preparação e a reatividade entre óxidos e carbonatos, sendo este um fenômeno comum ao processo de queima da síntese de Pechini, e não um problema na síntese [17,49,61,63,64].

A banda larga compreendida entre 1300 e 800 cm^{-1} , compreende a dois tipos de ligações, ligações de Al-O-H e Al-O. Isso porque a região de 1300 cm^{-1} é respectiva ao grupo OH presente na superfície e a região abaixo de 1000 cm^{-1} é caracterizada por ligações metal-oxigênio [21,64,65].

5.2 Caracterização da Alumina Com Diferentes Concentrações de Íon Mg^{2+}

As Figura 15, 16, 17 e 18 mostram o efeito do íon Mg^{2+} , em diferentes concentrações, na temperatura de transformação de fase amorfo-gama da alumina, através do pico exotérmico característico. A curva de DSC possibilita identificar aproximadamente o início da reação de transformação para cada amostra.

Figura 15: Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e área de superfície específica da amostra de alumina com 1 mol% Mg^{2+} sintetizada pelo método dos precursores poliméricos e calcinas em diferentes temperaturas a uma taxa de 10°C/min em ar.

A Figura 15 mostra o gráfico para o ensaio de Calorimetria Diferencial de Varredura para a amostra de alumina com 1mol% Mg^{2+} , e o gráfico com os valores da área de superfície específica ao longo da transformação de fase amorfo-gama, para a mesma concentração de aditivo.

Verificou-se uma temperatura para o início da transformação de aproximadamente 830°C, ou seja, um aumento de 30°C quando comparada a alumina sem aditivo. Analisando a variação de ASE (Figura 15), durante todo o processo de transformação observa-se uma variação de 35,0 para 40,2 m²/g, porém ao final da transformação houve uma retração para 33,8 m²/g, gerando uma pequena variação entre a ASE inicial e a ASE final.

Tabela 5: Densidade, Área de Superfície Específica e Diâmetro de Partícula para amostra de Alumina com 1mol% Mg²⁺.

Amostras	Densidade (g/cm ³)	ASE (m ² /g)	D _{BET} (nm)
ALMG1 800°C	2,47	35,0	69
ALMG1 832°C	2,86	35,2	59
ALMG1 850°C	2,86	36,5	57
ALMG1 864°C	2,92	40,2	51
ALMG1 880°C	2,83	39,5	53
ALMG1 890°C	2,83	33,8	62

Os dados apresentados pela picnometria apresentado na Tabela 5, mostram que durante a transformação de fase amorfo para a fase gama, não houve grandes variações para a densidade. Porém com a adição de 1mol% Mg²⁺ houve uma queda da densidade de 3,30 g/cm³ para 2,83 g/cm³ quando se compara com a alumina sem aditivo.

Através dos valores da densidade e dos valores das áreas de superfície específica, calculou-se os diâmetros das partículas ao longo da transformação para a alumina com 1 mol% Mg²⁺. Houve uma diminuição do diâmetro da partícula de 69,4 nm para 51,2 nm, seguido de um aumento para 62,8 nm.

Figura 16: Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e área de superfície específica da amostra de alumina com 3mol% Mg^{2+} sintetizada pelo método dos precursores poliméricos e calcinas em diferentes temperaturas a uma taxa de $10^{\circ}C/min$

A Figura 16 mostra o início de transformação de fase amorfo-gama para a amostra com 3mol% Mg^{2+} . É possível identificar uma temperatura de início de transformação de aproximadamente de $840^{\circ}C$, ou seja, um aumento de aproximadamente $40^{\circ}C$ comparada com a alumina sem aditivos.

Ainda na mesma figura é possível avaliar o desenvolvimento da ASE, na qual se verificou um aumento de 37,7 para 41,8 m^2/g seguido de uma retração para 39,0 m^2/g .

Figura 17: Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e área de superfície específica da amostra de alumina com 5mol% Mg^{2+} sintetizada pelo método dos precursores poliméricos e calcinas em diferentes temperaturas a uma taxa de 10°C/min em ar.

Na Figura 17 é possível identificar a temperatura de início de transformação de fase amorfo-gama de aproximadamente 840°C para as amostras com 5 mol% Mg^{2+} , ou seja, um aumento de 40°C quando comparada com a amostra sem aditivo. É possível identificar uma ASE relativamente menor que as encontradas para as amostras com 1 e 3 mol% Mg^{2+} . Embora esta queda tenha ocorrido, o comportamento de variação da ASE durante a transformação foi o mesmo. A princípio houve um aumento de 22,2 m²/g para 24,3 m²/g seguida de uma queda para 23,2m²/g.

Figura 18: Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e área de superfície específica da amostra de alumina com 10mol%Mg²⁺ sintetizada pelo método dos precursores poliméricos e calcinadas em diferentes temperaturas a uma taxa de 10°C/min em ar.

