UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDO DE FORMAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO POR MÉTODOS ÓPTICO-ELETRÔNICOS

Maria Lúcia Pereira Antunes

Orientadora: Prof^a Dr^a Helena de Souza Santos

Tese apresentada ao Instituto de Física
da Universidade de São Paulo, para a
obtenção do título de Doutor em
Ciências

Comissão Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Helena de Souza Santos – IF/USP

Prof. Dr. Mario José de Oliveira – IF/USP

Prof. Dr. Antônio Carlos Vieira Coelho – EP/USP

Prof^a. Dr^a. Inês Joeques – IQ/UNICAMP

Prof. Dr. Waldemar Alfredo Monteiro - IPEN

Silvia Cavalcanti
Prof. Dr. Roberto Cavalcanti
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

São Paulo
1998

Helena de Souza Santos

502.82

A636e

D
ex-1

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Antunes, Maria Lúcia Pereira

Estudo de Formação e Caracterização de Hidróxidos
de Alumínio por Métodos Óptico-Eletrônicos.
São Paulo, 1998.

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física - Departamento de Física Geral

Orientador: Profa. Dra. Helena de Souza Santos
Área de Concentração: Física do Estado Sólido

Unitermos: 1. Microscopia Eletrônica;
2. Hidróxidos de Alumínio; 3. Cerâmica Avançada;
4. Crescimento de Cristais; 5. Alumina.

USP/IF/SBI-001/99

À MARIA
dos Anjos
(minha avó)

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Dr^a Helena de Souza Santos, pela dedicação em sua orientação, por ter, com suas aulas, feito nascer em mim o interesse pela microscopia eletrônica, e por ser sempre uma grande amiga e conselheira;

Ao Prof. Dr. Pêrsio de Souza Santos, pela paciência, disposição e ajuda em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Pedro Kiyohara, pela constante contribuição para com o meu crescimento acadêmico, pelos esclarecimentos de minhas dúvidas, pela análise das amostras no Japão e pela grande ajuda a todos os instantes.

Ao Prof. Dr. Tomokiyo, pelas discussões e contribuições a este trabalho, por ter colocado seu laboratório, do outro lado do mundo, à minha disposição e pela sua amizade.

À Prof^a Dr^a Marina Silveira e à Prof^a Teresa Wagner Campos, pelos ensinamentos e colaborações no dia-a-dia do laboratório.

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Vieira Coelho, pela ajuda no uso do DRX, pelas discussões e pelas contribuições a este trabalho.

À Simone, pelo seu “jeitinho” especial em ensinar, atender e fazer tudo funcionar. Pela amizade sempre. Qualquer palavra de agradecimento é muito pouco pelo tudo que você faz.

Ao Silvío, pela amizade, e disposição ao fazer todas as fotos desta tese e deste trabalho.

À Flávia, Marilda, Angela, Alexandre e Rui, pelo apoio, atenção, amizade e por tornar as atividades diárias uma grande alegria.

Ao Fred, por ser especial, companheiro e amigo sempre, e ter se revelado um grande desenhista.

Aos meus pais, que deram origem a tudo isso.

E a todos que estiveram comigo nesta aventura.

Obrigado de coração!

M^a Lúcia

ÍNDICE

Resumo	i
Abstract	ii
Introdução	1
Capítulo 1 – Revisão da Literatura	3
1.I – Hidróxidos de Alumínio	3
➤ Trihidróxidos de alumínio	3
Gibbsita	3
Baierita	4
Nordstrandita	5
➤ Monohidróxidos de alumínio	6
Diásporo	6
Boemita	7
1.II – Óxidos de Alumínio	8
Capítulo 2 – Materiais e Métodos	11
2.I – Síntese dos Hidróxidos	11
2.II – Métodos	15
2.II.1 – Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	15
➤ Princípios	15
Imagem Morfológica	19
Difração de Elétrons	22
Análise Elementar- Microanálise	28
➤ Parte Experimental	32
O Microscópio Eletrônico de Transmissão Philips CM200	33
2.II.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura	38
➤ Princípios	38
➤ Parte Experimental	45
2.II.3 – Difração de Raios-X	46
➤ Princípios	46
➤ Parte Experimental	49
2.II.4 – Análise Térmica Diferencial	51
➤ Princípios	51
➤ Parte Experimental	53

Capítulo 3 – Resultados	54
3.I – Baierita Schmäch	54
3.I-a – Resultados do Estudo de Transformação de Fase	63
3.II – Baierita Wislicenius	68
3.III – Nordstrandita (etileno glicol)	71
3. III-a – Resultados da modificação sofrida pelos cristais de nordstrandita ao longo de sete meses de observação	76
3.III-b – Resultados do Estudo de Transformação de fase	85
3.IV – Metanol	93
3.V – Etanol 20%	96
3.VI – Etanol 50%	100
3.VII – Etanol (comercial)	104
3.VIII – Alcool Isopropílico	106
3.IX – Glicerina	109
Capítulo 4 – Discussão	112
4.I – Discussão das rotas de produção dos hidróxidos de alumínio	112
4.I-1 – Baierita Schmäch	112
4.I-2 – Baierita Wislicenius	114
4.I-3 – Nordstrandita (etileno glicol)	114
4.I-4 – Metanol	115
4.I-5 – Etanol 20%	115
4.I-6 – Etanol 50%	116
4.I-7 – Etanol (comercial)	117
4.I-8 – Alcool Isopropílico	117
4.I-9 – Glicerina	117
4.II – Comparação entre as rotas de hidróxido de alumínio	118
4.III – Estudo das modificações sofridas pelos cristais de nordstrandita ao longo de sete meses	120
4.IV – Estudo de Transformação de Fase dos trihidróxidos de alumínio ...	124
Capítulo 5 – Conclusões	129
<i>Apêndice 1 – Calibração da rotação da imagem</i>	131
<i>Apêndice 2 – Método da eletroneutralidade</i>	133
<i>Apêndice 3 – Cristais Geminados</i>	135
Referências	137

RESUMO

Nesta tese foram sintetizadas nove amostras de hidróxido de alumínio, a partir da reação de folhas de alumínio amalgamado em diversos meios reagentes. Esses hidróxidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão, difração eletrônica de área selecionada, microanálise elementar por energia dispersiva, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. A caracterização permitiu descrever a morfologia dos cristais obtidos e identificar rotas novas de preparo de hidróxidos de alumínio. Sendo elas: em meio metanol foi sintetizada gibsita (com alteração em seu hábito cristalino); em meio etanol foram sintetizadas misturas de hidróxidos de alumínio (à concentração de 20% resulta em mistura de cristais de baierita e nordstrandita; à concentração de 50%, mistura de gibsita, baierita e pseudoboemita; quando usando o etanol comercial, apenas a pseudoboemita); foi observado que a elevação da concentração de etanol leva a predominância da síntese de pseudoboemita; em meio álcool isopropílico foi sintetizada uma mistura de baierita e nordstrandita e em meio glicerina sintetizou-se apenas pseudoboemita.

Foi desenvolvido um estudo de transformação de fase dos cristais de dois dos hidróxidos produzidos por essas rotas: baierita e nordstrandita. Pelos métodos de difração eletrônica de área selecionada e análise térmica diferencial foi determinada a seguinte sequência de transformações em função da temperatura: alumina-eta $\rightarrow$ alumina-teta $\rightarrow$ alumina-alfa; as modificações na textura e morfologia foram acompanhadas, ao longo desse processo, pelas microscopias eletrônica de transmissão e varredura.

Por microscopia eletrônica de transmissão e suas técnicas associadas, o processo de cristalização da nordstrandita pode ser acompanhado, o que permitiu descrever, pela primeira vez, a nucleação e o crescimento desses cristais assim como seus efeitos na morfologia final do cristal. O mecanismo de transformação da pseudoboemita em nordstrandita permitiu mostrar, que o modelo de transformação da pseudoboemita pode ser generalizado para as três formas de trihidróxidos de alumínio.

ABSTRACT

Nine aluminium hydroxides were synthesized from the reaction between amalgamated aluminium foils and different aqueous solutions. The synthetic hydroxides were characterized by transmission electron microscopy, selected area electron diffraction, X-ray microanalysis, scanning electron microscopy and x-ray diffraction. These characterizations identified new routes for producing gibbsite, bayerite, nordstrandite and fibrillar pseudoboehmite and the influence of different aqueous solution in these crystallization. A morphological description of these hydroxides was made.

The thermal transformation of bayerite and nordstrandite crystals into transition aluminas was studied by transmission electron microscopy, scanning electron microscopy and selected area diffraction.

The nordstrandite crystallization process was followed by electron optical techniques. Original results about nucleation and crystal growth were obtained for nordstrandite. The mechanism of transformation (pseudoboehmite into nordstrandite) was verified, and in general $\text{Al}(\text{OH})_3$ comes from the pseudoboehmite.

INTRODUÇÃO

Os óxidos e hidróxidos de alumínio fazem parte de um grupo de compostos não-metálicos que desde a Segunda Guerra Mundial vem tendo seu uso ampliado e apresentando cada vez mais um grande interesse industrial. Isso devido ao seu campo de aplicação, que cobre setores como os dos adsorventes, catalisadores, refratários, abrasivos, fármacos, reagentes químicos e Cerâmica Avançada [1].

Na fabricação de peças de Cerâmica Avançada, o óxido de alumínio ou alumina-alfa (Al_2O_3) é matéria-prima importante. Esta costuma ter como precursor um dos hidróxidos de alumínio, que após processamento térmico se transforma em alumina [2, 3]; essa alumina é denominada “pó cerâmico”. As características dos pós, no que se refere às dimensões, morfologia, pureza, uniformidade de propriedades físicas e químicas, são de fundamental importância para que, as etapas do processo industrial possam ser realizadas com sucesso, a fim de obter um produto de grande reprodutibilidade e alto desempenho. Essas características levam a um aumento no custo da produção dos precursores; portanto, há grande interesse na procura de rotas de preparação reprodutíveis mais baratas e da caracterização dos hidróxidos, de modo a garantir uma boa qualidade do material.

Os processos, ou mecanismos de formação e cristalização, desses hidróxidos ainda não estão bem conhecidos devido ao grande número de variáveis envolvidas (temperatura, concentração dos reagentes, pH e outros) e concentram a atenção de muitos trabalhos tanto na área de Física, quanto na área da Química [4 – 7]. Há também um grande interesse da Geoquímica em estudar a influência de diversos meios reagentes na produção dos hidróxidos de alumínio, para entender melhor a formação e abundância desses materiais na natureza [8 – 11].

O presente trabalho procura trazer algumas informações e contribuições para essas áreas de interesse. Esta tese faz parte de uma linha de pesquisa conjunta do LME-DFG-IFUSP e DEQ-EPUSP sobre o procedimento de sínteses reprodutíveis com matérias-primas brasileiras e a caracterização de hidróxidos de alumínio como precursores de aluminas [12 – 19]. E tem por objetivos:

- a) Desenvolver novas rotas de produção em escala de laboratório dos hidróxidos de alumínio a partir de folhas de alumínio amalgamado, estudando a influência de diversos meios utilizados como reagentes.
- b) Caracterizar a estrutura, morfologia e composição dos hidróxidos de alumínio obtidos através de métodos óptico-eletrônicos e outros métodos como difração de raios-X e análise térmica diferencial .
- c) Estudar, com ênfase nos métodos óptico-eletrônicos, os mecanismos de formação dos hidróxidos, destacando-se o processo de cristalização da nordstrandita.
- d) Estudar a transformação de dois hidróxidos sintetizados, baierita e nordstrandita, em alumina, após tratamento térmico; acompanhando e caracterizando as aluminas de transição por microscopia eletrônica de transmissão e difração eletrônica de área selecionada.

Capítulo 1 – REVISÃO DA LITERATURA

Neste primeiro capítulo é feita uma breve revisão de resultados da literatura a respeito dos óxidos e hidróxidos de alumínio e das aluminas de transição, de maneira a que o leitor entre em contato com termos e informações condensadas que serão utilizadas ao longo desta tese.

1.1- HIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO

São conhecidos da literatura [2] cinco hidróxidos de alumínio cristalinos, os quais podem ser encontrados na natureza ou serem produzidos sinteticamente. Desses hidróxidos, três são trihidróxidos: gibbsite, baierita e nordstrandita, e dois são monohidróxidos: diásporo e boemita. Na literatura esses hidróxidos denotados com prefixos gregos, possuem dois sistemas de nomenclatura: o sistema Alcoa é usado nos Estados Unidos, enquanto o sistema Weiser e Milligan é adotado na literatura européia. A Tabela 1.1, traz essa nomenclatura.

Mineral	Alcoa	Weiser e Milligan
Gibbsite	α - Al(OH) ₃	γ - Al(OH) ₃
Baierita	β - Al(OH) ₃	α - Al(OH) ₃
Nordstrandita	-	-
Boemita	α - AlOOH	γ - AlOOH
Diaspore	β - AlOOH	α - AlOOH

Tabela 1.1 – nomenclatura dos hidróxidos de alumínio

➤ Trihidróxidos de alumínio

Os três trihidróxidos são descritos pela fórmula química Al(OH)₃, mas possuem estruturas cristalinas diferentes. São denominados:

- **Gibbsite:**

Mineral encontrado em 1820 por Dewey [20] e denominado gibbsite em homenagem ao mineralogista americano Gibbs. É um dos principais constituintes do bauxito (minério que contém um ou mais hidróxidos de alumínio combinados com óxidos de alumínio, silício e ferro) de regiões tropicais como é o caso do Brasil, ocorrendo também com menor frequência em depósitos naturais da América do Norte e na Europa. Dos cinco hidróxidos é aquele que é encontrado mais frequentemente na natureza.

Sua produção comercial é obtida sinteticamente pelo processo Bayer [21], que consiste na purificação de bauxitos giblíticos para a obtenção de alumina.

O hábito da gibsita bem cristalizada é usualmente pseudohexagonal tabular (*figura 1.1.1* [7]), enquanto a gibsita sintética tem seu hábito determinado pelas condições de cristalização [22].

figura 1.1.1 – Esquema representando o hábito do cristal de gibsita

A estrutura cristalina é monoclinica com parâmetros de rede $a = 8,684 \text{ \AA}$, $b = 5,078 \text{ \AA}$, $c = 9,736 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ e $\beta = 94,54^\circ$ [23], com quatro moléculas por célula unitária.

A gibsita constitui um importante produto industrial, utilizado principalmente como produto intermediário na manufatura de aluminas e para outras aplicações industriais.

- **Baierita:**

Em 1925, Böhm [24] descobriu-a como um produto sintético. Foi denominada de baierita por Fricke em 1928 [25], por acreditar que se tratava de um produto do processo Bayer. Esse engano foi mais tarde reconhecido, porém o nome persiste até hoje. É raramente encontrada na natureza, sendo que sua primeira ocorrência natural só foi registrada em 1963, por Bentor *et al* [26].

As primeiras observações da morfologia das partículas de baierita datam de 1931, ao microscópio de luz, por Kohlschütter *et al* [27], que denominou a morfologia característica da baierita (*figura 1.1.2* [7]) como somatóides.

figura 1.1.2 – Esquema representando um somatóide de baierita

A estrutura cristalina é monoclinica com parâmetros $a = 5,062 \text{ \AA}$, $b = 8,671 \text{ \AA}$, $c = 4,713 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ e $\beta = 90,27^\circ$, com duas moléculas por célula unitária [28].

A baierita é um produto comercial, utilizado principalmente na manufatura de catalisadores e em outras aplicações, que necessitam de hidróxido de alumínio de alta pureza e isento de sódio.

- Nordstrandita:

Van Nordstrand *et al* [29] publicaram em 1956, um diagrama de difração de raios-X pelo método do pó de um trihidróxido de alumínio, que diferia da gibsitita e da baierita. Eles propuseram denominá-lo de baierita II, uma vez que sua estrutura cristalina era muito próxima da estrutura da baierita. Esse novo trihidróxido, confirmado por outros autores [30], foi mais tarde denominado de nordstrandita em homenagem ao seu descobridor. Foi encontrado como mineral em 1962, na ilha de Guam, em Borneo [31] e é raramente encontrado na natureza.

As partículas de nordstrandita sintética são descritas na literatura com aspecto morfológico de estrela ou de formato retangular . [32].

A estrutura cristalina é triclinica, representada na figura 1.1.3, com duas moléculas por célula unitária e de parâmetros de rede $a = 5,082 \text{ \AA}$, $b = 5,127 \text{ \AA}$, $c = 4,980 \text{ \AA}$, $\alpha = 93,67^\circ$, $\beta = 118,92^\circ$ e $\gamma = 70,27^\circ$ [33].

A nordstrandita sintética ou natural não tem uso industrial descrito até o presente.

figura 1.1.3 – Estrutura da nordstrandita, projetada no plano xy

➤ Monohidróxidos de alumínio

Os dois monohidróxidos, descritos pela fórmula química AlOOH , são denominados:

- Diásporo:

Foi descoberto, pela primeira vez, no século passado nos Montes Urais [20]. É componente de bauxitos muito antigos formados sob alta pressão ou em temperaturas elevadas, sendo usado como termômetro geológico. Sinteticamente, só pode ser obtido através de síntese hidrotérmica a temperaturas acima de 400°C [34], o que torna a sua produção de pouco interesse industrial, devido ao custo elevado.

Os cristais naturais apresentam várias formas morfológicas, algumas como as apresentada na figura 1.1.4 [35].

figura 1.1.4 – Esquemas de cristais naturais de diásporo

Sua estrutura cristalina é ortorrômbica com parâmetros de rede $a = 4,396 \text{ \AA}$, $b = 9,426 \text{ \AA}$, $c = 2,844 \text{ \AA}$ [36], com duas moléculas por célula unitária.

- **Boemita:**

Böhm e Niclassen em 1924 [2] identificaram um novo hidróxido de alumínio, por meio da difração de raios-X. Mostraram ser esse mineral o componente principal do bauxito da província de Le Baux, na França. De Lapparent em 1927 sugeriu que esse mineral fosse denominado boemita, nomenclatura utilizada até hoje.

É normalmente encontrada na natureza como um dos principais constituintes dos bauxitos do Mediterrâneo. Sinteticamente pode ser obtida por diversas rotas que possibilitam obter cristais bem formados com morfologia ripiforme. [37]

Cristaliza-se na forma ortorrômbica, com duas moléculas por célula unitária, com parâmetros de rede $a = 2,868 \text{ \AA}$, $b = 12,23 \text{ \AA}$ e $c = 3,692 \text{ \AA}$ [38]. A boemita é muito usada como precursor de aluminas empregadas na manufatura de catalisadores.

Encontra-se na literatura o hidróxido denominado *pseudoboemita*, que apresenta uma curva de raios-X com bandas de difração nas posições características da boemita. Este material diferencia-se da boemita apenas por apresentar um deslocamento da primeira banda de reflexão 020. Trata-se literalmente de uma “falsa” boemita ou boemita hidratada. É definida [39] como um composto de Al^{3+} mal-cristalizado, de composição $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (com $2,0 > x > 1,0$), com distâncias interplanares na direção [020] crescendo até o valor de $6,7 \text{ \AA}$, comparado com o valor $d_{020} = 6,12 \text{ \AA}$ da boemita – AlOOH ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ – bem cristalizada. A pseudoboemita é também denominada de boemita fibrilar, boemita coloidal fibrilar ou alumina amorfa ou gelatinosa. Sua morfologia corresponde a partículas fibrilares [14].

De um modo geral, as reações químicas utilizadas para a obtenção dos hidróxidos de alumínio são [40]:

- Reação química entre soluções aquosas de sais de alumínio (geralmente cloretos, nitratos, sulfatos e acetatos) com hidróxidos alcalinos (sódio ou potássio).
- Hidrólise de soluções aquosas supersaturadas de aluminato de sódio ou potássio (espontânea ou por precipitação com CO_2) ou ainda por nucleação externa.

- Precipitação de sais de alumínio em meio homogêneo, por substâncias que consomem cátions H_3O^+ do meio, ou liberam ânions OH^- por hidrólise a quente (uréia e outros).
- Hidrólise de compostos organo-metálico de alumínio (butóxido secundário de alumínio; isopropóxido de alumínio).
- Reação química do alumínio metálico como eletrodo na eletrólise de soluções aquosas de alguns compostos químicos, como por exemplo ácido acético.
- Reação de alumínio amalgamado com água ou com soluções aquosas de alguns compostos orgânicos, reação utilizada nesta tese.

Os hidróxidos de alumínio quando mantidos em meio aquoso, sofrem com o passar do tempo, um processo denominado em Química coloidal de “envelhecimento” (do inglês: ageing).

O termo envelhecimento engloba todas as transformações físicas e químicas *irreversíveis* que os cristais, ou as partículas não-cristalinas, de um precipitado ou de um gel podem sofrer com o passar do tempo, quando mantido em solução-mãe [41, 42]. Essas transformações vão desde alteração no tamanho e formação de agregados das partículas até transformações químicas de uma substância em outra. Podem ser rápidas (alguns minutos), lentas (algumas horas) ou muito lentas (vários dias ou mesmo meses). O envelhecimento é um processo que deve ser considerado no estudo dos mecanismos de formação e da cristalização dos hidróxidos de alumínio e durante a sua caracterização.

1.II- ÓXIDOS DE ALUMÍNIO

Córindom ou $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (alumina-alfa) é a única forma termodinamicamente estável do óxido de alumínio. Os cristais de córindom podem ocorrer na natureza opacos ou transparentes. As variedades transparentes são gemas e são conhecidas como rubi (vermelha, devido à presença de cromo, substituindo o alumínio na rede cristalina) e safira (azul, devido à presença de ferro e titânio).

A alumina-alfa natural (córindom) tem sido empregada na indústria cerâmica refratária tradicional e também como material abrasivo, enquanto as gemas são utilizadas em joalherias.

É possível obter-se a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir do bauxito pelo processo Bayer. A alumina, assim obtida, possui uma gama de aplicações industriais,

dependendo de sua composição química, ou mais precisamente, da porcentagem de impurezas (sódio, ferro e silício) presentes na mesma.

Os hidróxidos de alumínio, comentados no item 1.I, são, em geral, utilizados como precursores de alumina-alfa de grande pureza e com propriedades controladas usadas na indústria de Cerâmica Avançada. O processo de transformação térmica do hidróxido em alumina-alfa é um processo irreversível, durante o qual outras aluminas sintéticas são observadas. Essas são denominadas aluminas de transição; são elas: chi, eta, gama, delta, kapa e teta. A Tabela 1.II apresenta a estrutura cristalina das aluminas de transição e da alumina-alfa.

Alumina	Estrutura Cristalina	Eixo a (Å)	Eixo b (Å)	Eixo c (Å)	Ângulo (°)	Referência
Chi	Hexagonal	5,57	5,57	8,64	90 e 120	43
Eta	Cubica	7,90	7,90	7,90	90	44
Gama	Tetragonal	5,62	5,62	7,80	90	45
Delta	Tetragonal	7,943	7,943	23,5	90	46
Kapa	Hexagonal	9,70	9,70	1,786	90 e 120	43
Teta	Monoclínica	11,24	5,721	11,74	103,33	47
Alfa	Hexagonal	4,759	4,759	12,992	90 e 120	48

Tabela 1.II – Estrutura Cristalina das aluminas de transição

A sequência de fases (aluminas de transição) observadas em função da temperatura depende do hidróxido precursor. A figura 1.II.1 [2] apresenta um quadro resumido das transformações térmicas sofridas pelos diferentes hidróxidos a diferentes temperaturas.

figura 1.II.1 – Sequência de transformação $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$.

Estudos sobre as propriedades físicas e químicas, micromorfologia dos cristais e porosidade das aluminas de transição e da alumina alfa obtida após tratamento térmico vêm sendo realizados [49 – 51] especialmente pelo grupo da Alcoa (Aluminum Company of American – [2]). Esse tipo de estudo também será realizado nesta tese, para hidróxidos de alumínio possuindo duas estruturas cristalinas diferentes – baierita e nordstrandita.

