

**Cláudia Wurlitzer**

**Estudo da Influência do Íon Mg<sup>2+</sup> na  
Transição de Fase Amorfo-Gama da  
Alumina**

Departamento de Engenharia Metalúrgica  
e de Materiais da Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo

Orientador: Prof. Dr. Douglas Gouvêa

**São Paulo  
2013**

**Cláudia Wurlitzer**

**Estudo da Influência do Íon Mg<sup>2+</sup> na  
Transição de Fase Amorfo-Gama da  
Alumina**

Trabalho de Formatura apresentado à  
Escola Politécnica da Universidade de  
São Paulo para a obtenção do Título de  
Bacharel em Engenharia de Materiais

Departamento de Engenharia Metalúrgica  
e de Materiais da Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo

Orientador: Prof. Dr. Douglas Gouvêa

**São Paulo  
2013**

## Resumo

Alumina é um material amplamente utilizado em diversas áreas da indústria. Uma das aplicações de grande importância está na utilização da alumina nas suas fases amorfá e gama como suporte catalítico, devido à sua elevada área de superfície específica e defeito em suas estruturas cristalinas. Problemas com a estabilidade termodinâmica das aluminas metaestáveis em altas temperaturas se tornaram um desafio, sendo amplamente estudadas na atualidade. Assim, a combinação da alumina com alguns óxidos, emergiu como uma nova classe de materiais catalíticos que apresentam melhor estabilidade quando comparada com a alumina gama ou alumina amorfá convencional. Apesar da grande quantidade de estudos já realizados, o mecanismo de estabilização das fases através desses aditivos ainda não é totalmente conhecido. Este trabalho propõe avaliar os possíveis efeitos do aditivo (íon  $Mg^{2+}$ ) sobre a química de superfície e estrutura atômica da alumina.

## **Abstract**

Alumina is a widely used material in many industries. One of these applications has great importance when it comes to its amorphous and gamma phases is as catalyst support due to its high specific surface area and crystal structure defects. Problems with the thermodynamic stability of metastable aluminas at high temperatures became a challenge, being widely studied nowadays. Thus, the combination of alumina with some oxides emerged as a new class of catalytic materials, having better stability when compared to standard gamma and amorphous alumina. Despite the large amount of existing studies, the understand of how it gives the stabilizing additives through these stages is not yet fully known. This work aims to evaluate the possible effects of the additive ( $Mg^{2+}$  ion) in the surface chemistry and in alumina's atomic structure.

## **LISTA DE FIGURAS**

Figura 1 - Empacotamento dos íons de Al e O no plano basal da alumina alfa. A camada superior de íons O não é mostrada. Vetores e direções de célula hexagonal estão indicados (2) .....	14
Figura 2 - Célula unitária ideal de uma alumina gama. As esferas verdes representam os átomos de oxigênio, e as esferas lilás e vermelhas representam os átomos de alumínio ocupando as posições tetraédricas e octaédricas respectivamente (4). .....	15
Figura 3 - Modelo para conexão de unidades bases da alumina amorf (10).....	17
Figura 4 – Representação esquemática das transformações térmicas de hidróxidos de alumínio até a alfa-alumina, mostrando as faixas de presença das diferentes aluminas de transição (1) .....	19
Figura 5 - Formação de poliéster durante a síntese pelo método de Pechini (14) .....	21
Figura 6 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão, mostrando o desenvolvimento de um único cristal de alumina gama envolto em uma camada de alumina amorf (shell). A parte delimitada mais escura é o cristal de alumina gama (16). .....	23
Figura 7 - Cálculos das entropias de polimorfos de alumina relativa a coríndon coalescida e baseadas nas energias de superfície calculadas por dinâmica molecular (18) .....	25
Figura 8 - Curva de DTA realizada para a alumina sem dopante (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0) .....	39

Figura 9 - Difratograma para amostra de alumina sem aditivo calcinada ao longo das temperaturas de transformação amorfo-gama.....	40
Figura 10 - Espectrometria de Infavermelho para a amostra de alumina sem aditivos calcinada em diferentes temperaturas ao longo da transformação amorfo-gama.....	41
Figura 11 – Análise Térmica Diferencial para amostra Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1%Mg (linha contínua) em comparação com a amostra de alumina sem dopante (linha tracejada) .....	45
Figura 12 - Espectro de infravermelho para a amostra Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1%Mg ....	46
Figura 13 - Difratograma para amostra de alumina com 1% em mol de Mg <sup>2+</sup> calcinada ao longo das temperaturas de transformação amorfo-gama..	47
Figura 14 – Análise Térmica Diferencial para a amostra Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3%Mg (linha contínua) em comparação com a amostra de alumina sem dopante (linha tracejada) .....	48
Figura 15 – Espectro de FT-IR para a amostra Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3%Mg .....	49
Figura 16 - Difratograma para amostra de alumina com 3% em mol de Mg <sup>2+</sup> , calcinada ao longo das temperaturas de transformação amorfo-gama..	50
Figura 17 – Análise Térmica Diferencial para a amostra Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3%Mg (Linha contínua) em comparação com a amostra de alumina sem dopante (Linha tracejada) .....	51
Figura 18 – Espectro de FT-IR para a amostra Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5%Mg .....	51
Figura 19 - Difratograma para amostra de alumina com 5% em mol de Mg <sup>2+</sup> calcinada ao longo das temperaturas de transformação amorfo-gama..	52