A Figura 18 apresenta a curva de DSC para a amostra com 10mol%Mg²⁺. Observa-se uma temperatura de início de transformação de 850°C para aluminas dopadas. Também é possível observar o desenvolvimento da ASE, a qual variou de 31,9m²/g para 46,1m²/g seguida de uma queda para 33,1m²/g. Este comportamento observado em todas as amostras dopadas com MgO pode estar associado ao fenômeno de coalescência, onde após atingir uma certa estabilidade as partículas menores são absorvidas pelas maiores, fazendo com que estas aumentem seu tamanho e indiretamente diminuam sua ASE.

Com o objetivo de avaliar uma possível variação na densidade entre a amostra sem aditivos com as amostras com o mínimo e o máximo de aditivo, realizou-se o ensaio de picnometria para a amostra com 10mol%Mg²⁺. Os resultados apresentados na tabela, mostram que em relação a alumina com 1mol%Mg²⁺, não há mudanças significativas, porém quando comparada com a

alumina sem aditivo, é possível notar uma diminuição na densidade das amostras, tanto para as amostras com 1mol%Mg²⁺ como para as amostras com 10mol%Mg²⁺.

Tabela 6: Densidade, Área de Superfície Específica e Diâmetro de Partícula para amostra de Alumina com 10mol%Mg²⁺.

Amostra	Densidade (g/cm ³)	ASE (m ² /g)	D _{BET} (nm)
ALMG10 758°C	2,48	31,9	75
ALMG10 800°C	2,45	28,7	85
ALMG10 850°C	2,68	33, 5	66
ALMG10 870°C	2,54	38,5	61
ALMG10 885°C	2,84	46,1	45
ALMG10 905°C	2,92	33,1	62

Essa diminuição pode estar relacionada com a formação de lacunas que ocorre quando o ion Mg²⁺ entra na matriz de alumina formando solução sólida. Devido a valência +2 do íon Mg, quando este entra na rede cristalina, podendo ocupar a posição do Al³⁺, sendo necessário assim a formação de lacunas para que haja um equilíbrio energético, como mostra a Equação 6:

Equação 6

Com base tanto nos resultados referentes ao desenvolvimento das ASE apresentados é possível considerar que a influência do íon Mg^{2+} pode ter relação com os fundamentos termodinâmicos de transformação apresentados previamente no capítulo de revisão bibliográfica, e que à medida que há o aumento da concentração de aditivos, junto há uma mudança em relação ao caminho adotado pelo aditivo.

Quando se analisa os resultados apresentados pelas amostras com 1mol%Mg²⁺ e 3mol%Mg²⁺, percebe-se uma diminuição no tamanho da ASE para ambas as amostras. Este fenômeno é condizente com a formação de solução sólida entre o aditivo e a matriz de alumina. A formação de solução sólida gera alterações na energia de volume do sistema, ΔG_v , que logo havendo a necessidade de se manter o equilíbrio energético, altera-se assim o tamanho crítico de partícula [35,66].

Para uma melhor ilustração, elaborou-se o gráfico mostrado na Figura 19 onde se observa a influência do aditivo na estabilidade da fase amorfa da alumina. É possível supor que o aditivo está formando uma solução sólida com a alumina, e este irá diminuir a entalpia da fase, porém se supor que não houve mudanças na energia de superfície, o coeficiente angular será o mesmo, porém o coeficiente linear diminuirá, diminuindo assim o ponto crítico de transição. Sendo assim, até a adição de 5mol%Mg²⁺, o efeito do aditivo sobre o sistema é somente através da solução sólida.

Para a amostra com 5mol%Mg²⁺ nota-se uma diminuição de 15,8 m²/g em relação a amostra com 3mol%Mg²⁺, porém quando se adiciona uma concentração maior de aditivo, a ASE volta a crescer, como é observado para a

amostra com 10mol%Mg²⁺. Este fenômeno pode estar associado ao limite de solubilidade na matriz da alumina, onde até 5mol% do aditivo, ainda foi possível a inserção de aditivo na matriz, porém para uma concentração maior, pode ter ocorrido um rompimento do limite de solubilidade, ocorrendo a migração do aditivo em excesso para a superfície causando um excesso de superfície/segregação, fenômeno este que explica o crescimento da ASE e a maior estabilidade da amostra com 10mol%Mg²⁺ em relação a amostra com 5mol%Mg²⁺.

Figura 19: Entalpias dos polimorfos da Alumina em função da área de superfície.

Os difratogramas apresentados nas Figura 20, 20, 21 e 22 para as todas as amostras dopadas com MgO, vem reforçar a idéia de formação de solução

sólida e/ou excesso de superfície/segregação, já que não houve formação de uma fase secundária.

Ao analisar os difratogramas apresentados, observou-se que durante a transformação de fase, ocorre a evolução de uma fase amorfa para uma fase cristalina em todas as amostras dopadas com MgO, onde apenas uma fase é formada, a fase gama.

Figura 20: Difratograma para amostra de alumina com 1mol%Mg²⁺ calcinada ao longo das temperaturas da curva de transformação amorfo-gama.

Figura 21: Difratoograma para amostra de alumina com 3mol% Mg^{2+} calcinada ao longo das temperaturas da curva de transformação amorfo-gama.