Capítulo 2 - MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo é constituído por duas partes: *I- Síntese dos hidróxidos*, na qual são descritas as rotas de preparo (rotas novas e rotas conhecidas da literatura) utilizadas para a obtenção dos hidróxidos de alumínio estudados nesta tese; *II- Métodos*, onde são descritos os diversos procedimentos experimentais utilizados para caracterização dos hidróxidos produzidos. Por se tratar de estudo de microcristais, de dimensões da ordem de alguns micrometros, são empregados métodos óptico-eletrônicos (microscopia eletrônica de transmissão e suas técnicas associadas, microscopia eletrônica de varredura) adequados para esse estudo, juntamente com outras técnicas complementares (difração de raios-X e análise térmica diferencial).

2.1 – SÍNTESE DOS HIDRÓXIDOS

Neste trabalho foram sintetizadas, analisadas e caracterizadas nove amostras de hidróxidos de alumínio, preparadas a partir de folhas de alumínio amalgamadas. Fez-se a opção pela rota de preparação a partir de folhas de alumínio amalgamadas, por se tratar de uma preparação de baixo custo, de fácil preparo e possibilitar a obtenção de hidróxidos com boa pureza. Para dar confiabilidade às preparações, foram produzidos e analisados hidróxidos de alumínio através de algumas rotas descritas na literatura; todas as amostras foram obtidas em duplicata.

Material utilizado:

- alumínio metálico – utilizaram-se em todas as preparações folhas de alumínio reciclado da Alcoa, cortadas em lâminas de dimensões de 2cm x 10cm. A massa total utilizada foi de 2g.
- solução amalgamante – como solução de amalgamação do alumínio metálico, utilizou-se uma solução aquosa de cloreto de mercúrio (HgCl_2) 0,1M.
- solução aquosa utilizada como meio reagente para o alumínio amalgamado - preparadas com água destilada e reagentes orgânicos descritos na Tabela 2.I.

Reagentes Orgânicos	Fórmula Química	Fabricante
Etileno glicol (p.a.)	$C_2H_4(OH)_2$	Labsynth produtos para laboratório Ltda
Metanol (p.a.)	CH_3OH	União Química brasileira Ltda
Etanol (comercial)	C_2H_5OH	Tamoyo 93,8 ^o INPM
Alcool Isopropílico (p.a.)	C_3H_7OH	Merck (2-propanol)
Glicerina (p.a.)	$C_3H_5(OH)_3$	Labsynth produtos para laboratório Ltda

Tabela 2.I - Reagentes orgânicos utilizados

Preparo:

As preparações feitas em 3 etapas, foram realizadas sempre à temperatura ambiente e estão descritas esquematicamente no fluxograma da *figura 2.I.1*.

- Etapa I – Limpeza das folhas de Al - Determina-se a massa total das folhas de alumínio metálico; essas folhas são polidas (com lixa), com o propósito de reduzir a camada de óxido existente sobre elas e depois limpas.
- Etapa II – Amalgamação - Em seguida imergem-se, as folhas na solução de cloreto de mercúrio, por um período de 5 minutos, sob agitação manual. O alumínio metálico exposto em uma solução de sal de Hg, desloca o mercúrio da solução, que é depositado sobre a superfície da folha de Al, formando um filme (ou película) de Hg^0 . Este processo recebe na literatura a denominação de amalgamação [52, 53]. Após a amalgamação as folhas são lavadas com água destilada para se eliminar os íons cloreto.
- Etapa III – Reação - Imediatamente após a amalgamação, as folhas são totalmente imersas em água ou na solução aquosa utilizada como meio reagente. Devido à grande diferença do potencial eletroquímico entre o mercúrio e o alumínio são formadas celas eletroquímicas locais. Os íons alumínio (Al^{3+}) produzidos pela dissolução anódica do alumínio metálico irão reagir com as hidroxilas da água ou do meio reagente, nesta etapa. Durante a reação das folhas de alumínio amalgamado e o meio reagente, ocorre a liberação de hidrogênio gasoso, formação do hidróxido de alumínio e mercúrio metálico; este concentra-se em gotas líquidas no fundo do recipiente podendo ser isolado ao final da reação por decantação.

figura 2.I.1 – Fluxograma esquemático do método de preparação dos hidróxidos de alumínio.

A Tabela 2.II apresenta um resumo das soluções aquosas utilizadas como meio reagente do alumínio amalgamado. Foram utilizadas nove soluções que deram origem a nove rotas de preparação de hidróxidos de alumínio. Essa Tabela apresenta também a nomenclatura utilizada nesta tese para essas rotas e suas referências na literatura.

Solução utilizada como meio reagente	Concentração das Soluções Utilizadas	Nomenclatura da Rota (utilizada nesta tese)	Referência das Rotas
H ₂ O destilada	---	*Baierita Schmäch	[54]
H ₂ O destilada	---	Baierita Wislicenius	[55]
Etileno glicol	0,004 M	*Nordstrandita (etileno glicol)	[56] Modificada
Metanol	0,005 M	Metanol	---
Etanol	0,003 M	Etanol 20%	---
Etanol	0,009 M	Etanol 50%	---
Etanol	0,017 M	Etanol (comercial)	---
Alcool isopropílico	0,003 M	Alcool isopropílico	---
Glicerina	0,003 M	Glicerina	---

Tabela 2.II – Resumo das soluções e nomenclatura das rotas utilizadas nesta tese

A rota denominada neste trabalho como Baierita de Wislicenius é conhecida da literatura [55]. Nesta preparação, as etapas II e III do processo apresentado anteriormente é um pouco diferente. Após a almagamação, as folhas são deixadas ao ar e forma-se sobre elas a alumina “fibrosa de Wislicenius” [57] não cristalina. É essa alumina fibrosa que é colocada em água destilada para que reaja e forme o hidróxido de alumínio: Baierita.

Foi feito também um estudo de transformação térmica de duas amostras obtidas pelas rotas assinaladas com asterisco (*). Os hidróxidos de alumínio produzidos por essas rotas foram secos em uma estufa mantida à 60⁰C, e assim convertidos em pó. Queimou-se o material obtido desde 300⁰C a 1300⁰C, em um forno elétrico F-1700⁰C da EDG equipamentos, por 3 horas. Este material foi utilizado no estudo das aluminas de transição.

2.II – MÉTODOS

2.II –1) Microscopia Eletrônica de Transmissão

> Princípios:

Um microscópio eletrônico de transmissão (MET) pode ser simplifiadamente descrito como constituído por três sistemas principais (*figura 2.II.1 [58]*):

A) Sistema de Iluminação

Este sistema é responsável pela produção, aceleração e focalização do feixe de elétrons que irá atingir o espécime. Fazem parte deste sistema o *canhão de elétrons* e as *lentes condensadoras*.

O *canhão de elétrons* é o gerador de elétrons. Pode-se distinguir dois tipos básicos de canhões: o termoiônico e o de emissão de campo.

Os canhões termiônicos possuem três elementos básicos: o filamento (catodo), o cilindro ou grade de Wehnelt e o anodo. O filamento quando aquecido gera elétrons que constituem o feixe eletrônico. Envolvendo o filamento encontra-se a grade ou cilindro de Wehnelt. Este é polarizado negativamente em relação ao catodo; o campo gerado faz os elétrons convergirem para um ponto localizado logo abaixo, denominado “crossover” (ponto de focalização do feixe eletrônico devido ao campo criado pelo cilindro de Wehnelt) (*figura 2.II.2*). A grade tem também a função de controlar o sistema, uma vez que está ligada ao catodo, promovendo uma fonte estável de elétrons. O anodo é o responsável por gerar o campo que acelera tais elétrons.

figura 2.II.2 – Esquema de um canhão termoiônico.

figura 2.II.1 – Esquema de um microscópio eletrônico de transmissão (MET).

Nos canhões de emissão de campo, a fonte de elétrons é obtida aplicando-se uma voltagem negativa à uma ponta metálica extremamente fina. Esse gradiente negativo, arranca dela os elétrons. As propriedades desse canhão são: a reduzida dimensão do ponto de focalização dos elétrons e a alta corrente de feixe, porém se requer uma condição de vácuo muito melhor.

O sistema de *lentes condensadoras* é constituído por duas lentes C1 e C2; essas lentes focalizam o “crossover” obtido no canhão sobre o espécime, sendo também usadas para controlar a intensidade de iluminação do objeto. As lentes são eletromagnéticas, constituídas por bobinas, pelas quais passa a corrente elétrica, e peças polares feitas de liga de ferro magnéticas e que possuem uma geometria específica. A primeira lente C1 reduz o tamanho do “crossover” e a segunda lente amplia esse novo “crossover” projetando-o sobre o espécime. A lente C2 é equipada com um suporte de três aberturas físicas, com um mecanismo de centragem. Estas aberturas definem o ângulo de iluminação e reduzem a irradiação da amostra. A iluminação do espécime é controlada pela desfocalização de C2. Quando o diâmetro da área iluminada é pequeno, o astigmatismo e a aberração esférica da lente limitam a intensidade. Por essa razão um astigmador é sempre incorporado a C2, para permitir a correção dessa aberração.

B) Sistema de formação da imagem

Este sistema constituído pelas *lentes objetiva e projetoras*, irá fornecer a imagem do espécime com os aumentos desejados.

O feixe de elétrons ao atravessar o espécime sofre a ação do campo da *lente objetiva*. Esta lente irá produzir a primeira imagem do espécime, também conhecida como imagem intermediária. O poder de resolução e o contraste da imagem são definidos por essa lente, que aumenta de 20 a 50 vezes. Uma abertura de contraste é usada para interceptar os elétrons espalhados a grandes ângulos. Esta lente também possui astigmatadores para a correção dessa aberração.

As lentes que se seguem, denominadas *projetoras*, irão trazer a imagem final ao aumento de interesse. A imagem intermediária irá atuar como objeto para essas lentes.

Resumidamente as principais funções de todas as lentes podem ser descritas como na Tabela 2.III.

Lentes	Funções
Condensadora	Iluminação
Objetiva	Focalização
Projetoras	Aumento

Tabela 2.III – Resumo das funções das lentes em um MET

C) Sistema de conversão e registro da imagem

Abaixo das lentes projetoras, encontra-se um anteparo fluorescente, que converte a imagem eletrônica em imagem visível para o olho humano. A imagem pode então ser visualizada diretamente ou através de uma lupa.

O registro das imagens é feito com filmes fotograficos (isso é possível pois os elétrons são capazes de impressiona-los).

O MET possui também:

D) Unidade do Objeto

Esta encontra-se bastante próxima da lente objetiva. Apresenta um dispositivo anticontaminante (resfriamento da amostra com nitrogênio líquido) e estágios goniométricos. Estes estágios possibilitam a inclinação e deslocamento do espécime, com um controle do movimento bastante preciso. A troca do espécime se processa de modo a não interferir no vácuo da coluna; para isso a unidade possui um sistema “airlock”, que permite que após a troca do espécime esse compartimento seja bombeado independentemente do sistema principal de vácuo.

E) Sistemas Auxiliares

Como os sistemas do microscópio são mantidos em vácuo, é necessário que se conte com um sistema responsável por essa função. Há também um sistema de alimentação elétrica e controles. Este exige um suprimento eletrônico de grande estabilidade para reduzir os efeitos de aberração cromática.

Os microscópios de última geração constituem ferramentas importantes no estudo dos materiais. Pois além de fornecerem imagens morfológicas e proporcionar um estudo da estrutura cristalina pela difração, podem ser equipados com capacitações analíticas que permitem obter informações sobre a composição química de pequenas regiões do material. Estes microscópios são chamados de microscópios analíticos. A *figura 2.II.3* apresenta esquematicamente as possíveis formas de caracterização que se pode obter com esses microscópios. A seguir descreve-se essas três formas de análise:

figura 2.II.3 – Informações disponíveis em um microscópio analítico.

Imagem Morfológica – Uma parte dos elétrons de um feixe, ao atravessar o espécime, é transmitida sem sofrer desvios (feixe direto) e outra parcela sofre desvios angulares. Isso ocorre devido às interações que acontecem entre os elétrons do feixe e os átomos do espécime. A imagem morfológica do material é na realidade o registro da modulação de intensidades que resulta da interação ocorrida entre o feixe e o espécime (resultando no contraste), devidamente ampliado pela ação das lentes formadoras da imagem. De acordo com a composição da amostra, material amorfo ou cristalino, denomina-se: contraste por massa-espessura e contraste por difração. A interpretação dessa imagem ocorrerá ao relacioná-la com a natureza e a estrutura da amostra observada e a interação sofrida. Pode-se operar o microscópio de duas formas para a obtenção de imagens morfológicas: modalidade de campo claro, pela qual a imagem é formada pelo feixe direto; e a modalidade de campo escuro, na qual intercepta-se os raios diretos, permitindo que somente os feixes que sofreram desvios angulares atinjam o plano-imagem. A técnica de campo escuro é bastante utilizada no estudo de cristais, uma vez que nesta modalidade numerosas imagens brilhantes de difração podem ser visualizadas e identificadas como reflexões de Bragg. A forma mais simples de obtenção da imagem de campo escuro é a seleção do feixe que sofreu desvios angulares no cristal pelo deslocamento da abertura da objetiva.

Na interpretação das imagens deve-se levar em conta as aberrações (defeitos originados quando um raio atinge o plano-imagem em um ponto deslocado do ponto-imagem do plano de Gauss). Segue uma apresentação das aberrações mais importantes em Microscopia Eletrônica:

Aberração esférica: É o fator limitante mais importante da resolução do instrumento. Caracteriza-se pela impossibilidade da lente focalizar o feixe incidente em um ponto, devido à potência da lente aumentar com a distância ao eixo (r_α). Sendo assim os raios que emergem de um ponto objeto P, não vão cruzar em um ponto imagem, mas vão apresentar uma distribuição sobre uma superfície circular – o círculo de confusão mínima (*figura 2.II.4a*). Este círculo tem um diâmetro dado pela expressão:

$$d_s = \frac{1}{2} (C_s \alpha^3)$$

onde C_s é o coeficiente de aberração esférica e α é o ângulo de meia abertura da lente. Este efeito é traduzido na imagem por uma falta de nitidez;

Astigmatismo: O feixe originado por um ponto objeto fora do eixo óptico é trazido a dois focos linhas mutuamente perpendiculares. Isso ocorre como resultado da assimetria do campo magnético. Dessa maneira não haverá a formação de um ponto imagem nítido, mas sim um círculo de confusão no plano imagem, entre os dois focos linha (*figura 2.II.4b*).

O astigmatismo pode ser corrigido, superpondo-se ao campo magnético da lente um outro campo de distribuição assimétrica e variável que possa ser colocado em oposição à não-simetria existente na lente. Isso é alcançado através de astigmatizadores que são componentes óptico-eletrônicos presentes nas lentes dos microscópios;

Aberração cromática: Este é um defeito inerente ao feixe eletrônico. Elétrons de diferentes velocidades deixando um ponto do espaço objeto não serão trazidos a um foco no mesmo ponto do espaço imagem (*figura 2.II.4c*). Assim a resolução d_c será limitada pelo efeito da aberração cromática da seguinte maneira:

$$d_c = C_c \alpha [(\Delta V/V) - 2 (\Delta I/I)]$$

onde C_c é o coeficiente de aberração cromática, α é o ângulo de meia abertura da lente objetiva, ΔV e ΔI são as variações da tensão e da corrente respectivamente.

figura 2.II.4 – Esquema representando as aberrações mais importantes em microscopia eletrônica: (a) Aberração esférica; (b) Astigmatismo; (c) Aberração cromática.

Difração de elétrons - A difração é um fenômeno físico característico do movimento ondulatório, e ocorre quando uma onda é deformada por um obstáculo que tem dimensões comparáveis ao comprimento de onda da mesma. No microscópio eletrônico de transmissão, o feixe de elétrons incide sobre um espécime cristalino e produz um feixe eletrônico emergente difratado, em direções cristalográficas específicas. A difração de elétrons permite determinar a posição dos átomos em um cristal e identificar a estrutura cristalina do mesmo. Devido ao grande poder de absorção dos elétrons, a amostra cristalina em questão deve ser delgada (cerca de 1000Å para uma tensão aceleradora de 100kV). Pode-se descrever tal amostra por meio de repetições sistemáticas de um conjunto de átomos em torno de nós de uma rede geométrica tridimensional (rede cristalina tridimensional). A difração de uma frente de onda por essa rede cristalina, pode ser vista considerando cada nó como um centro emissor de ondas esféricas, quando sobre ela incide uma frente de onda plana (princípio de Huygens). As ondas espalhadas pelos nós interferem e dão origem a uma onda resultante, que depende das dimensões da rede e da posição dos átomos. Um tratamento matemático bastante geral dessa situação, foi descrito em 1912, na Alemanha por von Laue [59]. Esse formalismo determina a orientação do feixe difratado e a sua intensidade. Ele utilizou-se dos conceitos ópticos da luz; pelos quais a onda difratada estará em fase (com máximos de difração) se a diferença entre as trajetórias percorridas pelas ondas espalhadas pelos centros de espalhamento é um número inteiro do comprimento de onda, $h\lambda$ (onde h é um número inteiro). Como mostra a *figura 2.II.5*, se os centro espalhadores B e C espaçados de uma distância a e o feixe incidente (comprimento de onda λ) faz um ângulo θ_1 com a linha que conecta os centros espalhadores e é difratado com um ângulo θ_2 , então a diferença (AB-CD) é:

$$a(\cos\theta_1 - \cos\theta_2) = h\lambda$$

figura 2.II.5 – Esquema utilizado por von Laue para o cálculo da diferença entre a trajetória percorrida pela ondas espalhadas, onde B e C são átomos e θ_1 e θ_2 são os ângulos de incidência e de espalhamento.

Em três dimensões, mais duas equações podem ser escritas, para distância entre os centros espalhadores **b** e **c** e ângulos apropriados:

$$b(\cos\theta_3 - \cos\theta_4) = k\lambda$$

$$c(\cos\theta_5 - \cos\theta_6) = l\lambda$$

Estas são as equações de Laue, satisfeitas simultaneamente nos espécimes observados ao MET, *hkl* são os índices de difração e equivalentes aos índices de Miller de um cristal. Usualmente em microscopia eletrônica aproxima-se de maneira simplificada as condições de Laue pela equação de Bragg [60]. Bragg descreve o processo de difração como uma onda incidente sendo refletida por planos de átomos, como mostra a *figura 2.II.6*. E por isso denomina-se até hoje, os pontos obtidos nos diagramas de difração como “reflexão”.

figura 2.II.6 – Esquema representando o formalismo de Bragg para a difração de elétrons.

Geometricamente a Lei de Bragg pode ser obtida como na discussão a seguir. Pode-se representar uma onda incidente sendo espalhada por planos de átomos produzindo uma onda difratada, utilizando vetores de onda $\vec{k}$ (normal a frente de onda), como na *figura 2.II.7a*, onde $\vec{k}_I$ e $\vec{k}_D$ são os vetores de onda incidente e difratado respectivamente.

figura 2.II.7 – Representação dos vetores de onda. (a) $\vec{k}_I$ e $\vec{k}_D$ são os vetores de onda incidente e difratado respectivamente. (b) $\vec{K}$ é a diferença entre os vetores $\vec{k}_I$ e $\vec{k}_D$. (c) $\sin\theta$ é definido como $(|\vec{K}|/2) / |\vec{k}_I|$.

A diferença provocada pela difração é descrita pelo vetor $\vec{K}$ (também definido como vetor difração $\vec{g}$) como na figura 2.II.7b e fornece a equação:

$$\vec{K} = \vec{k}_D - \vec{k}_I$$

Como a energia dos elétrons não se altera no processo de difração pode-se escrever

$$|\vec{k}_I| = |\vec{k}_D| = 1/\lambda$$

Da figura 2.II.7c obtém-se geometricamente

$$\sin\theta = (|\vec{K}|/2) / |\vec{k}_I| \quad \text{ou} \quad |\vec{K}| = 2\sin\theta / \lambda$$

Pela figura 2.II.8, que mostra 2 planos P_1 e P_2 normal ao vetor $\vec{CB}$ o qual tem módulo d , a distância percorrida pelos raios R_1 e R_2 é a mesma e geometricamente

$$AC + CD = 2d \sin\theta$$

figura 2.II.8 – Dois feixes, espalhados por dois pontos C e B, pertencentes a dois planos diferentes P_1 e P_2 .

Tomando-se valores de θ para as situações em que se formam interferências construtivas a equação acima pode ser escrita como

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Esta é a Lei de Bragg, onde n é um número inteiro que indica a ordem do feixe difratado, d é a distância entre os planos cristalinos, λ é o comprimento de onda incidente e θ é o ângulo entre os planos da rede e a difração do feixe incidente, e é válida para todo tipo de rede.

As condições de difração por uma rede tridimensional: condição de Laue e Lei de Bragg, podem ser representadas graficamente pela construção de Ewald (*figura 2.II.9*) sobre o reticulado recíproco.*

figura 2.II.9 – Esfera de Ewald

Nessa *figura* o vetor $\vec{k}_I$, de módulo $1/\lambda$, é desenhado paralelo ao feixe incidente; a extremidade desse vetor é tomada como origem da rede recíproca, desenhada na mesma escala. Uma esfera de raio $1/\lambda$ é desenhada com centro no ponto C (a origem do vetor incidente). A condição de difração para os planos (hkl) é que o ponto hkl na rede recíproca (Ponto P) seja tocado pela superfície da esfera e a direção do vetor difratado $\vec{k}_D$ é encontrada, ligando-se os pontos C e P. Quando esta condição é satisfeita o vetor $\vec{OP}$ que é igual a $\vec{g}_{hkl}$ satisfaz a equação

* reticulado recíproco ou rede recíproca – a partir de qualquer rede cristalina pode-se construir uma rede recíproca, assim denominada porque muitas de suas propriedades são recíprocas às propriedades da rede real. A transformação necessária para a obtenção da rede recíproca foi sugerida por Bravais; nessa nova rede, cada nó representa uma família de planos (hkl) da rede original. Introduzida inicialmente como artifício geométrico, é ferramenta essencial na interpretação dos diagramas de difração, uma vez que o diagrama, visto no anteparo do MET, irá corresponder exatamente a pontos dessa rede.

$$\vec{g}_{hkl} = \vec{K} = h \vec{a}_1 + k \vec{a}_2 + l \vec{a}_3 = \vec{r}_{hkl}$$

Essa construção é denominada de Esfera de Ewald, é também conhecida como esfera de reflexão, pois os pontos que estão presentes no diagrama de difração correspondem aos pontos da rede recíproca pertencentes a superfície dessa esfera.

O microscópio pode ser operado de modo a se obter um diagrama de difração das amostras cristalinas, uma vez que tanto a imagem morfológica como o diagrama de difração sempre se formam simultaneamente no microscópio. Observando-se a *figura 2.II.10*, nota-se que raios que partem de um mesmo ponto do espécime correspondem a um mesmo ponto no plano imagem, e assim obtém-se uma imagem BD real, maior e rotacionada de 180° (rotação geométrica) em relação ao objeto. Essa é a imagem morfológica do espécime. Nota-se também, que raios espalhados, pelo espécime, na mesma direção (raios P e Q) correspondem a um mesmo ponto no plano focal posterior da lente. Esses pontos irão formar o diagrama de difração. A visualização da imagem morfológica ou do diagrama de difração é selecionada pela escolha da distância focal da lente intermediária (alterando a corrente da mesma) de modo que o plano de interesse da lente objetiva (plano imagem ou plano focal posterior) seja focalizado e produza a imagem final desejada sobre o anteparo.

figura 2.II.10 – Diagrama do caminho dos raios que formam o diagrama de difração e a imagem morfológica.

