

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**RAPHAEL ANACLETO MARTINS PIRES DE OLIVEIRA**

**Síntese de pós de gama-alumina e os efeitos do  $\text{Li}_2\text{O}$  em sua nanoestrutura**

**São Paulo**

**2019**

**RAPHAEL ANACLETO MARTINS PIRES DE OLIVEIRA**

**Síntese de pós de gama-alumina e os efeitos do  $\text{Li}_2\text{O}$  em sua nanoestrutura**

**Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São  
Paulo para obtenção do título de Mestre  
em Ciências**

**São Paulo**

**2019**

**RAPHAEL ANACLETO MARTINS PIRES DE OLIVEIRA**

**Síntese de pós de gama-alumina e os efeitos do Li<sub>2</sub>O em sua nanoestrutura**

**Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São  
Paulo para obtenção do título de Mestre  
em Ciências**

**Área de Concentração:  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais**

**Orientador: Prof. Dr. Douglas Gouvêa**

**São Paulo**

**2019**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Martins Pires de Oliveira, Raphael Anacleto

Síntese de pós de gama-alumina e os efeitos do  $\text{Li}_2\text{O}$  em sua nanoestrutura / R. A. Martins Pires de Oliveira. – São Paulo, 2019.

42p.

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

1. Síntese de pós nanométricos 2. Segregação de aditivos 3. Gama Alumina 4. Óxido de Lítio I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamenteo de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Professor Douglas Gouvêa, pela orientação, confiança e pela paciência transmitida durante todo o trabalho.

Ao meus pais, por me apoiarem mesmo sem saber muito bem o que estava acontecendo.

A um grande amor, Layla, que me apoiou desde o começo, mesmo com todas as dificuldades enfrentadas pelo caminho.

A uma amiga, Andrea, que me ajudou a entender a importância do autoconhecimento para terminar este trabalho.

Aos meus colegas de laboratório, pela amizade e aprendizados compartilhados, principalmente, André Silva, André Bernardes, Lorena e Débora.

Aos professores, pela abrangência do ensino e pelo auxílio na minha formação.

Aos meus amigos, pelo apoio e incentivo ao início da minha carreira acadêmica.

Minha fé é no desconhecido, em tudo que não podemos compreender por meio da razão. Creio que o que está acima do nosso entendimento é apenas um fato em outras dimensões e que no reino do desconhecido há uma infinita reserva de poder.

(Charles Chaplin)

## RESUMO

A alumina é um dos principais materiais cerâmicos e apresenta várias características muito interessantes, como elevado ponto de fusão (2.072 °C), baixa densidade (3,95 g/cm<sup>3</sup>), elevada transparência e baixo índice de refração ( $n = 1,7282$ ). Devido a essas características é utilizada para fabricação de refratários, materiais de polimento, lâmpadas de sódio, dentre outras aplicações. O uso de aditivos que tendem a segregar nas interfaces de materiais nanométricos tem sido utilizado como uma estratégia para melhorar diversas propriedades dos nanomateriais. O Li<sub>2</sub>O tem sido utilizado como aditivo na estrutura do aluminato de magnésio para diminuir a temperatura de sinterização. Porém, pouco se sabe dos efeitos da dopagem do Li<sub>2</sub>O na estrutura da alumina. Assim, este projeto propôs um estudo detalhado dos efeitos da dopagem do Li<sub>2</sub>O na alumina nanométrica. Para isso, pós nanométricos foram preparados pelo método dos precursores poliméricos. As resinas resultantes foram dopadas com diferentes quantidades de LiCl (0,1, 0,5, 1, 3, 5 e 10 em mol%), seguida por uma calcinação a 650 e 750 °C por 15h. Os pós foram caracterizados por difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), adsorção de N<sub>2</sub> (BET) e densidade por picnometria de hélio. A segregação do lítio, isto é, o excesso na superfície e nos contornos de grão foram determinados pelo método de lixiviação seletiva. Os resultados de DRX mostraram que os pós apresentaram majoritariamente a fase gama após calcinação, porém em uma composição houve formação de uma segunda fase, o aluminato de lítio (LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>). Os tamanhos de cristalitos do material variaram entre 3,3 e 9,2 nm, enquanto as áreas de superfície específica ficaram entre 82,0 e 119,9 m<sup>2</sup>/g. Verificou-se uma tendência de diminuição de contornos de grão quando o percentual de lítio foi aumentado. As análises químicas indicaram que o lítio se acomoda bem na estrutura da  $\gamma$ -alumina até 650 °C, porém a 750 °C se volatiliza. O método de lixiviação seletiva se mostrou eficaz na quantificação do excesso de superfície e mostrou que o lítio segrega de fato nas interfaces da alumina.

## ABSTRACT

Alumina is one of the main traditional ceramic materials. It has several interesting characteristics, such as high melting point (2072°C), low density (3.95 g/cm<sup>3</sup>) and low refractive index (n=1.7282). Due to these characteristics, it is usually used for manufacturing refractory, polishing materials, sodium lamps, among others. The use of additives that segregates on the nanometric materials interfaces has been used as a strategy to enhance nanomaterials properties. Li<sub>2</sub>O is one of these additives that has been used in magnesium aluminate to decrease sintering temperature. However, little is known about the effects of this additive in alumina structure. Thus, this project proposed a detailed study of the use of lithium as additive in nanostructured alumina. For that, nanometric powders were synthesized by polymeric precursor method. The resultant resins were doped with different LiCl molar concentrations (0.1, 0.5, 1, 3, 5, and 10 mol %), followed by calcination at 650 and 750 °C for 15 h. The powders were characterized by XRD, XRF, BET specific surface area (SSA), and density by helium pycnometry. The lithium segregation, i.e., surface excess and grain boundaries excesses of nano alumina were determined by the selective lixiviation method. The XRD results showed that the powders are majorly formed of  $\gamma$ -alumina after calcinations. However, in one composition a second phase was formed, the lithium aluminate (LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>). The crystallite sizes of the material were nanometric, varying between 3.3-9.2 nm, while their SSA were between 82.0-119.9 m<sup>2</sup>/g. A decreasing trend in the grain boundary areas with increasing of lithium doping was observed. The chemical analyzes suggest that the lithium fits well in the  $\gamma$ -alumina structure up to 650 °C, but after calcination at 750 °C, it volatilizes. The selective lixiviation method has proved to be effective in quantifying surface excess and it showed that the lithium segregates at the alumina interfaces.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Célula unitária do tipo espinélio da $\gamma$ -alumina (adaptado) [8]; Al <sub>o</sub> : alumínio de posição octaédrica; Al <sub>t</sub> : alumínio de posição tetraédrica. ....	4
Figura 2 - Formação do poliéster durante a síntese pelo método dos precursores poliméricos (adaptado) [13]. ....	7
Figura 3 - Etapas da análise de FRX (esquema de excitação das amostras e detecção) (adaptado) [40]. ....	15
Figura 4 – Esquema de difração dos raios x incididos na amostra analisada, para diferentes planos: (a) 100 e (b) 100;200 .....	16
Figura 5 - Desenho esquemático de um picnômetro [44]. ....	18
Figura 6 - Difractogramas das amostras com e sem aditivo calcinadas a 650 °C. ....	27
Figura 7 - Difractogramas das amostras com e sem aditivos calcinadas a 750 °C. ....	29
Figura 8 – Áreas de superfície específicas das amostras calcinadas a 650 °C. ....	32
Figura 9 – Áreas de superfície específicas das amostras calcinadas a 750 °C. ....	33
Figura 10 – Áreas de contorno de grão (verde) e de superfície específica (amarelo) (adaptado) [28]. ....	34
Figura 11 - Concentração de íons lítio na superfície dos pós calcinados a 650 °C. ....	38
Figura 12 - Concentração de íons lítio na superfície dos pós calcinados a 750 °C. ....	40

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Sequência de transformações das diferentes estruturas metaestáveis de $\text{Al}_2\text{O}_3$ e suas transformações até a fase estável $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [11]:.....	5
Tabela 2 - Proporções molares dos pós cerâmicos para amostras calcinadas a 650 e 750 °C .....	13
Tabela 3 - Análise química dos pós de alumina com e sem aditivo, calcinadas a 650 °C por 15h. ....	22
Tabela 4 - Análise química das amostras de alumina com e sem aditivos calcinadas a 750 °C por 15h. ....	23
Tabela 5 – Proporção molar de Al, proporção molar de Li e %mol de Li por mol de alumínio para amostras calcinadas a 650 °C. ....	25
Tabela 6 - Proporção molar de Al, proporção molar de Li e %mol de Li por mol de alumínio para amostras calcinadas a 750 °C. ....	26
Tabela 7 – Tamanho dos cristalitos e parâmetros de rede das amostras calcinadas a 650 °C. ....	28
Tabela 8 – Tamanho dos cristalitos e parâmetros de rede das amostras calcinadas a 750 °C. ....	30
Tabela 9 - Valores de densidade, tamanho de cristalito, AST, ASE, ACG e ACG/ASE para amostras calcinadas a 650 °C.....	35
Tabela 10 - Valores de densidade, tamanho de cristalito, AST, ASE, ACG e ACG/ASE para as amostras calcinadas a 750° C.....	36
Tabela 11 – Solubilidade dos íons obtidos por lixiviação dos pós calcinados a 650 °C – não foi detectado solubilização do alumínio para todas as amostras.....	37
Tabela 12 – Solubilidade dos íons obtidos por lixiviação dos pós calcinados a 750 °C – não foi detectado solubilização do alumínio para todas as amostras.....	39

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>BET</b>	Brunauer, Emmett and Teller (método de adsorção)
<b>DRX</b>	Difração de Raios X
<b>ASE</b>	Área de Superfície Específica
<b>AST</b>	Área de Superfície Total
<b>ACG</b>	Área de contorno de grão
<b>PHE</b>	Picnometria com intrusão de gás Hélio
<b>SPS</b>	Spark Plasma Sintering
<b>ICP-OES</b>	Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry)
<b>ACG</b>	Área de Contorno de Grão
<b>LD0,0-650</b>	Amostra de $\gamma$ -alumina sem dopante, calcinada a 650 °C
<b>LD0,1-650</b>	Amostra de $\gamma$ -alumina com 0,1mol%Li <sup>+</sup> , calcinada a 650 °C
<b>LD0,5-650</b>	Amostra de $\gamma$ -alumina com 0,5mol%Li <sup>+</sup> , calcinada a 650 °C
<b>LD1,0-650</b>	Amostra de $\gamma$ -alumina com 1mol%Li <sup>+</sup> , calcinada a 650 °C
<b>LD3,0-650</b>	Amostra de $\gamma$ -alumina com 3mol%Li <sup>+</sup> , calcinada a 650 °C
<b>LD5,0-650</b>	Amostra de $\gamma$ -alumina com 5mol%Li <sup>+</sup> , calcinada a 650 °C
<b>LD10,0-650</b>	Amostra de $\gamma$ -alumina com 10mol%Li <sup>+</sup> , calcinada a 650 °C
<b>LD0,0-750</b>	Amostra de $\gamma$ -alumina sem dopante, calcinada a 750 °C
<b>LD0,1-750</b>	Amostra de $\gamma$ -alumina com 0,1mol%Li <sup>+</sup> , calcinada a 750 °C
<b>LD0,5-750</b>	Amostra de $\gamma$ -alumina com 0,5mol%Li <sup>+</sup> , calcinada a 750 °C
<b>LD1,0-750</b>	Amostra de $\gamma$ -alumina com 1mol%Li <sup>+</sup> , calcinada a 750 °C
<b>LD3,0-750</b>	Amostra de $\gamma$ -alumina com 3mol%Li <sup>+</sup> , calcinada a 750 °C
<b>LD5,0-750</b>	Amostra de $\gamma$ -alumina com 5mol%Li <sup>+</sup> , calcinada a 750 °C

**LD10,0-750**

Amostra de  $\gamma$ -alumina com 10mol%Li<sup>+</sup>, calcinada a 750 °C

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>2</b>
	2.1 Materiais nanocristalinos .....	2
	2.2 Aplicações e estruturas da alumina .....	3
	2.3 Síntese da alumina .....	4
	2.4 Método dos precursores poliméricos .....	6
	2.5 Transformações de fase da alumina e a influência de aditivos.....	7
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>11</b>
	3.1 Objetivos gerais .....	11
	3.2 Objetivos específicos .....	11
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>12</b>
	4.1 Síntese.....	12
	4.2 Rendimento e dopagem das resinas precursoras.....	13
	4.3 Calcinação .....	13
	4.4 Caracterização das Amostras .....	14
	4.4.1 Fluorescência de Raios X.....	14
	4.4.2 Difractometria de raios X .....	16
	4.4.3 Picnometria com intrusão de gás Hélio .....	17
	4.4.4 Espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado .....	18
	4.4.5 Método de lixiviação seletiva .....	19
	4.4.6 Área de superfície específica por adsorção de N <sub>2</sub> .....	20
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>21</b>
	5.1 Composição química .....	21
	5.1.1 Amostras calcinadas a 650 °C .....	21
	5.1.2 Amostras calcinadas a 750 °C .....	23
	5.2 Quantificação do dopante .....	25
	5.3 Difractometria de raios X e tamanho de cristalito .....	26
	5.3.1 Amostras calcinadas a 650 °C .....	26
	5.3.2 Amostras calcinadas a 750 °C .....	29
	5.4 Área de superfície específica por adsorção de N <sub>2</sub> .....	31
	5.5 Área de contorno de grão .....	33
	5.6 Cálculo de excesso de Li nas interfaces e bulk .....	36

5.6.1	Amostras calcinadas a 650 °C .....	36
5.6.2	Amostras calcinadas a 750 °C .....	38
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>41</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>42</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Materiais nanocristalinos possuem um enorme potencial de aplicação devido às suas propriedades únicas quando comparados aos materiais em escalas maiores, ou *bulk*. Os trabalhos dedicados aos materiais nanocristalinos são desafiadores devido às dificuldades em seu desenvolvimento que não se restringem a entender apenas as propriedades destes materiais, mas também a desenvolver métodos de síntese, que permitam o controle da nanoestabilidade durante sua aplicação. Suas propriedades diferenciadas se devem principalmente ao fato de que os materiais nanocristalinos possuem uma alta densidade de interface, consequência de sua enorme área interfacial por unidade de volume. Deste modo, estes materiais tem grande potencial em aplicações onde os átomos cumprem um papel importante, como por exemplo, em processos catalíticos e de adsorção.