Figura 22: Difratoograma para amostra de alumina com 5mol% Mg^{2+} calcinada ao longo das temperaturas da curva de transformação amorfo-gama.

Figura 23: Difratoograma para amostra de alumina com 10mol%Mg²⁺ calcinada ao longo das temperaturas da curva de transformação amorfo-gama

Outro fato relevante é a variação dos picos com o aumento das concentrações de dopantes nas amostras como mostra a Figura 24. É possível notar uma intensificação dos picos a medida que se aumenta a concentração de aditivo, sendo esta intensificação relacionada com um aumento do tamanho de cristalito. Notou-se também um leve deslocamento dos picos para ângulos 2θ menores a medida que se aumentava a concentração de aditivo. Esta mudança deve-se ao posicionamento do íon Mg²⁺ na rede cristalina, ocupando os sítios tetraédricos e octaédricos do Al³⁺ e a mudança dos parâmetros de rede.

Figura 24: Difrátograma para as amostras de aluminas dopadas com diferentes concentrações de MgO na temperatura final do pico exotérmico de transformação amorfo-gama da alumina.

Como a segregação de íons na superfície de um pó sugere que estas podem mudar a distribuição eletrônica dos grupos químicos superficiais, foi realizada a técnica de infravermelho por DRIFT, objetivando a verificação de uma possível segregação. As figuras apresentam os espectros de infravermelho para as amostras dopadas com MgO.

Ao analisar os espectros, verificou-se que não houve mudanças nos grupos químicos adsorvidos na superfície. Porém é possível perceber um aumento na intensidade da banda em 2330 cm^{-1} referentes ao grupo CO, evidenciando o aumento de CO_2 adsorvido na superfície devido a inserção de dopantes, mesmo após tratamento térmico a 300°C à vácuo.

Figura 25: Espectro de Infravermelho da amostra de alumina com 1mol% Mg^{2+} calcinada em temperaturas ao longo da curva de transformação amorfo-gama.

Figura 26: Espectro de Infravermelho da amostra de alumina com 3mol% Mg^{2+} calcinada em temperaturas ao longo da curva de transformação amorfo-gama.

Figura 27: Espectro de Infravermelho da amostra de alumina com 5mol%Mg²⁺ calcinada em temperaturas ao longo da curva de transformação amorfo-gama.

Figura 28: Espectro de Infravermelho da amostra de alumina com 10mol%Mg²⁺ calcinada em temperaturas ao longo da curva de transformação amorfo-gama.

A Figura 29 mostra um espectrograma para as amostras de alumina dopadas com diferentes concentrações de MgO e para a amostras de alumina sem dopante ao final da transformação de fase amorfo-gama. É possível observar um aumento na intensidade do pico referente a banda de CO em 2335 cm^{-1} , pico este que permaneceu mesmo após tratamento térmico à vácuo a 300°C.

Figura 29: Espectro de Infravermelho para as amostras de alumina dopadas com diferentes concentração de MgO ao final da curva de transformação amorfo-gama.

É possível verificar que para a ultima amostra contendo 10mol%Mg²⁺ há uma diminuição deste pico. Os fenômenos mostrados com os ensaios de espectroscopia de infravermelho, podem estar associados a possível mudança da estabilidade provocada pela formação de solução sólida até a concentração de 5mol%Mg²⁺ e uma possível formação de excesso de superfície para a amostra com 10mol%Mg²⁺.

Em ambas as situações, formação de solução sólida e formação de excesso de superfície, o sistema muda a energia de volume e a energia de superfície respectivamente. Porém, para manter o equilíbrio energético da partícula, o sistema faz modificações na estrutura, e estas alterações podem aumentar ou diminuir a reatividade superficial da partícula. Neste caso, uma possível formação de solução sólida estaria associada com uma maior reatividade do grupo CO com a superfície da partícula. Fenômeno este que se alteraria com a extrapolação do limite de solubilidade e uma formação de excesso de superfície.

Logo, com base nos dados apresentados, é possível associar a maior estabilidade da alumina com dopantes, não apenas a fenômenos cinéticos conhecidos, mas também a fenômenos termodinâmicos como a variação das energias de superfície e de rede pela formação de solução e/ou excesso de superfície/segregação, como mostra a variação dos tamanhos críticos de transformação para as amostras dopadas quando comparada a amostra sem aditivo.

5.3 Caracterização da Alumina Com Diferentes Concentrações de Íon Zr^{4+}

As Figura 30, 31, 32 e 33 mostram o efeito do íon Zr^{4+} , em diferentes concentrações, sobre a temperatura de transformação de fase amorfo-gama da alumina, através do pico exotérmico característico. Através da curva de DSC, é possível identificar o início da reação de transformação para cada amostra.

Figura 30: Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e área de superfície específica da amostra de alumina com 1mol%Zr⁴⁺ sintetizada pelo método dos precursores poliméricos e calcinas em diferentes temperaturas a uma taxa de 10°C/min.