Figura 20 - Análise Térmica Diferencial para amostra Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10%Mg (Linha contínua) em comparação com a amostra de alumina sem dopante (Linha Tracejada) .....	53
Figura 21 – Espectro de FT-IR para amostra Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10%Mg .....	54
Figura 22 - Difratograma para amostra de alumina com 10% em mol de Mg <sup>2+</sup> calcinada ao longo das temperaturas de transformação amorfo-gama..	55
Figura 23 - Difratometria das amostras em sua estrutura final após a calcinação para as diferentes concentrações de dopantes .....	56
Figura 24 - Espectros de FT-IR das aluminas contendo diferentes concentrações de aditivos (0, 1, 3, 5 e 10% em mol de Mg <sup>2+</sup> ) no seu estado final de calcinação (a partir de 950°C) .....	57

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Fases cristalográficas da alumina calcinada livre de água ...	13
Tabela 2 - Densidade, número de coordenação e comprimento de ligação para aluminas amorfas de baixa densidade (l.d), amorfa de alta densidade (h.d.) gama e alfa (10) .....	17
Tabela 3 - Resumo da nomenclatura das amostras sintetizadas. ....	33
Tabela 4 - Temperaturas de tratamento térmico para cada amostra .....	36
Tabela 5 – Principais bandas presentes no espectro de infravermelho da alumina sem aditivos .....	41
Tabela 6 - Resultado de análises químicas por fluorescência de raios X .....	44

# Sumário

1	Introdução .....	10
2	Revisão Bibliográfica.....	12
2.1	Alumina e Suas Estruturas Metaestáveis .....	12
2.2	Síntese da Alumina .....	18
2.2.1	Industrial.....	18
2.2.2	Método Pechini .....	20
2.3	Transformação de Fases da Alumina.....	22
2.4	Inclusão de Aditivos para Estabilização de Fases.....	26
3	Objetivos .....	30
4	Materiais e Métodos .....	31
4.1	Materiais Utilizados .....	32
4.2	Obtenção da Resina Polimérica .....	32
4.3	Análise Térmica Diferencial ( <i>Differential Termical Analysis - DTA</i> )	33
4.4	Tratamento Térmico .....	34
4.5	Difração de Raios X.....	36
4.6	Análise Química de Superfície através de Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier .....	37
4.7	Espectrometria de Raios X.....	38
5	Resultados e Discussão.....	39
5.1	Caracterização da Alumina sem Dopantes .....	39
5.2	Análise Química .....	42
5.3	Caracterização da Alumina com Aditivos .....	44
5.3.1	Amostra: $\text{Al}_2\text{O}_3$ -1%Mg .....	45
5.3.2	Amostra: $\text{Al}_2\text{O}_3$ -3%Mg .....	48
5.3.3	Amostra: $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5%Mg .....	51
5.3.4	Amostra: $\text{Al}_2\text{O}_3$ -10%Mg .....	53
6	Conclusões .....	59
7	Trabalhos Futuros .....	60
8	Bibliografia .....	61

## 1 INTRODUÇÃO

A alumina pode existir em diversas fases ou polimorfos conhecidos como aluminas de transição. É formada durante o processo de calcinação, que transforma os hidróxidos ou oxihidróxidos de alumínio principalmente na fase alfa, a mais estável e comumente encontrada fase da alumina (1).

As diferentes fases cristalinas da alumina estão relacionadas com as diversas propriedades e, por consequência, das aplicações de cada uma delas. De simples fórmula química,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a alumina tem uma natureza bastante complexa, que depende de fatores como sua forma cristalina e presença de impurezas e defeitos na sua estrutura (2).

Aluminas de transição são aplicadas como catalisadores e suporte catalítico, uma vez que apresentam alta área de superfície específica, acidez superficial e defeitos na sua estrutura cristalina (3). Como se tratam de fases metaestáveis, o aumento da temperatura durante as reações catalíticas pode fazer com que a alumina mude para uma fase termodinamicamente mais estável, perdendo sua capacidade catalítica de forma irreversível. Este processo ocorre com aluminas amorfa e de fase gama (4).

Para que não ocorra a perda da capacidade catalítica das aluminas amorfa e gama, diversos estudos vêm sido conduzidos de modo a promover a estabilização dessas fases metaestáveis da alumina. Sabe-se que uma das alternativas proposta é a inserção de aditivos ou impurezas na estrutura da alumina, mas o mecanismo não está completamente esclarecido (3).