O material alvo deste estudo é a alumina em sua fase gama, que vem sendo estudada na estabilização de suas diferentes fases metaestáveis, através da introdução de aditivos e cujo o mecanismo de ação ainda não está bem esclarecido. Este projeto tem como base a visão de que, durante a síntese e calcinação, os íons utilizados na dopagem segregam na superfície e nos contornos de grão das nanopartículas, duas regiões com excesso de energia e extremamente abundantes em materiais nanocristalinos. Esta segregação de lítio iônico em condições de equilíbrio durante a síntese da  $\gamma$ -alumina foi demonstrada pela técnica da lixiviação seletiva. O objetivo deste estudo foi demonstrar como a segregação do  $\text{Li}_2\text{O}$  afeta a estrutura da alumina e sua nanoestabilidade. Este estudo é fundamental para a otimização de processos de fabricação de materiais nanocristalinos permitindo a expansão deste tema na ciência e na indústria.

Neste projeto foram sintetizadas amostras de alumina pura e dopada com diferentes concentrações de  $\text{Li}^+$ . O método utilizado para a síntese foi o dos precursores poliméricos baseado na patente de Pechini. Os materiais foram caracterizados por Fluorescência de Raios X, Difratomia de Raios X, Picnometria de Gás Hélio, Espectrometria de Emissão Óptica e Área de Superfície Específica por Adsorção de  $\text{N}_2$ .

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 *Materiais nanocristalinos*

Materiais nanocristalinos são policristais com tamanho de cristalito entre 1 e 100 nm e alta densidade de interfaces ( $\sim 10^{19}/\text{cm}^3$ ). Nestes materiais a fração volumétrica da componente interfacial é comparável com a fração volumétrica de cristais [1]. Materiais nanocristalinos abrem um novo campo tecnológico e sua alta densidade de interface leva a uma enorme área interfacial por unidade de volume, 1 mm<sup>3</sup> de volume tem uma área interfacial na ordem de m<sup>2</sup> [1]. Estes materiais têm grande potencial em aplicações onde os átomos das interfaces cumprem um papel importante, por exemplo, em processos catalíticos e de absorção. A difusão nestes materiais é comparável ou até maior que a difusão em um rápido curto-circuito ao longo dos contornos de grão. Em outras palavras, materiais nanocristalinos podem representar os meios para a manufatura de sólidos com altas difusividades. Devido ao pequeno tamanho dos cristalitos, as interfaces podem formar uma densa rede de caminho de rápida difusão através do material nanocristalinos [1]. Os estudos atuais de materiais nanocristalinos fundamentam-se no entendimento de como estas propriedades diferenciadas se manifestam no material quando seus cristalitos atingem dimensões nanométricas, abrindo assim possibilidades de otimizar o desempenho destes materiais e controlar o tamanho e forma de suas partículas, ao invés de se alterar, por exemplo, sua composição química.

Como exemplo, algumas propriedades são dependentes do tamanho de seus nanocristais e podem gerar aplicações em materiais para dispositivos ópticos, eletrônicos, magnéticos, mecânicos, fotocatalíticos, sensores, na biomedicina, na indústria de alimentos, em cosméticos, em medicamentos ou geração de energia [2]. Diversas rotas de síntese podem ser utilizadas para manufatura de nanomateriais, como por exemplo, síntese química a partir de sais, porém, para a produção de alumina, o método a partir de um precursor polimérico, baseado na patente de Pechini, tem se demonstrado eficaz na preparação de pós com alta homogeneidade e reatividade química [3–5]. Suas vantagens principais estão ligadas à nucleação múltipla e isolada durante a pirólise do polímero, a formação dos óxidos, a facilidade de adição de dopantes e ao controle de tamanho (material nanocristalino), e formação



de fases através de diferentes temperaturas de calcinação.

## **2.2 Aplicações e estruturas da alumina**

Apesar de quase 95% da produção da alumina ser utilizada para a produção de alumínio metálico, vem ocorrendo um aumento do mercado especializado em diversas aplicações. Devido sua alta temperatura de fusão (2054 °C) e por ser muito estável e não reativa, têm aplicações em componentes de alta temperatura, substratos catalisadores, implantes biomédicos, entre outros. A dureza, tenacidade e resistência a abrasão da alumina estão entre os mais altos para óxidos, tornando-a viável ao uso como material abrasivo, rolamentos e ferramentas de corte. Sua resistência elétrica também é alta, assim sendo utilizada pura e como componentes elétricos e componentes de isolantes elétricos. A alumina possui uma excelente transparência ótica ( $\lambda=2,325 \mu\text{m}$ ), e junto com aditivos como cromo e titânio, é muito utilizada como peças preciosas (rubis e safiras) e lasers (rubis). Por conta de seu alto ponto de fusão, inércia química e transparência, tem sua aplicação em tubos de lâmpadas de alta pressão [2]. Estas propriedades e aplicações estão diretamente relacionadas com suas fases cristalinas. Sua natureza é dependente de fatores, tais como, as suas formas cristalinas e impurezas na estrutura e sua microestrutura. As suas fases cristalinas mais comuns são: alfa, gama, delta, eta, teta, kappa e chi [6]. A fase alfa, também conhecida como corundum, é a termodinamicamente estável em todas as temperaturas à pressão ambiente (1 atm), porém, os outros polimorfos são metaestáveis à temperatura ambiente. Estes polimorfos são chamados de aluminas de transição e são metaestáveis com diferentes energias de superfície. A alumina de transição mais comumente estudada na literatura é a  $\gamma$ -alumina, uma forma policristalina de alta área superficial específica, e conseqüentemente alta energia de superfície, e propriedades estruturais e aplicações bem diferentes da  $\alpha$ -alumina, estando estas principalmente relacionadas a catalisadores.

A estrutura reportada na literatura para a  $\gamma$ -alumina é a de espinélio com defeitos (cúbica) [7]. Esses defeitos ocorrem devido a estequiometria da estrutura do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que não cabe na estrutura espinélio. Se todos os espaços catiônicos da estrutura fossem preenchidos, haveria um excesso de átomos de alumínio, assim, alguns desses espaços devem estar vazios, para se manter a estequiometria na gama

alumina. Esses espaços são chamados de sítios octaédricos e tetraédricos. A maior parte dos resultados experimentais na literatura, apontam que o alumínio deve ocupar os sítios tetraédricos. A figura 1 demonstra a estrutura teórica da  $\gamma$ -alumina.

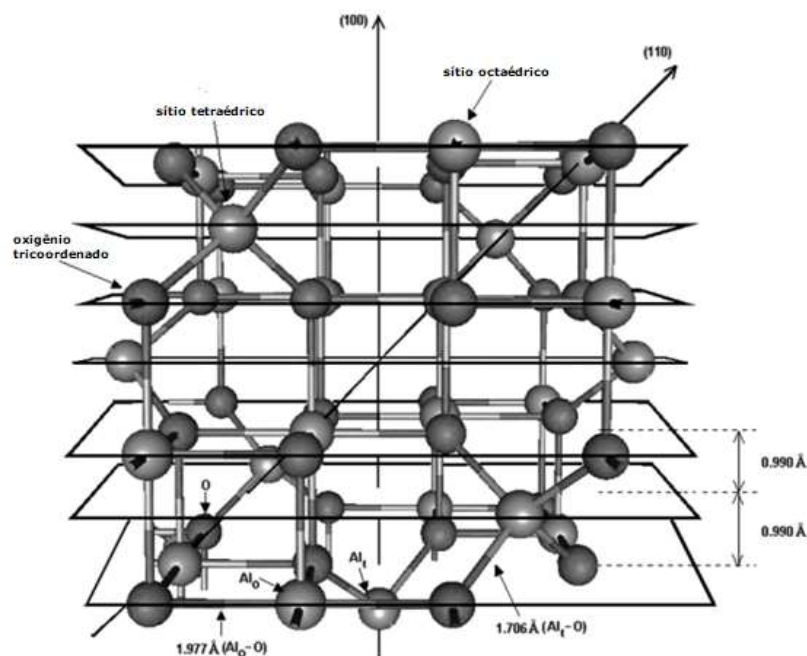


Figura 1 - Célula unitária do tipo espinélio da  $\gamma$ -alumina (adaptado) [8]; Al<sub>o</sub>: alumínio de posição octaédrica; Al<sub>t</sub>: alumínio de posição tetraédrica.

### 2.3 Síntese da alumina

Após Karl Joseph Bayer, um químico austríaco, inventar uma produção de baixo custo e viável de alumina (óxido de alumínio) em 1888 enquanto trabalhava em São Petersburgo, a alumina se tornou a principal matéria-prima na produção de alumínio. Ele adicionou bauxita em uma solução alcalina aquecida em recipiente fechado, com a bauxita se dissolvendo, mas não por completo. Bayer descobriu que dentro da parte não dissolvida não havia alumínio, e com isso deduziu que todo alumínio da bauxita fora transferido para a solução durante o processo [9].

A bauxita, essencialmente, é uma alumina hidratada em uma mistura específica de três minérios: gibbsita (Al(OH)<sub>3</sub>), boehmita ( $\gamma$ -AlO(OH)) e diáspora ( $\alpha$ -AlO(OH)), combinados com algumas impurezas, sendo as mais comuns, argila, sílica, óxido de ferro e dióxido de titânio [10]. O beneficiamento desta matéria-prima é baseado no

processo Bayer. O processo envolve a digestão da bauxita moída em uma solução de hidróxido de sódio (soda cáustica) em temperatura de até 270 °C. Nestas condições, após dissolução de todo o alumínio, ocorre a separação das impurezas (chamada de lama vermelha), entre outros resíduos insolúveis ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ), através de decantação ou filtração. Após essa separação dos sólidos, ocorre a precipitação do hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Ao final, o hidróxido formado, é calcinado a 1200 °C sendo convertido à fase termodinamicamente estável da alumina (alfa). A alumina no final do processo depende da mistura da bauxita utilizada. Isso ocorre porque há diferentes concentrações e tipos de hidratos de alumina presentes nos diferentes depósitos de bauxita. Com isso, a estrutura passa por um certo número de transições durante a desidratação dos hidratos na fase de aquecimento. A sequência pela qual os hidratos podem passar, dependerá do grau de sua hidratação. Estudos demonstraram a sequência de transformações, em atmosfera de ar seco ou durante a evaporação, quando os hidratos são aquecidos, conforme a Tabela 1 [11, 12]:

Tabela 1 - Sequência de transformações das diferentes estruturas metaestáveis de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e suas transformações até a fase estável  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [11]:

---

<b>Estrutura hexagonal</b>
$\alpha\text{-AlOOH}$ (diásporo) $\rightarrow$ 700-800 °C $\rightarrow$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ (gibbsita) $\rightarrow$ 150-300°C $\rightarrow$ $\chi$ $\rightarrow$ 650-750 °C $\rightarrow$ $\kappa$ $\rightarrow$ 1000°C $\rightarrow$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
$5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (todimo) $\rightarrow$ 700-800 °C $\rightarrow$ $\kappa'$ $\rightarrow$ 750 °C $\rightarrow$ $\kappa$ $\rightarrow$ 900 °C $\rightarrow$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
<b>Estrutura cúbica</b>
$\gamma\text{-AlOOH}$ (boemita) $\rightarrow$ 300-500 °C $\rightarrow$ $\gamma$ $\rightarrow$ 700-800 °C $\rightarrow$ $\delta$ $\rightarrow$ 900-1000 °C $\rightarrow$ $\theta$ $\rightarrow$ 900-1000 °C $\rightarrow$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ (bayerita) $\rightarrow$ 200-300 °C $\rightarrow$ $\eta$ $\rightarrow$ 600-800 °C $\rightarrow$ $\theta$ $\rightarrow$ 1000-1100 °C $\rightarrow$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

---

Desde que o processo Bayer foi inventado em 1888, não houve mudanças essenciais no processo de refinamento. A alumina assim produzida, tem geralmente uma variação de tamanho de domínio cristalino entre 40 e 100  $\mu\text{m}$ , sendo, geralmente na forma cristalina de fase alfa. Além disso, possui em torno de 0,3% (em massa) de  $\text{Na}_2\text{O}$  e 0,01% de  $\text{SiO}_2$  como impurezas, mesmo assim,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com pureza de ~99,6%

ou mais pode ser obtida. Para a maior parte das aplicações, como matéria-prima para cerâmicas, a alumina pode ser utilizada neste grau de pureza. No entanto, para aplicações mais específicas, tais como, materiais eletrônicos e velas de ignição, alumina de baixo sódio (com menos de 0,1% de  $\text{Na}_2\text{O}$ ) é utilizada. Mesmo tendo sido aperfeiçoado nos últimos anos, o processo Bayer atingiu um limite de 99,9% de pureza na produção de alumina 3N. Outros processos, como dissolução e reprecipitação em solução e o método sol-gel têm sido aplicados na produção de alumina 4N (99,99%) e 5N (99,999%), gerando cristalitos com diâmetros entre 0,2 e 1,0  $\mu\text{m}$ . Estes produtos têm atraído interesse como materiais para monocristais de alumina e cerâmicas transparentes.

#### **2.4 Método dos precursores poliméricos**

Neste método, os cátions metálicos são adicionados através da quelação por um ácido carboxílico (com preferência ao ácido cítrico) e os quelatos são misturados a um poliálcool (etilenoglicol), em temperaturas da ordem de 70-150 °C. Diversos sais podem ser utilizados como fonte de cátions, tais como, nitrato de alumínio e cloreto de lítio, que foram utilizados neste trabalho.

O aquecimento causa uma reação de esterificação - uma reação de condensação entre o ácido cítrico e o etileno glicol, com a formação de moléculas de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) como subproduto - entre 120 e 250 °C -, onde a maior parte da água formada como produto é removida, resultando numa resina polimérica viscosa com os quelados distribuídos na rede, a qual constitui o precursor polimérico. O esquema de complexação do citrato metálico, esterificação e polimerização, envolvidos no método é mostrado na Figura 2.