Nesta tese utiliza-se a técnica de difração eletrônica de área selecionada (DEAS). Com essa técnica é possível obter o diagrama de difração de uma pequena área da amostra. Para isso insere-se no plano imagem da lente objetiva uma abertura seletora; desta maneira somente os elétrons provenientes da região selecionada contribuirão para a formação do diagrama de difração. A aberração esférica da lente objetiva e a falta de precisão na focalização introduzem erros na área selecionada que podem chegar a 25%; porém esses erros podem ser minimizados através de cuidados na preparação da amostra (dispersar ao máximo as partículas a serem observadas).

A análise do diagrama de difração é possível conhecendo-se o valor da constante de câmara λL , do microscópio utilizado. A distância entre o feixe transmitido e o difratado é R (figura 2.II.11) e considerando que o comprimento da câmara seja L , então $2\theta = R/L = 2 \sin\theta$ para pequenos ângulos. Usando a Lei de Bragg, tem-se:

$$Rd = \lambda L$$

figura 2.II.11 – Microscópio eletrônico de transmissão utilizado como câmara de difração.

A determinação da constante de câmara é obtida através de uma calibração. Para isso toma-se um diagrama de difração de um espécime cristalino padrão, cujos valores de d (distâncias interplanares) sejam bem conhecidos. Em geral, utiliza-se filmes metálicos de ouro evaporados em

vácuo cujos grãos geram diagramas em forma de anéis (diagramas de pontos ocorre quando a amostra é monocristalina, e diagramas em forma de anéis para amostras policristalinas).

Os diagramas de difração obtidos do espécime, carregam duas informações básicas sobre o arranjo espacial dos átomos da amostra: as distâncias R entre o ponto central (feixe transmitido) e os outros pontos (feixe difratado) e os ângulos ϕ entre as linhas que unem esses pontos. A análise desses diagramas é feita através de sua indexação, ou seja, estabelece-se a correspondência entre os índices de Miller (hkl) e os pontos difratados. A calibração da constante de câmara permite relacionar as distâncias R com as distâncias interplanares d do cristal, pela equação apresentada anteriormente. A indexação dos diagramas é feita através das distâncias d , assim obtidas, e através da medida do ângulo ϕ . Esses valores são comparados com dados de tabelas da literatura de distância interplanares e ângulos entre planos, permitindo que se identifique o cristal em questão.

A análise conjunta dos diagramas de difração com a imagem morfológica permite estabelecer correlação entre as direções dos eixos cristalinos obtidos pelo diagrama de difração e a morfologia do cristal. Para esta análise é necessário determinar o ângulo entre a direção da imagem morfológica e a direção do diagrama de difração. Isso porque para um dado comprimento de câmara (L) fixo, o diagrama de difração sempre aparecerá com uma orientação fixa, mas a imagem será rotacionada para diferentes aumentos, ou seja, alterando-se a corrente das lentes projetoras ocorrem diferentes rotações da imagem. Sendo assim quando se quer comparar uma imagem e seu diagrama de difração é necessário determinar o ângulo de rotação da imagem com respeito ao diagrama de difração fixo. Para isso é feita uma calibração desse ângulo em função dos aumentos da imagem, utilizando uma amostra padrão cuja a forma seja bem definida e a relação com sua orientação seja conhecida (veja *Apêndice I*).

Análise elementar - Microanálise – Nos últimos anos os microscópios de transmissão estão sendo equipados de modo a detectar e mesmo a quantificar sinais que estão disponíveis e são gerados quando um feixe de elétron interage com o espécime. A *figura 2.II.12* ilustra as mais importantes interações que podem ocorrer. Esses sinais podem fornecer informações estruturais e químicas a respeito de uma pequena parte do espécime, são eles:

figura 2.II.12 - Sinais produzidos pela interação feixe de elétrons - espécime

- a) *Os elétrons inelasticamente espalhados* - são aqueles que perdem parte de sua energia ao interagirem com a amostra sem grandes variações em sua trajetória. A quantidade de energia perdida depende da natureza dos átomos presentes na amostra, portanto uma análise do espectro da energia perdida traz informações sobre os elementos presentes. Para coletar tais elétrons, um microscópio analítico deve dispor de um espectrometro magnético na parte inferior da coluna, um detector cintilador e uma fotomultiplicadora (figura 2.II.13). Esta técnica é denominada de espectroscopia por perda de energia dos elétrons - EELS (Electron Energy Loss Spectrometry).
- b) *Os Raios-X característicos* - são produzidos na interação dos elétrons incidentes com os átomos da amostra. Nessa interação a energia dos elétrons do feixe incidente pode ser transferida parcialmente aos átomos da amostra, arrancando elétrons de diferentes órbitas dos mesmos. As lacunas eletrônicas criadas são preenchidas por elétrons das órbitas superiores e a diferença de energia é irradiada na forma de fótons de raios-X. A energia destes raios-X é a diferença de energia entre os níveis, sendo portanto característico do átomo considerado. A detecção desses raios-X permite identificar e quantificar os elementos químicos presentes na amostra. Estes sinais no caso do MET são detectados por um espectrômetro dispersivo em energia.

figura 2.II.13 – Diagrama esquemático de um espectrômetro por perda de energia dos elétrons (EELS).

- Espectrômetro dispersivo em energia (EDS)

O sistema representado pela *figura 2.II.14* é o sistema associado ao MET (EDS/MET) utilizado nesta tese para microanálise por raios-X.

figura 2.II.14 – Diagrama esquemático de um espectrômetro dispersivo em energia (EDS).

O EDS consiste de um detector semicondutor - Si(Li) - que colocado a uma certa distância da amostra, coleta os raios-X característicos. Os raios-X interagem com o semicondutor e transferem sua energia criando pares de elétrons-buracos, que geram um pulso de corrente proporcional à energia da radiação incidente. Esse pulso de corrente será processado por um pré-amplificador, que o amplifica e o converte em um pulso de voltagem. A seguir, são usados um amplificador e filtros para expandir o intervalo de amplitude e modelar o sinal do pré-amplificador. O pulso é digitalizado usando um conversor analógico-digital e submetido a um analisador multicanal, que armazena os dados, associando a altura do pulso a uma posição do espectro. A análise desse espectro pode ser qualitativa ou quantitativa. Na análise qualitativa é possível identificar os elementos químicos presentes, uma vez que a cada posição do espectro corresponde um dado valor de energia, que podem ser comparados com valores teóricos da literatura. A análise quantitativa consiste em obter a concentração em massa C_A dos elementos presentes na amostra. Essas concentrações são obtidas a partir da razão I_A/I_B entre as medidas da intensidade emitida pelo espécime (I_A) e pela amostra padrão (I_B) sob as mesmas condições experimentais:

$$C_A / C_B = k_{AB} I_A / I_B$$

k_{AB} é denominado o fator Cliff-Lorimer, medido pela primeira vez por Cliff e Lorimer em 1975 [61]. Esse fator independe da composição do espécime e da sua espessura, variando somente com a tensão aceleradora. Pode ser determinado experimentalmente utilizando fontes-padrão; a calibração utilizada neste trabalho foi realizada por uma equipe especializada da Philips. A medida de intensidade da radiação característica I do elemento A analisado, emitida pela amostra e detectada pelo espectrômetro, é obtida subtraindo da área do pico característico a média das áreas do fundo contínuo presente nessa região. (Esses cálculos são feitos pelo programa de análise MDX, implementado no microcomputador dedicado ao microscópio de transmissão Phillips CM200). A medida de intensidade de raios-X deve ser corrigida para a absorção de raios-X dentro do espécime e para efeitos de fluorescência de raios-X gerados por outros elementos na amostra [62].

➤ **Parte Experimental:**

Preparação das amostras para o MET:

As preparações para MET utilizam como suporte para a amostra, telas próprias para microscopia eletrônica. Essas telas consistem em grades de cobre cortadas em círculos de 3mm de diâmetro. Recobre-se essas telas com uma película fina de filme plástico reforçada por uma cobertura bastante delgada de filme de carbono evaporado. Assim as telas suportes estão prontas para receber o material para análise.

As amostras observadas nesta tese encontram-se em solução, e foram observadas pela primeira vez 2 meses após o sua síntese e novamente após 6 meses e fez-se um acompanhamento durante um ano do seu comportamento. Isso para se verificar uma possível alteração do produto final, por envelhecimento do material. Para prepará-las para a observação ao MET seguiu-se o roteiro:

- Agita-se o frasco da amostra que se quer observar, de modo que o sistema torne-se homogêneo;
- Com o auxílio de uma pipeta, coloca-se uma gota do material sobre a tela;
- Após 5 minutos, seca-se a gota com um pequeno pedaço de papel de filtro;
- Observa-se a preparação no microscópio óptico de luz, selecionando para análise, as amostras com melhor grau de dispersão das partículas.

O material para estudo das transformações térmicas encontra-se na forma de pó, e foi preparado seguindo-se o roteiro:

- Dilui-se um pouco do material em água destilada;
- Promove-se a agitação do frasco que contém a amostra em ultra-som;
- Com o auxílio de uma pipeta, coloca-se uma gota do material sobre a tela.
- Após 5 minutos, seca-se a amostra com um pequeno pedaço de papel de filtro;
- Observa-se a amostra no microscópio óptico de luz, seleccionando para análise as amostras que apresentam a melhor dispersão.

Equipamentos Utilizados:

Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão, difração de elétrons e microanálise por raios-X (EDS/MET) foram obtidos utilizando os microscópios de transmissão PHILIPS CM200 (Convênio FINEP – Programa setorial de microscopia eletrônica nº 43.88.0525.00/ Processo FAPESP nº93/4108-5) do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IFUSP, na modalidade de campo claro, campo escuro e difração eletrônica, operado a 200kV; alguns resultados foram obtidos em um microscópio eletrônico analítico JEM 4000FX (da Universidade de Kyushu – Research Laboratory for High Voltage Electron Microscopy – Fukuoka –Japão), na modalidade de campo claro, campo escuro e difração eletrônica, operado a 400 kV .

O microscópio eletrônico de transmissão PHILIPS CM200

No item 2.II-1 descreveram-se os princípios e elementos básicos de um microscópio eletrônico de transmissão, porém o microscópio eletrônico de transmissão, utilizado nesta tese, sendo um equipamento de última geração, apresenta algumas particularidades que serão assinaladas neste item.

O microscópio utilizado é um PHILIPS CM200 MET/STEM e pode ser operado:

- no modo MET - como um microscópio eletrônico de transmissão convencional;
- no modo de transmissão/varredura (STEM - scanning transmission electron microscope), no qual o feixe de elétrons é focalizado, com um diâmetro muito pequeno, sobre uma amostra delgada. Um sistema de bobinas defletoras irá permitir, que tal feixe, varra uma região da amostra de modo análogo ao microscópio eletrônico de varredura. A intensidade do feixe que atravessa a amostra em cada ponto é convertida em sinais eletrônicos pelos detectores situados na

parte inferior do instrumento e a imagem é visualizada em um tubo de raios catódicos. Esse modo de operação do microscópio não foi explorado no presente trabalho.

Para o modo STEM se requer um feixe incidente de dimensões bastante reduzidas (sonda) e esse recurso pode ser também utilizado quando se opera o microscópio na modalidade MET, propiciando uma análise nanométrica do espécime (modalidade nanoprobe), função necessária para se obter a microanálise quantitativa e a microdifração.

A seguir é apresentado um esquema desse microscópio (*figura 2.II.15*) e faz-se uma discussão de algumas particularidades desse microscópio.

A) O Sistema de iluminação:

É semelhante aos do microscópios convencionais, diferenciando-se apenas quanto ao canhão de elétrons, uma vez que esse microscópio trabalha com uma tensão aceleradora mais alta.

Os canhões termoiônicos podem utilizar três tipos de catodos diferentes: filamento tungstênio (W), bastonete de hexaboreto de lantânio (LaB_6) e bastonete de hexaboreto de cério (CeB_6). No microscópio PHILIPS CM200 esses filamentos podem ser usados em permuta, dependendo das características que se pretende alcançar.

Nos instrumentos de tensão mais baixa tem-se o anodo ao potencial terra e o catodo à alta tensão, enquanto em equipamento de tensão mais alta, como no caso do CM200, que opera a 200kV, o anodo está a alta tensão e o catodo ao potencial terra. Esta diferença existe porque uma tensão aceleradora maior do que 150kV não pode ser obtida em uma só etapa; assim altas tensões são obtidas usando um acelerador que contém um certo número de anéis, no qual cada anel aumenta a voltagem cerca de 40kV.

B) O Sistema de formação da imagem

Consiste de um conjunto de cinco lentes: a objetiva, a difratora, a intermediária, a projetora I e a projetora II. Exceto na faixa de baixos aumentos (LM), a lente objetiva é sempre a lente mais importante, aumentando entre 20 e 50 vezes.

De uma forma geral, as lentes individuais desse sistema não são controladas diretamente pelo operador, pois o microscópio contém um número de aumentos automáticos da imagem e do modo de difração, cada qual com seus próprios graus de aumento das lentes. As únicas lentes que são controladas diretamente pelo operador são a lente objetiva e a lente difratora, quando são usadas para a focalização da imagem e do diagrama de difração, respectivamente.

figura 2.II.15 – Esquema do microscópio eletrônico de transmissão PHILIPS CM200.

A Tabela 2.IV apresenta para cada modo de operação do microscópio Phillips CM200, as lentes responsáveis pela focalização das imagens.

Modo de operação	Focalização da imagem
Imagem morfológica no modo M/SA (aumentos de 1350x a 350kx)	Lente objetiva
Imagem morfológica no modo LM (aumentos de 22x a 1350x)	Lente difratora
Diagrama de difração	Lente difratora

Tabela 2.IV – Lentes responsáveis pela focalização nas diferentes modalidades de operação do microscópio Philips CM200

A lente objetiva no microscópio CM200 do LME do IFUSP é do tipo TWIN. Esta consiste de duas bobinas, uma acima da câmara do espécime e uma abaixo, e duas peças polares. Pode-se pensar na lente objetiva como consistindo de duas lentes, uma pré-campo ou objetiva condensadora e uma objetiva- campo imagem. No caso das lentes do tipo TWIN, a objetiva pré-campo pode causar uma forte convergência do feixe, reduzindo a área iluminada a 1 μ m, diminuindo bastante o campo de visão para pequenos aumentos. Para sanar esse efeito a lente objetiva do tipo TWIN incorpora uma pequena lente adicional – a lente minicondensadora – dentro da parte superior da peça polar. Quando a lente minicondensadora está acionada trabalha-se na modalidade “microprobe” (*figura 2.II.16a*) e ao desliga-la, trabalha-se na modalidade “nanoprobe” (*figura 2.II.16b*).

O microscópio PHILIPS CM200 é um microscópio analítico, tendo acoplado a ele um detector de raios-X EDAX, com janela de berílio, que permite obter um espectro dos raios-X característicos da amostra e possibilitando identificar a sua composição química elementar (microanálise por raios-X). Esse microscópio conta ainda com um microcomputador dedicado a aquisição de dados e análise dos mesmos, utilizando-se o programa MDX da EDAX.

figura 2.II.16 – Diagrama esquemático da lente TWIN. (a) Com a lente minicondensadora acionada (modalidade microprobe). (b) Lente minicondensadora desativada (modalidade nanoprobe).

2.II –2) Microscopia Eletrônica de Varredura

➤ Princípios:

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento que permite a observação e análise da superfície de um espécime maciço. É constituído fundamentalmente (*figura 2.II.17*) pelos módulos:

- a) coluna óptica eletrônica geradora de um feixe de elétrons finamente colimado (sonda) que incide sobre a superfície do espécime;
- b) sistema duplo de deflexão do feixe eletrônico;
- c) sistema de detecção dos sinais originados na superfície do espécime;
- d) sistema eletrônico de ampliação desses sinais;
- e) sistema de visualização e de registro da imagem (Tubos de raios catódicos - TRC);

e conta ainda com a câmara do espécime os sistemas de vácuo e de alimentação.

No MEV, a imagem não se forma de maneira convencional como no MET e microscópios de luz (nestes, o feixe ao atravessar o espécime é focalizado por lentes que produzem uma imagem ampliada, sendo que os pontos que constituem essa imagem estão ligados à trajetória de raios reais). A formação da imagem ao MEV é processada por uma operação de mapeamento que transforma a informação do espaço do espécime (espaço-objeto) para o espaço de um tubo de raios catódicos (espaço-imagem).

Nesse processo uma sonda eletrônica produzida na coluna óptica, efetua uma varredura sobre a amostra. O sistema de deflexão do feixe desloca a sonda sobre o espécime de maneira sincronizada com o feixe do TRC. Deste modo, há uma correspondência entre o ponto da superfície varrida na amostra e a varredura sobre a tela do TRC, formando a imagem. A intensidade do feixe, que incide sobre a tela pode ser modulada por qualquer um dos diferentes sinais resultantes da interação do feixe de elétrons com o espécime.

A seguir, descreve-se os componentes do MEV:

- canhão de elétrons: produz um feixe de dimensões bastante reduzidas denominado sonda. Utiliza-se como fonte dos elétrons um bastonete de hexaboreto de lantânio ou um filamento de tungstênio, que fornece elétrons por efeito termoiônico. Envolvendo o filamento encontra-se a grade de

figura 2.II.17 - Esquema de um microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Wehnelt, negativamente polarizada em relação ao catodo, que irá funcionar como uma grade focalizadora do feixe. Os elétrons emitidos são atraídos pelo anodo, o qual é mantido a uma voltagem positiva em relação ao catodo. Essa voltagem varia de 1 a 40kV, para o equipamento utilizado neste trabalho, e é controlada pelo operador.

- sistema de lentes: o sistema de lentes eletromagnéticas tem a função de produzir uma imagem reduzida da primeira imagem do catodo, diminuindo consideravelmente as dimensões da sonda sobre o espécime. Este sistema é constituído por três lentes, duas condensadoras e uma denominada objetiva; o objeto de cada uma das lentes é sempre a imagem da anterior. Desprezando os efeitos de aberração das lentes, o diâmetro do feixe de elétrons sobre a amostra é:

$$d = d_0 R_1 R_2 R_3$$

onde d_0 é o diâmetro inicial do feixe e R_1 , R_2 , e R_3 são os fatores de redução de cada uma das lentes. A distância entre a amostra e a parte inferior da lente objetiva é chamada distância de trabalho, e está vinculada à focalização. Variar este parâmetro implica em ajustar a corrente da objetiva para focalizar a superfície do espécime. Os principais parâmetros associados com a sonda são o diâmetro (d), o ângulo de divergência (β) e a corrente (I), que estão relacionados da seguinte maneira:

$$I = d^2(2\beta)^2B,$$

Onde B é o brilho da fonte eletrônica. Deve-se trabalhar com os valores desses parâmetros otimizados de acordo com a modalidade do sinal, tipo de espécime e faixa de aumentos utilizada. As lentes estão sujeitas ao astigmatismo, que ocasionam assimetria e falta de uniformidade na dimensão do diâmetro final da sonda. Esse efeito é corrigido por um astigmador que opõe um campo compensador na lente final.

- bobinas defletoras de varredura: correspondem a um par de bobinas que defletem o feixe devido à força de Lorentz por elas geradas, de modo a realizarem uma varredura quadrada em uma região do espécime. A varredura é controlada pela passagem de corrente em um gerador dente de serra através das bobinas. Esta mesma corrente também é aplicada sincronicamente nas bobinas defletoras do TRC. A correspondência exata ponto a ponto entre a varredura do espécime e a do anteparo do tubo de raios catódicos possibilita que, a cada ponto deste último, esteja associada uma medida direta do número de eventos coletados no ponto correspondente da superfície da amostra.

- sistema de detecção de sinais:

Quando um feixe de elétrons incide sobre a amostra podem ocorrer interações que geram elétrons secundários, retroespalhados, absorvidos, Auger, transmitidos, difratados e sinais eletromagnéticos como raios-X e catodoluminescência. Os vários processos de interação do feixe com o espécime, fazem com que o feixe de elétrons primário se espalhe dentro de um volume que pode ser esquematizado como uma gota (*figura 2.II.18*).

figura 2.II.18 – Volume de interação do feixe de elétrons incidente sobre o espécime.

A penetração do feixe na amostra depende diretamente do potencial acelerador e da massa atômica do espécime e é inversamente proporcional ao número atômico e a densidade específica do mesmo. Elétrons secundários são emitidos das camadas da superfície da amostra (de 50 a 500Å de profundidade), elétrons retroespalhados provêm de profundidades de 0,1 a 1µm, enquanto os raios-X característicos provém de profundidades entre 0,5 e 5 µm.

Para formar uma imagem em um MEV, um detector adequado deve ser acoplado ao sistema para converter tais informações em sinais elétricos, que devidamente amplificados irão prover a modulação da intensidade nos anteparos de visualização e registro do TRC.

O detector de elétrons secundários comumente usado é do tipo Everhart-Thornley (E-T) (*figura 2.II.19*). Este detector é envolto por uma grade, que

acelera os elétrons até o cristal cintilador, onde cada elétron produz fótons. Esses fótons são levados a uma fotomultiplicadora por uma guia de luz. Na fotomultiplicadora uma cascata de fotoelétrons se processa, e estes são convertidos em um pulso elétrico que é, em seguida, amplificado pelo sistema eletrônico.

figura 2.II.19 – Detector de elétrons secundários do tipo Everhart-Thornley (E-T).

O detector de elétrons retroespalhados é de estado sólido (*figura 2.II.20*), de geometria circular e disposto abaixo da lente objetiva. Este detector é constituído por uma junção p-n. Os elétrons retroespalhados interagem com o cristal induzindo pares elétrons-buracos e o fluxo de corrente gerada é amplificado pelo sistema eletrônico para produzir a imagem.

figura 2.II.20 – Detector de elétrons retroespalhados.

O detector de raios-X, permite obter um espectro em energia dos raios-X característicos para uma microanálise elementar da amostra e permite ainda um mapeamento da sua composição química. Este tipo de detector está descrito no item 2.II-1 deste trabalho.

- sistema eletrônico de ampliação: neste sistema, os sinais obtidos com os detectores são pré-amplificados e submetidos a amplificadores. Os sinais finais, assim processados, é que irão modular a intensidade do feixe do tubo de raios catódicos.

- sistema de visualização e registro da imagem: este sistema é composto pelo menos por dois tubos de raios catódicos. Um de grande persistência da imagem, que é usado para visualização, focalização e correção do astigmatismo, enquanto o outro, de baixa persistência e maior resolução, para o registro da imagem em filmes fotográficos.

As imagens obtidas nos MEV tem seu contraste determinado por dois mecanismos: de espalhamento e da trajetória. O primeiro se refere à interação do feixe incidente com a superfície do espécime, que leva a uma variação local no número total de elétrons gerados e portanto uma variação na intensidade de sinais emitidos pela amostra. Já o efeito da trajetória causa uma variação no número de sinais (gerados pela amostra) coletado pelo detector, devido ao trajeto descrito pelos elétrons entre o espécime e o detector. Os principais tipos de contrastes são:

O *contraste Topográfico*, ocorre devido a diferentes contornos apresentados pela superfície do espécime. O número total de elétrons secundários gerado na amostra é maior para aqueles detalhes cuja a superfície forma ângulos menores com a sonda eletrônica (nota-se aqui a presença do mecanismo de espalhamento). O mecanismo de trajetória também está presente nesta forma de contraste, uma fração maior de elétrons coletados irá ocorrer para os contornos que ficam mais próximos ao detector. Este tipo de contraste proporciona o aspecto tridimensional da imagem.

O *contraste de Voltagem*, ocorre quando há uma diferença de potencial entre distintas áreas do espécime. Tem-se neste caso, apenas alterações na trajetória dos elétrons emitidos. Menor tensão de uma região da amostra terá mais brilho na imagem correspondente.

O *contraste Magnético (a)*, ocorre quando existe a presença de campos magnéticos na superfície da amostra. Esses campos causam alterações na trajetória dos elétrons emitidos pela amostra. Assim a fração de elétrons coletados varia de área para área, produzindo variações locais no brilho da imagem.