Considera-se que os aditivos atuem de forma significativa na difusão das espécies, devido à criação de defeitos que, por consequência, influenciam na

cinética da transformação de fase. Além disso, novos estudos mostram que os aditivos exercem uma influência ainda mais significativa no aumento das energias de rede e/ou de superfície, de modo a alterar a estabilidade das fases da alumina e de outros materiais cerâmicos (5).

Para o presente trabalho, buscou-se a avaliar a ação dos íons  $Mg^{2+}$  na estabilidade da fase amorfada durante a transição amorfo-gama da alumina. Para tanto, foram sintetizadas amostras de alumina puras e aditivadas com diferentes concentrações de  $Mg^{2+}$ . O método de síntese utilizado foi de precursores poliméricos, baseado na patente de Pechini. Posteriormente, as amostras foram caracterizadas por calorimetria diferencial de varredura, difração de raios X, espectroscopia de infravermelho (FTIR) e fluorescência de raios X.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Compostos de alumina de ocorrência natural são conhecidos e utilizados pelo homem há muitos anos. Escavações arqueológicas no norte do Iraque indicam que as cerâmicas primitivas foram oriundas de argilas contendo aluminossilicatos em cerca de 5300 a.C. (1). Além disso, existem evidências de que egípcios e babilônicos utilizavam derivados de alumínio nativos como corantes vegetais e medicamentos desde o início dos anos 2000 a.C. (1).

Atualmente está disponível no mercado mundial uma grande variedade de produtos de alumina com diferentes propriedades, provenientes de diversos fornecedores. Estes produtos são utilizados em muitas aplicações comerciais, que envolvem milhares de produtos finais usados diariamente por pessoas ao redor do mundo. Exemplos de produtos que contêm alumina incluem cremes dentais, apoios para tapetes, plásticos, papel, tintas, cerâmicas industriais, substratos eletrônicos, isolantes elétricos, antitranspirantes, antiácidos, refratários, retardantes de chama, supressores de fumaça, mármore sintético, porcelanas finas, abrasivos, vidros ópticos, catalisadores, componentes para polimento, dissecadores, absorventes seletivos e muitos outros (1).

### 2.1 ALUMINA E SUAS ESTRUTURAS METAESTÁVEIS

A vasta gama de aplicação da alumina ocorre devido às diferentes fases cristalográficas em que os íons deste material podem se organizar, os chamados polimorfos metaestáveis da alumina. A Tabela 1 mostra as fases cristalinas encontradas para a alumina calcinada livre de água (1).

Tabela 1 - Fases cristalográficas da alumina calcinada livre de água

Fases	Sistema Cristalino
$\alpha$	Hexagonal
$\gamma$	Tetragonal
$\gamma$	Espinélio (cúbico)
$\beta$	Espinélio (cúbico)
$\delta$	Ortorrombico
$\theta$	Tetragonal
$\eta$	Monoclínico
$\chi$	Monoclínico
$\chi$	Cúbica
$\kappa$	Hexagonal
$\kappa$	Hexagonal

A fase alfa é a mais estável das aluminas e que apresenta condições termodinamicamente mais favoráveis que os outros polimórfos. É encontrada na natureza como coríndon ou rubis e safiras. Mineral relativamente comum, encontra-se principalmente nos calcários cristalinos, micaxistas e gnaisses. Algumas rochas magmáticas possuem o coríndon como um de seus minerais primários, é encontrado em formações rochosas e nos aluvões dos rios. As demais fases da alumina, ou aluminas de transição, podem ser obtidas a partir da calcinação de hidróxidos e oxihidróxidos (1).

As principais propriedades da alumina alfa são a alta resistência ao calor e à corrosão, além de uma alta resistência mecânica, inércia química e resistividade elétrica. Sua dureza é superada somente pelo diamante e por compostos sintéticos com estrutura de diamante (1).

A estrutura da alumina alfa é baseada num arranjo hexagonal compacto com oxigênio, onde 2/3 dos sítios octaédricos são ocupados por alumínio para manter a neutralidade elétrica. Nos sistemas conhecidos de alumina alfa, onde ocorre extensa solução sólida, o mecanismo é aparentemente substitucional (1). A Figura 1 mostra o empacotamento do Al e do O no plano basal.