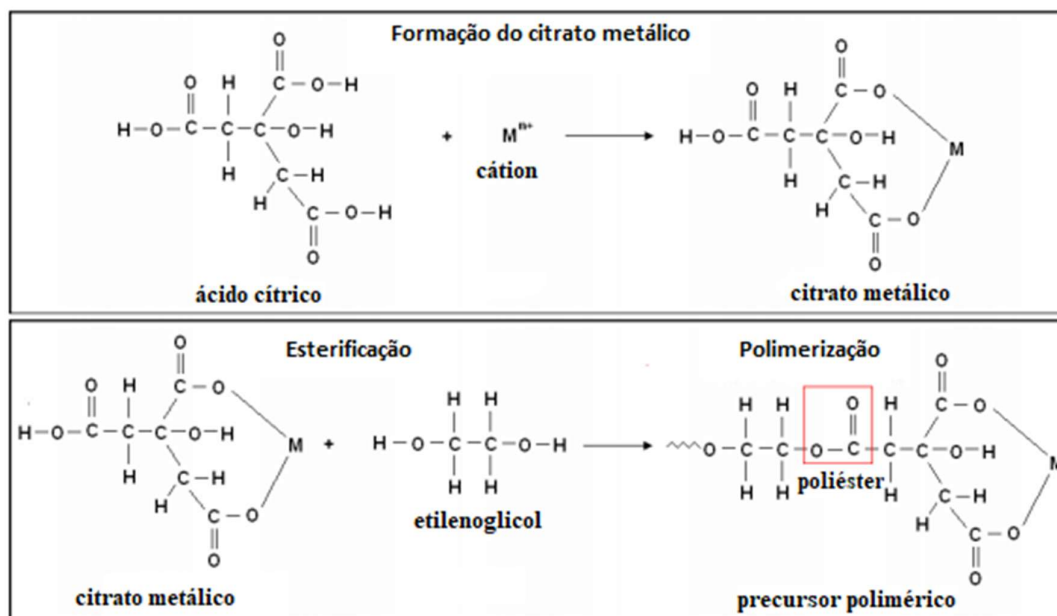


Figura 2 - Formação do poliéster durante a síntese pelo método dos precursores poliméricos (adaptado) [13].

Após a polimerização e obtenção da resina, é necessária a queima desta sob ar atmosférico (ou oxigênio) para provocar a pirólise do polímero e a estruturação por volta de 450 °C. O produto desse tratamento térmico é calcinado para formar os cristalitos das misturas dos óxidos desejados em temperaturas no intervalo entre 500 e 900 °C, resultando em um pó nanométrico de elevada área de superfície específica [14].

## 2.5 Transformações de fase da alumina e a influência de aditivos

Um meio eficaz para o controle da transformação da alumina  $\gamma$ - $\alpha$ , é o uso de aditivos (dopantes). Estes aditivos são usualmente íons incorporados na estrutura do material, e podem promover tanto o aumento quanto a diminuição da temperatura de transformação da fase. Diversos aditivos podem ser utilizados, como por exemplo, cátions  $Mg^{2+}$  e  $Zr^{4+}$ . A adição dos cátions de magnésio aumenta a taxa de transformação das aluminas de transição  $\gamma$  e  $\delta$  para a forma  $\alpha$  [15]. Também foi estudada a influência do vapor de água na taxa de transformação  $\gamma$  -  $\alpha$  da  $Al_2O_3$  sem dopantes. Foi demonstrado que a presença da água adsorvida em sua superfície

aumenta a taxa de transformação de fase [16]. O efeito do cromo e do ferro em solução sólida na taxa de conversão de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  para  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  foi investigado usando espectroscopia de reflectância e susceptibilidades magnéticas [17]. Os resultados mostraram que o cromo existe como  $\text{Cr}^{6+}$  na  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e como  $\text{Cr}^{3+}$  na  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , com a fase  $\theta$  sendo a intermediária. Estes dopantes fazem com que as fases intermediárias se formem rápido, e suas taxas de conversões para  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  sejam aumentadas quando adicionados 2 e 5% (em massa) de íons de ferro, porém diminuem com 2 e 4% (em massa) com os íons de cromo.

Analisando a composição de fases de amostras de alumina contendo íons de cromo, cobre e níquel, pela técnica de DRX, foi observado que na sequência de estabilidade dos polimorfos de  $\gamma - \alpha$ , as amostras contendo cátions  $\text{Cr}^{3+}$ , a conversão/transformação ocorre passando pela fase  $\delta$  com o cátion solúvel em sua estrutura. Já aquelas contendo  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , a fase  $\delta$  não é observada durante as transformações. Os autores sugeriram que os cátions bivalentes ( $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ ) estão localizados nos sítios tetraédricos, enquanto os cátions  $\text{Al}^{3+}$  ocupam somente as posições octaédricas, inibindo assim o rearranjo da estrutura [18].

Estudos da influência de aditivos óxidos que formam uma fase líquida com uma concentração relativamente baixa, mostram que a zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) retarda fortemente a transformação  $\gamma - \alpha$  [19], enquanto o  $\text{ZnF}_2$  influencia de forma oposta, chegando a diminuir a temperatura de transformação  $\gamma - \alpha$  para  $990\text{ }^\circ\text{C}$  em comparação aos  $1216\text{ }^\circ\text{C}$  da  $\gamma$ -alumina sem aditivo [20]. Outros óxidos, como:  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2 + \text{CuO}$ ,  $\text{TiO}_2 + \text{MnO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  e  $\text{Li}_2\text{O}$ , também diminuem a temperatura de transformação  $\gamma - \alpha$ , porém, não tão efetivos quanto o do  $\text{ZnF}_2$ . Os autores sugeriram que o  $\text{CuO}$  forma uma fase líquida a temperaturas menores que a temperatura normal de transformação. Visto que a transformação  $\gamma - \alpha$  ocorre por nucleação e crescimento, esta pode ser assim acelerada pela fase líquida que permite um aumento no transporte de massa via mecanismo de solução e precipitação, com evidências indiretas demonstradas através das morfologias de suas partículas. Por outro lado, cátions monovalentes retardaram a temperatura de transição na seguinte ordem :  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$  [21]. A fase  $\beta$ -alumina foi identificada devido a reação dos aditivos com a alumina na região próxima a temperatura de transição de fases para todos os cátions, menos para o  $\text{Li}^+$ . O mecanismo proposto é a supressão da difusão do  $\text{Al}^{3+}$  nos grãos através da formação de uma camada amorfa ou uma barreira de  $\beta$ -alumina. Todos esses

resultados, demonstram que os aditivos podem influenciar tanto na temperatura, quanto na taxa de transformação da fase  $\gamma - \alpha$ , e podem mudar a sequência de fases de transições intermediárias.

A produção e aplicação técnicas de materiais nanocristalinos requerem uma estabilização adequada de sua nanoestrutura para garantir suas propriedades. Esta estrutura está diretamente ligada à densidade de interfaces – superfície, contorno de grão e *bulk* -, que atuam no material como força motriz para o crescimento de grãos [22]. Portanto, é importante o desenvolvimento de técnicas que inibam o crescimento de grãos durante a aplicação do material, mantendo as propriedades atribuídas à estrutura de grãos nanométricos.

Quando adicionados durante a síntese, íons aditivos podem seguir três caminhos: a – difundir na rede cristalina formando uma solução sólida com o material matriz; b – Migrar para as interfaces das partículas (superfície e contorno de grão), fenômeno chamado de segregação nas interfaces; c – nuclear uma segunda fase. Não há uma separação entre esses caminhos durante a síntese, podendo o aditivo seguir um ou mais caminhos simultâneos. Entretanto, cada posição dos aditivos leva a mudanças distintas na energia livre total do sistema. A acomodação do aditivo será determinada por um balanço energético entre esses fenômenos. A configuração final, considerando os sistemas em equilíbrio termodinâmico, será observada com a distribuição de menor energia.

Se uma pequena quantidade de componente com uma elevada energia de interface for inserida, o sistema tende a formar uma solução sólida aumentando o parâmetro de difusão. Porém, se um componente de menor energia de interface for inserido, será observada uma tendência a se concentrar na camada superficial diminuindo assim a energia de superfície de acordo com a equação 1 [23]:

$$\gamma = \gamma_i + \Gamma_i \Delta H_{seg} \quad (1)$$

onde,  $\gamma$  é a energia de interface com o dopante segregado,  $\gamma_i$  é a energia da interface da matriz sem aditivo,  $\Gamma_i$  é o excesso de soluto segregado na interface e  $\Delta H_{seg}$  representa a entalpia de segregação e é negativa.

Assim, a segregação de um dopante na interface ou a formação sólida de componente podem interferir no tamanho final das partículas durante um tratamento térmico, pela mudança da difusão e/ou da energia das interfaces. Durante o seu crescimento com temperatura constante o tamanho da partícula é descrito por Ostwald, Ripening [24] (equação 2):

$$d^n - d_0^n = D \cdot \gamma \cdot t \cdot k \quad (2)$$

onde  $d$  é o raio da partícula no tempo  $t$ ,  $d_0$  é o raio inicial da partícula,  $D$  é o coeficiente de difusão,  $\gamma$  é a energia de interface,  $k$  uma constante cinética que contém a temperatura e  $n$  é um fator cinético que depende das hipóteses sobre os mecanismos de crescimento [25]. O tamanho da partícula está relacionado com fatores cinéticos da difusão e, com isso, o tamanho tende a um valor de equilíbrio com o aumento do tempo de tratamento térmico.

A configuração final observada, considerando os sistemas em equilíbrio mecânico, será, portanto, interpretada como a distribuição de menor energia. Esta distribuição está ligada à transformação de fase pelas energias do sistema. O excesso de interface de um aditivo nas partículas, anteriores à transformação, por exemplo, estará relacionado a uma diminuição de energia de superfície [21], podendo estabilizar a estrutura e postergar a temperatura de transformação.



### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 *Objetivos gerais*

Este estudo tem como objetivo avaliar os efeitos da adição do íon  $\text{Li}^+$  em diferentes concentrações sobre a estabilidade da fase gama da alumina, investigando o desenvolvimento da partícula, em especial sua variação de área superficial específica a qual está ligada ao equilíbrio energético das partículas, o que influencia no desenvolvimento de novas fases; através das seguintes análises:

#### 3.2 *Objetivos específicos*

- Síntese de alumina nanométrica, com e sem aditivo;
- Avaliação do efeito dos íons  $\text{Li}^+$  na transformação de fase da alumina sintetizada pelo método dos precursores poliméricos;
- Estudo do efeito dos íons  $\text{Li}^+$  nos tamanhos críticos da transformação de fase  $\gamma - \alpha$ ;
- Determinação dos excessos de superfície nos sistemas dopados;

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Síntese

O método escolhido para a síntese dos pós foi o método dos precursores poliméricos, proposto e patentado por Pechini [37]. Este método propõe uma via de preparação de óxidos limitante da adição de contra íons inorgânicos na estrutura, permitindo a cristalização lenta das partículas, facilitando a adição destes íons.

Além do pó de  $\gamma$ -alumina puro (sem dopagem), seis diferentes concentrações com aditivo (íons  $\text{Li}^+$ ) foram utilizadas (0,1, 0,5, 1, 3, 5 e 10 em mol%) no estudo.

Os reagentes utilizados para a obtenção da resina polimérica foram:

- Etilenoglicol P.A. ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) - (Synth>99%);
- Ácido Cítrico Anidro P.A. ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) – (Synth>98%);
- Nitrato de Alumínio – ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) – (Synth>98,0-102,0%);
- Cloreto de Lítio – ( $\text{LiCl}$ ) – (Synth>98,9%);

O precursor polimérico foi preparado adicionando o nitrato de alumínio à uma solução de etileno glicol com ácido cítrico e nitrato de alumínio em proporção de 29%, 28% e 43% em massa, respectivamente. Estes valores foram obtidos, mantendo a proporção 60:40 entre o ácido cítrico e etileno glicol, o que gera uma espuma porosa no momento da calcinação, facilitando a oxigenação do sistema [14]. O ácido cítrico foi adicionado ao etilenoglicol a 70 °C até sua total solubilização. Logo depois, o nitrato de alumínio foi adicionado e a mistura foi aquecida até 110 °C, quando começa a polimerização. Pelo fato de o sal metálico utilizado ser um nitrato, nesta fase há o desprendimento do gás  $\text{NO}_x$ , de cor alaranjada. Assim, manteve-se o sistema aquecido até que a resina ficasse homogênea e translúcida.

## 4.2 *Rendimento e dopagem das resinas precursoras*

Foram efetuadas as termogravimetrias das resinas utilizando um forno mufla a 1000 °C por 5h. Nesta temperatura todos os carbonatos e orgânicos se decompõe em óxido, sendo possível o cálculo do rendimento das resinas.

A dopagem das nanopartículas de alumina foi efetuada adicionando soluções do aditivo em concentrações calculadas à resina. As soluções ficaram em agitação por cerca de 15 min em agitador magnético a 70 °C para garantir a homogeneização química do aditivo na alumina.

## 4.3 *Calcinação*

As resinas poliméricas foram calcinadas em duas etapas. A primeira a 450 °C por 4 h para decomposição da matéria orgânica, [21] cujo resultado foram espumas porosas que foram posteriormente desagregadas em um almofariz de ágata. Na segunda calcinação foram utilizadas as temperaturas de 650 e 750 °C por 15 h com taxa de aquecimento de 1 °C/min e fluxo constante de ar (60 mL/min). Nesta etapa ocorre a oxidação dos cátions, estabilização dos tamanhos de partículas, e a obtenção da fase desejada ( $\gamma$ -alumina) [38].

A temperatura de 750 °C foi utilizada pois os pós obtidos a 650 °C aparentavam ter carbono adsorvidos na superfície, o que estaria impedindo a análise isolada do comportamento do lítio na superfície das amostras. Para simplificação ao longo desta dissertação, as amostras foram rotuladas de acordo com a Tabelas 2.