O *contraste Magnético (b)*, campos magnéticos internos ao espécime (regiões de domínios magnéticos) podem causar variação nos sinais emitidos pela amostra e portanto uma variação de brilho na imagem obtida.

O *contraste de Número Atômico*, ocorre quando diferentes áreas da amostra apresentam composição diferente, tendo portanto diferentes números atômicos, variando a quantidade de sinais emitidos pelo espécime em cada região do mesmo.

O *contraste Cristalográfico*, é causado pelos ângulos entre o plano cristalográfico da amostra e a sonda incidente. Em geral é utilizado para um estudo da estrutura cristalina da amostra através de diagramas de canalização de elétrons.

Resumidamente os sinais coletados, os principais tipos de contraste e os mecanismos que originam o contraste são apresentados na Tabela 2.V.

Contraste	Sinal coletado	Mecanismo de formação da imagem
Topográfico	Elétrons secundários	Espalhamento+trajetória
Voltagem	Elétrons secundários	Trajetoária
Magnético (a)	Elétrons secundários	Trajetoária
Magnético (b)	Elétrons retroespalhados	Espalhamento
Número atômico	Elétrons retroespalhados	Espalhamento
Cristalográfico	Elétrons retroespalhados	Espalhamento

Tabela 2.V – Contrastes do MEV

A resolução do microscópio eletrônico de varredura (a mínima distância entre dois pontos do espécime, para os quais é possível diferenciar os sinais emitidos) é afetada por:

- diâmetro da sonda incidente – deve-se levar em conta neste caso as aberrações esférica, cromática e o fenômeno da difração que produzem um círculo de confusão mínima;

- volume da interação entre o feixe incidente e a amostra – a imagem obtida com a detecção dos elétrons secundários apresenta maior resolução do que a imagem obtida com elétrons retroespalhados, pois o volume a partir do qual os elétrons secundários são emitidos é maior (ver *figura 2.II.18*);

- relação sinal-ruído – ao reduzir o diâmetro do feixe incidente sobre a amostra, para aumentar a resolução, é necessário considerar a influência que esta terá em sentido oposto, quanto a intensidade do sinal. A diminuição do número de elétrons incidente sobre a amostra pode chegar a produzir um sinal muito fraco comparado com o ruído.

➤ **Parte Experimental:**

Preparação das amostras para o MEV:

As preparações para o MEV são feitas sobre suportes metálicos específicos para o tipo de microscópio usado. As amostras observadas neste trabalho, que se encontram em solução, foram preparadas para a observação ao MEV seguindo-se o roteiro abaixo:

- agita-se o frasco da amostra que se quer observar de modo que a solução torne-se homogênea;
- retira-se uma pequena quantidade da amostra e diluindo-a em água destilada, fazendo-se posteriormente sua dissociação em ultra-som;
- deposita-se uma gota desse material sobre o suporte metálico e seca-se com papel de filtro, após 10 minutos;
- observa-se as amostras com uma lupa para verificar a dispersão das mesmas, selecionando as melhores preparações;
- recobre-se a amostra selecionada com ouro (o recobrimento é feito através de uma câmara de ionização para a deposição de metais por meio de pulverização catódica – “sputtering”)

Quando a amostra está sob a forma de pó (amostras do estudo de transformação térmica) dispersa-se o pó em água destilada e segue-se o roteiro descrito acima.

Equipamentos Utilizados:

Os dados de microscopia eletrônica de varredura foram obtidos com um microscópio eletrônico JEOL JSM 840-A, operado a 25kV na modalidade de elétrons secundários.

O recobrimento das amostras observadas foi obtido em um equipamento Edwards S-150, que opera em atmosfera rarefeita de argônio, aproximadamente a 10^{-2} torr.

2.II-3) Difração de raios-X (DRX)

> Princípios:

No item 2.II-1 deste trabalho foi descrita a difração de elétrons por um cristal (Condição de Laue e Lei de Bragg). Na difração de raios-X o efeito é o mesmo, porém o feixe que incide no cristal corresponde a um feixe de raios-X. A operação básica da difração de raios-X é a medida da intensidade dos raios difratados pelo cristal em função do ângulo. Essa informação permite identificar os elementos compostos e misturas presentes em um material e a análise da estrutura cristalina do mesmo.

O comprimento de onda dos raios-X utilizados, neste tipo de análise é da ordem da distância entre os átomos do cristal (aproximadamente 0,1nm). Esse feixe incidente é produzido por um tubo de raios-X. Um filamento metálico é aquecido por corrente elétrica e emite elétrons. Estes são acelerados por uma diferença de potencial até um alvo (anodo), que corresponde a uma placa metálica, e produzem um espectro de raios-X constituído pela superposição da:

- radiação característica, devido ao elemento que compõe o anodo. Formada por linhas estreitas, que podem ser selecionadas, permitindo a obtenção da radiação monocromática ou quase. A radiação mais utilizada é o duplete de cobre: $\text{CuK}\alpha$, com $\lambda(\alpha1) = 0,154051\text{nm}$ e $\lambda(\alpha2) = 0,154433\text{nm}$;
- radiação branca ou espectro contínuo, função da tensão aplicada ao tubo. Este espectro contínuo se origina quando os elétrons, emitidos pelo filamento do tubo e posteriormente acelerados pela diferença de potencial, são freados pelo anodo convertendo sua energia em radiação e calor.

A técnica de difração de raios-X pode ser realizada por três métodos:

- Método de Laue – este método requer um feixe de raios-X com espectro contínuo e é aplicado para monocristais. O cristal permanece estacionário em relação ao feixe, selecionando e difratando os valores discretos de λ para os quais o ângulo θ e o espaçamento d satisfaçam a Lei de Bragg. O feixe difratado é coletado por filmes e a interpretação desses permite obter informações quanto a geometria do cristal e a sua orientação.

- Método do cristal girante – neste método, um monocristal gira em torno de um eixo fixo na presença de feixes de raios-X. Este deve ser monocromático (obtido por ação de filtros ou por reflexões em um cristal precedente). O feixe é difratado quando, durante a rotação, o valor de θ satisfaz a equação de Bragg. O filme é disposto de modo a registrar as reflexões.
- Método do pó – utilizado para policristais, foi o método empregado nesta tese e será mais detalhado a seguir.

No método do pó, considera-se a amostra como sendo constituída por um grande número de cristais de dimensões micrométricas, como é o caso dos hidróxidos de alumínio e das aluminas de transição, orientados aleatoriamente. Sobre esses cristais incide um feixe monocromático de raios-X de comprimento de onda λ . Uma família de planos (hkl) dará origem a um feixe difratado sempre que a lei de Bragg for obedecida.

A geometria de focalização que governa um difratômetro está representada na *figura 2.II.21* [63]. Um feixe de raios-X que sai da fonte atinge a amostra de modo que os feixes difratados incidam em um mesmo ponto de uma circunferência que passa pela fonte, amostra e foco. Quando se quer um ângulo de incidência diferente, a amostra pode ser movida ao longo da circunferência. Isso terá o efeito de modificar a posição do ponto focal.

figura 2.II.21 – Geometria de focalização de um difratômetro de raios-X

Baseado nesse critério geométrico o difratômetro tem uma construção, na qual a amostra é disposta no centro da circunferência, como representado

na *figura 2.II.22*. Nota-se que a superfície da amostra forma um ângulo θ com o feixe central incidente, enquanto o feixe difratado forma um ângulo 2θ .

figura 2.II.22 – Geometria do difratômetro de raios-X.

Um sistema de raios-X típico é apresentado na *figura 2.II.23*. Os raios-X emitido pela fonte linear passam por um sistema Soller S_1 (formada por um conjunto de laminaas paralelas, regularmente espaçadas) que limitam a divergência do feixe. A fenda F_1 determina a área irradiada da amostra e define a divergência horizontal do feixe primário. O feixe ao ser difratado pela amostra passa por um segundo sistema Soller S_2 , com função análoga à primeira, e atinge o detector após passar pela fenda F_2 . Esta permite que apenas a radiação proveniente da região irradiada da amostra atinja o detector. Todo esse sistema deve estar adequadamente alinhado.

figura 2.II.23 – Esquema de um difratômetro de raios-X, com seus componentes principais

O feixe difratado pela amostra é analisado por um detector (Geiger-Muller, proporcional ou cintilador). O detector se move a uma velocidade constante em arco de circunferência, cujo centro coincide com o espécime. Os pulsos produzidos por este último são amplificados por um circuito eletrônico e registrados em um contador digital, o qual proporciona a construção de um gráfico da intensidade dos raios difratados (no eixo das ordenadas) em função do ângulo (no eixo das abscissas), denominado curva de difração.

A interpretação dessas curvas permite a caracterização dos compostos cristalinos presentes no material analisado, através de uma pesquisa comparativa de ocorrência dos picos. Esta análise pode ser feita manualmente ou através de programas que executam a comparação de picos em um banco de dados de amostras - padrão.

➤ **Parte Experimental:**

Preparação das amostras

As amostras de hidróxidos de alumínio, que se encontravam inicialmente em solução, foram secas em uma estufa, mantida a 60°C, e convertidas em pó. Esse material foi triturado em almofariz e peneirado utilizando-se uma peneira ABNT #200 (74µm), para se ter um controle das dimensões das partículas.

Para difração de raios-X, as amostras são compactadas em suportes de aço inoxidável, de diâmetro de 1,6cm. Nessa compactação deve-se tomar cuidado em manter a superfície que será exposta aos raios-X a mais plana e lisa possível e a distribuição aleatória da orientação dos cristais.

Equipamento Utilizado

As análises foram feitas utilizando-se um difratômetro de raios-X Philips X'PERT-MPD, instalado no laboratório do Grupo de Química Industrial no Departamento de Engenharia Química da EPUSP (Projeto temático FAPESP nº 1995/0544-0), operado a 30 e 40kV, 30 e 40mA, usando a radiação $K\alpha$ do cobre e uma velocidade de varredura por passo de 0,020° por segundo.

Esse equipamento apresenta algumas particularidades:

- O tubo de raios-X é cerâmico, o que possibilita que seja menor e mais leve, permitindo sua movimentação, ou seja, que o braço que o sustenta possa se mover entorno da amostra e que se tenha um maior controle da alta tensão aplicada.
- A área iluminada da amostra é de 1cm², sendo determinada por fendas controladas pelo programa de aquisição de dados.

- Geometria de focalização θ/θ , nesta geometria a amostra mantém-se fixa, o que possibilita que amostras de difícil compactação possam ser analisadas, sem o perigo de caírem (como nos sistemas em que elas são inclinadas ao longo das medidas). A fonte e o detector varrem a amostra com um ângulo θ .
- Conta com um microcomputador dedicado ao sistema, que controla as medidas através do programa APDW 4.0 (da Philips) e permite a análise pelo programa PDF win, que contém um banco de dados da literatura para a comparação com as curvas de difração.

2.II -4) Análise Térmica Diferencial - DTA

➤ Princípios:

Os materiais cerâmicos, em geral, são obtidos por um tratamento térmico de seu precursor. Com a elevação da temperatura, os pós cerâmicos sofrem alterações de peso, de volume, de porosidade e de área específica, produzem aglomerados e tem suas propriedades modificadas.

Nesta tese, desenvolveu-se também um estudo da transformação térmica dos cristais dos hidróxidos de alumínio (nordstrandita e baierita), produzidos pelas diferentes rotas. São usados nesse estudo técnicas de microscopia eletrônica de transmissão e varredura e a análise térmica visa completar esses métodos.

A análise térmica é definida como um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física da substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura.

A análise térmica diferencial (DTA) é a técnica na qual a diferença de temperatura (ΔT) entre uma substância e um material de referência (termicamente inerte) é medida em função da temperatura, enquanto tais substâncias são submetidas a um aquecimento, a velocidade constante. As curvas assim obtidas, denominadas de curvas de DTA, apresentam as coordenadas: ΔT (ordenadas) e a temperatura (T) de aquecimento das substâncias (abscissa), ambas em $^{\circ}\text{C}$. Nessas curvas ficam registradas as diferentes reações que ocorrem com a amostra, evidenciando efeitos térmicos, através de deflexões na linha de base (porção da curva na qual ΔT é aproximadamente zero). Transformações endotérmicas correspondem a uma situação em que a temperatura da amostra torna-se menor que a do material de referência, isto é ΔT negativo; transformações exotérmicas serão representadas por um pico cujo ΔT é positivo (*figura 2.II.24*).

figura 2.II.24 – Curva típica de DTA

As curvas de DTA são influenciadas por muitos fatores experimentais, dentre eles: a atmosfera do forno, arranjo da amostra, termopares, taxa de aquecimento, material de referência, tamanho do grão e densidade de empacotamento e quantidade da amostra. Todos esses fatores podem ser controlados padronizando-se as operações realizadas durante o emprego dessa técnica.

O aparelho utilizado para obtenção das curvas de DTA está representado simplificadaamente na *figura 2.II.25*, sendo constituído por:

- 1- Porta amostra
- 2- Fonte de calor
- 3- Sistema controlador de temperatura
- 4- Sistema de medida e registro das temperaturas

Figura 2.II.25 – Diagrama de um aparelho de DTA

Tal equipamento consiste de um bloco de metal refratário (níquel ou monel) com cavidades de igual volume onde são colocadas a amostra e o material termicamente inerte. A cada cavidade está ligado um par termoeletrico de alumel/cromel e entre eles é colocado um galvanômetro de escala graduada com uma resistência em série. O sistema assim montado permite detectar diferenças de temperaturas entre a amostra e o material padrão. A temperatura do sistema é medida com um pirômetro termoeletrico e o aquecimento é feito através de um forno elétrico que controla sua velocidade.

➤ **Parte Experimental**

Preparação das amostras para DTA

As amostras de hidróxidos de alumínio, que se encontravam inicialmente em solução, foram secas em uma estufa, mantida a 60°C. O pó assim obtido foi triturado em almofariz e peneirado utilizando-se uma peneira ABNT #200 (74µm), estando assim a amostra pronta para análise por DTA.

O material de referência utilizado é o óxido de alumínio (Al₂O₃), que também é passado pela peneira de mesma numeração, para garantir a uniformidade entre as preparações.

Equipamento Utilizado

As curvas de DTA foram obtidas utilizando-se um aparelho RB-112 (BP Engenharia – do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IFUSP), com velocidade de aquecimento de 12,5°C/min em todos os ensaios, variando-se a temperatura do valor ambiente até 1100°C.

Capítulo 3 - RESULTADOS

Neste capítulo são apresentadas as curvas de difração de raios-X (DRX) e sua identificação, as descrições e interpretações das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e de varredura, a análise dos diagramas de difração de elétrons de área selecionada (DEAS), os resultados de microanálise por espectrometria dispersiva em energia associada ao microscópio eletrônico de transmissão (EDS/MET), dos hidróxidos de alumínio preparados pelas nove rotas, já descritas no capítulo anterior. Para dois desses hidróxidos apresenta-se um estudo de transformação térmica e as curvas de análise térmica diferencial (DTA).

Todas as rotas foram acompanhadas durante um ano e durante esse período permaneceram estáveis quanto ao seu envelhecimento, com exceção da rota nordstrandita (etileno glicol). Em especial para o material obtido por essa rota é feito também um acompanhamento do crescimento e modificações de seus cristais ao longo de sete meses de observação (por microscopia eletrônica de transmissão). Abaixo seguem-se os resultados de caracterização dos hidróxidos obtidos pelas rotas:

3.1 – Baierita Schmäch

A *figura 3.1.1* apresenta o resultado da difração de raios-X para o material obtido por essa rota e a Tabela 3.1 as atribuições feitas pelo programa de análise para a sua identificação (a qual é feita comparando a posição dos picos encontrados e a intensidade dos mesmos com dados da literatura; é apresentado uma pontuação (“score”) que indica qual o material de maior compatibilidade com a curva obtida; Na tabela 3.1 é apresentado também o número da ficha utilizada na comparação dos dados em ordem decrescente de pontuação). A curva de DRX corresponde a um material bem cristalizado, caracterizado como composto por baierita. No começo dessa curva, destaca-se um pico mais largo que os demais, cuja posição corresponde à 6,4Å, valor observado nas curvas de DRX da pseudoboemita [39].

figura 3.I.1 – DRX - baierita Schmäch

COMPOSTO	FÓRMULA QUÍMICA
Baierita sintética (20-0011)	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Baierita sintética (15-0136)	$\text{Al}(\text{OH})_3$

Tabela 3.I – DRX – Atribuições obtidas pelo programa PDF win – baierita Schmäch.

Os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura, permitem uma visualização das partículas que constituem esse material. A figura 3.I.2 é um desses resultados, apresentando partículas de simetria cilíndrica, com o formato que assemelha-se a uma “ampulheta” e a meia “ampulheta”. Uma dessas partículas é vista, em detalhe na figura 3.I.3, onde se percebe que a esta parece ser composta por diversas partículas menores de formato de “meia-ampulheta” ou de forma triangular. Encontram-se algumas partículas que parecem corresponder a uma morfologia de várias “ampulhetas” interpenetradas ou como se apresentassem vários “braços” (figura 3.I.4).

As micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, apresentam resultados compatíveis com as do MEV. Nota-se o formato de ampulheta ou meia ampulheta (figuras 3.I.5 e 3.I.6). Há presença de partículas

figura 3.I.2 – Resultado obtido ao MEV – baierita Schmäch.

figura 3.I.3 – Resultado obtido ao MEV – baierita Schmäch.

figura 3.I.4 – Resultado obtido ao MEV – baierita Schmäch.

figura 3.I.5 – Resultado obtido ao MET – baierita Schmäch.

figura 3.I.6 – Resultado obtido ao MET – baierita Schmäch.

figura 3.I.7 – Resultado obtido ao MET – baierita Schmäch.

menores compondo a ampolheta, isso pode ser percebido, pela variação da densidade eletrônica nas micrografias, que causa um aspecto dentado à partícula. São encontradas também algumas partículas compostas por mais de uma ampolheta interpenetradas, como se apresentassem vários “braços” (figura 3.I.7). As figuras 3.I.8 e 3.I.9 apresentam imagens de uma mesma partícula de baierita nas modalidades de campo claro e campo escuro respectivamente. A modalidade de campo escuro põe em relevo a cristalinidade do material como pode ser visto pela comparação dessas figuras.

A análise qualitativa, desse material, por EDS/MET indica a presença de alumínio e oxigênio (figura 3.I.10); Nota-se nessa figura um pico correspondente à presença de cobre, devido a grade suporte ser constituída desse material. Resultados quantitativa por EDS/MET, pelo método da eletroneutralidade (ver Apêndice 2), tem uma boa concordância estequiométrica para o hidróxido de alumínio de fórmula química $\text{Al}(\text{OH})_3$. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.II.

figura 3.I.10 – EDS/MET - baierita Schmach

Concentração	(%)
<PESO>	
<O>	64,29(7)
<Al>	35,71(4)
<SOMA>	100
<ATÔMICA>	
<O>	75,23(9)
<Al>	24,77(3)

Tabela 3.II- EDS/MET – Análise quantitativa – baierita Schmach

figura 3.I.8 – Resultado obtido ao MET – baierita Schmäch – campo claro.

figura 3.I.9 – Resultado obtido ao MET – baierita Schmäch – campo escuro.

A difração eletrônica de área selecionada, permite identificar a estrutura cristalina dessas partículas como sendo o hidróxido de alumínio baierita (rede cristalina monoclinica com parâmetros $a= 5,062\text{\AA}$, $b=8,671\text{\AA}$, $c=4,713\text{\AA}$, $\alpha=\gamma= 90^\circ$ e $\beta=90,45^\circ$). A direção de incidência do feixe é dada por [100]. Os diagramas de difração foram sempre obtidos das extremidades da partícula, nas regiões menos densas ao feixe eletrônico. Nessa situação o diagrama corresponde sempre a um diagrama de pontos, configurando um monocristal. A *figura 3.I.11* apresenta um diagrama típico desse material e a Tabela 3.III os dados da indexação. São apresentados nesta Tabela as distâncias interplanares experimentais e teóricas e as medidas de ângulos (ϕ) experimentais e teóricos.

$d_{\text{exp}}(\text{\AA})$	$d_{\text{teórico}}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo exp.	Ângulo teór.
4,34(12)	4,33	020	$0(1)^0$	0
4,66(15)	4,71	001	$90(1)^0$	90^0
3,18(7)	3,19	021	$43(1)^0$	42^0

Tabela 3.III – análise por DEAS – baierita Schmäch

Devido à grande espessura das partículas, para a tensão aceleradora de 200kV, torna-se difícil obter diagramas de difração do seu interior. Isso só foi possível, utilizando-se um microscópio analítico JEM 4000FX de tensão aceleradora de 400kV (informação obtida em colaboração com a Universidade de Kyushu – Research Laboratory for High Voltage Electron Microscopy – Fukuoka – Japão). A *figura 3.I.12* apresenta um diagrama de difração de elétrons obtido do interior de uma partícula de baierita. Nota-se que o diagrama é de anéis característico de policristais.

Observa-se em alguns diagramas de DEAS pontos duplos como na *figura 3.I.13*, os quais caracterizam efeitos de geminação ou “twining” (ver *Apêndice 3*) que ocorre nesses cristais.

A calibração da rotação da imagem (*Apêndice 1*), juntamente com o par partícula - diagrama de difração, possibilitou identificar os eixos cristalinos. A *figura 3.I.14* apresenta a partícula de baierita e seus eixos.

figura 3.I.11 – DEAS da extremidade de uma partícula de baierita Schmäch.

figura 3.I.12 – DEAS do interior de uma partícula de baierita Schmäch.

figura 3.I.13 – DEAS - baierita Schmäch – pontos duplos correspondente a geminação do cristal.

3.I-a – Resultados do estudo de transformação de fase

Neste estudo são apresentados os resultados de MET, MEV e DEAS das aluminas de transição provenientes da queima da baierita, produzida por essa rota. Assim como as curvas de DTA desse material.

As micrografias obtidas ao MEV mostram partículas de baierita (*figura 3.I.15*) a temperatura ambiente e o resultado da queima desses cristais a 1300°C (*figura 3.I.16*). A forma final da partícula é mantida ocorrendo porém uma transformação na sua textura.

Os resultados obtidos ao MET permitem um acompanhamento da textura das partículas à medida que se eleva a temperatura e a DEAS permite a identificação das aluminas de transição. A seguir são apresentados os resultados das queimas.

A 500°C , a DEAS permite identificar a estrutura cristalina das partículas como sendo a alumina de transição eta, (rede cristalina cúbica com parâmetros $a= b= c= 7,9 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma= 90^{\circ}$). Um diagrama de difração típico é apresentado na *figura 3.I.17* e na Tabela 3.IV os dados da indexação. A direção de incidência do feixe é dada por $[21\bar{1}]$ As partículas a essa temperatura apresentam uma grande porosidade, como se observa na *figura 3.I.18*.

figura 3.I.17 – DEAS – baierita Schmäch – queima à 500°C

$d_{\text{exp}}(\text{\AA})$	$d_{\text{teórico}}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo exp.	Ângulo teor.
2,33(4)	2,38	113	$0(1)^{\circ}$	0°
1,367(13)	1,390	044	$31(1)^{\circ}$	$31,48^{\circ}$
2,33(4)	2,38	$\bar{1}31$	$61(1)^{\circ}$	$62,6^{\circ}$

Tabela 3.IV – análise por DEAS – queima da baierita a 500°C – alumina-eta

A 700°C, as partículas são ainda identificadas como alumina-eta. A mesma característica de porosidade é observada nas partículas (*figura 3.I.19*).

Os poros parecem se orientar perpendicularmente ao eixo $\vec{c}$ da baierita.