Na Figura 30 é possível verificar que não há nenhuma mudança na temperatura de transformação amorfo-gama para a amostra dopada com 1mol%Zr⁴⁺ quando comparada com a amostra de alumina sem aditivo, aproximadamente 800°C.

Avaliando o desenvolvimento da ASE, observa-se que ocorreu uma variação durante a transformação de fase amorfo-gama, onde a ASE variou de 102,13 m²/g para 101,62 m²/g. Porém quando se compara a ASE final da amostra com 1mol%Zr⁴⁺ com a ASE final da amostra de alumina sem aditivos, é possível observar uma variação de 66,24 m²/g (alumina sem aditivo) para 101,62 m²/g (Alumina com 1mol%Zr⁴⁺), ou seja, um aumento de 45,38 m²/g.

Tabela 7: Densidade, Área de Superfície Específica e Diâmetro de Partícula para amostra de Alumina com 1mol%Zr⁴⁺.

Amostra	Densidade (g/cm ³)	ASE (m ² /g)	D _{BET} (nm)
ALZR1 770°C	2,37	102,1	25
ALZR1 800°C	2,60	98,7	23
ALZR1 831°C	2,56	103,0	23
ALZR1 846°C	2,39	101,4	25
ALZR1 860°C	2,48	111,1	22
ALZR1 880°C	2,57	101,6	23

Na Tabela 7 são apresentados os dados obtidos através da picnometria. Nele é possível observar que há uma variação da densidade de 2,37 g/cm³ para 2,57 g/cm³, durante a transformação de fases amorfo-gama. Quando se compara a densidade final desta amostra com a amostra de alumina sem dopante, observa-se uma diminuição na densidade de 3,30 para 2,57 g/cm³.

Figura 31: Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e área de superfície específica da amostra de alumina com 2mol%Zr⁴⁺ sintetizada pelo método dos precursores poliméricos e calcinas em diferentes temperaturas a uma taxa de 10°C/min.

Na Figura 31 é apresentada a curva de DSC para a amostra de alumina dopada com 2mol%Zr⁴⁺ onde é possível identificar o início da transformação amorfo-gama em uma temperatura próxima a 840°C, um aumento de 40°C em relação a amostra de alumina sem aditivo. Ainda na mesma figura é possível observar um aumento da ASE inicial para a final, variando de 21,93 m²/g para 28,57 m²/g. Entretanto quando se faz a comparação entre as ASE finais da amostra com 2mol%Zr⁴⁺ para a amostra de alumina sem aditivos, observa-se que há uma queda de 66,24 m²/g para 28,57 m²/g.

Figura 32: Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e área de superfície específica da amostra de alumina com 5mol%Zr⁴⁺ sintetizada pelo método dos precursores poliméricos e calcinas em diferentes temperaturas a uma taxa de 10°C/min.

A Figura 32 apresenta a curva de DSC para a amostra com 5mol%Zr⁴⁺. Nela pode-se observar o início da transformação de fase amorfo-gama a uma temperatura próximo a 840°C, ou seja, 40°C a mais do que a temperatura de início de transformação da amostra da alumina sem aditivos. Pode se observar variações pequenas para a ASE do início da transformação ao final, variando de 19,04 m²/g para 18,58 m²/g, podendo ser variações reais ou apenas desvio de valores. Quando se compara a ASE final da amostra com 5mol%Zr⁴⁺ com a ASE final da amostra de alumina sem aditivo, observa-se uma diminuição de 66,24 m²/g para 18,58 m²/g.

Figura 33: Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e área de superfície específica da amostra de alumina com 10mol%Zr⁴⁺ sintetizada pelo método dos precursores poliméricos e calcinas em diferentes temperaturas a uma taxa de 10°C/min.

A Figura 33 mostra a curva de DSC para a mostra com 10mol%Zr⁴⁺. A curva indica um início de temperatura de aproximadamente 875°C para a transformação de fase amorfo-gama, 75°C a mais quando comparada com a temperatura de transformação da amostra de alumina sem dopante.

Na mesma figura é possível verificar o desenvolvimento da ASE durante a transformação de fase, onde se observou uma variação de 32,45 m²/g para 41,04 m²/g.

Na Tabela 8 são apresentados os resultados de densidade e tamanho de partícula para a amostra de alumina dopada com 10mol%Zr⁴⁺.

Tabela 8: Densidade, Área de Superfície Específica e Diâmetro de Partícula para amostra de Alumina com 10mol%Zr⁴⁺.

Amostra	Densidade (g/cm ³)	ASE (m ² /g)	D _{BET} (nm)
ALZR10 770°C	2,21	32,0	85
ALZR10 875°C	2,26	35,0	76
ALZR10 910°C	2,14	39,0	73
ALZR10 925°C	2,44	40,4	61
ALZR10 940°C	2,40	40,0	63
ALZR10 965°C	2,45	41,0	60

Ao analisarmos os dados de densidade, observa-se uma variação ao longo da transformação de fase e uma diminuição da densidade final da amostra dopada com 10mol%Zr⁴⁺ (2,45 g/cm³) em relação a amostra de alumina sem aditivos (3,30 g/cm³).