Tabela 2 - Proporções molares dos pós cerâmicos para amostras calcinadas a 650 e 750 °C

<b>Amostras calcinadas a 650 °C</b>	<b>Amostras calcinadas a 750 °C</b>	<b>Dopagem (%mol Li)</b>
LD0,0-650	LD0,0-750	0,0
LD0,1-650	LD0,1-750	0,1
LD0,5-650	LD0,5-750	0,5
LD1,0-650	LD1,0-750	1,0
LD3,0-650	LD3,0-750	3,0
LD5,0-650	LD5,0-750	5,0
LD10,0-650	LD10,0-750	10,0

#### **4.4 Caracterização das Amostras**

As análises químicas e microestrutural das amostras de gama alumina foram realizadas por meio das técnicas de fluorescência de raios X, difração de raios X, espectroscopia de emissão óptica, picnometria com intrusão de gás Hélio e adsorção de nitrogênio.

##### **4.4.1 Fluorescência de Raios X**

Fluorescência de Raios X é um método não destrutivo usado para análise elemental de materiais. Uma fonte de raios X é irradiada nas amostras o que faz com que os elementos dessas amostras emitam (ou fluoresçam) suas características de raios X [39]. Um sistema de detecção é utilizado para medir as posições dos picos desse raio X fluorescente para identificação qualitativa dos elementos presentes no material, e para medir as intensidades desses picos para determinação quantitativa da composição. Todos os elementos, exceto os de baixo número atômico ( $Z$ ), por exemplo, H, He e Li, podem ser analisados por essa técnica. Pode-se analisar inclusive os íons de cloro, que pode estar contido nos pós sintetizados devido ao uso do LiCl.

O sistema de análise química por fluorescência de raios X é constituído por uma fonte para a excitação das amostras, um detector que identifica e separa os raios X característicos, uma placa multicanal que registra o espectro obtido e a eletrônica necessária para a alimentação do sistema e amplificação dos sinais provenientes do detector [40]. A figura 3 mostra um esquema simplificado dessa metodologia.

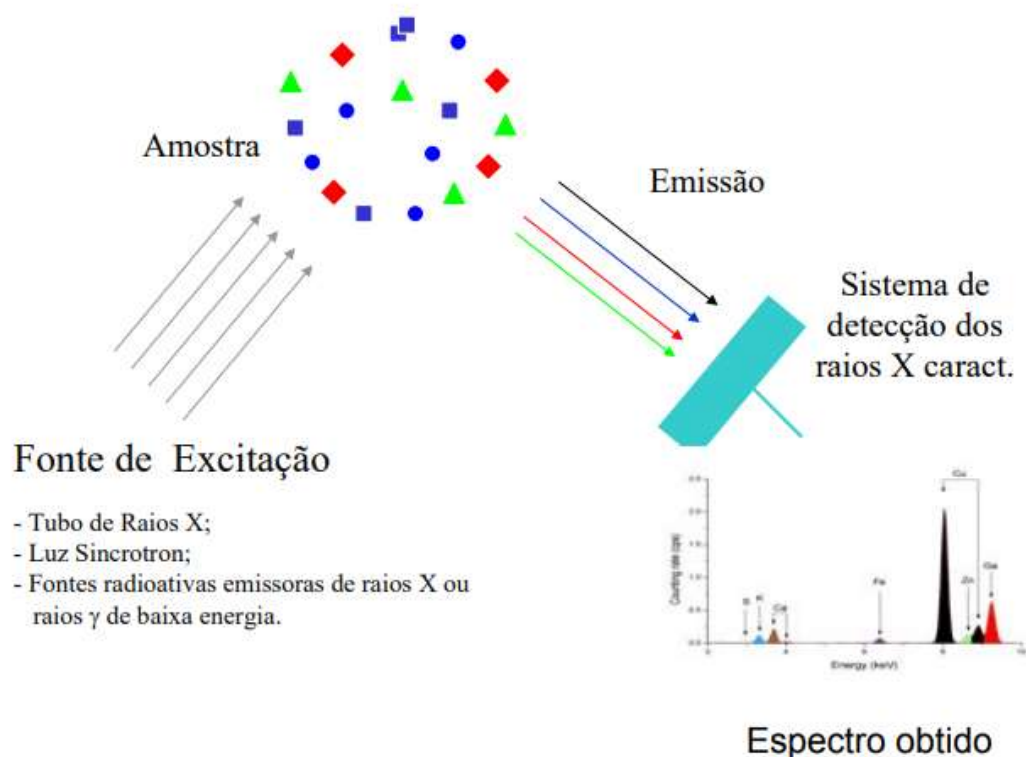


Figura 3 - Etapas da análise de FRX (esquema de excitação da amostra e detecção) (adaptado) [40].

A equação 3 correlaciona a intensidade de raios X característicos emitidos com a concentração dos elementos presentes na amostra [40]:

$$I_i = C_i S_i A \quad (3)$$

onde  $I_i$  é a intensidade do elemento  $i$ ,  $C_i$  é a concentração do elemento  $i$  na amostra,  $S_i$  é a sensibilidade do sistema de medidas para o elemento  $i$  e  $A$  é o fator de absorção da matriz.

No presente estudo foram utilizadas amostras prensadas, com calibração STD-1 (Standardless), relativa à análise sem padrões dos elementos químicos compreendidos entre o flúor e o urânio. Foi usado um espectrômetro de fluorescência de raios X da marca PANalytical, modelo Zetium.

#### 4.4.2 Difractometria de raios X

A difratometria de raios X é uma das principais técnicas de caracterização de materiais cristalinos, com ampla aplicação nas áreas de engenharia e ciência de materiais, engenharia metalúrgica, engenharia de minas, geociências, entre outras.

A difração é um fenômeno de interferência construtiva que ocorre quando uma onda em propagação encontra obstáculos regularmente espaçados, os quais possuem dimensões com magnitudes comparáveis ao comprimento de onda. Nos materiais cristalinos, estes obstáculos constituem a própria estrutura cristalina do material, na qual poderá ocorrer a difração de raios X dependendo das condições do caminho percorrido e do comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição pode ser expressa pela equação da Lei de Bragg (equação 4), e visualizada na Figura 4:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4)$$

onde  $n$  é um número inteiro (ordem de difração),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  é a distância interplanar para o conjunto de planos e  $\theta$  é o ângulo de incidência dos raios X.

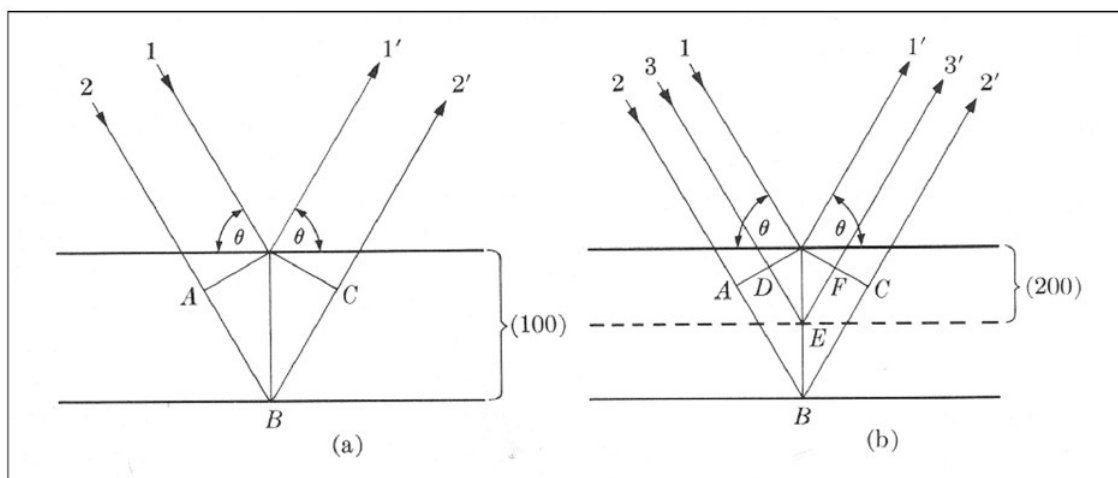


Figura 4 – Esquema de difração dos raios x incididos na amostra analisada, para diferentes planos: (a) 100 e (b) 100;200

Nesta técnica, a radiação emitida irá depender do tubo de raios X utilizado, mais especificamente do tipo de ânodo, o qual geralmente é constituído de cobre, além da geometria construtiva e dos filtros utilizados no equipamento.

Neste trabalho, utilizou-se o difratômetro da marca Philips, modelo X-PERT PRO PW 3040/00, com tubo de cobre (1,5406 Å), tensão de 45-40 kV/mA, tempo por passo de 100 segundos e condição de varredura normal na faixa de 2 a 90°. Os objetivos principais foram, a determinação das fases nas amostras, avaliação das suas cristalinidades, e determinação dos tamanhos dos cristalitos.

Os conjuntos de picos de intensidade para os diferentes ângulos  $\theta$  é característico para um determinado material. Sendo assim, é possível a identificação de fases cristalinas na amostra pela confrontação do difratograma gerado com um banco de dados (base de dados mantida pelo ICDD (*International Crystal Diffraction Database*)). No presente estudo foi utilizando o software X'Pert Highscore para identificação das fases cristalinas.

Os tamanhos dos cristalitos dos pós foram analisados pelo método de Rietveld usando o software *Materials Studio 6.0*. Este método permite a análise quantitativa de difratogramas por meio da comparação do padrão de difração de raios-X obtido, em relação ao padrão calculado utilizando-se os dados estruturais (parâmetros cristalográficos) das fases existentes na amostra [41]. Para a utilização deste método no software *Materials Studio*, é necessário avaliar a precisão do ajuste, o que pode ser feito a partir dos parâmetros  $R_{wp}$  (fator de perfil ponderado) e  $R_p$  (fator de perfil), os quais indicam se o padrão calculado está bem alinhado aos dados experimentais. Os valores reportados na literatura como sendo adequados para um bom ajuste pelo método de Rietveld são de aproximadamente até 22% e 2,6% para  $R_{wp}$  e  $R_p$ , respectivamente [42].

#### **4.4.3 Picnometria com intrusão de gás Hélio**

A utilização dessa técnica teve como propósito a medição da densidade das amostras estudadas. O gás hélio é geralmente usado, pois possui um raio atômico pequeno, suficiente para penetrar em poros nanométricos abertos.

A técnica de picnometria a gás determina a densidade real de um sólido por variação da pressão de um gás numa câmara de volume conhecido. O picnômetro

possui duas câmaras de volumes conhecidos: câmara amostral e câmara de expansão (Figura 5). A câmara amostral é pressurizada até uma pressão pré-determinada, e então, a válvula que conecta as câmaras é aberta afim de baixar a pressão desta. Pela variação da pressão, é possível determinar o volume ocupado pela amostra e com os dados da massa da amostra, a densidade real é calculada [43].

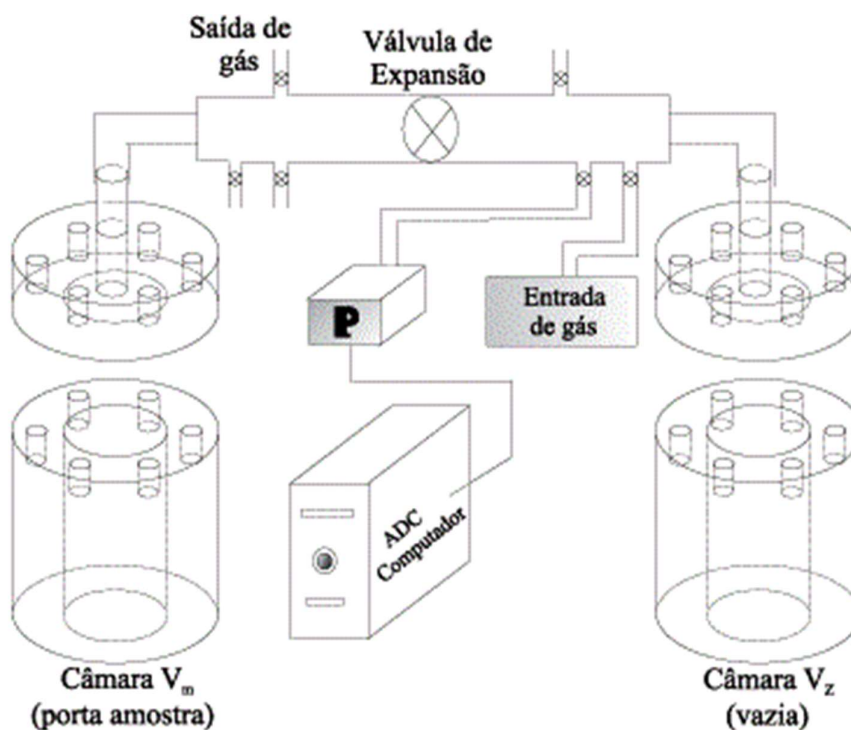


Figura 5 - Desenho esquemático de um picnômetro [44].

A determinação da massa específica foi efetuada em equipamento da marca Micromeritics, modelo AccuPyc II 1340, com 200 ciclos de purga (que visa remover a umidade e impurezas adsorvidas nas amostras). A análise foi realizada em alíquota seca em estufa (105 °C) por 12 horas.

#### 4.4.4 *Espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado*

O plasma indutivamente acoplado (ICP) se tornou a fonte mais popular para análise multielemental via espectrometria óptica desde a introdução dos primeiros instrumentos comerciais em 1974, com aproximadamente 6000 instrumentos de espectrometria por emissão óptica-ICP (ICP-OES) ao redor do mundo [45, 46].



Pode-se determinar aproximadamente 70 elementos diferentes pela técnica. ICP-OES geralmente é utilizada para análises em massa de amostras líquidas ou de sólidos dissolvidos em líquidos. As vantagens da ICP-OES são sua velocidade, ampla faixa dinâmica linear, limites de detecção na casa de partes por milhão (ppm), e poucos efeitos de interferência.

Um instrumento ICP-OES consiste em um sistema de introdução de amostra, uma tocha de plasma e um sistema de medida óptica. A amostra precisa ser introduzida no plasma numa forma que pode ser vaporizada e atomizada (pequenas gotas de solução, de sólido ou vapor). A tocha de plasma limita o plasma a um diâmetro de aproximadamente 18 mm. Os átomos e íons produzidos nesse plasma são excitados e emitem luz. Essa energia utilizada pode ser uma energia externa na forma de calor ou energia elétrica, nesse caso a energia é suprida por um plasma [47]. As intensidades dessa luz possuem comprimentos de ondas característicos e os elementos podem ser medidos e relacionados a uma concentração via curvas de calibração.