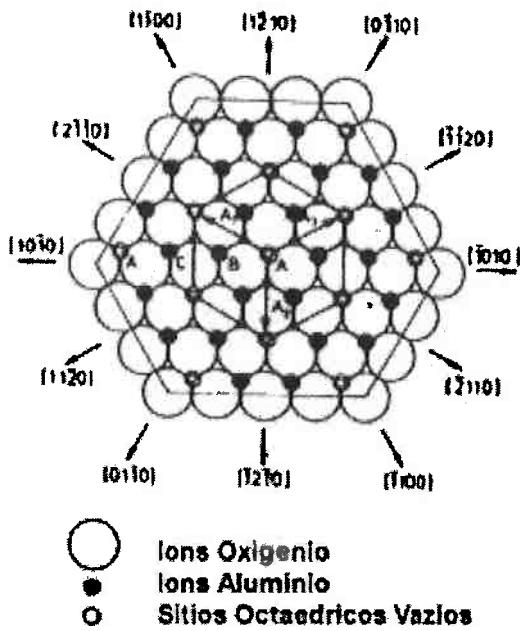


Figura 1 - Empacotamento dos íons de Al e O no plano basal da alumina alfa. A camada superior de íons O não é mostrada. Vetores e direções de célula hexagonal estão indicados (2).

A estrutura da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  resulta nos números de coordenação 6 e 4, para o cátion e para o ânion, respectivamente. Os raios iônicos para esta coordenação são 0,053 nm para  $\text{Al}^{3+}$  e 0,138 nm para  $\text{O}^{2-}$ . Os parâmetros de rede para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  são, portanto,  $a = 4,75 \text{ \AA}$  e  $c = 13,00 \text{ \AA}$  (1) (5).

Apesar de a fase alfa ser a mais termodinamicamente estável das aluminas, as demais fases também possuem grande importância tecnológica, devido à sua elevada área de superfície específica e da natureza físico-química de suas superfícies, o que lhes conferem propriedades interessantes para diversas aplicações como: catalisadores, formulações de tintas e vernizes, abrasivos, entre outros (4).

A estrutura de transição da alumina mais encontrada na literatura é a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , uma forma policristalina com alta área de superfície específica, pequenos tamanhos de partículas, atividade catalítica superficial e

propriedades estruturais com aplicações muito distintas da  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo relacionadas majoritariamente aos catalisadores, absorventes, revestimentos e abrasivos leves (5) (6).

O modelo estrutural mais aceitado para a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é o do espinélio ideal, no qual se considera que contenha íons oxigênio em posições 32e Wyckoff, que são aproximadamente compactas, enquanto que 21 1/3 de cátions de alumínio, para satisfazer a estequiometria da alumina, estão distribuídos sobre sítios 16d octaédricos e 8a tetraédricos. Na  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8/3 das vacâncias de alumínio são consideradas como distribuídas aleatoriamente em sítios tetraédricos, para que o cátion da subrede esteja parcialmente desordenado, comparativamente ao espinélio ideal (6). Uma representação da alumina gama está mostrada na Figura 2.

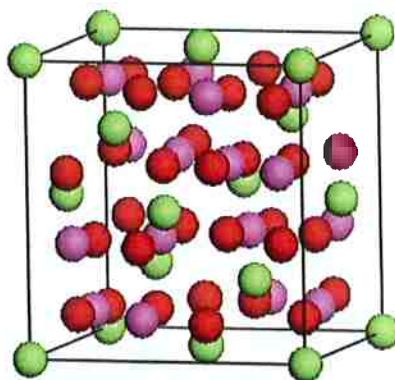


Figura 2 - Célula unitária ideal de uma alumina gama. As esferas verdes representam os átomos de oxigênio, e as esferas lilás e vermelhas representam os átomos de alumínio ocupando as posições tetraédricas e octaédricas respectivamente (4).

A alumina na forma gama é utilizada como suporte catalítico, em processos de reforma para aumentar o número de octanos em componentes da gasolina (octanagem) e para hidrotratamentos de remoção de enxofre,

nitrogênio e outras impurezas indesejadas de frações de petróleo. No caso da reforma catalítica, a carbonização, deposição de contaminantes e a perda de dispersabilidade são as principais causas de perda de atividade catalítica. A área de superfície do suporte não afeta diretamente a atividade de reforma, mas uma elevada área de superfície específica é desejada para auxiliar a dispersão dos promotores metálicos e facilitar a retenção de cloretos necessários para a acidez catalítica. Sendo assim, a alumina não deve somente iniciar com grande área superficial, mas deve reter tanta área quanto possível durante os diversos meses ou anos de serviço típicos da carga catalítica (7).

Outro material amplamente aplicado como catalisador e suporte catalítico é a alumina amorfa (8). Atua como suporte para diferentes catalisadores como vanádio para oxidação seletiva de cloreto de titânio ( $TiCl_4$ ) para polimerização de alcenos. Isso se dá pois a alumina gama também possui uma elevada área de superfície específica. Entretanto, existem poucos registros na literatura sobre as propriedades de superfície da alumina amorfa e a sua função no comportamento catalítico (8).