Com bases nos dados apresentados foi possível verificar que com o aumento da concentração do íon Zr⁴⁺, houve um aumento na temperatura de transformação de fase amorfo-gama da alumina. Também pode se observar dois comportamentos da ASE podendo estes estar relacionados com a formação de solução sólida e com a diminuição da energia de superfície.

A amostra de alumina com 1mol%Zr⁴⁺, apresentou um valor de ASE duas vezes maior que a amostra de alumina sem aditivos, ou seja, um aumento de 66,24 para 101,62 m²/g. Já para as amostras com 2 e 5mol%Zr⁴⁺, houve um comportamento oposto, uma queda nas ASE finais de 28,57 e 18,58 m²/g. No entanto para a amostra dopada com 10mol%Zr⁴⁺, observa-se que a ASE torna a crescer, 41,0 m²/g.

Este comportamento pode estar associado a influência do aditivo sobre o balanço energético do material. De acordo com a literatura, ao solubilizar na rede formando solução sólida, este aditivo influencia na energia da rede, causando um aumento do tamanho crítico de transformação, sendo esta uma possível explicação para as amostras dopadas com 2 e 5mol%Zr⁴⁺.

Já para as amostras dopadas com 1 e 10mol%Zr⁴⁺, a explicação mais plausível seria a segregação destes aditivos na camada mais superficial da partícula formando um excesso de superfície. Esta segregação, de acordo com a literatura influencia diretamente na energia de superfície desta partícula, causando uma diminuição do tamanho crítico da partícula.

Logo é possível considerar a hipótese de que os dois fenômenos estão ocorrendo, para diferentes concentrações, visto que na literatura não há nenhum critério que possa ordenar o acontecimento destes dois fenômenos.

Para verificar se houve uma formação de uma fase secundária, examinou-se as fases presentes durante a transformação de fase amorfo-gama através da difração de raios x. Nas Figura 34, 35, 36 e 37 estão apresentados os difratogramas para as amostras dopadas com diferentes concentrações de ZrO₂.

Figura 34: Difratoograma para amostra de alumina com 1mol% Zr^{4+} calcinada ao longo das temperaturas da curva de transformação amorfo-gama.

Figura 35: Difratoograma para amostra de alumina com 2mol% Zr^{4+} calcinada ao longo das temperaturas da curva de transformação amorfo-gama.

Figura 36: Difrátograma para amostra de alumina com 5mol% Zr^{4+} calcinada ao longo das temperaturas da curva de transformação amorfo-gama.

Figura 37: Difrátograma para amostra de alumina com 10mol% Zr^{4+} calcinada ao longo das temperaturas da curva de transformação amorfo-gama.

Nos difratogramas observa-se apenas a presença de uma fase sendo formada, a fase espinélio, confirmando que não houve formação de uma fase secundária. Outro fato importante é o aumento da cristalização com o aumento da concentração de aditivo, identificada através do aumento das intensidades dos picos.

Para verificar uma possível mudança na química de superfície das amostras de alumina dopadas com ZrO_2 , realizou-se os ensaios de FT-IR.

Figura 38: Espectro de Infravermelho da amostra de alumina com 1mol% Zr^{4+} calcinada em temperaturas ao longo da curva de transformação amorfo-gama.

Figura 39: Espectro de Infravermelho da amostra de alumina com 2mol% Zr^{4+} calcinada em temperaturas ao longo da curva de transformação amorfo-gama.

Figura 40: Espectro de Infravermelho da amostra de alumina com 5mol% Zr^{4+} calcinada em temperaturas ao longo da curva de transformação amorfo-gama.

Figura 41: Espectro de Infravermelho da amostra de alumina com 10mol%Zr⁴⁺ calcinada em temperaturas ao longo da curva de transformação amorfo-gama.

As Figura 38, 39, 40 e 41, apresentam os espectros de infravermelho para as amostras de alumina dopadas com diferentes concentrações de íons Zr⁴⁺. É possível verificar que apenas o pico referente ao grupo CO em 2320 cm⁻¹, sofreu variações. Para as amostras com 1 e 10mol%Zr⁴⁺, é possível observar que os picos são menos intenso do que os apresentados nas amostras com 2 e 5mol%Zr⁴⁺. Logo, a adição de Zr⁴⁺ e o caminho adotado pelo aditivo modificam a química de superfície da alumina, sendo que a segregação de Zr⁴⁺ na superfície da alumina a torna menos reativa com o CO presente na atmosfera durante a calcinação.

6 Conclusões

Através dos dados apresentados para as aluminas com diferentes concentrações de aditivos, é possível concluir que:

- 1- Com a adição de aditivos houve um aumento na temperatura de transição de fase amorfo-gama da alumina, sendo este aumento associado a solubilização dos óxido na rede de alumina e/ou sua segregação na superfície da partícula, tornando assim a alumina amorfa mais estável sem a formação de uma fase secundária.
- 2- A introdução de aditivos, embora não tenha levado à formação de uma fase secundária, interfere na química de superfície da alumina, sendo que MgO torna a superfície muito mais reativa em relação ao CO₂ presente na atmosfera durante a calcinação. Já a presença de Zr⁴⁺ na região superficial faz com que a alumina não reaja intensamente com o CO₂ presente na atmosfera de calcinação, ou seja, torna a alumina menos reativa.
- 3- A variação da ASE, que não é continua durante a transição de fase, é função do aumento da densidade simultaneamente ao crescimento das partículas devido à sinterização do sistema. No primeiro momento ocorre a redução do tamanho devido ao aumento da densidade e em seguida o aumento da partícula devido aos processos de coalescência.