Os teores apresentados foram determinados por análise quantitativa em amostra preparada por fusão de tetraborato de sódio e dosados em espectrômetro de emissão óptica (ICP-OES).

#### **4.4.5 Método de lixiviação seletiva**

A lixiviação seletiva é uma técnica com o objetivo de se medir a composição da superfície de materiais nanocristalinos. O material escolhido deve possuir uma matriz insolúvel e um aditivo (que no caso deste estudo é o íon  $\text{Li}^+$ ) solúvel numa solução ácida ou aquosa, possibilitando assim, a lixiviação seletiva do aditivo da superfície enquanto preserva a matriz do material dopado [48].

Devido a solubilidade do  $\text{Li}_2\text{O}$  em água ser elevada, para o estudo da distribuição de lítio na superfície do material foi necessário realizar a sua lixiviação com água destilada. Esta lixiviação consiste na lavagem de aproximadamente 100,0 mg da alumina em pó em 2,0 g de água destilada, em banho de ultrassom por uma hora. A mistura é então centrifugada a 13.000 rpm por uma hora, 1,0 g do sobrenadante é coletado e diluído em 10,0 g de água destilada para análise por ICP

OES. Uma vez que os íons de alumínio também podem ser um pouco solúveis em água à temperatura ambiente, a análise destes íons também foi realizada.

#### **4.4.6 Área de superfície específica por adsorção de $N_2$**

A área de superfície específica foi obtida por análises de adsorção de  $N_2$  segundo o método de BET (Brunauer-Emmett-Teller). Este método é baseado num fenómeno físico de adsorção de gases nas camadas internas e externas de um material poroso. Material este, cercado e em equilíbrio por um gás que tem uma temperatura,  $T$ , e uma pressão relativa,  $P/P_0$ , que adsorve fisicamente uma certa quantidade de gás. Essa quantidade de gás adsorvido depende de sua pressão de vapor relativa proporcional à superfície interna e externa do material. A conexão entre a pressão relativa e a quantidade adsorvida de gás em uma temperatura constante é chamada de *isoterma de adsorção* [49].

Na prática, a técnica consiste em um pré-tratamento, no qual os vapores atmosféricos e água adsorvidos superficialmente nas partículas são removidos da amostra a partir de um aquecimento a baixa pressão. Em seguida, a amostra é resfriada por nitrogênio líquido e exposta a um gás inerte adsorvente ( $N_2$ ) adicionado em doses incrementais, as quais são registradas em função da pressão presente naquela temperatura, originando, portanto, as isotermas de adsorção [35].

As medidas de área de superfície específica foram realizadas no equipamento Gemini III 2375 Surface Area Analyser (Micromeritics), enquanto o tratamento térmico anterior à análise foi realizado a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  sob pressão de 100 mmHg por 12h, em uma unidade de preparação, VacPrep 061 (Micromeritics).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos através das análises de FRX, ICP-OES, DRX, BET, PHE e lixiviação seletiva. O principal objetivo é a avaliação do efeito da dopagem do  $\text{Li}_2\text{O}$  nas amostras de  $\gamma$ -alumina calcinadas a 650 e 750 °C.

### 5.1 Composição química

#### 5.1.1 Amostras calcinadas a 650 °C

A análise pela técnica de FRX foi feita com o intuito de verificar a pureza e identificar possíveis contaminações nos pós calcinados. As composições químicas das amostras analisadas por fluorescência de raios X são mostradas na tabela 3. Observa-se que as amostras são constituídas majoritariamente pelo elemento alumínio, além da presença de pequenas quantidades de impurezas (~0,3%), dentre as quais ressaltam-se silício, sódio e ferro. A perda ao fogo é expressa em porcentagem mássica e foi obtida a partir da pesagem dos corpos de prova antes e após a queima. Os valores variaram entre 6,5 e 10,9, e são atribuídos principalmente a volatilização de compostos, como carbonatos e matéria orgânica.

Um outro resultado importante obtido pela análise química foi a quantidade de cloro presente nas amostras. Em todas as composições, os resultados mostraram que a quantidade de cloro ficou abaixo de 0,01%. Este resultado sugere que houve a evaporação deste íon durante a calcinação e que o uso de LiCl não interferiu nos fenômenos de nanoestabilidade da  $\gamma$ -alumina. Assim, os efeitos na microestrutura da alumina puderam ser atribuídos à segregação do lítio e não à segregação dos íons de cloro.

A pureza dos pós foi calculada considerando o percentual de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e desconsiderando a perda ao fogo do material. Os valores médios foram de 99,7%, o que foi considerado satisfatório para o presente estudo.

Tabela 3 - Análise química dos pós de alumina com e sem aditivo, calcinadas a 650 °C por 15h.

<b>Composição</b>	<b>LD0,0-650</b>	<b>LD0,1-650</b>	<b>LD0,5-650</b>	<b>LD1,0-650</b>	<b>LD3,0-650</b>	<b>LD5,0-650</b>	<b>LD10,0-650</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	91,3	91,3	91,3	92,5	90,2	91,1	92,5
Na <sub>2</sub> O (%)	0,06	0,06	0,07	0,06	0,05	0,06	0,06
SiO <sub>2</sub> (%)	0,16	0,14	0,08	0,12	0,09	0,07	0,08
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0,01	0,01	0,03	0,03	0,02	0,04	0,03
SO <sub>3</sub> (%)	0,05	0,08	0,05	0,06	0,07	0,07	0,09
Cl (%)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
K <sub>2</sub> O (%)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
CaO (%)	0,03	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01
TiO <sub>2</sub> (%)	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,02	0,02
NiO (%)	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
ZnO (%)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
SnO <sub>2</sub> (%)	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
PF* (%)	10,9	8,39	8,45	7,17	9,34	8,37	6,5
Pureza (%)	99,45	99,6	99,69	99,65	99,69	99,68	99,69

Obs: \*PF – perda ao fogo

### 5.1.2 Amostras calcinadas a 750 °C

Como na calcinação a 750 °C foram utilizadas as mesmas amostras calcinadas a 650 °C, o resultado de composição esperado era o mesmo mostrado na tabela 3. As amostras são constituídas majoritariamente pelo elemento alumínio, além da presença de pequenas quantidades de impurezas (~0,3%), dentre as quais ressaltam-se silício, sódio e ferro, mantendo o comportamento da calcinação a 650 °C. Para essas amostras, não foi calculada a perda ao fogo. A quantidade de cloro analisada nestas amostras, também demonstraram que o íon cloro não influenciou na nanoestabilidade da  $\gamma$ -alumina, podendo manter atribuídos os efeitos na microestrutura da alumina, à segregação do lítio.

A pureza dos pós foi calculada considerando o percentual de  $Al_2O_3$  e desconsiderando a perda ao fogo do material. Os valores médios foram de 99,7%, o que foi considerado satisfatório para o presente estudo.

Tabela 4 - Análise química das amostras de alumina com e sem aditivos calcinadas a 750 °C por 15h.

Composição	LD0,0-750	LD0,1-750	LD0,5-750	LD1,0-750	LD3,0-750	LD5,0-750	LD10,0-750
$Al_2O_3$ (%)	99,6	99,6	99,7	99,7	99,7	99,7	99,52
$Na_2O$ (%)	0,06	0,06	0,07	0,06	0,05	0,06	0,08
$SiO_2$ (%)	0,12	0,14	0,08	0,12	0,09	0,07	0,08
$P_2O_5$ (%)	0,01	0,01	0,03	0,03	0,02	0,04	0,04
$SO_3$ (%)	0,05	0,08	0,05	0,06	0,07	0,07	0,14
Cl (%)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01
$K_2O$ (%)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01
CaO (%)	0,03	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,02
$TiO_2$ (%)	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,02
$Fe_2O_3$ (%)	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,02	0,04
NiO (%)	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
ZnO (%)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
$Ga_2O_3$ (%)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
$SnO_2$ (%)	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,03
Pureza (%)	99,64	99,64	99,72	99,68	99,73	99,72	99,52

Obs: \*PF – perda ao fogo

Devido às limitações da técnica de FRX não foi possível analisar os teores de lítio nas amostras. Assim, para determinação deste elemento foi utilizada a técnica de espectrometria de emissão óptica (ICP-OES).

## 5.2 Quantificação do aditivo

Para determinar a porcentagem molar de lítio em relação ao alumínio em cada amostra foi utilizada a técnica de espectrometria de emissão óptica. Os resultados são mostrados nas tabelas 5 e 6.

O percentual molar de lítio por mol de alumínio para as amostras calcinadas a 650 °C ficaram próximos aos valores teóricos programados, o que mostra que a dopagem pelo método dos precursores poliméricos foi realizada com sucesso. Vale ressaltar que para os cálculos de excesso de superfície foram utilizados os valores reais de composição, o que aumenta a confiabilidade nos resultados.

Tabela 5 – Proporção molar de Al, proporção molar de Li e %mol de Li por mol de alumínio para amostras calcinadas a 650 °C.

Amostras	Proporção molar de Al	Proporção molar de Li	%mol de Li por mol de alumínio
LD0,0-650	1.701	0.000	0.000
LD0,1-650	1.683	0.003	0.186
LD0,5-650	1.497	0.006	0.428
LD1,0-650	1.542	0.021	1.340
LD3,0-650	1.694	0.036	2.077
LD5,0-650	1.697	0.099	5.516
LD10,0-650	1.601	0.151	8.612

Para as amostras calcinadas a 750 °C, os valores de lítio apresentaram diferenças significativas (tabela 6) em relação aos valores obtidos a 650 °C. Observa-se que a 750 °C o percentual molar de lítio em relação ao alumínio reduziu quase 50% em relação as amostras calcinadas a 650 °C. Este fato sugere que parte do lítio presente nas amostras evaporou com o aumento da temperatura, devido à alta pressão de vapor do lítio [51]. Um fato interessante que deverá ser respondido pelas análises de tamanho de cristalito e área superficial específica é se a evaporação do lítio afetou ou não a estabilidade microestrutural do material. Os valores de alumínio também se alteraram, em todas as composições a proporção molar de alumínio foi maior do que os valores obtidos em 650 °C. Como esta proporção é realizada considerando 100% da composição das amostras, inclusive os materiais que volatizam, este aumento sugere uma diminuição da perda ao fogo nas amostras

calcinadas a 750 °C. Indicando que houve eliminação das impurezas adsorvidas nas superfícies das amostras, como por exemplo, CO<sub>2</sub>, que estaria adsorvido nas amostras calcinadas a 650 °C.

Tabela 6 - Proporção molar de Al, proporção molar de Li e %mol de Li por mol de alumínio para amostras calcinadas a 750 °C.

<b>Amostras</b>	<b>Proporção molar de Al</b>	<b>Proporção molar de Li</b>	<b>%mol de Li por mol de alumínio</b>
LD0,0-750	1,801	0,000	0,000
LD0,1-750	1,746	0,002	0,135
LD0,5-750	1,864	0,004	0,236
LD1,0-750	1,786	0,009	0,483
LD3,0-750	1,816	0,024	1,289
LD5,0-750	1,835	0,040	2,127
LD10,0-750	1,853	0,110	4,614

### **5.3 Difratomia de raios X e tamanho de cristalito**

#### **5.3.1 Amostras calcinadas a 650 °C**

A análise das fases formadas, assim como a pureza do material foram avaliadas por difração de raios X (DRX). Os difratogramas dos pós calcinados a 650 °C são exibidos na Figura 6.



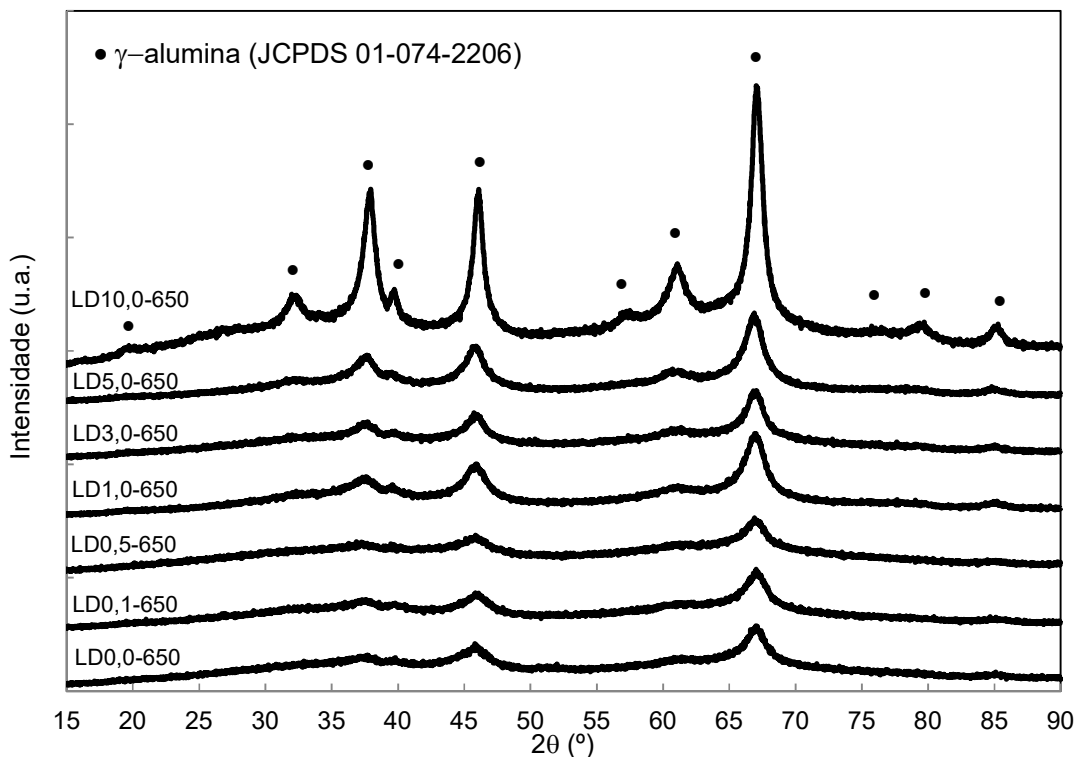


Figura 6 - Difractogramas das amostras com e sem aditivo calcinadas a 650 °C.