No que se refere à estrutura química da alumina amorfa, também há pouca informação na literatura, porém existem estudos com base em modelos computacionais em desenvolvimento (9). Estudos propuseram através de análises de amostras de alumina amorfa utilizando difração de raios X e de nêutrons, e a partir de simulações computacionais (Método de Monte Carlo) que a constituição da alumina amorfa se dá por ligações dos oxigênios dos vértices dos tetraedros de  $(AlO_4)^{5-}$ . Estes resultados foram confirmados por Gutiérrez e Johansson, que apresentaram um modelo de tetraedros  $(AlO_4)^{5-}$ ,

ligeiramente distorcidos, ligados pelos vértices como representado na Figura 3 (10).

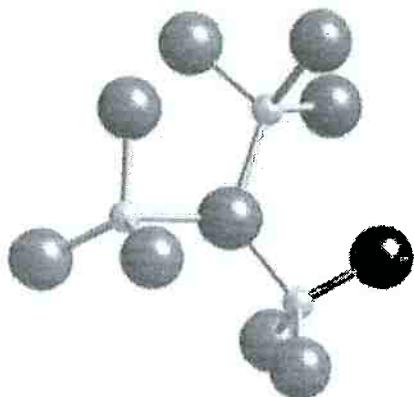


Figura 3 - Modelo para conexão de unidades bases da alumina amorfa (10)

Gutiérrez e Johansson encontraram em seus estudos algumas evidências da existência de fases de transição de aluminas amorfas devido à variação de densidade e a existência de átomos de alumínios e oxigênios com diferentes coordenações, conforme mostra a Tabela 2 (10).

Tabela 2 - Densidade, número de coordenação e comprimento de ligação para aluminas amorfas de baixa densidade (l.d.), amorfa de alta densidade (h.d.) gama e alfa (10)

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

Para Gutierrez e Johansson, a estrutura da alumina amorfa apresenta grande similaridade qualitativa com a estrutura da alumina líquida, ambas acima do ponto de fusão e para líquidos super-resfriados. A estrutura amorfa

calculada apresenta semelhança à estrutura de superfície da alumina gama à temperatura ambiente (10).

## 2.2 SÍNTESE DA ALUMINA

### 2.2.1 INDUSTRIAL

A alumina alfa é um dos óxidos mais importantes que existe. Até os anos 1960, a alumina metalúrgica, utilizada no processo Hall-Heroult continha grandes traços de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Atualmente, baixas temperaturas de calcinação são utilizadas para obter este produto, que é a única transformação termodinamicamente estável (1).

A alumina pode ser preparada por diversos tipos de processos químicos, tanto em pequena escala como em grande. O método de obtenção mais utilizado industrialmente é o Processo Bayer, criado pelo austriaco Karl Josef Bayer em 1888. O processo consiste em retirar a alumina da bauxita, matéria-prima em grande abundância no mundo (1).

No processo Bayer, a bauxita é lavada com hidróxido de sódio a 150°C convertendo e diluindo o hidróxido de alumínio em aluminato de sódio solúvel. Em seguida, os insolúveis são filtrados e o hidróxido de alumínio solúvel é reconvertido através de precipitação pelo resfriamento do licor verde ( $\text{NaAlO}_2$ ). O óxido de alumínio é formado a partir da calcinação do hidróxido de alumínio em temperaturas que variam de 950°C a 1200°C (1).

O tipo de alumina formada no final do processo Bayer varia de acordo com o tipo de bauxita. Isso ocorre porque há diferentes tipos e concentrações de hidratos de alumina presentes na bauxita. Logo, há uma sequência de

transformações dos hidratos de alumínio durante a desidratação em função da temperatura, de forma que estes definirão a sequência das transformações (1), como pode ser observado na Figura 4.