- 4- A transição de fase parece não afetar de forma importante as espécies adsorvidas nas superfícies dos nanopós. A presença de CO, CO₂ e H₂O adsorvidos é quase uma constante para todos os materiais sintetizados neste trabalho.

7 Referências

- [1] HART, L.D. **Alumina chemicals: Science and technology handbook**. Westerville, OH, 1990.
- [2] CHEN, X.Y.; LIU, Y.; NIU, G.X.; YANG, Z.X.; BIAN, M.Y.; HE, A. High temperature thermal stabilization of alumina modified by lanthanum species. **Applied Catalysis a-General**, v. 205, n. 1-2, p. 159-172, 2001.
- [3] CASTRO, R.H.R.; HIDALGO, P.; MUCCILLO, R.; GOUVEA, D. Microstructure and structure of nio-sno2 and fe2o3-sno2 systems. **Applied Surface Science**, v. 214, n. 1-4, p. 172-177, 2003.
- [4] CASTRO, R.H.R. **Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina**. São Paulo, 2005. 92 p. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo.
- [5] CASTRO, R.H.R.; USHAKOV, S.V.; GENGEMBRE, L.; GOUVEA, D.; NAVROTSKY, A. Surface energy and thermodynamic stability of gamma-alumina: Effect of dopants and water. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 7, p. 1867-1872, 2006.
- [6] PEREIRA, G.J. **Efeitos da segregação dos íons magnésio ou ferro nas características de superfície e na sinterização do sno2**. São Paulo, 2002. 85 p. Tese (Mestrado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- [7] PUGH, R.J.B., L. **Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing**. New York, 1994.
- [8] COELHO, A.C.V. **Avaliação crítica de pesquisas realizadas no laboratório de materias-primas particuladas e sólidos não-metálicos (Impsol) sobre hidróxidos e óxidos de alumínio**. São Paulo, 2008. 369 p. Tese (Livre Docente), Universidade de São Paulo.
- [9] WEFERS, K.M., C., ed., v. 19, Aluminum Company of America, Pennsylvania, 1987.
- [10] LEVIN, I.; BRANDON, D. Metastable alumina polymorphs: Crystal structures and transition sequences. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 8, p. 1995-2012, 1998.
- [11] CHIANG, Y.-M.B., D.; KINGERY, W.D. **Physical ceramics - principles for ceramic science and engineering**. New York, John Wiley & Sibs Inc., 1997.
- [12] FOULKES, M., 2010. Point defects in insulators. In: Point defects in insulators. In: Point defects in insulators. In: Point defects in insulators.
- [13] BITENCOURT, J.F.S. **Confecção e caracterização de dosímetro luminescente de óxido de alumínio dopado com magnésio**. São Paulo, 2008. 163 p. Tese Universidade de São Paulo.
- [14] JOHNSON, M.F.L. Surface-area stability of aluminas. **Journal of Catalysis**, v. 123, n. 1, p. 245-259, 1990.