A presença de picos definidos, apesar de relativamente largos, indica a cristalização ocorrida durante a calcinação a 650°C. Estes picos largos são característicos de materiais com cristaltos pequenos, geralmente com dimensões menores do que 100 nm [52], indicando que o material pode ser considerado nanométrico.

A análise das fases formadas foi realizada com o auxílio do software *X'Pert HighScore Plus*, da PANalytical. A fase majoritária das amostras estudadas corresponde à fase  $\gamma$ -alumina com picos em 19,42°, 31,93°, 37,71°, 39,45°, 45,87°, 57,02°, 66,89°, 76,08°, 79,42° e 84,91° [12]. Percebe-se um aumento na intensidade dos picos em função do aumento do elemento dopante. Este fato sugere que houve um aumento da cristalização provavelmente devido à segregação de lítio nas interfaces do material.

Observou-se também um pequeno deslocamento nos picos da fase  $\gamma$ -alumina com o aumento do percentual de aditivo. Provavelmente a adição do lítio na estrutura da alumina está causando desordem na estrutura do material. A variação das intensidades dos picos sugere que as amostras apresentam tamanhos de cristaltos

distintos [54]. Por meio do método Rietveld, utilizando a estrutura da  $\text{CaF}_2$  como padrão e o software *Materials Studio* foram estimados os tamanhos de cristalitos e os parâmetros de rede das amostras com e sem e aditivo. Estes resultados, assim como seus parâmetros de refinamento ( $R_{wp}$  e  $R_p$ ), são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Tamanho dos cristalitos e parâmetros de rede das amostras calcinadas a 650 °C.

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)	Parâmetros de rede (nm)	$R_{wp}(\%)$	$R_p(\%)$
LD0,0-650	$3,3 \pm 0,9$	$0,793 \pm 0,002$	5,9	4,64
LD0,1-650	$3,3 \pm 1,1$	$0,780 \pm 0,002$	6,1	4,82
LD0,5-650	$3,1 \pm 1,0$	$0,803 \pm 0,003$	5,6	4,41
LD1,0-650	$3,6 \pm 0,6$	$0,794 \pm 0,001$	6,6	5,17
LD3,0-650	$4,4 \pm 1,8$	$0,793 \pm 0,001$	6,1	4,80
LD5,0-650	$4,1 \pm 0,7$	$0,795 \pm 0,001$	6,6	5,25
LD10,0-650	$8,3 \pm 2,7$	$0,803 \pm 0,001$	13,86	10,88

Os tamanhos de cristalitos apresentados na tabela 7 sugerem que existe uma tendência de aumento do tamanho dos mesmos em função do aumento do percentual de lítio na estrutura da alumina. As amostras dopadas mantêm tamanhos médios próximos ao da amostra sem aditivo ( $3,3 \pm 0,9$  nm) até a dopagem de 1,36 %mol de lítio, onde começam a apresentar aumento de suas dimensões médias, de  $3,1 \pm 1,1$  nm até  $4,1 \pm 0,7$  nm, com o maior valor ( $8,3 \pm 2,7$  nm) apresentado pela amostra LD10,0-650. Este último deve ser observado com cautela devido a presença de um pequeno percentual do aluminato de lítio nessa amostra, o que pode influenciar nos cálculos com o software utilizado, cujo os valores de refinamento demonstram uma discrepância em relação aos demais. Essa variação de tamanho de cristalito sugere uma influência do lítio nas dimensões das partículas dos óxidos formados.

Os valores de parâmetros de rede, para pequenas quantidades de aditivo (0,1 e 0,5% mol), apresentaram uma pequena variação ao redor dos valores teóricos da fase  $\gamma$ -alumina da literatura (0,794 nm) [8]. Isto demonstra uma influência do aditivo sobre as amostras, causando desordem em sua nanoestrutura devido a redistribuição de cátions na estrutura da  $\gamma$ -alumina. Esta desordem pode ser causada, por exemplo, pela diferença entre as posições tetraédricas e octaédricas dos cátions  $\text{Al}^{3+}$ , ou pela presença de  $\text{Li}^+$  em posições intersticiais. Estas mudanças nas posições catiônicas e aniônicas em conjunto com a desordem da rede seriam responsáveis pelo

crescimento de grão nas amostras com valores elevados do aditivo. Para um estudo detalhado das posições ocupadas pelos cátions e das variações estruturais que podem ocorrer na  $\gamma$ -alumina, é necessária a utilização da técnica de espectroscopia por ressonância magnética nuclear (NMR) [6], que não foi abordada neste trabalho.

### 5.3.2 Amostras calcinadas a 750 °C

Os difratogramas dos pós calcinados a 750 °C são mostrados na Figura 7.

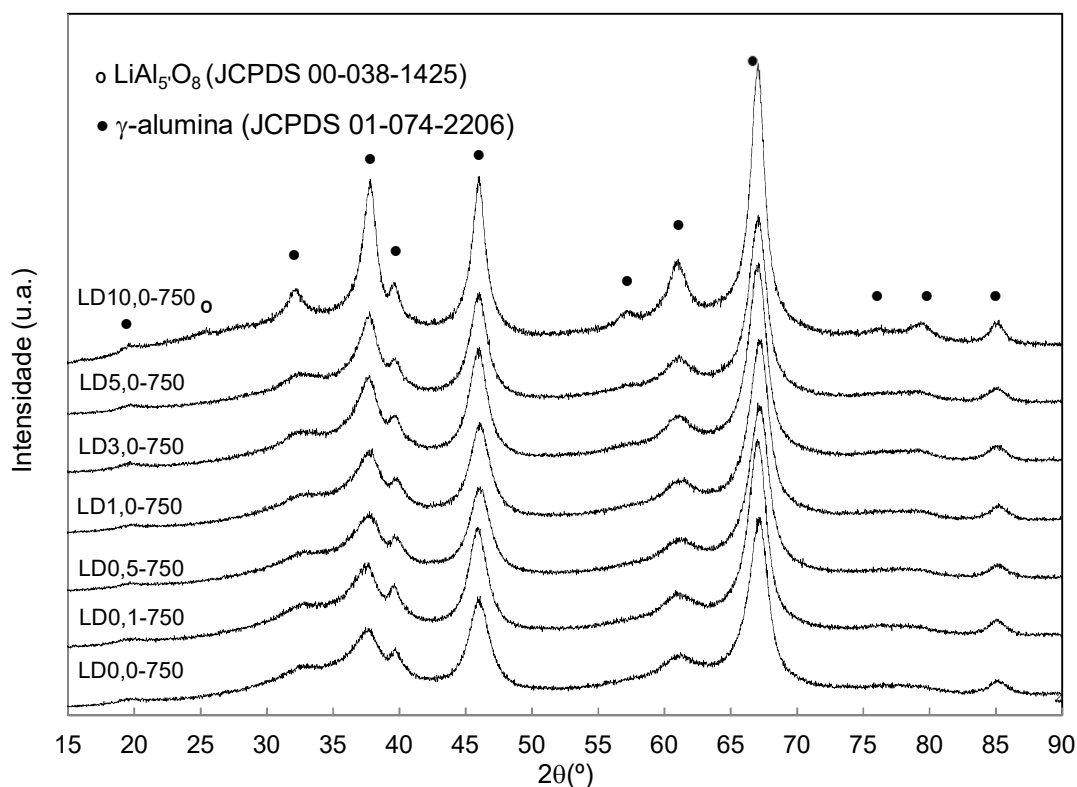


Figura 7 - Difratogramas das amostras com e sem aditivos calcinadas a 750 °C.

As amostras calcinadas a 750 °C apresentam picos mais intensos e mais definidos, o que indica aumento do tamanho de cristalito das amostras e sua cristalinidade com relação aos pós calcinados a 650 °C. Observou-se também um aparecimento discreto de um pequeno pico ( $25,16^\circ$ ) no difratograma da amostra LD10,0-750. Este pico corresponde ao  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  [53], indicando que o limite de formação de uma única fase com a dopagem do lítio na alumina fica entre 5 e 10%.

Utilizando os mesmos cálculos efetuados nas amostras da primeira calcinação foram estimados os tamanhos de cristalitos e os parâmetros de rede das amostras calcinadas a 750 °C sem e com aditivo, junto aos seus parâmetros de refinamento, que são apresentados na tabela 8.

Tabela 8 – Tamanho dos cristalitos e parâmetros de rede das amostras calcinadas a 750 °C.

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)	Parâmetros de rede (Å)	R <sub>wp</sub> (%)	R <sub>p</sub> (%)
LD0,0-750	3,8 ± 0,3	0,793 ± 0,09	7,3	5,62
LD0,1-750	4,3 ± 0,4	0,794 ± 0,08	7,6	5,90
LD0,5-750	3,8 ± 0,3	0,794 ± 0,09	7,4	5,75
LD1,0-750	4,0 ± 0,3	0,794 ± 0,09	7,7	5,96
LD3,0-750	4,6 ± 0,4	0,794 ± 0,08	7,4	5,84
LD5,0-750	4,5 ± 0,3	0,796 ± 0,08	7,0	5,57
LD10,0-750	9,2 ± 1,9	0,809 ± 0,09	16,2	12,55

Diferentemente das amostras calcinadas a 650 °C, as amostras dopadas apresentam uma tendência ao crescimento de suas dimensões médias desde a primeira dopagem de 0,1% mol de Li, o que demonstra sua influência mesmo em baixas concentrações. Como sugerido anteriormente, com o aumento da temperatura de calcinação foram eliminadas as impurezas (possivelmente CO<sub>2</sub>) que também influenciavam na estabilização do material, impedindo o crescimento dos grãos. Observou-se também um aumento dos valores das dimensões médias dos cristalitos, sendo o maior valor na amostra LD10,0-750, de 9,2 nm. Lembrando que este valor deve ser observado com cautela devido ao aparecimento do aluminato de lítio, que pode influenciar nos cálculos com o software utilizado. Os valores de refinamento mostraram uma discrepância em relação as demais amostras. Os parâmetros de rede dessas amostras se mantiveram próximos ao valor encontrado em literatura citado anteriormente (0,794 nm), mudando apenas para a amostra LD10 (0,809 nm), valor que provavelmente teve influência pelo aparecimento da segunda fase, aluminato de lítio.

Percebem-se também pequenos deslocamentos entre os picos de ambos os difratogramas das diferentes calcinações, que podem ocorrer devido à duas hipóteses: como o posicionamento dos íons Li<sup>+</sup> na rede cristalina da  $\gamma$ -alumina, ocupando sítios tetraédricos e octaédricos do Al<sup>3+</sup>; e a mudança dos parâmetros de

rede; ou a dificuldade de prensagem do pó na altura dos suportes compatíveis com o arranjo geométrico do equipamento (geometria de bragg), provocando um deslocamento na posição dos picos e um alargamento assimétrico dos perfis. Tais fatores reforçam a importância da configuração do equipamento e de sua calibração, minimizando seu efeito nas intensidades de picos de difratograma [55].

#### **5.4 Área de superfície específica por adsorção de $N_2$**

Os diferentes pós de alumina com e sem aditivo tiveram suas áreas de superfície específica (ASE) determinadas por adsorção de  $N_2$  utilizando o método de BET. Os resultados de área de superfície específica dos pós calcinados a 650 °C são mostrados na Figura 8.

Conforme esperado para pós nanométricos, os pós calcinados apresentam elevada área superficial específica, com leve aumento neste valor para as amostras dopadas com lítio. As amostras apresentam área específica variável dentro da faixa de 101,1 a 115,5  $m^2/g$ . Os resultados estão próximos ao esperado para uma amostra de  $\gamma$ -alumina, indicando a nucleação desta fase. A variação da área de superfície específica com o aumento da concentração de aditivo não se comporta conforme o esperado, ou seja, que diminuísse com o aumento da concentração do aditivo, devido a fenômenos de segregação nas interfaces microestruturais, principalmente na superfície. Indicando que o aumento da quantidade de  $Li^+$  nesse sistema não resulta, necessariamente, numa segregação do aditivo cada vez maior nas interfaces do material. Com o aumento do aditivo acima de 2,08 % mol de  $Li^+$ , a área superficial tende a estabilizar em 115,5  $m^2/g$ , indicando que a partir deste percentual a influência do aditivo na ASE não é significativa.

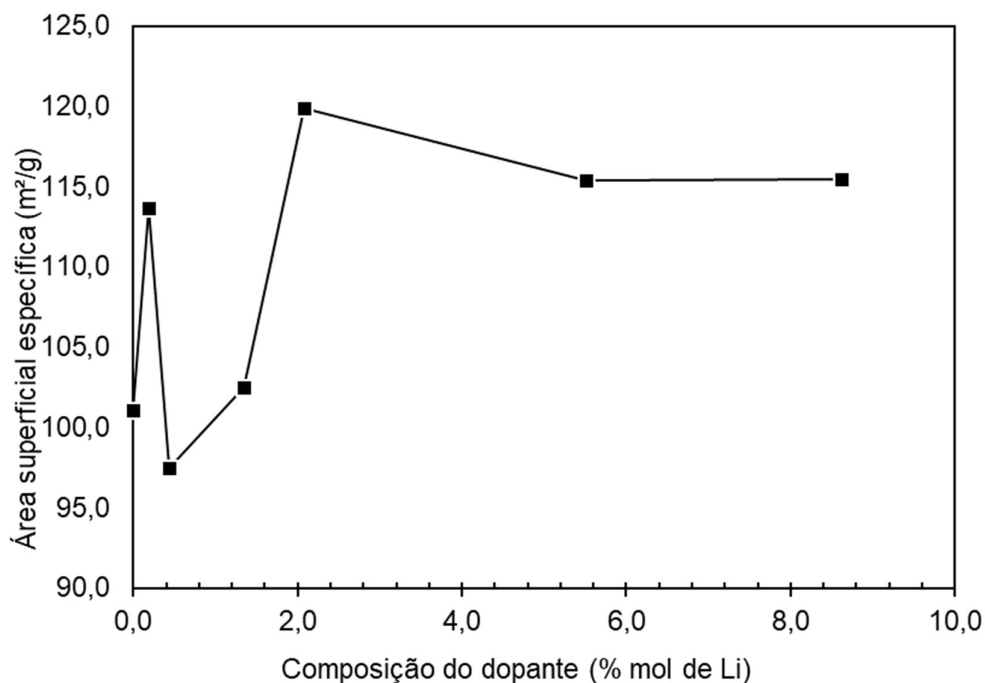


Figura 8 – Áreas de superfície específicas das amostras calcinadas a 650 °C.