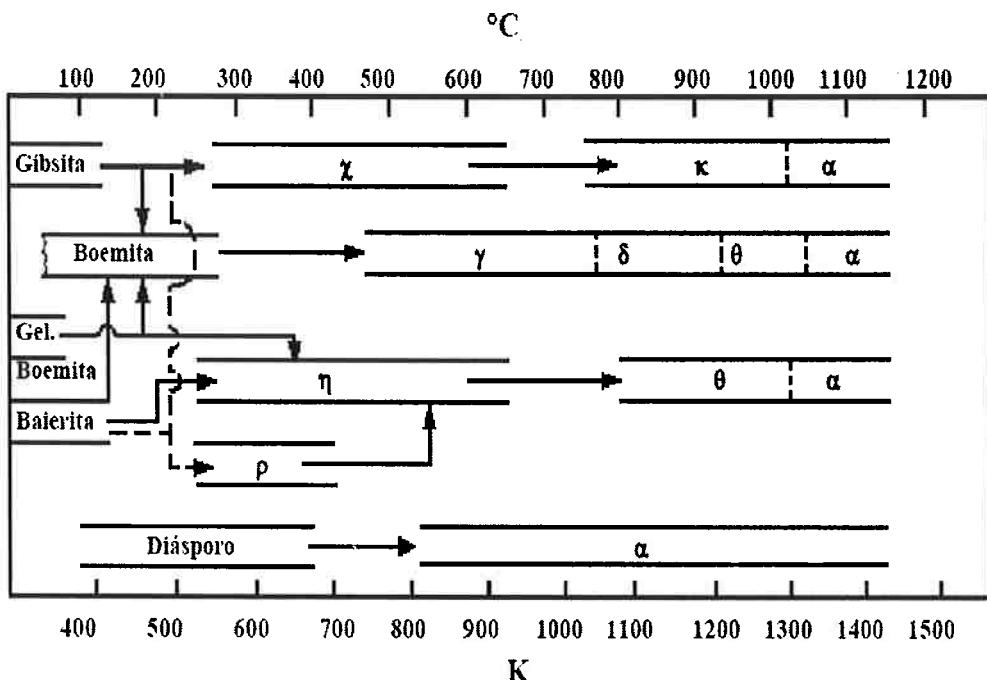


Figura 4 – Representação esquemática das transformações térmicas de hidróxidos de alumínio até a alfa-alumina, mostrando as faixas de presença das diferentes aluminas de transição (1)

Com isso pode-se dizer que (11):

- Todas as aluminas de transição podem ser produzidas a partir da gibsite, sendo que esta é o único hidróxido de alumínio que produz cristais de  $\chi$ -alumina por desidroxilação térmica;
- A  $\kappa$ -alumina é formada apenas a partir do aquecimento de  $\chi$ -alumina e que a sua transformação em alfa-alumina ocorre acima de 1000°C ;
- A  $\gamma$ -alumina pode ser produzida apenas por desidroxilação da boemita e da pseudoboemita;
- A  $\delta$ -alumina é produzida somente a partir da  $\gamma$ -alumina;

- A  $\Theta$ -alumina pode ser produzida por duas rotas: a partir de alumina  $-\delta$  ou  $-\eta$ ;
- A  $\eta$ -alumina pode ser produzida por duas rotas: a partir de baieria ou de pseudoboemita;
- O diáspero é o único hidróxido de alumínio cristalino que não produz aluminas de transição, mas que produz  $\alpha$ -alumina a 550°C.

### 2.2.2 MÉTODO PECHINI

A síntese de materiais cerâmicos preparados pelo método de precursores poliméricos, baseado na patente de Pechini (1967) (12), vem sendo apontada como uma técnica promissora, na qual as características inerentes ao processo permitem controlar a formação das fases e gerar partículas nanométricas com excelente distribuição de composição química (11). Neste método, cátions dissolvidos a partir de sais solúveis no meio a um álcool poli-hidroxilado, como o etilenoglicol, e um ácido hidroxi poli-carboxílico (como o ácido cítrico) em temperaturas moderadas, da ordem de 70 °C, para favorecer a solubilidade dos componentes. Seguindo com o aquecimento e homogeneização da mistura, ocorre uma reação de poliesterificação (polimerização por condensação) entre 100 e 200 °C, onde a maior parte da água gerada como produto é removida, resultando numa resina polimérica viscosa, denominada de precursor polimérico (11).

O precursor polimérico formado é o veículo químico utilizado para sustentar os cátions metálicos até que sejam oxidados, nucleiem e cresçam como partículas cerâmicas. A incorporação dos dopantes é feita na etapa seguinte à polimerização (11). O precursor então formado passa por uma série de tratamentos térmicos para promover a oxidação e cristalização das

nanopartículas cerâmicas. A vantagem desta metodologia está no fato dos cátions metálicos estarem ligados quimicamente às cadeias poliméricas da resina com grande homogeneidade química, além da alta viscosidade que impede a migração e separação dos íons. Estas características evitam que os cátions se movam para outras posições resultando numa distribuição heterogênea dos componentes, favorecendo o controle da estequiometria, da morfologia, da microestrutura do pó resultante e da pureza das fases obtidas (13).

A esquematização da reação química que ocorre no método de Pechini está mostrada na Figura 5.