A 900°C, dos diagramas indexados, cerca de metade deles são identificados como alumina de transição teta (rede cristalina monoclinica com parâmetros $a=11,24 \text{ \AA}$, $b=5,721 \text{ \AA}$, $c=11,74 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$ e $\gamma=103,33^\circ$). A outra metade dos diagramas são indexados como sendo alumina-eta. Um diagrama de difração típico da alumina-teta é apresentado na *figura 3.I.20* e a Tabela 3.V os dados da indexação. A direção de incidência do feixe é dada por $[0\bar{1}0]$. As partículas a essa temperatura (*figura 3.I.21*) apresentam uma textura “estriada” formada pelo empilhamento de lamelas.

figura 3.I.20 – DEAS – baierita Schmäch – queima à 900°C

$d_{\text{exp}}(\text{\AA})$	$d_{\text{teórico}}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo exp.	Ângulo teor.
4,58(6)	4,64	$\bar{1}02$	$0(1)^\circ$	0°
2,58(2)	2,55	304	$68(1)^\circ$	67°
2,74(2)	2,72	402	$101(1)^\circ$	100°

Tabela 3.V – análise por DEAS – queima da baierita a 900°C – alumina-teta

A 1100°C, todas as indexações correspondem a alumina de transição teta. As partículas mantêm sua textura estriada e há presença de pontes entre as lamelas modificando um pouco o aspecto da textura da partícula (*figura 3.I.22*).

A 1300⁰C, as partículas são identificadas por DEAS como sendo alumina-alfa (rede cristalina hexagonal com parâmetros $a=b= 4,759\text{\AA}$, $c=12,992\text{\AA}$, $\alpha=\beta=90^0$ e $\gamma= 120^0$). Um diagrama de difração típico é apresentado na *figura 3.I.23* e a Tabela 3.VI os dados da indexação. A direção de incidência do feixe é dada por $[0\bar{1}0]$. Notam-se partículas totalmente coalescidas e a presença de poros (*figura 3.I.24*). A forma final de ampulheta não se altera no processo da queima.

figura 3.I.23 – DEAS – baierita Schmäch – queima à 1300⁰C

$d_{\text{exp}}(\text{\AA})$	$d_{\text{teórico}}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo exp.	Ângulo teór.
3,59(4)	3,48	102	$0(1)^0$	0^0
1,964(14)	1,960	$20\bar{2}$	$50(1)^0$	$49,99^0$
2,60(2)	2,59	$10\bar{4}$	$85(1)^0$	84^0

Tabela 3.VI – análise por DEAS – queima da baierita a 1300⁰C – alumina-alfa

A *figura 3.I.25* apresenta a curva de DTA da baierita precursora, utilizada no estudo descrito acima; observa-se além da banda endotérmica na região de 100⁰C, picos endotérmicos entre 300⁰C e 350⁰C (o maior pico) e um suave pico entre 500⁰C e 600⁰C.

figura 3.I.25 – Curva de DTA - baierita Schmäch

3.II – Baierita Wislicenius

O material obtido por essa rota apresenta resultados bastante semelhantes ao da rota baierita Schmäch. A *figura 3.II.1* apresenta resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura, das partículas que constituem esse material. As partículas apresentam simetria cilíndrica, com o formato que assemelha-se a forma de “ampulheta”. Nota-se que a partícula parece composta por diversas partículas menores de formato de “meia-ampulheta” ou de forma triangular. Em algumas observações, encontrou-se partículas que apresentavam mais de um braço (*figura 3.II.2*), ou várias ampulhetas interpenetradas.

A microscopia eletrônica de transmissão, *figura 3.II.3*, apresenta resultados compatíveis com os do MEV. Partículas com formato de ampulheta, compostas por partículas menores que pode ser percebido, pela variação da densidade eletrônica das micrografias.

A análise qualitativa, por EDS/MET, dessas partículas indica a presença de alumínio e oxigênio (*figura 3.II.4*). Os resultados quantitativos finais obtidos são apresentados na Tabela 3.VII, indicando uma boa correspondência ao composto químico de fórmula $\text{Al}(\text{OH})_3$.

figura 3.II.1 – Resultado obtido ao MEV – baierita Wislicenius.

figura 3.II.2 – Resultado obtido ao MEV – baierita Wislicenius.

figura 3.II.3 – Resultado obtido ao MET – baierita Wislicenius.

figura 3.II.4 – EDS/MET - baierita Wislicenius

Concentração	(%)
<PESO>	
<O>	64,9(8)
<Al>	35.1(7)
<SOMA>	100
<ATÔMICA>	
<O>	75,7(9)
<Al>	24,3(6)

Tabela 3.VII- EDS/MET – Análise quantitativa – baierita Wislicenius

A difração eletrônica de área selecionada, permite identificar a estrutura cristalina desse $\text{Al}(\text{OH})_3$, como correspondente a baierita (figura 3.II.5). A Tabela 3.VIII apresenta dados da indexação desse material. A direção de incidência do feixe é dada por $[100]$.

figura 3.II.5 – DEAS – baierita Wislicenius

$d_{\text{exp}}(\text{\AA})$	$d_{\text{teórico}}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo exp.	Ângulo teór.
4,30(6)	4,33	020	$0(1)^{\circ}$	0°
4,73(7)	4,71	001	$90(1)^{\circ}$	90°
3,15(4)	3,19	021	$41(1)^{\circ}$	42°

Tabela 3.VIII – análise por DEAS – baierita Wislicenius

O efeito de geminação também é observado em alguns diagramas, como o da *figura 3.II.6*.

figura 3.II.6 - DEAS - baierita Wislicenius – pontos duplos correspondente a geminação do cristal.

A orientação dos eixos observados para a baierita Schmäch é mantido para esta baierita.

3.III – Nordstrandita (etileno glicol)

A *figura 3.III.1* apresenta o resultado da difração de raios-X para o material obtido por essa rota e a Tabela 3.IX as atribuições feitas pelo programa de análise para a identificação da amostra. Este material é identificado como predominantemente composto por nordstrandita, sendo que alguns picos do diagrama são atribuídos pelo programa de análise, a presença de boemita na amostra; a presença de um pico, mais largo que os demais, cuja a posição corresponde à $6,4\text{\AA}$, confirma se tratar na realidade de pseudoboemita presente na amostra.

figura 3.III.1 – DRX - nordstrandita (etileno glicol)

COMPOSTO	FÓRMULA QUÍMICA
Nordstrandita sintética (24-0006)	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Nordstrandita sintética (15-0141)	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Boemita (21-1307)	AlOOH

Tabela 3.IX – DRX – Atribuições obtidas pelo programa PDF win – nordstrandita (etileno glicol).

As figuras 3.III.2 e 3.III.3 apresentam resultados da microscopia eletrônica de transmissão, das partículas produzidas pela rota nordstrandita (etileno glicol) mantidas por dois meses e por 6 meses em solução-mãe, respectivamente. Nota-se que nos primeiros meses após o seu preparo as partículas podem ser descritas como placas de formato retangular. Meses depois seu formato se alterou e pode ser descrito como correspondente a uma forma de estrela, como comumente descrito na literatura. Isso demonstra que durante tal período o cristal mantido em solução-mãe sofre envelhecimento e o que se observa é o crescimento do cristal. Esta mudança, em sua forma, foi acompanhada e os resultados estão descritos no item 3.III-a. No presente item

trata-se apenas da forma final da partícula, obtida após 6 meses em solução-mãe.

Um dos resultados de microscopia eletrônica de varredura (*figura 3.III.4*) mostra a partícula composta por placas empilhadas, contribuindo para o formato final de estrela.

As *figuras 3.III.5* e *3.III.6* mostram um par de uma mesma partícula vista na modalidade de campo claro e campo escuro, destacando a cristalinidade da partícula.

A análise qualitativa desse material por EDS/MET, indica a presença de apenas alumínio e oxigênio (*figura 3.III.7*). Os resultados quantitativos finais obtidos são apresentados na Tabela 3.X, indicando uma boa concordância estequiométrica com o composto químico de fórmula Al(OH)_3 .

figura 3.III.7 – EDS/MET - nordstrandita (etileno glicol)

Concentração	(%)
<PESO>	
<O>	64,2(5)
<Al>	35,8(3)
<SOMA>	100
<ATÔMICA>	
<O>	75,2(6)
<Al>	24,8(2)

Tabela 3.X- EDS/MET – Análise quantitativa – nordstrandita (etileno glicol)

A difração eletrônica de área selecionada, permite identificar a estrutura cristalina das partículas como correspondente ao hidróxido de alumínio nordstrandita (rede cristalina triclinica com parâmetros $a= 5,082\text{\AA}$, $b= 5,127\text{\AA}$, $c= 4,980\text{\AA}$, $\alpha= 93,67^\circ$, $\gamma= 70,27^\circ$ e $\beta= 118,92^\circ$). Os diagramas de

difração são obtidos das extremidades das partículas, nas regiões menos densas ao feixe eletrônico e nessa situação produz diagramas de pontos correspondente a um monocristal. A *figura 3.III.8* corresponde a um diagrama característico dessas partículas e a Tabela 3.XI apresenta dados típicos da indexação desse material. A direção de incidência do feixe é dada por [010].

figura 3.III.8 - DEAS da extremidade de uma partícula de nordstrandita (etileno glicol).

$d_{\text{exp}}(\text{\AA})$	$d_{\text{teórico}}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo exp.	Ângulo teór.
4,07(9)	4,17	100	$0(1)^0$	0^0
4,16(9)	4,21	$10\bar{1}$	$57(1)^0$	58^0
4,33(9)	4,33	$00\bar{1}$	$60(1)^0$	$60,5^0$

Tabela 3.XI – análise por DEAS – nordstrandita (etileno glicol)

Diagramas de difração de elétrons do interior da partícula (obtido utilizando-se tensão aceleradora de 400kV, apresentam diagramas de anéis como o da *figura 3.III.9*. Este diagrama indica ser a nordstrandita um policristal.

figura 3.III.9 – DEAS do interior da partícula de nordstrandita (etileno glicol).

Quanto a orientação dos eixos cristalinos, pela direção do feixe incidente, é possível determinar a direção do eixo $\vec{b}$ e pode-se dizer que os eixos $\vec{a}$ e $\vec{c}$ encontram-se em um plano perpendicular ao eixo $\vec{b}$, o plano da micrografia (*figura 3.III.10*).

3.III-a – Resultados da modificação sofrida pelos cristais de nordstrandita ao longo de sete meses de observação

A primeira observação ao MET desde material foi feita dois meses após o seu preparo e um dos resultados obtidos nessa situação está apresentado na *figura 3.III.2*. Após seis meses da sua síntese, retirou-se uma segunda amostra da solução-mãe. Vista ao MET essas partículas apresentam uma morfologia diferente (ver *figura 3.III.3*), apesar de corresponderem à mesma composição química anterior. Esses resultados sugerem, que o cristal passou por uma mudança quando mantido em solução-mãe. O cristal sofreu um crescimento ou o que estamos chamando de envelhecimento. Esse hidróxido de alumínio foi sintetizado, novamente, mantendo as mesmas condições experimentais, e o seu comportamento foi acompanhada ao MET em determinados períodos. A seguir são apresentadas as datas de observação e os resultados ao MET e as DEAS obtidos.

- **15 dias** - A observação da amostra ao MET iniciou-se quinze dias após o seu preparo. Nesta fase (*figura 3.III.11*) observa-se uma grande quantidade de fibras e a presença de pequenas partículas (200nm) de formato arredondado. As fibras (*figura 3.III.12*) são cristalinas como se observa ao campo escuro (*figura 3.III.13*), nota-se regiões brilhantes correspondente às reflexões de Bragg. Não se consegue obter diagramas de difração das mesmas, mas os resultados qualitativos por EDS/MET (*figura 3.III.14*) permite identifica-las como constituídas por alumínio e oxigênio. Retomando os resultados da difração de raios-X (*figura 3.III.1*), que identificam a presença de pseudoboemita nessa amostra e dados da literatura que descrevem a pseudoboemita como constituída por fibrilas, as fibras observadas nestes resultados devem corresponder à pseudoboemita.

figura 3.III.14 – EDS/MET – fibras - 15 dias mantida em solução-mãe

As partículas são cristalinas e apresentam diagramas de difração como o da figura 3.III.15. Este é indexado como correspondente à nordstrandita. Os dados da indexação são apresentados na Tabela 3.XII e a direção do feixe incidente é dada por [010].

figura 3.III.15 – DEAS – partícula de formato arredondado – mantida em solução-mãe por 15 dias

$d_{\text{exp}}(\text{\AA})$	$d_{\text{teórico}}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo exp.	Ângulo teor.
4,18(9)	4,17	100	$0(1)^0$	0^0
4,27(9)	4,21	$10\bar{1}$	$59(1)^0$	58^0
4,36(10)	4,33	$00\bar{1}$	$60(1)^0$	$60,5^0$

Tabela 3.XII – análise por DEAS – nordstrandita (etileno glicol) após quinze dias em solução-mãe.

Nesse período nota-se em algumas imagens que a partícula e a fibra apresentam-se intimamente ligadas (*figura 3.III.16*), sugerindo que as partículas se originam das fibras.

- **45 dias** – As partículas mantidas em solução-mãe por 45 dias, fornecem resultados como os apresentados na *figura 3.III.17*. Observa-se a presença de fibras e partículas de formato arredondado, resultados semelhantes aos obtidos após duas semanas. Porém são observadas também partículas isoladas das fibras, nas quais começa-se a notar um formato retangular (*figura 3.III.18*). A DEAS (*figura 3.III.19*) permite identifica-las como partículas de nordstrandita. Os dados da indexação são apresentados na Tabela 3.XIII e a direção do feixe incidente é dada por $[010]$.

figura 3.III.19 – DEAS – partícula mantida em solução-mãe por 45 dias

$d_{\text{exp}}(\text{\AA})$	$d_{\text{teórico}}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo exp.	Ângulo teór.
4,23(9)	4,17	100	$0(1)^0$	0^0
4,32(10)	4,21	$10\bar{1}$	$59(1)^0$	58^0
4,32(10)	4,33	$00\bar{1}$	$60(1)^0$	$60,5^0$

Tabela 3.XIII – análise por DEAS – nordstrandita (etileno glicol) após 45 dias em solução-mãe.

- **2 meses** – As partículas encontram-se juntas com as fibras (*figura 3.III.20*), porém há uma diminuição das fibras da amostra e um pequeno aumento nas dimensões das partículas (300 nm). A *figura 3.III.21*, apresenta uma partícula em maior detalhe, onde verifica-se que elas assumem um perfil retangular. A DEAS dessas partícula é indexada como nordstrandita.

• **3 meses** – Após três meses em solução-mãe as fibras diminuem em quantidade, as partículas começam a se caracterizar por uma superposição de placas de formato retangular (*figura 3.III.22*). As partículas inicialmente com formato arredondado parecem ser superpostas por placas retangulares, acompanhado por decréscimo na quantidade de fibras. A DEAS desse material é indexada como nordstrandita.

• **4 e 5 meses** – Nesse período há uma grande redução na quantidade das fibras (*figura 3.III.23*) e um aumento do tamanho da partícula ($1\mu\text{m}$). O empilhamento de placas retangulares é cada vez maior (*figura 3.III.24* (quatro meses) e *figura 3.III.25* (cinco meses)). A forma final das partículas tende a um formato de estrela. A DEAS (*figura 3.III.26*) dessas partículas é indexada como correspondente a rede cristalina da nordstrandita. Os dados da indexação são apresentados na Tabela 3.XIV e a direção do feixe incidente é dada por $[010]$. Nota-se que a direção de empilhamento das placas é a mesma que a do feixe incidente ou seja, na direção do eixo $\vec{b}$ do cristal.

figura 3.III.26 – DEAS – partícula mantida em solução-mãe por 5 meses.

$d_{\text{exp}}(\text{\AA})$	$d_{\text{teórico}}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo exp.	Ângulo teor.
4,18(9)	4,17	100	$0(1)^0$	0^0
4,27(10)	4,21	$10\bar{1}$	$59(1)^0$	58^0
4,27(10)	4,33	$00\bar{1}$	$60(1)^0$	$60,5^0$

Tabela 3.XIV – análise por DEAS – nordstrandita (etileno glicol) após 5 meses em solução-mãe.

figura 3.III.23 – Resultado obtido ao MET – nordstrandita (etileno glicol) – 4 e 5 meses em solução-mãe.

figura 3.III.24 – Resultado obtido ao MET – nordstrandita (etileno glicol) – 4 meses em solução-mãe.

figura 3.III.25 – Resultado obtido ao MET – nordstrandita (etileno glicol) – 5 meses em solução-mãe.

- **6 meses** – Após seis meses em solução-mãe as partículas (indexadas como correspondente a nordstrandita) apresentam-se definidamente com formato de estrela e quase não há a presença de fibras entorno da partícula (*figura 3.III.27*). O formato final de estrela provém do empilhamento das placas retangulares.

- **7 meses** – Foram feitas observações do material mantido em solução-mãe após sete meses confirmando-se a forma final alcançada pela partícula. Os resultados desse período mostram partículas com formato de estrela (*figura 3.III.28*), ou seja não há mais nenhuma alteração na forma final da partícula após seis meses em solução-mãe.

3.III-b – Resultados do estudo de transformações de fase

Neste estudo, são apresentados os resultados obtidos ao MET, MEV e as DEAS das aluminas de transição provenientes da queima da nordstrandita. Assim como a curva de DTA desse material.

Os resultados ao MEV mostram partículas de nordstrandita a temperatura ambiente (*figura 3.III.29*) e o resultado da queima desses cristais a 1300°C (*figura 3.III.30*). É bastante nítida a formação de aglomerado de partículas após a coalescência.

Os resultados ao MET permitem um acompanhamento da textura das partículas a medida que se eleva a temperatura e a DEAS permite a identificação das aluminas de transição. A seguir apresentam-se os resultados das queimas.

A 300°C, a DEAS permite identificar alguns diagramas como correspondentes a partículas de nordstrandita. E um grande número de diagramas são identificados como alumina de transição eta (rede cristalina cúbica com parâmetros $a = b = c = 7,9 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Um diagrama de difração típico, da alumina-eta, é apresentado na *figura 3.III.31* e a Tabela 3.XV os dados da indexação. A direção de incidência do feixe é dada por $[21\bar{1}]$.

$d_{\text{exp}}(\text{\AA})$	$d_{\text{teórico}}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo exp.	Ângulo teór.
2,37(3)	2,38	113	$0(1)^0$	0^0
1,378(11)	1,390	044	$31(1)^0$	$31,48^0$
2,36(3)	2,38	$\bar{1}31$	$63(1)^0$	$62,6^0$

Tabela 3.XV – análise por DEAS – queima da nordstrandita a 300°C - alumina-eta.

figura 3.III.29 – Resultado obtido ao MEV – nordstrandita (etileno glicol) - temperatura ambiente.

figura 3.III.30 – Resultado obtido ao MEV – nordstrandita (etileno glicol) – queima 1300°C.

figura 3.III.31 – DEAS – nordstrandita (etileno glicol) – queima à 300°C

As partículas identificadas como alumina-eta, a essa temperatura, apresentam uma textura de microporos, como se pode ver na figura 3.III.32.

A 500°C e 700°C, a DEAS permite identificar a estrutura cristalina das partículas como sendo alumina-eta, ou seja, a mesma alumina de transição encontrada a 300°C. As partículas, a 500°C, apresentam uma certa porosidade, como se observa na figura 3.III.33. A mesma característica de porosidade é observada nas partículas a 700°C (figura 3.III.34). Nesta os poros parecem haver crescido, porém não apresentam uma orientação preferencial.

A 900°C, os diagramas apresentam uma configuração correspondente a alumina-eta e alguns pontos, no mesmo diagrama, correspondentes à alumina de transição teta (rede cristalina monoclinica com parâmetros $a = 11,24 \text{ \AA}$, $b = 5,721 \text{ \AA}$, $c = 11,74 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 103,33^\circ$). Um diagrama de difração característico dessa situação é apresentado na figura 3.III.35 e a Tabela 3.XVI os dados dessa indexação. A direção de incidência do feixe é dada por [111]. As partículas a essa temperatura (figura 3.III.36) apresentam os microporos com uma textura um pouco diferente da observada a 700°C.

$d_{\text{exp}}(\text{\AA})$	$d_{\text{teórico}}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo exp.	Ângulo teór.
1,395(12)	1,390	404	$0(1)^\circ$	0°
1,367(12)	1,390	440	$60(1)^\circ$	60°
1,395(12)	1,390	$40\bar{4}$	$120(1)^\circ$	120°

Tabela 3.XVI – análise por DEAS – queima da nordstrandita a 900°C – alumina-eta.

Em alguns diagramas, a essa temperatura, notam-se pontos correspondentes a alumina-delta (rede cristalina tetragonal com parâmetros $a = b = 7,90 \text{ \AA}$, $c = 23,5 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), (figura 3.III.37 – Tabela 3.XVII).

figura 3.III.35 – DEAS – nordstrandita (etileno glicol) – queima 900°C.

figura 3.III.37 – DEAS – nordstrandita (etileno glicol) – queima 900°C.

figura 3.III.38 - DEAS – nordstrandita (etileno glicol) – queima 1100°C.

$d_{\text{exp}}(\text{\AA})$	$d_{\text{teórico}}(\text{\AA})$	hkl
4,55(11)	4,56	113
2,30(3)	2,28	226
1,145(10)	1,140	4412

Tabela 3.XVII – análise por DEAS – queima da nordstrandita a 900°C – alumina-delta.

A 1100°C, os diagramas de difração, apesar da aparência confusa, podem ser indexados como a alumina de transição teta. Um diagrama de difração característico dessa situação é apresentado na *figura 3.III.38* e a Tabela 3.XVIII apresenta os dados dessa indexação. A direção de incidência do feixe é dada por [201]. As partículas a essa temperatura (*figura 3.III.39*), parecem ser compostas por pequeninos cristais o que é compatível com a confusão dos diagramas de difração.

$d_{\text{exp}}(\text{\AA})$	$d_{\text{teórico}}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo exp.	Ângulo teor.
1,390(13)	1,43	040	$0(1)^0$	0^0
2,39(4)	2,43	122	$31(1)^0$	$31,55^0$
4,55(11)	4,64	102	90^0	90^0

Tabela 3.XVIII – análise por DEAS – queima da nordstrandita a 1100°C – alumina-teta.

A 1200°C, os resultados de DEAS, identificam as partículas como alumina-alfa (rede cristalina hexagonal com parâmetros $a=b= 4,759\text{\AA}$, $c=12,992\text{\AA}$, $\alpha=\beta=90^0$ e $\gamma= 120^0$). A *figura 3.III.40* mostra um dos diagramas já indexado e os resultados são apresentados na Tabela 3.XIX. A direção do feixe incidente é dada por $[24\bar{1}]$.

figura 3.III.40 – DEAS – nordstrandita (etileno glicol) – queima 1200°C.

$d_{\text{exp}}(\text{\AA})$	$d_{\text{teórico}}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo exp.	Ângulo teór.
3,39(6)	3,48	$\bar{1}02$	$0(1)^{\circ}$	-0°
2,36(3)	2,38	$\bar{2}10$	$43(1)^{\circ}$	43°
3,51(6)	3,48	$\bar{1}12$	$86(1)^{\circ}$	86°

Tabela 3.XIX – análise por DEAS – queima da nordstrandita a 1200°C – alumina-alfa.

Nas partículas a essa temperatura (*figura 3.III.41*) notam-se pequenas regiões, onde se percebe a presença dos microcristais e a maior parte das partículas já se encontra coalescida, como se os microcristais se fundissem para formar a alumina-alfa. Surge a presença de poros arredondados com a coalescência.

A 1300°C , todas as partículas são identificadas por DEAS como sendo alumina-alfa; essas partículas apresentam-se totalmente coalescidas (*figura 3.III.42*); observa-se os pescoços típicos e figuras de interferência, demonstrando sua grande cristalinidade.