- [15] BOZZOLO, G.; FERRANTE, J.; NOEBE, R.D.; GOOD, B.; HONEYCY, F.S.; ABEL, P. Surface segregation in multicomponent systems: Modeling of surface alloys and alloy surfaces. **Computational Materials Science**, v. 15, n. 2, p. 169-195, 1999.
- [16] DYNIS, F.W.H., J.W Alpha-alumina formation in alum-derived gamma-alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 65, n. p. 442-448, 1982.
- [17] DELMASTRO, A.; GOZZELINO, G.; MAZZA, D.; VALLINO, M.; BUSCA, G.; LORENZELLI, V. Characterization of microporous amorphous alumina boria. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions**, v. 88, n. 14, p. 2065-2070, 1992.
- [18] ABBATTISTA, F.; DELMASTRO, S.; GOZZELINO, G.; MAZZA, D.; VALLINO, M.; BUSCA, G.; LORENZELLI, V.; RAMIS, G. Surface characterization of amorphous alumina and its crystallization products. **Journal of Catalysis**, v. 117, n. 1, p. 42-51, 1989.
- [19] LAMPARTER, P.; KNIEP, R. Structure of amorphous Al_2O_3 . **Physica B: Condensed Matter**, v. 234-236, n. p. 405-406, 1997.
- [20] GUTIÉRREZ, G.J., B. Molecular dynamics study of structural properties of amorphous Al_2O_3 . **Physical Review B**, v. Volume 65, n. p. 104202, 2002.
- [21] MARCOS, K.N.P. **Área específica, morfológica e estrutura de aluminas obtidas a partir de alguns precursores**. São Paulo, 2008. 305 p. Tese (Doutorado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- [22] ALCOA, 2011. Alumina & produtos químicos: Processo de produção. In: Alumina & produtos químicos: Processo de produção.
- [23] LESSING, P.A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 68, n. 5, p. 1002-1007, 1989.
- [24] PECHINI, M., 1997. 3.330.697. In: 3.330.697.
- [25] HERNÁNDEZ, M.T.G., M. Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the pechini method using microwave and infrared heating. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. p. 2861-2868, 2002.
- [26] ANSELL, S.; KRISHNAN, S.; WEBER, J.K.R.; FELTEN, J.J.; NORDINE, P.C.; BENO, M.A.; PRICE, D.L.; SABOUNGI, M.L. Structure of liquid aluminum oxide. **Physical Review Letters**, v. 78, n. 3, p. 464-466, 1997.
- [27] LI, Y.-H.; WANG, S.; CAO, A.; ZHAO, D.; ZHANG, X.; XU, C.; LUAN, Z.; RUAN, D.; LIANG, J.; WU, D.; WEI, B. Adsorption of fluoride from water by amorphous alumina supported on carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 350, n. 5-6, p. 412-416, 2001.
- [28] ADIGA, S.P.; ZAPOL, P.; CURTISS, L.A. Atomistic simulations of amorphous alumina surfaces. **Physical Review B**, v. 74, n. 6, p. 064204, 2006.
- [29] PAN, C.; SHEN, P.; CHEN, S.-Y. Condensation, crystallization and coalescence of amorphous Al_2O_3 nanoparticles. **Journal of Crystal Growth**, v. 299, n. 2, p. 393-398, 2007.

- [30] ADAMSON, A.W.G., A.P. **Physical chemistry of surfaces**. 6^a ed. New York, John Wiley & Sons, 1997.
- [31] RAGONE, D.V. **Thermodynamics of materials**. New York, John Wiley & Sons, 1995.
- [32] BAGWEEL, R.B.M., G.L. Effect of seeding and water vapor on the nucleation and growth of alpha- Al_2O_3 from gamma- Al_2O_3 . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. p. 825 - 832, 1999.
- [33] BYE, G.C.S., G.T. Effect of cr and fe in solid-solution on point of zero charge of alumina. **Journal of Applied Chemistry and Biotechnology**, v. 28, n. p. 116-118, 1978.
- [34] FLASCHEN, S.S. An aqueous synthesis of barium titanate. **Journal of American Ceramic Society**, v. 77, n. p. 6194-6194, 1955.
- [35] MCHALE, J.M.; AUROUX, A.; PERROTTA, A.J.; NAVROTSKY, A. Surface energies and thermodynamic phase stability in nanocrystalline aluminas. **Science**, v. 277, n. 5327, p. 788-791, 1997.
- [36] CASTRO, R.H.R.; GOUVEA, D. Efeito do íon mn como aditivo na transição de fase gama-alfa da alumina. **Cerâmica**, v. 49, n. p. 55-60, 2003.
- [37] BAGWEEL, R.B., MESSING, G.L. The formation of alpha- Al_2O_3 from theta- Al_2O_3 : The relevance of a "Critical size" And: Diffusional nucleation or "Synchro-shear"? . **Journal of Materials Science**, v. 36, n. p. 1833 - 1841, 2001.
- [38] AUROUX, A.; GERVASINI, A. Infrared spectroscopic study of the acidic character of modified alumina surfaces. **Adsorption Science & Technology**, v. 21, n. 8, p. 721-737, 2003.
- [39] BLONSKI, S.G., S.H. Molecular-dynamics simulatins of alpha-alumina and gamma-alumina surfaces. **Surface Science**, v. 295, n. p. 263-274, 1993.
- [40] CALLISTER JUNIOR, W.D. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**. 8^a Edição Rio de Janeiro, LTC, 2008.
- [41] DJURICIC, B.; PICKERING, S.; GLAUDE, P.; MCGARRY, D.; TAMBUYSER, P. Thermal stability of transition phases in zirconia-doped alumina. **Journal of Materials Science**, v. 32, n. 3, p. 589-601, 1997.
- [42] RIAD, M. Influence of magnesium and chromium oxides on the physicochemical properties of gamma-alumina. **Applied Catalysis a-General**, v. 327, n. 1, p. 13-21, 2007.
- [43] BURTIN, P.B., J.P.; PIJOLAT, M.; SOUSTELLE, M., 1987. Influence of surface area and additives on the thermal stability of transition alumina catalyst supports. li: Kinetic model and interpretation. In: **Applied Catalysis**, Amsterdam, pp.239-254.
- [44] OKADA, K.; HATTORI, A.; TANIGUCHI, T.; NUKUI, A.; DAS, R.N. Effect of divalent cation additives on the gamma- Al_2O_3 -to-alpha- Al_2O_3 phase transition. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 4, p. 928-932, 2000.