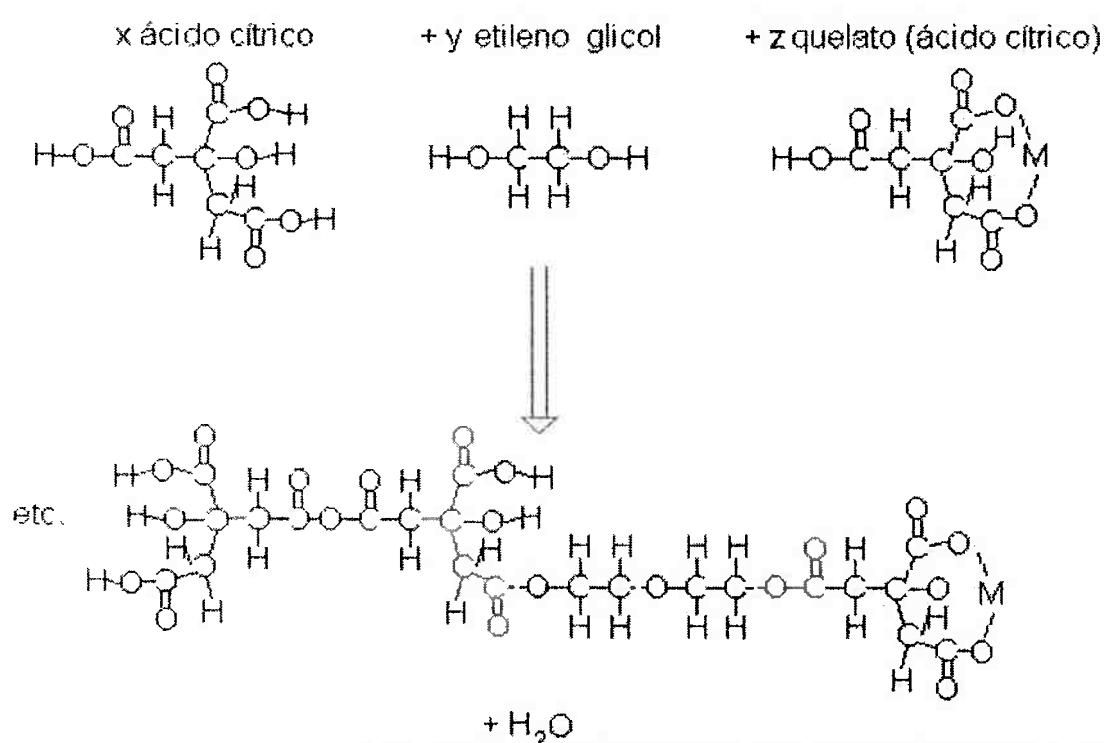


Figura 5 - Formação de poliéster durante a síntese pelo método de Pechini (14)

O método de Pechini consiste num processo complexo, que pode ser afetado por diversas variáveis como impurezas e atmosfera do forno durante a calcinação. Entretanto, é vantajoso, pois o único tipo de ânion presente na

oxidação pode ser pirolisado e a presença de água pode ser facilmente controlada quando comparada com outros métodos de precipitação em soluções aquosas (11) (4).

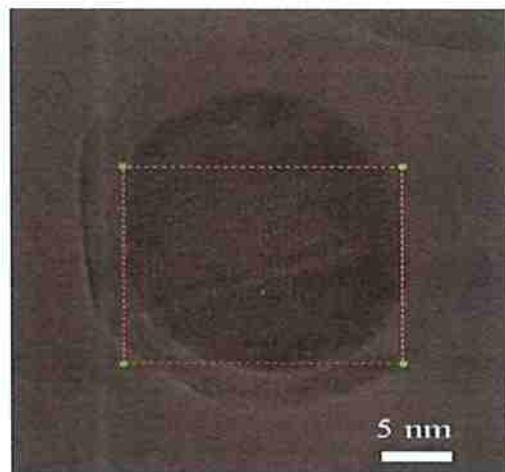
## 2.3 TRANSFORMAÇÃO DE FASES DA ALUMINA

Devido ao seu amplo campo de aplicação, o estudo das condições para que ocorra a transição de fase da alumina gama é de grande importância tecnológica. Diversos estudos já foram conduzidos de modo a entender a transição gama-alfa da alumina, porém ocorre uma crescente necessidade de se estudar a transição amorfo-gama, com o intuito de entender e melhorar o desempenho destes materiais.

Embora as aluminas amorfa e gama tenham propriedades similares, para alguns processos, a amorfa é preferida devido à sua maior reatividade. Desta forma, sendo uma fase metaestável, o aumento da temperatura pode acarretar na sua transformação para a fase gama, diminuindo sua reatividade e atividade catalítica (15).

O mecanismo de transformação amorfo-gama ainda não é muito conhecido e não há muita informação disponível na literatura. Um estudo realizado por Pan e colaboradores (16) mostra que o processo de transformação amorfo-gama ocorre a partir da nucleação de um único cristal de alumina gama, como núcleo de uma camada de alumina amorfa, diferentemente de outros sistemas, onde há a nucleação na superfície e nas interfaces. Como resultado deste estudo, sugere-se que a tensão aumentaria do centro para a parte condensada (shell), análoga à pressão hidrostática. Desta forma, considerou-se que a energia de superfície tinha uma menor importância quando comparada com a

energia de deformação elástica sobre o evento de nucleação, e, então, o interior da partícula seria o local preferencial da nucleação. A Figura 6 mostra a imagem de microscopia eletrônica de transmissão, mostrando o desenvolvimento de um único cristal de alumina gama envolto em uma camada de alumina amorfã.