A *figura 3.III.43* apresenta a curva de DTA da nordstrandita precursora, utilizada no estudo descrito acima; observa-se além da banda endotérmica na região de 100°C , picos endotérmicos entre 300°C e 350°C (o maior pico) e um suave pico entre 500°C e 600°C .

figura 3.III.43 – Curva de DTA - nordstrandita (etileno glicol)

3.IV – Metanol

A *figura 3.IV.1* apresenta o resultado da difração de raios-X para o material obtido por essa rota e a Tabela 3.XX as atribuições feitas pelo programa de análise para a sua identificação. A curva de DRX corresponde a um material bem cristalizado, caracterizado como predominantemente composto por gibsita. No começo da curva de DRX, observa-se um pico, mais largo que os demais, cuja a posição corresponde à 6,4Å, característico da pseudoboemita, indicando a presença desta na amostra.

figura 3.IV.1 – DRX - metanol

COMPOSTO	FÓRMULA QUÍMICA
Gibsita (29-0041)	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Gibsita sintética (33-0018)	$\text{Al}(\text{OH})_3$

Tabela 3.XX – DRX – Atribuições obtidas pelo programa PDF win - metanol

Os resultados do MEV mostram algumas partículas com formato hexagonal e outras formadas por empilhamento de placas de formato retangular (*figura 3.IV.2*).

Os resultados ao MET, são semelhantes ao do MEV. Nota-se partículas de formato hexagonal, a presença de fibras que correspondem à pseudoboemita (*figura 3.IV.3*) e há também partículas correspondentes ao empilhamento de placas retangulares (*figura 3.IV.4*).

A análise qualitativa dessas partículas por EDS/MET, indica a presença de apenas alumínio e oxigênio (*figura 3.IV.5*).

figura 3.IV.5 – EDS/MET - metanol

Os diagramas de difração de elétrons das partículas retangulares ou hexagonais são idênticos e indexados como o hidróxido de alumínio, de estrutura cristalina correspondente à gibbsita (rede cristalina monoclinica com parâmetros $a = 8,684 \text{ \AA}$, $b = 5,078 \text{ \AA}$, $c = 9,736 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 94,54^\circ$). A *figura 3.IV.6* apresenta um diagrama típico e a Tabela 3.XXI os resultados da indexação. A direção de incidência do feixe é dada por $[001]$.

figura 3.IV.6 – DEAS - metanol

$d_{\text{exp}}(\text{\AA})$	$d_{\text{teórico}}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo exp.	Ângulo teór.
4,28(10)	4,32	200	$0(1)^0$	0^0
4,38(10)	4,38	$\bar{1}10$	$31(1)^0$	$30,4^0$
4,28(10)	4,38	110	$30(1)^0$	$30,4^0$

Tabela 3.XXI – análise por DEAS – metanol

Não foi possível obter resultados de DEAS das fibras (devido a sua pouca cristalinidade), porém os resultados de EDS/MET mostram que elas são constituídas por Al e O. As fibras correspondem a pseudoboemita presente na amostra identificadas por DRX.

3.V – Etanol 20%

A *figura 3.V.1* apresenta o resultado da difração de raios-X para o material obtido por essa rota e a Tabela 3.XXII as atribuições feitas pelo programa de análise para sua identificação. Este material é identificado como predominantemente composto por baierita, com a presença de um pouco de nordstrandita. No começo da curva de DRX, destaca-se um pico, mais largo que os demais, cuja a posição corresponde à $6,4\text{\AA}$, indicando a presença de pseudoboemita.

figura 3.V.1 – DRX - etanol 20%

COMPOSTO	FÓRMULA QUÍMICA
Baierita sintética (20-0011)	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Baierita sintética (15-0136)	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Nordstrandita sintética (24-0006)	$\text{Al}(\text{OH})_3$

Tabela 3.XXII – DRX – Atribuições obtidas pelo programa PDF win – etanol 20% .

Os resultados ao MEV (*figura 3.V.2*) mostram a maioria das partículas com formato de “ampulheta”, que corresponde a morfologia característica da baierita e algumas partículas com formato de estrela, ou mostrando um empilhamento de placas, que deve corresponder as partículas de nordstrandita.

As micrografias obtidas ao MET apresentam resultados semelhantes. A *figura 3.V.3* mostra um perfil geral da amostra, onde se encontram partículas de formato de “ampulheta” e outras constituídas pelo empilhamento de placas apresentando um aspecto de estrela.

A análise qualitativa dessas partículas por EDS/MET, indica a presença de apenas alumínio e oxigênio (*figura 3.V.4*).

figura 3.V.4 – EDS/MET - etanol 20%

A DEAS permite identificar as partículas que apresentam formato de “ampulheta” como sendo hidróxido de alumínio baierita. A *figura 3.V.5* apresenta um diagrama típico e a Tabela 3.XXIII os resultados da indexação. A direção de incidência do feixe é dada por [100].

figura 3.V.5 – DEAS – etanol 20% - partícula com formato de ampulheta.

$d_{\text{exp}}(\text{\AA})$	$d_{\text{teórico}}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo exp.	Ângulo teór.
4,66(12)	4,71	001	$0(1)^0$	0^0
4,45(11)	4,33	020	$90(1)^0$	90^0
3,25(6)	3,19	021	$47(1)^0$	48^0

Tabela 3.XXIII – análise por DEAS – etanol 20% -baierita

As partículas com formato de estrela são indexados como sendo nordstrandita. A *figura 3.V.6* mostra um desses diagramas e a tabela 3.XXIV apresenta os resultados da indexação; onde a direção de incidência do feixe é dada por [010].

figura 3.V.6 – DEAS – etanol 20% - partícula com formato de estrela

$d_{\text{exp}}(\text{\AA})$	$d_{\text{teórico}}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo exp.	Ângulo teór.
4,16(9)	4,17	100	$0(1)^0$	0^0
4,25(10)	4,21	$10\bar{1}$	$59(1)^0$	58^0
4,35(10)	4,33	$00\bar{1}$	$60(1)^0$	$60,5^0$

Tabela 3.XXIV – análise por DEAS – etanol 20% - nordstrandita

3.VI – Etanol 50%

A *figura 3.VI.1* apresenta o resultado da difração de raios-X para o material obtido por essa rota e a Tabela 3.XXV as atribuições feitas pelo programa de análise para a sua identificação. Nota-se um diagrama correspondente a um material pouco cristalino, caracterizado como predominantemente composto por gibsite, mas também com presença de baierita. No começo da curva de DRX, destaca-se um pico largo, cuja a posição de $6,4\text{\AA}$ corresponde à pseudoboemita.

figura 3.VI.1 – DRX - etanol 50%

COMPOSTO	FÓRMULA QUÍMICA
Gibbsite sintética (29-0041)	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Baierite sintética (20-0011)	$\text{Al}(\text{OH})_3$

Tabela 3.XXV – DRX – Atribuições obtidas pelo programa PDF win – etanol 50%

Os resultados do MEV mostram partículas sem formato definido e que podem corresponder a empilhamento de placas (*figura 3.VI.2*).

As micrografias obtidas ao MET apresentam resultados semelhantes. A *figura 3.VI.3* mostra partículas de formato irregular e a presença de fibras de pseudoboemita. Existem algumas partículas que apresentam a morfologia típica da baierita (“ampulheta”) mas em pequena quantidade (*figura 3.VI.4*).

A análise qualitativa dessas partículas por EDS/MET, indica a presença de apenas alumínio e oxigênio (*figura 3.VI.5*).

figura 3.VI.5 – EDS/MET - etanol 50%

A DEAS permite identificar as partículas de formato não definido como correspondente a hidróxido de alumínio gibbsite. A *figura 3.VI.6* apresenta um diagrama típico e a Tabela 3.XXVI os resultados da indexação. A direção de incidência do feixe é dada por [001].

$d_{\text{exp}}(\text{\AA})$	$d_{\text{teórico}}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo exp.	Ângulo teór.
8,5(4)	8,6	100	$0(1)^0$	0^0
4,26(10)	4,38	110	$60(1)^0$	$59,6^0$
5,02(13)	5,07	010	30^0	$30,4^0$

Tabela 3.XXVI – análise por DEAS – etanol 50%

figura 3.VI.6 – DEAS – etanol 50% - partícula de formato não definido

Há partículas de formato de “ampulheta” que são indexadas como sendo baierita. A *figura 3.VI.7* mostra um desses diagramas e a Tabela 3.XXVII apresenta os resultados da indexação. A direção de incidência do feixe é dada por [100].

figura 3.VI.7 – DEAS – etanol 50% - partícula com formato de ampulheta

$d_{\text{exp}}(\text{\AA})$	$d_{\text{teórico}}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo exp.	Ângulo teór.
4,28(6)	4,33	020	$0(1)^0$	0^0
4,68(7)	4,71	001	$89(1)^0$	90^0
3,15(4)	3,19	021	$42(1)^0$	42^0

Tabela 3.XXVII – análise por DEAS – etanol 50%

3.VII – Etanol (comercial)

A *figura 3.VII.1* apresenta o resultado da difração de raios-X para o material obtido por essa rota e a Tabela 3.XXVIII as atribuições feitas pelo programa de análise para a sua identificação. Nota-se uma curva correspondente a um material pouco cristalino, caracterizado como predominantemente composto por boemita, na realidade pseudoboemita confirmado pela posição do pico no início da curva (6,4Å).

COMPOSTO	FÓRMULA QUÍMICA
Boemita (21-1307)	AlOOH

Tabela 3.XXVIII – DRX – Atribuições obtidas pelo programa PDF win – etanol (comercial)

Foram obtidos apenas resultados por MET e esses resultados (*figura 3.VII.2*) apresentam o material como composto por fibras. Essas fibras mantido em solução-mãe foram acompanhadas durante um ano e sua morfologia não se alterou durante esse período.

Uma análise qualitativa desse material, por EDS/MET (*figura 3.VII.3*), permite identifica-lo como composto apenas por alumínio e oxigênio.

figura 3.VII.3 – EDS/MET – etanol (comercial)

Não foi possível obter diagramas de difração de elétrons desse material, mas os resultados por DRX já o identificam como correspondente a pseudoboemita.

3.VIII – Alcool isopropílico

A *figura 3.VIII.1* apresenta o resultado da difração de raios-X para o material obtido por essa rota e a Tabela 3.XXIX as atribuições feitas pelo programa de análise para a sua identificação. Nota-se uma curva de DRX correspondente a um material bem cristalizado, caracterizado como predominantemente composto por baierita; sendo que picos de menor intensidade podem ser atribuídos à presença de nordstrandita.

figura 3.VIII.1 – DRX – álcool isopropílico

COMPOSTO	FÓRMULA QUÍMICA
Baierita sintética (20-0011)	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Nordstrandita sintética (24-0006)	$\text{Al}(\text{OH})_3$

Tabela 3.XXIX – DRX – Atribuições obtidas pelo programa PDF win – álcool isopropílico.

Os resultados ao MET apresentam a maioria das partículas de simetria cilíndrica e formato de “ampulheta”, bastante densas ao feixe eletrônico, e algumas poucas partículas com formato de estrela (*figura 3.VIII.2*).

A DEAS das partículas de formato de “ampulheta” corresponde a baierita (*figura 3.VIII.3*). Os resultados dessa indexação são apresentados na Tabela 3.XXX. A direção do feixe incidente é dada por $[\bar{1}10]$.

figura 3.VIII.3 – DEAS – álcool isopropílico – partícula com formato de ampulheta

$d_{\text{exp}}(\text{\AA})$	$d_{\text{teórico}}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo exp.	Ângulo teór.
4,71(12)	4,71	$00\bar{4}$	$0(1)^0$	0^0
4,39(10)	4,37	110	$90(1)^0$	$89,6^0$
1,159(9)	1,178	$11\bar{4}$	$20(1)^0$	$18,9^0$

Tabela 3.XXX – análise por DEAS – álcool isopropílico

As partículas com formato semelhante a estrela podem ser indexadas como correspondentes a nordstrandita (*figura 3.VIII.4*). Os resultados dessa indexação (*figura 3.VIII.5*) é apresentado na Tabela 3.XXXI. A direção de incidência do feixe é dada por $[010]$.

figura 3.VIII.5 – DEAS. – álcool isopropílico – partícula com formato de estrela.

$d_{\text{exp}}(\text{\AA})$	$d_{\text{teórico}}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo exp.	Ângulo teór.
4,14(9)	4,17	100	$0(1)^0$	0^0
4,23(9)	4,21	$10\bar{1}$	$59(1)^0$	58^0
4,32(9)	4,33	$00\bar{1}$	$60(1)^0$	$60,5^0$

Tabela 3.XXXI – análise por DEAS – álcool isopropílico

A *figura 3.VIII.4* torna claro que o formato de estrela dessa partícula, na realidade provém de uma superposição de placas de formato retangular.

Uma análise qualitativa dessa amostra, por EDS/MET, permite identificar que, tanto as partículas de nordstrandita como as partículas de baierita, são compostas apenas por alumínio e oxigênio. A *figura 3.VIII.6* mostra um espectro típico desse material.

figura 3.VIII.6 – EDS/MET – álcool isopropílico

3.IX – Glicerina

A *figura 3.IX.1* apresenta o resultado da difração de raios-X para o material obtido por essa rota e a Tabela 3.XXXII as atribuições feitas pelo programa de análise para a sua identificação. Nota-se uma curva com picos bastante largos, pouco cristalino. Caracterizado como predominantemente composto por pseudoboemita, como indica a posição do pico mais largo ($6,4\text{\AA}$) no início da curva.

COMPOSTO	FÓRMULA QUÍMICA
Boemita (21-1307)	AlOOH

Tabela 3.XXXII – DRX – Atribuições obtidas pelo programa PDF win - glicerina

Foi possível obter apenas resultados ao MET e esses resultados (*figura 3.IX.2*) apresentam o material produzido como composto apenas por fibras. Esse mesmo resultado é observado para o material mantido em solução-mãe por um ano.

Uma análise qualitativa desse material, por EDS/MET (*figura 3.IX.3*), permite identificá-lo como composto por alumínio e oxigênio.

figura 3.IX.3 – EDS/MET - glicerina

Não foi possível obter diagramas de difração desse material, mas os resultados por DRX já a identificam como correspondente a pseudoboemita.

Capítulo 4 – DISCUSSÃO

Neste capítulo é feita uma discussão dos *resultados obtidos por cada uma das rotas* de produção dos hidróxidos de alumínio. Um resumo desse resultados é apresentado em forma de tabela para estabelecer uma comparação entre eles.

São feitas também *discussões sobre o acompanhamento do crescimento dos cristais de nordstrandita*, e sobre *as transformações de fase em função da temperatura de queima* da baierita e nordstrandita.

4.1 – Discussão das rotas de produção dos hidróxidos de alumínio

4.1.1 – Baierita Schmäch

A identificação do material obtido por essa rota foi realizada pelos métodos DEAS, EDS/MET e DRX, que apresentam resultados bastante coerentes entre si.

Os resultados quantitativos por EDS/MET, obtidos de cada partícula individualmente, permitem identificar estequiometricamente esse material como correspondente ao hidróxido $\text{Al}(\text{OH})_3$. Os resultados de DEAS vem completar tal resultado, diferenciando o tipo de trihidróxido. A DEAS, obtida também de cada partícula, permite diferencia-las como correspondentes ao trihidróxido de alumínio de estrutura cristalina: baierita. Essa conclusão está de acordo com dados da literatura, uma vez que esta rota foi descrita pela primeira vez em 1946 por Schmäch [54], como uma rota de produção de baierita muito pura.

A análise por DRX confirma esses resultados. A DRX, pelo método do pó, corresponde a uma análise estatística da amostra, onde várias partículas do material são analisadas simultaneamente para a obtenção do espectro. Por essa análise foi possível também identificar a presença de pseudoboemita (indicada por um pico largo no início do espectro, posição $6,4\text{\AA}$). Souza Santos *et al* [4], propõem um modelo no qual o crescimento de cristais de baierita ocorre de uma transformação de fibrilas de pseudoboemita, via redissolução em água e recristalização, esquematizado da seguinte forma:

Estudos da cinética de crescimento da baierita, mais recentes, realizados por Van Straten [6] confirmam e aperfeiçoam tal modelo. Este mostra que dependendo da supersaturação da solução, para pH constante, forma-se inicialmente uma fase termodinamicamente menos estável, correspondente à

pseudoboemita, da qual se formam partículas de baierita, sendo esta a fase termodinamicamente estável. Sendo assim a presença de pseudoboemita no material obtido por essa rota, indica o processo de formação dos cristais de baierita. Não foi possível acompanhar essa transformação diretamente por microscopia eletrônica de transmissão ou de varredura uma vez que, em meio aquoso, ela ocorre muito rapidamente. Esse acompanhamento já foi estudado por McHardy *et al* [5], por difração de raios-X, que descreve essa transformação em cerca de 24 horas.

As observações ao MEV e MET da baierita preparada por essa rota iniciaram-se quinze dias após o seu preparo e não foi observada uma grande quantidade de fibrilas de pseudoboemita. Isso leva a crer que a transformação pseudoboemita $\rightarrow$ baierita já havia ocorrido.

Os resultados obtidos ao MET e MEV mostram a morfologia das partículas de baierita de acordo com dados da literatura [8,27]; somatóides de simetria cilíndrica, com formato de “ampulheta” ou “meia ampulheta”, formada em sua superfície por uma superposição de pequenas partículas (o que causa um aspecto dentado à partícula quando vista ao MET). A DEAS (a 200kV), obtida sempre das extremidades dos somatóides, fornece diagramas dessas pequenas partículas, que são identificadas como monocristais de baierita que compõe o somatóide. Este é identificado por DEAS (a 400kV) como um policristal. O somatóide de baierita é formado portanto por uma superposição de cristais menores, governada pelas leis da termodinâmica. Cristais de idêntica composição química, porém com diâmetros D_1 e D_2 diferentes, tem áreas específicas AE_1 e AE_2 (expressas pela equação do tipo $AE = 6/dD$ [64], onde D é o diâmetro da partícula e d a sua densidade). Se $D_2 > D_1$, então $AE_1 > AE_2$; essa diferença de área específica gera uma diferença de energia superficial, utilizada como energia livre termodinâmica. Uma maior energia livre do cristal de diâmetro menor faz com que ele se dissolva espontaneamente no líquido que o envolve e se cristalice sobre uma partícula de maior diâmetro. São observadas em alguns resultados de DEAS, pontos duplos que caracterizam o fenômeno denominado geminação ou “twinning”(ver *Apêndice 3*). Isso sugere que as pequenas partículas de baierita acabam cristalizando-se sobre somatóides maiores e compartilhando planos cristalinos entre si, propiciando a formação de cristais geminados.

As informações morfológicas obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e varredura, sugerem uma outra forma de geminação possível para as partículas de baierita. Observam-se imagens de algumas partículas que correspondem a ampulhetas interpenetradas, ou partículas com vários braços. Essa morfologia leva à hipótese de que a formação dos braços provenha de uma geminação do cristal. Sugerindo assim que a forma de “ampulheta”

apresentada pelas partículas de baierita corresponderia a partículas em formato de cone (ou meia ampulheta) que são unidas pelo ápice.

A determinação da direção dos eixos cristalinos junto com a descrição acima permitem representar a morfologia da baierita como no esquema da figura 4.I.1.

figura 4.I.1 – Esquema representando a morfologia da baierita.

4.I-2 – Baierita Wislicenius

Os resultados de EDS/MET e DEAS, são suficientes para identificar o material produzido por essa rota como $\text{Al}(\text{OH})_3$ – baierita. Esta rota foi desenvolvida pela primeira vez em 1957, por Watson et al [55], para a produção de baierita. Verifica-se com esses resultados a reprodutibilidade da mesma.

As imagens ao MET e MEV mostram somatóides semelhante aos descritos no item 4.I-1.

4.I-3 – Nordstrandita (etileno glicol)

Várias rotas vem sendo utilizadas para a produção de nordstrandita [30,56, 65 e 66]. Uma delas produzida por Hauschild mostrou que pode-se obter nordstrandita pura reagindo alumínio amalgamado com soluções de etileno diamina. Aldcroft *et al* produziram nordstrandita com etileno glicol, confirmando que este meio promove a cristalização desse $\text{Al}(\text{OH})_3$.

A rota denominada, nesta tese, como nordstrandita (etileno glicol), é uma variação dessas rotas. Utilizando etileno glicol como meio para a reação

de alumínio amalgamado, produziu-se nordstrandita, cuja estrutura foi confirmada pelas técnicas de EDS/MET, DEAS e DRX.

A morfologia das partículas de nordstrandita se modifica quando mantidas em solução-mãe. Os resultados obtidos descrevem seu formato inicial como partículas retangulares (após 2 meses em solução-mãe), que se alteram para um formato de estrela (após 6 meses em solução-mãe). As observações ao MET de amostras de nordstrandita são descritas na literatura como correspondente à partículas retangulares [32 e 67] ou partículas em forma de estrela [66]. Essa discordância quanto a morfologia pode ser explicada como um processo de envelhecimento do cristal, que altera a morfologia da partícula. Essa modificação, ou melhor, esse crescimento do cristal foi acompanhado, descrito e será discutido no item 4.III desta tese.

O formato de estrela, visto ao MEV, corresponde ao empilhamento de placas. Os diagramas de difração de elétrons de pontos (obtido utilizando-se tensão aceleradora de 200kV) correspondem a diagramas dessas placas e quando esses diagramas são obtidos do interior da partícula (obtido utilizando-se tensão aceleradora de 400kV), correspondem a um policristal; ou seja o empilhamento das placas leva à formação de um policristal de nordstrandita.

4.I.-4 – Metanol

Não há registro na literatura de produção de hidróxidos de alumínio em meio metanol, sendo esta uma primeira preparação e observação desses resultados. O material produzido por essa rota é identificado por EDS/MET (qualitativo) e DEAS como $\text{Al}(\text{OH})_3$ – gibsita. Esse resultado é confirmado por DRX, que ainda identifica a presença de pseudoboemita na amostra.

A presença de pseudoboemita sugere que o processo de transformação de pseudoboemita em gibsita também ocorre. Essa transformação foi observada também por alguns autores [5 e 9].

As micrografias obtidas ao MET e MEV permitem descrever a presença de fibras de pseudoboemita e partículas de gibsita (identificadas individualmente por DEAS) apresentando um formato de placas hexagonais, formato característico da literatura [7 e 22] ou um formato de placas retangulares empilhadas. Esse formato de placas retangulares empilhadas é um fato original; isso demonstra que em meio metanol, há a tendência em alterar o hábito de cristalização dessas partículas. A presença de metanol, durante sua cristalização poderia inibir o crescimento em certas direções.

4.I-5 – Etanol 20%

O hidróxido de alumínio sintetizado por essa rota é identificado como uma mistura de baierita e nordstrandita (identificado por EDS/MET

qualitativo, DEAS e DRX). Os resultados de DRX permitem também identificar a presença de pseudoboemita, sugerindo mais uma vez, que os cristais de baierita e nordstrandita provêm de uma transformação da pseudoboemita fibrilar.

As imagens ao MET e MEV permitem descrever esse mesmo resultado, com a presença de somatóides de baierita (identificados individualmente por DEAS como correspondente a esse trihidróxido) misturados à partículas em forma de estrela (identificadas por DEAS como correspondentes à nordstrandita).

Bye e Robinson [68], investigando o modelo de transformação da pseudoboemita em baierita [4], já haviam realizado um estudo sobre a influência da concentração de etanol na cristalização de baierita. Porém, eles não identificam os hidróxidos produzidos; esse estudo mostra apenas a presença de pseudoboemita e seu tempo de transformação em baierita.

Os resultados obtidos para a rota etanol 20% estimularam uma ampliação desse estudo, nesta tese, no qual foram identificados os hidróxidos produzidos com o aumento da concentração desse meio. Esse novo estudo levou à identificação de três rotas de produção de hidróxido de alumínio, denominados nesta tese como etanol 20%, descrita neste item, etanol 50% e etanol (comercial) que serão discutidos a seguir.