Os resultados de área de superfície específica obtidos pelo método de BET, para as amostras calcinadas a 750 °C estão expostos na Figura 9. As amostras apresentam área de superfície específica variável dentro da faixa de 90,0 a 102,8 m<sup>2</sup>/g. Os resultados obtidos estão próximos ao esperado para uma amostra de  $\gamma$ -alumina, indicando a nucleação desta fase. A baixa variação dos valores, repete o comportamento da calcinação a 650 °C, porém possui tendência de aumento de área superficial a partir de valores de aditivo acima de 0,2% mol de Li<sup>+</sup>, indicando que para a temperatura de calcinação de 750 °C, o aditivo influencia a partir de pequenas quantidades. Para melhor análise da influência do aditivo, serão verificados outros possíveis cenários mais energeticamente estáveis, através dos cálculos de área de contornos de grãos e de excessos superficiais em comparação.

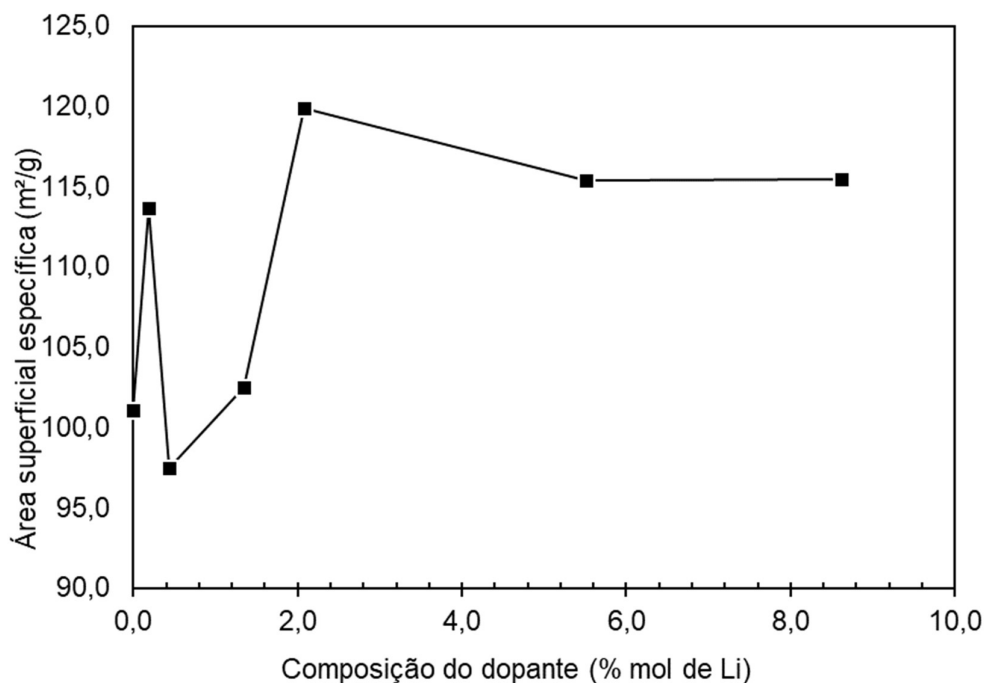


Figura 9 – Áreas de superfície específicas das amostras calcinadas a 750 °C.

### 5.5 Área de contorno de grão

Com o intuito de estudar a segregação no contorno de grão, surge a necessidade de se quantificar a área de contornos de grãos presentes no material. Considerando nanopartículas (conjunto de cristalitos nanométricos) esféricas de raio  $r$  e massa específica (densidade)  $\rho$ , tem-se que a área de superfície de uma nanopartícula  $n$  isolada é igual a  $A_n = 4\pi r^2$ , o volume da nanopartícula é igual a  $V_n = \frac{4}{3}\pi r^3$  e seu volume específico é igual a  $V_{esp.} = \frac{1}{\rho_n}$ , assim, pode-se calcular a área de superfície total para uma única nanopartícula, AST, através da equação 5.

$$AST = \frac{A_n}{V_n} \frac{1}{\rho_n} \quad (5)$$

Simplificando os valores de  $A_n$  e  $V_{esp.}$  chega-se à equação 6, no qual  $\rho_n$  foi determinado pela técnica de picnometria por intrusão de gás hélio e  $D$  representa o

diâmetro da nanopartícula calculado pelo refinamento de Rietveld através do software *Materials Studio 6.0*.

$$AST = \frac{6}{\rho_n D} \quad (6)$$

A área de contorno de grão,  $A_{CG}$ , se obtém ao subtrair o valor de ASE encontrada pelo método BET do valor de AST calculado e dividindo-se o resultado por 2, como demonstrado na equação 7. A figura 10 demonstra de forma ilustrativa a  $A_{CG}$  entre duas partículas em contato, formando uma interface sólido-sólido e a ASE representada pela interface sólido-gás.

$$A_{CG} = \frac{(AST - ASE)}{2} \quad (7)$$

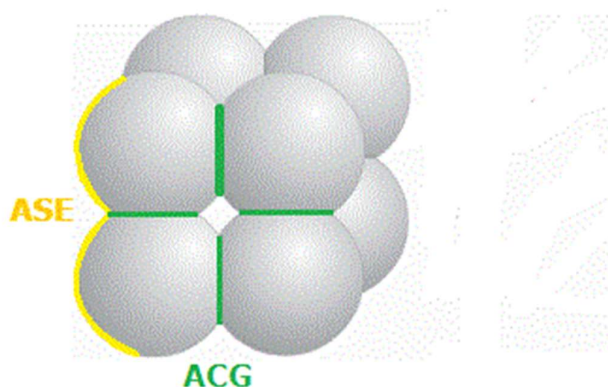


Figura 10 – Áreas de contorno de grão (verde) e de superfície específica (amarelo) (adaptado) [28].

Com os resultados de massa específica obtidos, e com os tamanhos de cristalitos calculados, foi possível calcular o valor de área de contorno de grão das amostras calcinadas a 650 °C, cujo os valores são exibidos na mesma Tabela 9.



Tabela 9 - Valores de densidade, tamanho de cristalito, AST, ASE, ACG e ACG/ASE para amostras calcinadas a 650 °C.

Amostra	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Área de superfície total (AST) (m <sup>2</sup> /g)	Área de contorno de grão (ACG) (m <sup>2</sup> /g)	ACG/ASE
LD0,0-650	2,65	678,9	288,9	2,9
LD0,1-650	2,67	674,9	280,6	2,5
LD0,5-650	2,60	731,8	317,1	3,3
LD1,0-650	2,75	601,5	249,5	2,4
LD3,0-650	2,70	476,8	178,5	1,5
LD5,0-650	2,80	518,0	201,3	1,7
LD10,0-650	3,18	228,0	52,8	0,5

Percebe-se que as amostras calcinadas a 650 °C têm tendência a aumentar sua densidade com o aumento do aditivo, o que sugere a incorporação do lítio nos contornos de grão da  $\gamma$ -alumina. Os valores estão abaixo da densidade teórica da  $\gamma$ -alumina (3,66 g/cm<sup>3</sup>) e se aproximam dos valores da densidade teórica da fase amorfa da alumina [3], o que pode ser provocado por uma desordem dos átomos na superfície do material que não é detectada por DRX.

Observa-se também uma diminuição nas áreas de contorno de grão com o aumento do aditivo, sugerindo que a adição de lítio no material estudado faz com que a energia livre do sistema diminua através da diminuição destas áreas. Outro mecanismo que pode atuar no sistema para a diminuição de sua energia total é o aumento de porosidade, que pode ser observado com o aumento da área superficial específica, ao mesmo tempo que sua densidade diminui. É interessante notar que assim como houve diminuição na área de contorno de grão das amostras dopadas com lítio, houve aumento do tamanho de cristalito desses materiais, podendo sugerir que um mecanismo de aumento de superfície está ativo no material, e diminui a energia livre do sistema, resultando no leve crescimento de grãos, o que pode mostrar que a presença de lítio no sistema estabiliza seus grãos. Verificando a razão ACG/ASE, fica demonstrado que a presença de lítio iônico faz com que a razão diminua para praticamente todas as amostras, indicando uma estabilização de superfície com relação à contornos de grãos.

Os valores calculados para as amostras calcinadas a 750° C estão listados na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores de densidade, tamanho de cristalito, AST, ASE, ACG e ACG/ASE para as amostras calcinadas a 750° C.

Amostra	Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	Área de superfície total (AST) (m <sup>2</sup> /g)	Área de contorno de grão (Acg) (m <sup>2</sup> /g)	ACG/ASE
LD0,0-750	3,21	484,0	196,9	2,2
LD0,1-750	3,09	453,3	185,7	2,3
LD0,5-750	2,99	528,3	308,4	2,5
LD1,0-750	3,24	465,9	188,0	2,1
LD3,0-750	3,28	399,1	153,0	1,6
LD5,0-750	3,24	406,5	159,3	1,8
LD10,0-750	3,36	194,4	49,6	0,4

Percebe-se que, ao contrário das amostras calcinadas a 650 °C, as amostras calcinadas a 750° C têm uma tendência a manter sua densidade sem grandes variações, de acordo com o aumento de aditivo, o que pode indicar um sinal de estabilidade do sistema com a temperatura de tratamento.

O comportamento das amostras calcinadas a 750 °C em relação aos seus contornos de grãos mantém aproximadamente a mesma proporção das amostras calcinadas a 650° C, sugerindo que estabilidade energética do sistema se dá pela diminuição das áreas de contornos de grãos.

## 5.6 Cálculo de excesso de Li nas interfaces e bulk

### 5.6.1 Amostras calcinadas a 650 °C

Procurando entender a distribuição de íons solúveis em água (Li<sup>+</sup>) nas interfaces dos pós calcinados a 650 °C, os resultados de solubilidade obtidos pela lixiviação das amostras estão exibidos na tabela 11. Nota-se que não houve detecção de íons Al<sup>3+</sup> na água de lixiviação, o que mostra que estes íons não solubilizaram durante a lavagem.

Tabela 11 – Solubilidade dos íons obtidos por lixiviação dos pós calcinados a 650 °C – não foi detectado solubilização do alumínio para todas as amostras.

Amostra	Al (mg/L)	Li (mg/L)
LD0,0-650	0,00	0,00
LD0,1-650	0,00	0,00
LD0,5-650	0,00	0,11
LD1,0-650	0,00	0,14
LD3,0-650	0,00	0,45
LD5,0-650	0,00	0,39
LD10,0-650	0,00	0,45

Na figura 12 estão exibidos os valores de excesso de  $\text{Li}^+$  na superfície do material ( $\Gamma$ ,  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) que foram calculados com base nos resultados de ICP-OES da tabela 11 e das áreas de superfície específicas e de contorno de grão. As amostras LD0,0-650 e LD0,1-650 não apresentaram dissolução de lítio durante a lixiviação, sugerindo que os íons  $\text{Li}^+$  não estão segregados na superfície do material para estas concentrações. Isto pode ser explicado por três hipóteses: lítio solúvel na rede, lítio segregado no contorno de grãos ou ambos. Com o aumento da dopagem, o  $\text{Li}^+$  começa a segregar na superfície do material, sendo detectável após a lixiviação. Sua concentração aumenta até a concentração de 3% mol de lítio e acima deste valor tende a estabilizar. Devido à essa estabilização na superfície, o lítio pode estar ocupando algumas das posições intersticiais vazias na rede da  $\gamma$ -alumina após segregar uma parte na superfície. Caso ocorra substituição do alumínio por lítio no *bulk* do material, a variação no parâmetro de rede observada anteriormente pode ser considerada um indicativo deste comportamento, uma vez que existem diferenças entre os valores dos raios iônicos do lítio e do alumínio. O comportamento desta segregação está exibido na figura 11.

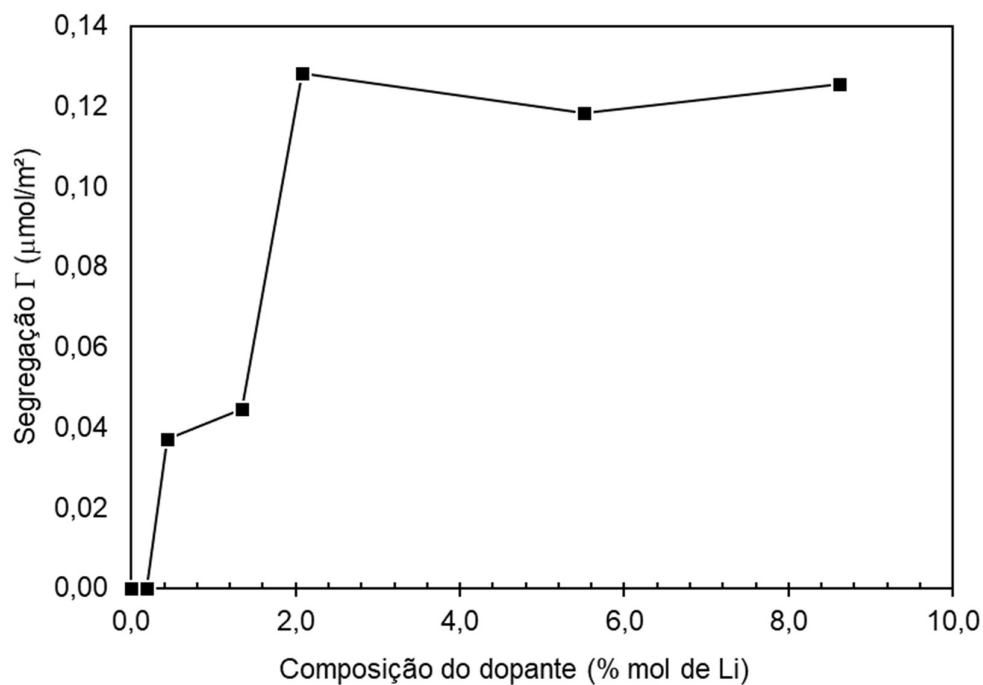


Figura 11 - Concentração de íons lítio na superfície dos pós calcinados a 650 °C.