- [45] OKADA, K.; HATTORI, A.; KAMESHIMA, Y.; YASUMORI, A.; DAS, R.N. Effect of monovalent cation additives on the gamma-al₂O₃-to-alpha-al₂O₃ phase transition. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 5, p. 1233-1236, 2000.
- [46] SCHAPER, H.; DOESBURG, E.B.M.; DEKORTE, P.H.M.; VANREIJEN, L.L. Thermal stabilization of high surface-area alumina. **Solid State Ionics**, v. 16, n. 1-4, p. 261-265, 1985.
- [47] SCHAPER, H.; DOESBURG, E.B.M.; VANREIJEN, L.L. The influence of lanthanum oxide on the thermal-stability of gamma alumina catalyst supports. **Applied Catalysis**, v. 7, n. 2, p. 211-220, 1983.
- [48] MCCULLOUGH, J.D.T., K.N. The crystal structure of baddleyite (monoclinic zro₂). **Acta Cryst.**, v. 12, n. p. 1959.
- [49] MARCOS, P.J.B. **Efeitos de superfície na síntese e estabilização de materiais cerâmicos a base de zro₂ sintetizados pelo método de pechini**. São Paulo, 2006. p. Tese Univesidade de São Paulo.
- [50] GUZMAN-CASTILLO, M.L.; BOKHIMI, X.; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, A.; TOLEDO-ANTONIO, A.; HERNANDEZ-BELTRAN, F.; FRIPIAT, J.J. The surface energy of quasi-amorphous gamma alumina calculated from the temperature of the gamma -> alpha transition. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 329, n. 1-3, p. 53-56, 2003.
- [51] CASTRO, R.H.R.; PEREIRA, G.J.; GOUVEA, D. Surface modification of sno₂ nanoparticles containing mg or fe: Effects on sintering. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 10, p. 4581-4585, 2007.
- [52] PEREIRA, G.J.; CASTRO, R.H.R.; HIDALGO, P.; GOUVEA, D. Surface segregation of additives on sno₂ based powders and their relationship with macroscopic properties. **Applied Surface Science**, v. 195, n. 1-4, p. 277-283, 2002.
- [53] MARCOS, P.J.B., 2004. Effect of mgo segregation and solubilization on the morphology of zro₂ powders during synthesis by the pechinis' method. In: **Cerâmica**, pp.38-42.
- [54] PIJOLAT, M.; DAUZAT, M.; SOUSTELLE, M. Influence of additives and water-vapor on the transformation of transition aluminas into alpha-alumina. **Thermochimica Acta**, v. 122, n. 1, p. 71-77, 1987.
- [55] LEVY, R.M.; BAUER, D.J. Effect of foreign ions on stability of activated alumina. **Journal of Catalysis**, v. 9, n. 1, p. 76-&, 1967.
- [56] BEITOLLAHI, A.; HOSSEINI-BAY, H.; SARPOOLAKI, H. Synthesis and characterization of al₂O₃-zro₂ nanocomposite powder by sucrose process. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v. 21, n. 2, p. 130-136, 2010.
- [57] PEREIRA, G.J. **Avaliação do excesso de superfície em pós nanométricos de sno₂ obtidos pelo método de pechini**. São Paulo, 2008. 97 p. Tese Universidade de São Paulo.
- [58] DE PAOLI, M.A. **Degradação e estabilização de polímeros**. Chemkeys, 2008.

- [59] BUSCH, O.M.; BRIJOUX, W.; THOMSON, S.; SCHÜTH, F. Spatially resolving infrared spectroscopy for parallelized characterization of acid sites of catalysts via pyridine sorption: Possibilities and limitations. **Journal of Catalysis**, v. 222, n. 1, p. 174-179, 2004.
- [60] STUART, B.D.A., D.J. **Modern infrared spectroscopy**. Chichester, John Wiley & Sons Inc., 1996.
- [61] PHILLIPPI, C.C.M. Infrared and raman spectra of zirconia polymorphs. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 54, n. p. p. 254-258, 1971.
- [62] ZOU, H.; LIN, Y.S. Structural and surface chemical properties of sol-gel derived tio₂-zro₂ oxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 265, n. 1, p. 35-42, 2004.
- [63] LERCHER, J.A.; COLOMBIER, C.; NOLLER, H. Acid-base properties of alumina-magnesia mixed oxides. Part 4.-infrared study of adsorption of carbon dioxide. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 80, n. 4, p. 949-959, 1984.
- [64] BRITO, S.L.M. **Síntese, caracterização e modificação superficial de nano partículas de titanato de bário produzidas pelo método pechini**. São Paulo, 2009. 136 p. Tese (Doutorado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- [65] BOUMAZA, A.F., L.; LÉDION, J.; SATTONNAY, G.; BRUBACH; BERTHET, P.; HUNTZ, A.M.; ROY, P.; TÉTOT, R. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An x-ray diffraction and infrared spectroscopy study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. p. 1171-1176, 2009.
- [66] MA, Y.; NAVROTSKY, A. Calorimetric study of heats of mixing in snxti_{1-x}o₂rutile solid solutions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 10, p. 3432-3436,