4.1-6 – Etanol 50%

Aumentando-se a concentração de etanol, há uma alteração na mistura dos hidróxidos produzidos, quando comparada com a rota anterior. O material produzido é identificado por DRX, EDS/MET e DEAS como uma mistura de cristais de gibsita, baierita e pseudoboemita, esta última sugerindo a transformação de pseudoboemita em gibsita e baierita. Comparando os resultados de DRX do material produzido pela rota etanol 20% e por esta rota, nota-se que os picos para a amostra de etanol 50% são mais largos e menos intensos, indicando uma menor cristalinidade da mistura.

Essa mesma observação pode ser feita com base nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão: há grande quantidade de fibrilas de pseudoboemita presentes na amostra, contribuindo para o caráter de menor ordem cristalina. Os cristais correspondentes à baierita apresentam seu formato característico. Porém as partículas, identificadas por DEAS como gibsita, não apresentam formato de placas de perfil hexagonal (característico das partículas de gibsita), mas sim um formato irregular.

4.I-7 – Etanol (comercial)

Uma maior concentração de etanol produz apenas pseudoboemita (resultado obtido por DRX, e EDS/MET), e estas não podem ser identificadas por DEAS, devido a sua baixa cristalinidade.

As imagens ao MET confirmam tal resultado, com a presença apenas de fibrilas na amostra. Esse material não sofreu nenhuma alteração quando mantida em solução-mãe por um ano; mostrando ser essa uma fase estável em meio etanol à concentração de 0,017M.

Esses resultados são coerente com dados de Bye e Robinson [68], que verificam que para alta concentração de etanol, não se cristaliza baierita, havendo apenas a presença de pseudoboemita.

4.I-8 – Alcool Isopropílico

Não há registro na literatura sobre a produção de hidróxido de alumínio em meio álcool isopropílico. Este primeiro resultado identifica o material produzido nesse meio como correspondente a uma mistura de baierita e nordstrandita (identificado por EDS/MET qualitativo, DEAS e DRX).

As imagens ao MET confirmam isso e mostram partículas em forma de estrela, correspondente à nordstrandita, em pequena quantidade e somatóides de baierita, predominantes na mistura. Estes somatóides são mais densos ao feixe eletrônico do que aqueles obtidos pelas rotas Baierita Schmäch e Wislicenius e não há presença de pseudoboemita, sugerindo que a cristalização da baierita nesse meio seja bastante rápida.

4.I-9 – Glicerina

O material produzido por essa rota é identificado por DRX como correspondente à pseudoboemita. As imagens por MET são compatíveis a esses resultados mostrando fibrilas de pseudoboemita.

O mesmo estudo realizado por Bye e Robinson para o etanol, foi feito para baixas concentrações de glicerina [68]. Esse estudo mostra que para o meio glicerina (2%) não ocorre cristalização de baierita. Com os resultados obtidos, verifica-se que para concentrações um pouco mais altas também não há cristalização de qualquer um dos trihidróxidos, formando-se apenas pseudoboemita. Sendo que esta parece ser a forma estável do hidróxido de alumínio obtido em meio glicerina à concentração de 0,003M, uma vez que não se altera quando mantida em solução-mãe por um ano.

4.II – Comparação entre as rotas de hidróxidos de alumínio

Os resultados obtidos dessas diferentes rotas foram resumidos na Tabela 4.I, para uma discussão de comparação entre esses dados. Essa Tabela apresenta sinteticamente a identificação dos hidróxidos por EDS/MET, DEAS e DRX e sua morfologia vista ao MET e MEV

	EDS/MET	DEAS	DRX	Morfologia (MET e MEV)
Baierita Schmäch	Al(OH) ₃	Baierita	Baierita e Pseudoboemita	Somatóides de baierita
Baierita Wislicenius	Al(OH) ₃	Baierita	-----	Somatóides de baierita
Nordstrandita (etileno glicol)	Al(OH) ₃	Nordstrandita	Nordstrandita e Pseudoboehmita	Partículas com formato de estrela (após 6 meses em solução-mãe)
Metanol	Al e O(Quali.)	Gibbsite	Gibbsite e Pseudoboemita	Partículas com formato hexagonal e partículas formadas pelo empilhamento de placas retangulares
Etanol 20%	Al e O(Quali.)	Baierita e Nordstrandita	Baierita, Nordstrandita e Pseudoboemita	Somatóides de baierita e partículas com formato de estrela
Etanol 50%	Al e O(Quali.)	Gibbsite e Baierita	Gibbsite Baierita e Pseudoboemita	Maior parte das partículas de formato irregular, somatóides de baierita e muitas fibrilas
Etanol (comercial)	Al e O(Quali.)	----	Pseudoboemita	Muitas fibrilas
Alcool Isopropílico	Al e O(Quali.)	Baierita e Nordstrandita	Baierita e Nordstrandita	Somatóides de baierita e partículas com formato de estrela
Glicerina	Al e O(Quali.)	----	Pseudoboemita	Muitas fibrilas

Tabela 4.I – Resumo dos resultados obtidos nesta tese para as diversas rotas

Essa Tabela mostra uma boa concordância entre os métodos, que possibilitam caracterizar os componentes das nove rotas de preparação de hidróxidos de alumínio.

Os resultados de EDS/MET são obtidos individualmente de cada partícula que compõe a amostra; a análise qualitativa desses resultados permite identificar a composição elementar de cada cristal. Como resultados qualitativos de todas as amostras, observam-se nos espectros a presença

apenas dos picos característico de alumínio e oxigênio, os quais são os elementos constituintes de um hidróxido de alumínio. Não se nota a presença de mercúrio nas partículas. O mercúrio utilizado na síntese não as contamina, sedimentando-se no fundo do recipiente, isolado do resto do material, o que facilita a sua eliminação.

A DEAS e EDS/MET apresentam-se como dois métodos complementares quando se usa o microscópio eletrônico de transmissão como ferramenta de caracterização das amostras. O EDS/MET permite identificar a composição elementar da partícula; e o DEAS também realizado em cada partícula individualmente, diferencia a estrutura cristalina, possibilitando identificar cada uma das três formas de $\text{Al}(\text{OH})_3$. As imagens ao MET permitem atrelar à esses resultados a morfologia da partícula. Essas três ferramentas colocam o microscópio eletrônico de transmissão como um equipamento de destaque para a caracterização de materiais.

Os resultados obtidos para os hidróxidos, das três primeiras rotas (Tabela 4.I), são coerentes com os da literatura. Isso assegura a reprodutibilidade e a confiabilidade aos resultados obtidos para as rotas novas desta tese.

A contribuição deste trabalho quanto à rotas novas de produção de hidróxidos de alumínio pode ser resumida na Tabela 4.II:

Rota	Hidróxido de alumínio obtido	Observações
Metanol	Gibbsite	Alteração do hábito desses cristais
Etanol 50%	Gibbsite	Mistura de gibbsite e baierita, sendo a primeira predominante
Etanol 20%	Mistura de cristais de baierita e nordstrandita	---
Alcool Isopropílico	Mistura de cristais de baierita e nordstrandita	---
Etanol (comercial)	Pseudoboemita fibrilar	---
Glicerina	Pseudoboemita fibrilar	---

Tabela 4.II – Rotas novas de produção de hidróxido de alumínio

Nessas últimas décadas se registram vários estudos na literatura, em especial na Geoquímica, sobre a influência dos diversos meios orgânicos e inorgânicos, na cristalização de hidróxidos de alumínio [11, 67, 69 e 70]. O acompanhamento das rotas tratadas nesta tese permite acrescentar algumas

informações para esses estudos. Observa-se que com o aumento da concentração de etanol, inibe-se a cristalização de $\text{Al}(\text{OH})_3$, resultado claramente observado nas rotas preparadas com diferentes concentrações de etanol. A glicerina também se comporta como um meio inibidor dessa cristalização; nesse meio forma-se apenas pseudoboemita que se mantém estável quando mantida em solução-mãe por um ano.

4.III – Estudo das modificações sofridas pelos cristais de nordstrandita ao longo de sete meses

O acompanhamento da modificação dos cristais de nordstrandita, por microscopia eletrônica de transmissão, permite retratar didaticamente o fenômeno da cristalização, sendo o primeiro registro na literatura acompanhando o crescimento desses cristais e trazendo informações originais.

A teoria da cristalização compreende dois processos: a formação dos núcleos ou nucleação e o crescimento dos cristais, sendo esses processos concomitantes. A predominância de um ou de outro determina, em grande parte, as características do cristal formado.

Resumidamente, a condição termodinamicamente requerida para que o processo de cristalização ocorra é que $F_B < F_A$, onde F_A é a energia livre dos íons em solução e F_B é a energia livre do cristal. Em uma solução isso significa que esse processo só ocorre em soluções supersaturadas e, em termodinâmica, para temperaturas suficientemente baixas.

A nucleação requer a junção de um número mínimo de moléculas ou grupos de íons, de modo que $\Delta F = F_B - F_A$ seja negativo. Essa junção constituirá o núcleo entorno do qual crescerá o cristal. Zhadanov [71] mostra que a variação da energia livre (ΔF) é uma função do tamanho do núcleo formado. Para núcleos muito pequenos, esse balanceamento é positivo e conseqüentemente ele é instável em relação ao meio. Para o núcleo ser estável, sua dimensão deve ser maior do que um valor crítico. Todos os núcleos com dimensões menores que o tamanho crítico são dissolvidos, enquanto que os maiores que esse tamanho tornam-se núcleos de cristalização. A nucleação pode ser heterogênea, com a agregação ocorrendo em torno de partículas de impurezas. Estas podem ser partículas da mesma substância que o cristal (sementes) ou de estrutura semelhante. Outra forma de nucleação é chamada de homogênea, a qual depende da probabilidade de que um número requerido de moléculas da mesma substância do cristal se disponha espontaneamente de maneira ordenada, excedendo o tamanho crítico e constituindo um núcleo.

O crescimento dos cristais ocorrerá em torno do núcleo formado. Bunn [72] mostra que a essa estrutura cristalina inicial irá se incorporando material de forma a constituir camadas, propiciando o crescimento do cristal. Durante

esse processo, cada camada se completa rapidamente e uma nova camada se forma.

Os resultados da observação ao MET dos cristais de nordstrandita desta tese permitem observar os dois processos da cristalização. Os resultados após 15 dias, mostram a presença de partículas arredondadas, identificadas por DEAS como correspondentes a nordstrandita, apresentando-se sempre juntas às fibras de pseudoboemita. Em outros resultados, notam-se que essas partículas estão intimamente ligadas às fibras, demonstrando que elas se originam sobre a superfície da pseudoboemita. Estes resultados sugerem que os núcleos de nordstrandita são heterogêneos, e se formam sobre a superfície da pseudoboemita, material com estrutura e substância parecidas às do núcleo. As partículas arredondadas, identificadas como nordstrandita, devem corresponder a um núcleo cuja certa quantidade de material já foi adicionado.

A evolução do crescimento desses cristais (no período de 45 dias) mostra que as partículas arredondadas, isoladas das fibras, começam a apresentar um perfil retangular. Isso sugere que a diminuição das fibras em torno da partícula forneça material para o crescimento desses cristais, que se processa sobre a forma de uma camada retangular. Esse mesmo resultado é evidenciado no período de 2 meses. Deve-se levar em consideração também a solubilidade das partículas de acordo com as suas dimensões. Termodinamicamente, é possível derivar uma expressão que dá a solubilidade de pequenas partículas esféricas como uma função do tamanho da partícula:

$$\text{Log } (S_r/S) = 2M\sigma / RT\rho r$$

Onde S_r é a solubilidade de uma partícula de raio r ; S é a solubilidade de equilíbrio de uma partícula maciça; M é o peso molecular do soluto; R é a constante dos gases; T é a temperatura absoluta; σ é a tensão superficial entre o solvente e o soluto e ρ é a densidade do sólido. Para pequenas partículas a solubilidade é maior do que para partículas maiores, de um mesmo material [42]. Sendo assim deve ocorrer a dissolução de pequenas partículas de nordstrandita e a cristalização destas sobre partículas maiores. Como resultado predominam as partículas com formato retangular sobre as de formato arredondado.

No período de 3 meses começa-se a observar o empilhamento dessas placas retangulares compondo a partícula. Esse crescimento do cristal parece ser acompanhado pela redução das fibras, que devem se dissolver e recrystalizar na forma de nordstrandita, funcionando como fonte de material para o crescimento dos cristais, assim como a dissolução de partículas menores de nordstrandita. A evolução desse empilhamento de placas

retangulares observada a 4 e 5 meses, leva a um formato semelhante a de uma estrela. Nota-se, pelos resultados de DEAS, que esse empilhamento se processa na direção do eixo $\vec{b}$ do cristal. Os resultados a 6 meses apresentam a partícula com seu formato final de estrela, confirmado pelas observações a 7 meses, em que não se observa qualquer alteração na morfologia final da partícula. A evolução do crescimento dos cristais de nordstrandita, com a superposição das placas que geram esse formato final, observada de forma inédita nesta tese, é ilustrada pelo esquema da *figura 4.III.1*.

figura 4.III.1 – Esquema representando o crescimento dos cristais de nordstrandita

Esse esquema mostra que a morfologia das partículas de nordstrandita está relacionada com o tempo em que estes cristais permanecem na solução-mãe. As diferentes morfologias descritas na literatura [32, 66 e 67] para os cristais de nordstrandita, com formato retangular e de estrela, provém do processo de crescimento desses cristais.

Aldcroft e Bye [66] sugerem que a morfologia da nordstrandita, correspondente ao empilhamento de placas, seja um efeito de geminação do cristal. A forma final do cristal, quando comparada com a literatura sobre geminação, também sugere isso (ver *Apêndice 3*), porém os resultados da DEAS, obtidos nesta tese, não permitem essa confirmação uma vez que não se registrou nos diagramas de difração esse efeito.

A presença da pseudoboemita nesse processo de cristalização de nordstrandita, mostra que um modelo semelhante ao descrito por Souza Santos

et al [4] e Straten [6], vale também para a nordstrandita. Ou seja, os resultados mostram que ocorre uma transformação das fibrilas de pseudoboemita em nordstrandita, podendo ser esquematizada da seguinte forma:

Comparando-se dados da literatura da energia livre de formação de hidróxidos de alumínio à 25°C [73], tem-se para os trihidróxidos de alumínio a energia livre de formação da ordem -275 Kcal/mol e para a boemita -218,7(2) Kcal/mol. Sendo assim primeiro se forma uma fase termodinamicamente menos estável (a pseudoboemita) da qual se formam núcleos heterogêneos de nordstrandita, sendo esta a fase termodinamicamente estável.

Isso está de acordo com “Ostwald’s Law Stages” de 1897, formulada por Ostwald [6], que diz que os estágios de um sistema tende a um equilíbrio através de uma seqüência de altos estados de energia. De acordo com a teoria clássica da nucleação devido a estrutura da fase amorfa apresentar uma certa desordem, há uma chance maior de nucleação homogênea e a sua formação em um primeiro momento. Straten [6] mostra no seu estudo cinético do crescimento da baierita, levando em conta a estrutura da pseudoboemita*, que esta forma núcleos e cresce mais facilmente que o trihidróxido estudado; nesta tese vemos que o mesmo parece valer para o caso da nordstrandita.

As observações ao MET, permitem então descrever que numa fase inicial forma-se pseudoboemita. Esta propicia a formação de núcleos heterogêneos de nordstrandita sobre sua superfície. O crescimento desse trihidróxido se dará com a diminuição da quantidade de pseudoboemita, uma vez que esta é a fase menos estável no processo, e deve se dissolver e recristalizar na forma de nordstrandita, fornecendo material para o crescimento desse cristal.

Como resultado mais geral, pode-se dizer que a pseudoboemita pode levar tanto à formação de baierita [4 e 6], nordstrandita [esta tese], ou gibbsite [9 e 5 e esta tese (resultados da rota metanol e etanol 50%)] podendo-se esquematizar como:

* definida [39] como um composto de Al^{3+} mal cristalizado, de composição $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (com $2,0 > x > 1,0$), com distancias interplanares na direção [020] crescendo até o valor de 6,7Å, comparado com o valor $d_{020} = 6,12\text{Å}$ da boemita - $\text{AlO}^\circ\text{OH}$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ - bem cristalizada.

As fibrilas de pseudoboemita correspondem ao produto cinético da reação, mas não ao produto termodinamicamente estável. Comparando tal modelo com as discussões do item 4.I, observa-se que para certos meios de reação e certas concentrações, não ocorre a evolução das fibras para nenhuma das três formas do trihidróxidos (que é o que se descreve para as rotas glicerina e etanol comercial), ou seja, nesse modelo deve-se levar em conta a concentração e o meio de reação, que muitas vezes parece impedir tal transformação.

4.IV – Estudo de transformação de fase dos trihidróxidos de alumínio

a) Transformação de fase da baierita

Pelos resultados de microscopia eletrônica de varredura da baierita a temperatura ambiente e após sua total conversão em alumina alfa (1300°C), verifica-se que a forma inicial (“ampulheta” ou “meia-ampulheta”) é mantida. Isso mostra o caráter pseudomorfo desse material. Ocorre a transformação de fase mas seu formato é mantido, havendo apenas uma mudança na textura da partícula.

O acompanhamento da mudança de textura sofrida pelo material, assim como as transformações de fase ocorridas, foram estudadas através da DEAS e de imagens ao MET.

A partir de 500°C ocorre a transformação da baierita em alumina de transição eta. A imagem ao MET, a essa temperatura, mostra a presença de poros: esses são provocados pela desidroxilação e emissão de vapor d’água. A porosidade é resultado de uma perda rápida de massa que não é acompanhada por uma redução das dimensões externas da partícula.

A alumina-eta é encontrada ainda a 700°C , e o que se nota de diferente nas partículas a essa temperatura, é o fato dos poros apresentarem uma certa orientação. Essa orientação é perpendicular ao eixo $\vec{c}$ da estrutura da baierita original. Lippens e Boer [46], atribuem essa orientação a estrutura espinélio da alumina-eta. A superfície dos poros é formada pelo plano [111] dessa fase.

Os resultados da queima a 900°C , mostram que a essa temperatura o processo de transformação de alumina-eta em alumina-teta está ocorrendo. Verifica-se que a evolução dos poros orientados apresentados na temperatura anterior, leva a um empilhamento de lamelas. Estas apresentam um certo espaçamento entre si, denominado de poro lamelar.

A alumina-teta é encontrada até temperaturas em torno de 1100⁰C. A essa temperatura, as imagens das partículas mostram que se formam pontes entre as lamelas. Essas pontes mostram uma tendência à coalescência, que se processa completamente a 1300⁰C, com a transformação em alumina alfa.

As transformações térmicas que esta amostra sofre durante a queima, também foram observadas por análise térmica diferencial (DTA). A curva de DTA mostra uma banda endotérmica a cerca de 100⁰C, correspondente à perda de umidade dos capilares e picos endotérmicos entre 300⁰C - 350⁰C (o maior pico) e entorno de 550⁰C. De acordo com a literatura [74 e 75] esses picos correspondem: - pico entre 300⁰C - 350⁰C - transformação do Al(OH)₃ em Al₂O₃, ou seja da transformação de baierita em alumina-eta;

- pico entorno de 550⁰C - transformação do AlOOH (pseudoboemita), presente na amostra ou que se forma durante a queima, em Al₂O₃.

A curva de DTA e os resultados da DEAS fornecem informações complementares. A DEAS permite identificar as aluminas de transição e a curva de DTA define o início da transformação da baierita em alumina-eta ocorrendo entorno de 300⁰C. Não foi possível por DEAS identificar as transformações sofridas pela pseudoboemita, talvez pela pequena quantidade e baixa cristalinidade da mesma.

Pode-se, com os resultados de DTA e DEAS, estabelecer a sequência de transformação de fase da baierita pelo esquema abaixo:

b) Transformação de fase da nordstrandita

Os resultados de DEAS, junto com as imagens ao MET, permitem verificar que a transformação da nordstrandita em alumina de transição eta inicia-se a cerca de 300⁰C. A essa temperatura, identificam-se diagramas de difração correspondentes à nordstrandita e outros correspondentes à alumina-eta, caracterizando um processo de transformação. Quanto à textura das partículas a essa temperatura, nota-se o surgimento de microporos devido à perda de massa das partículas.

A 500⁰C identificam-se apenas diagramas correspondentes à alumina-eta e o mesmo ocorre até 900⁰C. Durante essa faixa de temperatura observa-se um aumento da porosidade e esses poros não apresentam uma orientação preferencial, como visto na transformação de fase da baierita. Isso provavelmente ocorre devido à morfologia da nordstrandita, composta por uma superposição de placas, que acaba mascarando essa orientação.

À 900⁰C, os diagramas de difração apresentam uma configuração correspondente à alumina-eta e alguns pontos correspondentes a alumina-teta, caracterizando novamente um processo de transição de fases. A essa temperatura, os poros presentes nas partículas apresentam uma textura um pouco diferente da fase anterior. Também é identificado nos diagramas a presença de alumina-delta. Esta correspondente à queima da pseudoboemita, presente na amostra ou que se forma durante o processo da queima [2].

À 1100⁰C, só se encontram diagramas correspondentes à alumina-teta. A textura da partícula composta por pequenos cristais foi observada também na transformação de fase da baierita, por Lippens *et al* [46]. Eles descreveram esse fato como um processo de recristalização comum na formação da alumina- teta.

A alumina-alfa é alcançada a partir de 1200⁰C. A morfologia das partículas a essa temperatura mostra que a coalescência da partícula ocorre aos poucos com a fusão dos pequenos cristais. Deve-se ressaltar que o formato da partícula começa a ficar arredondado, perdendo o formato inicial de estrela. Aldcroft e Bye [66] dizem que o pseudomorfismo também se verifica para a nordstrandita, fato não observado nesta tese, uma vez que a modificação da forma final da partícula ocorre.

A 1300⁰C as partículas se encontram totalmente coalescidas; em sua morfologia nota-se a presença de figuras de interferência, mostrando a grande cristalinidade do material.

As imagens ao MEV à temperatura ambiente e a 1300⁰C, mostram que com a queima, as partículas de nordstrandita perdem o seu formato inicial. A coalescência que ocorre individualmente em cada partícula se estende para as demais formando um aglomerado.

A curva de DTA desse material mostra uma banda endotérmica a cerca de 100⁰C, correspondente à perda de umidade dos capilares e dois picos endotérmicos; um entre 300⁰C - 350⁰C (o maior pico) e outro entorno de 550⁰C. A literatura não apresenta curvas de DTA da nordstrandita mas presume sempre que são semelhante às curvas obtidas da baierita. Realmente a curva de DTA obtida para a nordstrandita nesta tese é bastante semelhante à curva obtida para a baierita. Comparando com os dados da DEAS, o primeiro pico endotérmico observado na curva (entre 300⁰C - 350⁰C), corresponde à

transformação da nordstrandita em alumina-eta, ou seja a transformação do $\text{Al}(\text{OH})_3$ em Al_2O_3 . E o pico endotérmico menor, que aparece a cerca de 550°C , deve corresponder a transformação da pseudoboemita (AlOOH) presente na amostra e que pode-se formar durante o processo da queima, em Al_2O_3 . Isso é confirmado com a indexação da alumina-delta a 900°C , demonstrando uma das fases de transformação da pseudoboemita.

O acompanhamento pela DEAS das transformações de fase sofridas pela nordstrandita, junto com os dados de DTA, permitem estabelecer a seguinte seqüência para a nordstrandita:

c) Comparação entre os resultados da queima da baierita e da nordstrandita

As mesmas fases observadas para a baierita observam-se também para a nordstrandita, inclusive a seqüência em temperatura é praticamente a mesma para os dois trihidróxidos. Pode-se comparar as seqüências em função da temperatura obtidas nesta tese com dados da literatura [2] pelo esquema da *figura 4.IV.1* abaixo:

figura 4.IV.1 – Esquema comparando as seqüências de transformação.