### 5.6.2 Amostras calcinadas a 750 °C

Procurando entender a distribuição de íons solúveis em água ( $\text{Li}^+$ ) na superfície dos pós calcinados a 750 °C, os resultados de solubilidade obtidos pela lixiviação das amostras estão exibidos na tabela 12. Não houve detecção de íons  $\text{Al}^{3+}$  na água de lixiviação, o que mostra que estes íons não solubilizaram durante a lavagem.

Tabela 12 – Solubilidade dos íons obtidos por lixiviação dos pós calcinados a 750 °C – não foi detectado solubilização do alumínio para todas as amostras.

<b>Amostra</b>	<b>Al (mg/L)</b>	<b>Li (mg/L)</b>
LD0,0-750	0,00	0,00
LD0,1-750	0,00	0,00
LD0,5-750	0,00	0,00
LD1,0-750	0,00	0,00
LD3,0-750	0,00	0,00
LD5,0-750	0,00	0,00
LD10,0-750	0,00	0,10

Como os íons de lítio só foram detectados na amostra LD10,0-750 - com valor de segregação (demonstrados na figura 12) menor em cerca de 80% se comparado à amostra LD10,0-650 -, sugere-se que o lítio após alcançar sua solubilidade máxima no sistema segrega na superfície (como mostrado nas amostras calcinadas a 650° C, porém com a temperatura de calcinação de 750° C grande parte do lítio segregado na superfície se volatiliza, devido sua alta pressão de vapor, o que também foi mostrado nas tabelas 5 e 6, com a diminuição em %mol do dopantes nas amostras em diferentes calcinações.

A partir deste ponto, pode-se analisar a influência do aditivo sobre o parâmetro de rede nas diferentes calcinações.

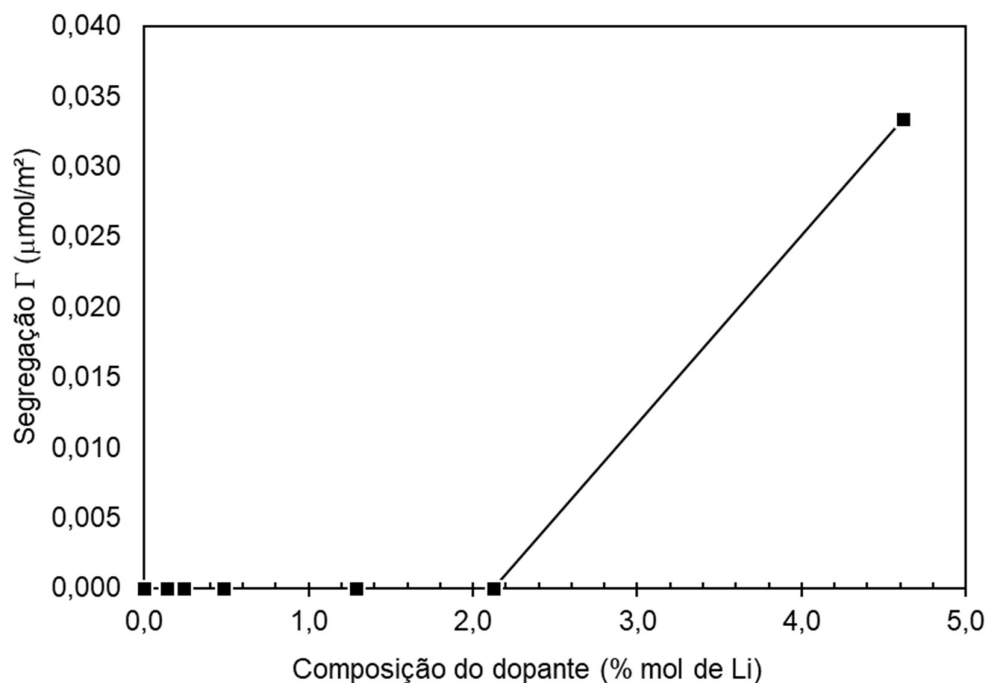


Figura 12 - Concentração de íons lítio na superfície dos pós calcinados a 750 °C.

Caso o lítio solubilize no bulk do material, a variação no parâmetro de rede observada anteriormente pode ser considerada um indicativo deste comportamento, uma vez que o raio iônico do lítio é menor do que o raio iônico do alumínio. Neste ponto, é importante explicar a hipótese de solubilidade utilizada na determinação do limite de solubilidade do  $\text{Li}^+$  na rede do material. Uma vez que os resultados de ICP da água de lixiviação da amostra LD0,1-750 não acusaram a presença de lítio na superfície do material e os resultados da amostra LD0,5 acusaram 0,037 mg/L, foi considerado que 0,1% mol de Li é a composição de dopagem que representa o limite de solubilidade no *bulk* da  $\gamma$ -alumina. Estima-se que inicialmente o lítio ocupe espaços na rede da  $\gamma$ -alumina, talvez formando uma solução sólida intersticial, acomodando-se nas posições tetraédricas e octaédricas da estrutura da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , evoluindo para uma segregação nos contornos de grão ou até mesmo formando uma segunda fase (como nas figuras 7 e 8), conforme sua concentração na rede do material aumenta, e, ao atingir um limite de solubilidade no *bulk*, passa a segregar também na superfície do material.

## 6 CONCLUSÕES

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

- Pelo método do precursor polimérico é possível a obtenção de pós de alumina nanométricos e com alta superfície específica;
- Pós calcinados a 650 °C sugeriram que a cadeia de carbono presente na resina tem influência na superfície destes pós, dificultando a análise do aditivo individualmente;
- A adição dos aditivos houve um aumento na cristalinidade;
- A adição de lítio diminuiu a área de contorno de grão e aumentou a área de superfície específica;
- O aditivo ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) parece ter pouca afinidade com o contorno de grão das nanopartículas de alumina, e com o aumento da temperatura de calcinação percebeu-se a evaporação do lítio devido sua baixa pressão de vapor.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HORVÁTH, J.; BIRRINGER, R.; GLEITER, H. Diffusion in nanocrystalline material. **Solid State Communications**, v. 62, n. 5, p. 319–322, maio 1987.
2. SHACKELFORD, J. F.; DOREMUS, R. H. **Ceramic and glass materials: Structure, properties and processing**. [s.l: s.n.].
3. CARVALHO, D. C. Estudo da Influência dos Íons Mg e Zr na Transição de Fase Amorfo-Gama da Alumina. p. 91, 2012.
4. ORTEGA, F. S. et al. The rheological behavior and surface charging of gelcasting alumina suspensions. **Ceramics International**, v. 34, n. 1, p. 237–241, jan. 2008.
5. THOMAZINI, D. et al. Alumina ceramics obtained by chemical synthesis using conventional and microwave sintering. **Cerâmica**, v. 57, n. 341, p. 45–49, mar. 2011.
6. DÜVEL, A. et al. Mechanically induced phase transformation of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> into  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Access to structurally disordered  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a controllable amount of pentacoordinated Al sites. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 46, p. 22770–22780, 2011.
7. WYCKOFF, R. W. G. *The Structure Of Crystals*. 1935.
8. IONESCU, A. et al. Study of  $\gamma$ -alumina surface reactivity: Adsorption of water and hydrogen sulfide on octahedral aluminum sites. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 36, p. 9359–9366, 2002.
9. HABASHI, F. A hundred years of the Bayer process for alumina production. In: **Essential Readings in Light Metals**. [s.l: s.n.].
10. RUYS, A. Bauxite: The principal aluminum ore. **Alumina Ceramics**, p. 39–47, 2018.
11. ZHOU, R. S.; SNYDER, R. L. Structures and transformation mechanisms of the  $\eta$ ,  $\gamma$  and  $\theta$  transition aluminas. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, v. 47, n. 5, p. 617–630, 1 out. 1991.
12. BLONSKI, S.; GAROFALINI, S. H. Molecular dynamics simulations of  $\alpha$ -alumina and  $\gamma$ -alumina surfaces. **Surface Science**, v. 295, n. 1–2, p. 263–274, 20 set. 1993.
13. ROCHA, K. Catalisadores De ... n. January, 2015.
14. LESSING, P. A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. **American Ceramic Society Bulletin**, 1989.
15. PIJOLAT, M.; DAUZAT, M.; SOUSTELLE, M. Influence of additives and water vapour on the transformation of transition aluminas into alpha alumina. **Thermochimica Acta**, v. 122, n. 1, p. 71–77, 1987.
16. HRABE, Z. et al. The influence of water vapor on thermal transformation of boehmite. **Journal of Materials Research**, v. 7, n. 2, p. 444–449, 1992.
17. BYE, G. C.; SIMPKIN, G. T. Influence of Cr and Fe on Formation of alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**, 1974.
18. MOROZ, E. M. et al. Phase composition of aluminium oxides promoted by Cr, Cu and Ni additives. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, 1985.
19. CASTRO, R. H. R. et al. Surface energy and thermodynamic stability of  $\gamma$ -alumina: Effect of dopants and water. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 7, p. 1867–1872, 2006.
20. XUE, L. A.; CHEN, I. Influence of additives on the gamma-to-alpha transformation of alumina. **Journal of Materials Science Letters**, v. 11, n. 8, p. 443–445, 1992.



21. BAUMANN, T. F. et al. Synthesis of high-surface-area alumina aerogels without the use of alkoxide precursors. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 2, p. 395–401, 2005.
22. AMES, M. et al. Unraveling the nature of room temperature grain growth in nanocrystalline materials. **Acta Materialia**, v. 56, n. 16, p. 4255–4266, 2008.
23. CASTRO, R. H. R.; GOUVÊA, D. Sintering and Nanostability: The Thermodynamic Perspective. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 4, p. 1105–1121, 2016.
24. CHIANG, Y.-M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics**. [s.l.: s.n.].
25. BURKE, J. E.; TURNBULL, D. Recrystallization and grain growth. **Progress in Metal Physics**, v. 3, p. 220–292, 1 jan. 1952.
26. GERMAN, R. M. Sintering theory and practice. **Theory and Practice**, 1996.
27. GOUVÊA, D. Influência das energias de superfícies e interfaces na densificação durante a sinterização: um modelo geométrico. **Cerâmica**, v. 50, n. 314, p. 81–88, 2005.
28. BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics**. [s.l.: s.n.].
29. CHAIM, R.; MARDER, R.; ESTOURNÈS, C. Optically transparent ceramics by spark plasma sintering of oxide nanoparticles. **Scripta Materialia**, v. 63, n. 2, p. 211–214, 1 jul. 2010.
30. WANG, S. F. et al. Transparent ceramics: Processing, materials and applications. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 41, n. 1–2, p. 20–54, 1 maio 2013.
31. KONG, L. B. et al. **Transparent Ceramics**. 1. ed. [s.l.] Springer International Publishing, 2015.
32. KINGERY, W. .; BOWEN, H. .; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2nd. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 1976.
33. CHIANG, Y.-M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics - Principles for Ceramic Science and Engineering**. [s.l.] John Wiley & Sons, 1997.
34. MUCHE, D. N. F. et al. Colossal grain boundary strengthening in ultrafine nanocrystalline oxides. **Materials Letters**, v. 186, p. 298–300, 1 jan. 2017.
35. CALIMAN, L. B. **Sinterização Flash do condutor catiônico beta-alumina sintetizada pelo método dos precursores poliméricos**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2015.
36. ERTUG, B. **Sintering Applications**. [s.l.] InTech, 2013.
37. PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor** United States Patent Office, 1967.
38. HAUCH, R.; CASTRO, R. D. E. Estudo Da Influência De Aditivos Na Transformação De Fase Gama-Alfa Da Alumina Transformação De Fase Gama-Alfa Da Alumina. p. 109, 2005.
39. HUANG, T. C. XRF: X-Ray Fluorescence. **Encyclopedia of Materials Characterization**, p. 338–348, 1 jan. 1992.
40. PARREIRA, P. S. Metodologia de EDXRF e aplicações com um sistema portátil. **LFNATEC - Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada**, v. 10, n. 01, p. 17, 2006.
41. ALBINATI, A.; WILLIS, B. T. M. The Rietveld Method in Neutron and X-ray Powder Diffraction \*. **J. Appl. Cryst.**, v. 15, p. 361–374, 1982.
42. SPEAKMAN, S. A. **An Introduction to Rietveld Refinement using PANalytical X'Pert HighScore Plus v2.2d**. [s.l.: s.n.].

43. MOURA, M. J.; FIGUEIREDO, M. M. Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de *E. globulus*. **Silva Lusitana**, 2002.
44. OLIVEIRA JR, J. M. DE et al. Projeto e construção de um picnômetro a ar para caracterização de insumos e produtos farmacêuticos. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1384–1388, 2010.
45. BOUMANS, P. W. J. M. (PAUL W. J. M. **Inductively coupled plasma emission spectroscopy**. [s.l.] Wiley, 1987.
46. GOLIGHTLY, D. W.; MONTASER, A. **Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry**. [s.l.] Wiley-VCH, 1992.
47. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis Sixth Edition**. [s.l: s.n.].
48. GOUVÊA, D.; DO ROSÁRIO, D. C. C.; CALIMAN, L. B. Surface and grain-boundary excess of ZnO-doped SnO<sub>2</sub> nanopowders by the selective lixiviation method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n. 9, p. 4331–4340, 2017.
49. BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.
50. BREWER, L.; MARGRAVE, J. The vapor pressures of lithium and sodium oxides. **Journal of Physical Chemistry**, v. 59, n. 5, p. 421–425, 1955.
51. B.D. CULLITY AND S.R.STOCK. **Elements of X-RAY DIFFRACTION Second Edition**. [s.l: s.n.].
52. WONG-NG, W. et al. Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns of Fifteen Ceramic Phases. **Powder Diffraction**, 1988.
53. CAVA, S. et al. Structural characterization of phase transition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders obtained by polymeric precursor method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 103, n. 2–3, p. 394–399, 2007.
54. SMRČOK, L.; LANGER, V.; KŘEŠŤAN, J.  $\gamma$ -Alumina: A single-crystal X-ray diffraction study. **Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications**, 2006.
55. KLUG, H.; ALEXANDER, L. **X-ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd Edition**. [s.l: s.n.].