Os esquemas de transformação de fase, bem como a descrição da mudança ocorrida com a textura das partículas, aproxima-se muito dos resultados apresentados por Wefers.

As curvas de DTA da baierita sintética e gibsite sintética apresentadas na literatura são bastante semelhantes [2, 74 e 75], variando apenas conforme as dimensões das partículas envolvidas no processo. O mesmo se verifica para a curva obtida nesta tese para a nordstrandita. Estes resultados permitem dizer que, em resumo, para os três trihidróxidos sintéticos são observadas em sua curva de DTA: a banda de perda de água, um pico endotérmico da transformação do $\text{Al}(\text{OH})_3$ em Al_2O_3 e um pico endotérmico menor, correspondente a transformação da pseudoboemita (AlOOH) em Al_2O_3 .

Capítulo 5 – CONCLUSÕES

- 1) A reação de alumínio amalgamado em meio metanol produz $\text{Al}(\text{OH})_3$ gibbsite; esse meio promove uma alteração no hábito hexagonal de cristalização desse trihidróxido.
- 2) Em meio etanol, a reação de alumínio amalgamado produz misturas de diferentes $\text{Al}(\text{OH})_3$; o aumento da concentração de etanol inibe a cristalização desses trihidróxidos de alumínio, predominando a presença de pseudoboemita fibrilar.
- 3) Em meio álcool isopropílico, a reação de alumínio amalgamado produz uma mistura de $(\text{Al}(\text{OH})_3)$ baierita e nordstrandita; sendo que os cristais de baierita apresentam-se em maior quantidade.
- 4) A glicerina como meio de reação de alumínio amalgamado, inibe a cristalização de $\text{Al}(\text{OH})_3$, produzindo fibrilas de pseudoboemita que permanecem estáveis nesse meio.
- 5) O mecanismo de transformação da pseudoboemita em nordstrandita é verificado durante o processo de crescimento de seus cristais; o modelo de transformação de pseudoboemita é então válido para as três formas de $\text{Al}(\text{OH})_3$, podendo ser generalizado no esquema:
$$\text{pseudoboemita (fibrilar)} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$$
- 6) Durante o processo de cristalização da nordstrandita nota-se a formação inicial da pseudoboemita (termodinamicamente instável), e esta propicia que se formem sobre a sua superfície, núcleos heterogêneos de nordstrandita, que crescem à medida que diminui a presença de pseudoboemita na amostra.
- 7) A morfologia das partículas de nordstrandita modifica-se dependendo do tempo em que estes cristais permanecem em solução-mãe; o seu formato inicial, de placas retangulares, pode se alterar para um formato final de estrela devido ao empilhamento dessas placas, se permanecerem em solução-mãe.
- 8) O aspecto dentado da morfologia das partículas de baierita provém de uma superposição de cristais menores, os quais se cristalizam sobre a superfície

do somatóide; esta cristalização deve estar associada ao fenômeno de geminação do cristal, fato observado nas DEAS.

- 9) A sequência em temperatura para a transformação de fase da nordstrandita pode ser representada pelo esquema:

sendo as fases observadas as mesmas presenciadas na transformação de fases da baierita.

- 10) A curva de DTA, obtida para a nordstrandita, assemelha-se bastante às curvas de DTA da baierita. Apresenta uma banda entorno de 100⁰C, correspondente a perda de água de umidade, e dois picos endotérmicos entorno de 350⁰C e 550⁰C; estes correspondentes respectivamente à transformação do Al(OH)₃ em Al₂O₃ e a transformação da pseudoboemita (AlOOH) em Al₂O₃.
- 11) Os métodos EDS e DEAS associados ao MET apresentam-se como duas técnicas complementares entre si, permitindo a caracterização e a diferenciação de compostos químicos polimorfos.
- 12) O microscópio analítico, permitindo imagens morfológicas assim como informações sobre a estrutura cristalina (DEAS) e a composição elementar (EDS/MET), mostra-se como uma ferramenta poderosa para a caracterização de amostras microcristalinas, bem como para estudos de acompanhamento de crescimento de cristais.

Apêndice 1 – Calibração da rotação da imagem

Quando se quer relacionar informações do diagrama de difração de elétrons com a imagem do cristal, ambas obtidas ao microscópio eletrônico de transmissão, é necessário uma calibração da rotação da imagem.

Essa calibração é obtida em geral, utilizando-se MoO_3 , pois conhece-se muito bem a relação entre sua morfologia e a orientação dos seus eixos. O trióxido de molibidênio apresenta uma estrutura ortorrômbica com parâmetros de rede $a = 3,966 \text{ \AA}$, $b = 13,848 \text{ \AA}$ e $c = 3,969 \text{ \AA}$; e a borda mais longa desse cristal é paralela à direção $[001]$ [76].

A preparação das amostras de MoO_3 é obtida com a queima de tiras de molibidênio, que a alta temperatura sublima sob a forma cristalina. Os vapores desse material são coletados em telas para a microscopia eletrônica, previamente recobertas com filme suporte e se obtém a amostra pronta para análise ao microscópio eletrônico de transmissão.

Registra-se o diagrama de difração de elétrons superposto à imagem morfológica no mesmo negativo (*figura 1*). Com a indexação do diagrama é possível comparar e medir o ângulo entre a direção da imagem e a direção do diagrama, obtendo-se a rotação entre elas. Esse procedimento deve ser repetido para diversos aumentos para se obter uma curva de calibração da rotação em função do aumento. Para o microscópio Philips CM200, utilizado nesta tese a curva de calibração obtida é apresentada na *figura 2*.

figura 1 – DEAS superposto à imagem morfológica de um cristal de MoO_3 .

figura 2 – Curva de calibração da rotação da imagem em função do aumento.

Apêndice 2 – Método da eletroneutralidade

A microanálise por raios-X por EDS/MET permite que se faça uma análise qualitativa, na qual se identifica a composição elementar da amostra pela posição dos picos no espectro. Mas permite também que se faça uma análise quantitativa, a partir da intensidade dos raios-X emitidos que é determinada pela área sob os picos do espectro. Essa medida deve ser corrigida para a absorção de raios-X dentro do espécime devido a parâmetros como espessura e inclinação do espécime, que nem sempre são conhecidos. Van Cappellen *et al* [77] propuseram, em 1994, um método da análise quantitativa, robusto e simples, para compostos iônicos (óxidos, material cerâmico, minerais e outros) baseado no princípio da eletroneutralidade do espécime. Esse método é utilizado nesta tese e será descrito a seguir.

Segundo esse princípio, a soma de todos os ânions e cátions vezes seus respectivos estados de valência devem ser cancelados. Com auxílio do programa MDX, processa-se um espectro com três valores de espessura diferentes (t_1 , t_2 e t_3). A análise quantitativa fornece três resultados de concentração atômica para os vários elementos presentes na amostra. Estes valores multiplicados pela valência do elemento são colocados em um gráfico da carga (ânions e cátions) em função da espessura (*figura 1*), o ponto de cruzamento das duas curvas resultantes indica uma espessura t , onde a condição de eletroneutralidade é obedecida. Um quarto processamento do espectro, agora utilizando esta espessura t , leva a um resultado final para as concentrações reais. Desta maneira transforma-se uma propriedade do material (a eletroneutralidade) em uma informação sobre a absorção dos raios-X na amostra, permitindo a correção necessária.

figura 1 – Gráfico Carga x Espessura

Este método depende da acurácia com que são determinados os fatores k (estes relacionam a intensidade dos raios-X medidos com a intensidade dos raios-X gerados pela interação feixe-espécime, e é utilizado nos cálculos realizados pelo programa MDX) e das hipóteses estequiométricas sobre a amostra.

Apêndice 3 – Cristais Geminados

Quando dois ou mais cristais de uma mesma espécie intercrescem segundo uma relação geométrica dá-se o nome de cristal geminado ou do inglês “twin crystal”. Este é um fenômeno comum aos minerais e a processos de recristalização.

Para os cristais geminados, cada cristal que os compõe, individualmente tem pelo menos um plano ou eixo de simetria em comum aos demais cristais. Nessa região de junção dos cristais, uma folha de átomos ou um plano cristalino é compartilhado pelos demais cristais.

A classificação dos cristais geminados é determinada por operações de simetria, denominadas de leis de gemação. De uma forma geral podem ser separados em duas classes (*figura 1* [78]):

- a) geminados de contato – os quais tem uma superfície ou plano compartilhado pelos cristais e a lei de gemação é definida por um plano de gemação.
- b) Geminados de penetração – os quais são constituídos por indivíduos que se penetram e a lei de gemação é definida por um eixo de gemação.

figura 1 – Cristais geminados de penetração (a, b, c); cristais geminados de contato (d, e, f).

As leis de geminação e seus inúmeros tipos podem ser vistos em referências básicas da área de mineralogia [79, 80].

A difração de elétrons (DEAS) é uma ferramenta que pode ser utilizada para a identificação de cristais geminados. Quando em uma DEAS os pontos de difração apresentam-se duplos, significa que mais de um cristal está contribuindo na formação do diagrama, e que esses cristais estão intimamente relacionados quanto à sua orientação, podendo indicar tratar-se de um cristal geminado [81].

REFERÊNCIAS

- [1] - DÖRRE, E., HÜBNER, H. - Alumina, Processing, Properties and Applications, Springer-Verlag, Berlin, Heidenberg (1984).
- [2] - WEFERS, K., MISRA, C. - Oxides and Hydroxides of Aluminium, Alcoa Technical Paper No 19, Alcoa Pittsburgh (1987).
- [3] - MACZURA, G., GOOBDOY, K.P., KOENG, J.J. - Aluminum Compounds, In: Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology. 3rd Ed., Vol 2, Wiley Interscience, New York, (1982).
- [4] - SOUZA SANTOS, P.; VALLEJO-FREIRE, A., SOUZA SANTOS, H. - Electron microscope studies on the aging of amorphous colloid aluminium hydroxide, *Kolloid Z.* **133**, 101, (1953).
- [5] - MCHARDY, W.J., THOMSON, A.P. - Conditions for the formations of bayerite and gibbsite, *Mineral. Mag.* **38**, 358, (1971).
- [6] - VAN STRATEN, H.A., HOLTKAMP, B.T.W., BRUYN, P.L. - Precipitation from supersaturated aluminate solutions - I Nucleation and growth of solid phase at room temperature, *J. Colloid and Interface Sci.* **98**, 342, (1984).
- [7] - HSU, PA HO - Aluminum Hydroxides and Oxyhydroxides, em: Minerals in Soil Enviroments, Soil Science Society of America Madison, Wisconsin, (1989).
- [8] - SCHOEN, R., ROBERSON, C.E. - Structures of alumium hydroxide and geochemical implications, *Amer. Mineral.* **55**, 43, (1970).
- [9] - CHESWORTH, W. - The stability of gibbsite and boehmite at the surface of the earth, *Clays and Clay Min.* **20**, 369, (1972).
- [10] - VIOLANTE, A., HUANG, P.M.- Nature properties of pseudoboehmite formed in the presence of organic and inorganic ligands, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **48**, 1193 (1984).

- [11] – VIOLANTE, A., HUANG, P.M. – Influence of inorganic and organic ligands on the formation of aluminum hydroxides and oxyhydroxides, *Clays and Clay Min.* **33**, 181, (1985).
- [12] – SOUZA SANTOS, P. ; SOUZA SANTOS, H. – Preparation of colloidal aluminium oxide with anisometric particles, *Naturwiss.* **44**, 118, (1957).
- [13] – SOUZA SANTOS, P. – A New method for preparing scaly alumina, *Nature* **182**, 525 (1958).
- [14] – SOUZA SANTOS, H., SOUZA SANTOS, P. – Pseudomorphic formation of aluminas from fibrillar pseudoboehmite, *Materials Letters* **13**, 175, (1992).
- [15] – SOUZA SANTOS, P.; FREITAS NEVES, R., SOUZA SANTOS, H. – Preparation of aqueous sols containing well-shaped boehmite crystals, *Colloid & Polym. Sci.* **271**, 197, (1993).
- [16] – SOUZA SANTOS, H.; KIYOHARA, P.K., SOUZA SANTOS, P. – Incorporation of chromium in transition aluminas, *Acta Microscopica* **5(B)**, 78, (1996).
- [17] – ANTUNES, M.L.P., SOUZA SANTOS, H. – AEM and SEM studies on two crystalline forms of $\text{Al}(\text{OH})_3$, *Acta Microscopica* **5(B)**, 74, (1996).
- [18] - ANTUNES, M.L.P.; SOUZA SANTOS, H., SOUZA SANTOS, P. – Preparação do trihidróxido de alumínio nordstrandita em microcristais em forma de estrelas, *Anais 12º CEBECIMAT/96, Águas de Lindóia*, 71, (1996).
- [19] – ANTUNES, M.L.P., SOUZA SANTOS, H. - Rotas de síntese do hidróxido de alumínio, nordstrandita, *Cerâmica* **43**, 22, (1997).
- [20] – BETEJTIN, A. – Curso de Mineralogia, Editorial Paz, Moscou (1974).
- [21] - MACZURA, G.; FRANCIS, T.L., ROSEL, R.E. – Special aluminas for ceramics and other industrial applications, *Interceram* n°3, 206, (1976).

[22] – PASSARO, A.M.P. – Caracterização de Hidróxidos e Óxidos de Alumínio Comerciais por Métodos Ópticos-Eletrônicos – Tese de Doutorado em Ciências, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo (1995).

[23] – SAAFELD, H., WEDDE, M. – Refinement of the crystal structure of gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$ - Z. Kristallogr. **139**, 129, (1974).

[24] – SOUZA SANTOS, P. – Oxidos e Hidróxidos de alumínio naturais: Uma Revisão. Parte II – Gibsita; Baierita; Nordstrandita, Cerâmica **31**(182), 29, (1985).

[25] - FRICKE, R. – The Crystalline alumina hydrate of Von Bondsdorff, Z. Anorg. Allg. Chem. **175**, 249, (1928).

[26] - BENTOR, Y.K., GROSS, H., HELLER, L. – Some unusual minerals from the “Motled Zone” complex - Israel, Amer. Mineral. **48**, 924, (1963).

[27] - KOHLSCHÜTTER, V., BEUTLER, W., SPRENGER, L., BERLIN, M. – Chemistry and morphology of aluminum hydroxide, Helv. Chim. Acta **14**, 305, (1931).

[28] - ROUTHBAUER, R., ZIGAN, F., O'DANIEL, H. – Verfeinerung der Struktur des Bayerits, $\text{Al}(\text{OH})_3$, Z. Kristallogr. **125**, 317, (1967).

[29] - VAN NORDSTRAND, R.; HETINGER, W.P., KEITH, C.D. – A new alumina trihydrate, Nature (London) **177**, 713, (1956).

[30] - PAPÉE, D., TERTIAN, R., BIAIS, R. – Recherches sur la constitution des gels et des hydrates cristallises d alumine, Bull. Soc. Chim. Fr., 1301, (1958).

[31] - HATHWAY, J.C., SCHLANGER, O. – Nordstrandite from Guam - Nature (London), **196**, 265, (1962).

[32] – GARD, J.A. - The Electron-Optical Investigation of Clays, Mineralogical Society, London (1971)

[33] - BOSMANS, J.H. – Unit cell and crystal structure of nordstrandite, $\text{Al}(\text{OH})_3$, Acta Crystallogr. **B26**, 649, (1970).

- [34] – TSUCHIDA, T., KODAIRA, K. – Hydrothermal synthesis and characterization of diasporite, *J. Mat. Sci.* **25**, 4423, (1990).
- [35] – SOUZA SANTOS, P.- Óxidos e Hidróxidos de alumínio naturais: uma revisão. Parte III – Boemita e Diásporo, *Cerâmica* **31**(183), 69, (1985).
- [36] - DEER, W.A.; HOWIE, R.A. E ZUSSMAN, J. – Introduction to the Rock Forming Minerals, Longmans, London (1966).
- [37] – FREITAS NEVES, R. – Pseudoboemita Fibrilar e boemita ripiforme: Desenvolvimento em Escala de Laboratório – Tese de Doutorado em Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo (1991).
- [38] – CORBATO, C. E., TETTENHORST, R. T., CHRISTOPH, G.G. – Structure refinement of deuterated boehmite, *Clays and Clay Min.* **33**, 71, (1985).
- [39] - KRIVORUCHKO, O.P., BUYANOV, R.A., FEDOTOV, M.A.S., PLYASOVA, L.M. – Mechanism of formation of bayerite and pseudoböhmite, *Russian J. of Inorg. Chem.* **23**, 988, (1978).
- [40] - FREITAS NEVES, R. SOUZA SANTOS, H., SOUZA SANTOS, P. – Desenvolvimento em escala de laboratório de um método reprodutível para a obtenção de géis de hidróxidos de alumínio (pseudo-boemita de morfologia fibrilar), *Cerâmica* **37**, 1, (1991).
- [41] - SOUZA SANTOS, P., SOUZA SANTOS, H., FREITAS NEVES, R. – Sobre envelhecimento em meio aquoso de precipitados de hidróxidos de alumínio tendo dimensões coloidais, *Cerâmica* **36**, 120, (1990).
- [42] - KOLTHOFF, I.A.E SANDELL, E.B.- Textbook of Qualitative Analyses, MacMillan, New York, 93-109, (1947)
- [43] – BRINDLEY, G.W., CHOE, J.O. – The reaction series, gibbsite $\rightarrow$ χ -alumina $\rightarrow$ κ -alumina $\rightarrow$ corundum, *Amer. Mineral.* **46**, 771, (1961).
- [44] – STUMPF, H.C., RUSSELL, A.S., NEWSOME, J.W., TUCKER, C.M. – Thermal transformation of aluminas and alumina hydrates, *Ind. Eng. Chem.* **42**, 1398, (1950).

- [45] – SAALFELD, H. – The dehydration of gibbsite and the structure of a tetragonal γ - Al_2O_3 , *Clay Minerals Bull.* **3**, 249, (1958).
- [46] – LIPPENS, B.C., DEBOER, J.H.- Study of phase transformations during calcination of aluminum hydroxides by selected area electron diffraction, *Acta Crystallogr.* **17**, 1312, (1964).
- [47] – SAALFELD, H. – Strukturen des Hydragillits der zwischenshaften beim entwässen, *Neues Jahrb. Mineral Abh.* **95**, 1, (1960).
- [48] – BRAGG, W.L. – Atomic Structure of Mineral, Cornell University Press, London (1937).
- [49] - BRINDLEY, G.W. – Crystallographis Aspects of Some Decomposition and Recrystallization Reacts, em: *Progress in Ceramic Science* vol.3, Pergmon Press, Oxford (1963).
- [50] – TANEV, P.T., VLAEV, L.T. – Effect of grain size on the synthesis of active alumina from gibbsite by flash calcination and rehydration, *Catalysis Letters* **19**, 351, (1993).
- [51] – SOUZA SANTOS, H.; KYOHARA, P.K., SOUZA SANTOS P. – Thermal transformation of synthetic Euhedral and fibrillar crystals of Boehmite into aluminas, *Materials Research Bull.* **31**, 799, (1996).
- [52] – CHESWORTH, W. – Use of aluminum-amalgam in mineral synthesis at low temperatures and 1 atmosphere total pressure - *Clays and Clay Min.* **19**, 137, (1971).
- [53] – LAHODNY-SARC, O.; DRAGCEVIC, Z., DOSEN-SVER, D. – The influence of the activity of water on the phase composition of aluminum hydroxides formed by reaction of amalgamated aluminum with water – *Clays and Clay Min.* **26**, 153, (1978)
- [54] – SCHMÄCH, H. – Einfache darstellung von gut durchgebildeten bayerit – *Z. Naturforschg.* **1**, 323, (1946)

- [55] – WATSON, J.H.L.; VALLEJO- FREIRE, A.; SOUZA SANTOS, P., PARSONS, J. – The fine structure and properties of fibrous alumina, *Kolloid Z.* **154**, 4, (1957).
- [56] – HAUSCHILD, U. – Nordstrandite, γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **324**, 15, (1963).
- [57] - WISLICENUS, H. – Fibrous alumina, *Coll. Chem.* **1**, 628, (1926).
- [58] – MEEK, G.A. – Practical Electron Microscopy for Biologists, John Willey sons, London, e.2 (1976).
- [59] - WILLIAMS, D.B., BARRY CARTER, C. – Transmission Electron Microscopy, a Textbook for Materials Science, Plenum Press, New york, London (1996).
- [60] – BRAGG, W. L. – The crystalline State - A General Survey –vol.I., Cornel University Press, London (1966).
- [61] – CLIFF,G., LORIMER, G.W. – The quantitative analysis of thin specimens, *J. Microsc.* **103**, 203, (1975).
- [62] – VAN CAPPELLEN, E. – The parameterless correction method in x-ray microanalysis, *Micros. Microanal. Microstruct.* **1**, 1, (1990).
- [63] – AZÁROFF, L.V. – Elements of X-Ray Crystallography, Mc-Graw Hill, New York, e.4 [1968].
- [64] – GREGG, S.J., SING, K.S.W. – Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, New york (1967).
- [65] – LIPPENS, B.C. – Thesis, “Structure and Texture of Aluminas” (Delft. 1961)
- [66] – ALDCROFT, D., BYE, G.C. – Crystallization Processes in Aluminium Hydroxide Gels: The formation and thermal decomposition of Nordstrandite, *Sci. Ceram.* **3**, 75, (1967).

- [67] – VIOLANTE, A., VIOLANTE, P. – Influence of pH, concentration, and chelating power of organic anions on the synthesis of aluminum hydroxides and oxyhydroxides, *Clays and Clay Min.* **28**, 425, (1980).
- [68] – BYE, G.C., ROBINSON, J.G. – Crystallization Processes in Aluminium Hydroxide Gels, *Kolloid Z.* **198**, 53, (1964).
- [69] – VIOLANTE, A., JACKSON, M.L. – Clay influence on the crystallization of aluminum hydroxide polymorphs in the presence of citrate, sulfate or chloride, *Geoderma* **25**, 199, (1981).
- [70] – KEE KWONG, K.F., HUANG, P.M. – Comparison of the influence of tannic acid and select low molecular weight organic acids on precipitation products of aluminum, *Geoderma* **26**, 179, (1981).
- [71] – ZHDANOV, G. S.– Crystal Physics, Oliver & Boyd, Edinburgh and London (1965).
- [72] – BUNN, C.W., EMMETT, H. – Crystal Growth from solution- 1.Layer Formation on Crystal Faces, *Disc. Faraday Soc.* **5**, 119, (1949).
- [73] – PARKS, G.A. – Free energies of formation and aqueous solubilities of aluminum hydroxides and oxides at 25⁰C, *Amer. Mineral.* **57**, 1163, (1972).
- [74] – MACKENZIE, R.C. – Differential Thermal Analysis, Volume 1, Academic Press, London, (1970)
- [75] - DIXON, J.B., WEED, S.B. – Minerals in Soil Enverionments, Soil Science Society of America, Wisconsin, 340, (1989).
- [76] – EDINGTON, J.W. – Practical Electron Microscopy in Materials Science Monograph 2 – Electron Diffraction in the Electron Microscope, Philips Technical Library, Eindhoven (1975)
- [77] – VAN CAPPELLLEN, E., DOUKHAN, J.C. – Quantitative transmission X-ray microanalysis of ionic compounds, *Ultramicroscopy* **53**, 343, (1994).

[78] – WAHLSTROM, E.E. – Cristalografia Óptica, EDUSP, São Paulo (1969).

[79] – HURLBUT, C.S., KLEIN, C. – Manual de Mineralogia de Dana, Editorial Reverté, Barcelona, (1985).

[80] – KRAUS, E.H., HUNT, W.F., RAMSDELL, L.S. – Mineralogy – an Introduction to the Study of Minerals and Crystals, Mc Graw-Hill, New York, (1959).

[81] – WILLIAMS, D.B.; PELTON, A.R., GRONSKY, R. – Images of Materials, Oxford University Press, Oxford, (1991).