**Figura 6 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão, mostrando o desenvolvimento de um único cristal de alumina gama envolto em uma camada de alumina amorfã (shell). A parte delimitada mais escura é o cristal de alumina gama (16).**

Considerando-se a Equação 1 (17), não usualmente utilizada para materiais sólidos devido à sua baixa deformação elástica, tem-se:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad \text{Equação 1}$$

onde  $\Delta P$  é a variação da pressão da partícula,  $\gamma$  é a energia de superfície atuando como uma força por unidade de área e  $r$  é o raio da partícula, adotando-a como tendo uma morfologia próxima de uma esfera. Apesar do que foi encontrado no estudo de Pan e colaboradores (16), quando analisamos a Equação 1, pode-se perceber que a influência da energia é fundamental, já que além de influenciar a pressão interna da partícula, também exerce uma

influência significativa no equilíbrio das estruturas cristalinas e, por consequência, nas propriedades dos materiais nanométricos (4).

A influência da energia ocorre devido às grandes áreas de superfície específica dos materiais nanométricos e, em especial, em materiais polimorfos, cuja energia de superfície específica tem função fundamental na determinação da fase em equilíbrio (4). Um exemplo disto é a alumina alfa que, embora seja a fase mais termodinamicamente estável em condições normais de temperatura e pressão, a sua síntese resulta geralmente em alumina gama devido à sua elevada área de superfície específica e suas baixas energias relativas (5) (18).

Blonski e Garofalini demonstraram que as energias de superfície da alumina alfa eram maiores que as de gama, tornando-se gama um polimorfo mais energeticamente estável em relação à alfa para áreas de superfície maiores que  $125 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (19). Anos depois, McHale e colaboradores demonstraram, utilizando técnicas de microcalorimetria, que se for considerada a entropia do sistema, é possível obter alumina gama termodinamicamente estável para áreas a partir de  $75 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , como mostra na Figura 7 com a linha pontilhada (18).

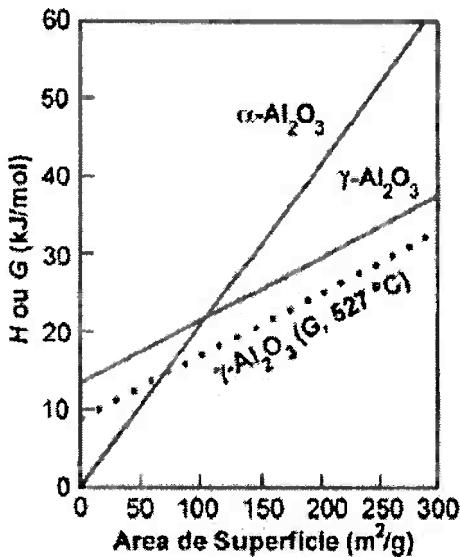


Figura 7 - Cálculos das entropias de polimorfos de alumina relativa a corindon coalescida e baseadas nas energias de superfície calculadas por dinâmica molecular (18).

Torna-se, desta forma, evidente a presença de um tamanho de raio crítico para a transição, análoga a apresentada em outros sistemas. Então, levando-se em consideração o mecanismo de nucleação de uma fase, é possível se obter a relação entre o raio crítico e o balanço energético de um sistema, de acordo com a equação de energia livre de Gibbs (Equação 2).

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

onde  $\Delta G_v$  é a energia livre de rede,  $\gamma$  é a energia livre de superfície e  $r$  é o raio da partícula, assumindo-se forma esférica, lembrando que  $\Delta G$  é a diferença de energia livre entre as fases, e o seu valor será negativo quando  $T$  estiver abaixo da temperatura de solidificação e em condições de equilíbrio as fases (20).

Tanto  $\Delta G_v$  e  $\gamma$  estão em função de  $r$ , portanto, havendo uma variação nas energias de rede e de superfície, haverá uma variação no tamanho do raio crítico, afetando assim o crescimento da partícula e a estabilidade das fases. Desta forma, a presença de um tamanho crítico conduz a várias dúvidas com relação aos mecanismos cinéticos propostos e amplamente utilizados para explicar a estabilidade das fases pela adição de dopantes (4).

Outro fator que pode influenciar na variação das energias é a composição química do material, de forma que um modo de controlar a transformação de fase é com a introdução de aditivos que possam alterar as energias de rede e de superfície, dependendo da sua localização no interior da partícula, tornando-se assim uma eficiente ferramenta no controle termodinâmico de transformação de fases (4).

## 2.4 INCLUSÃO DE ADITIVOS PARA ESTABILIZAÇÃO DE FASES

Sabendo-se que a composição química do material altera a sua energia livre, a adição de íons tornou-se uma grande ferramenta para o controle da temperatura de transição de fase. Estes são incorporados na estrutura de materiais que apresentam polimorfos estáveis, promovendo a aceleração ou retardamento da transformação de fases.

Diversas teorias foram criadas com base no mecanismo de transição de fases, aplicadas a um tipo ou a grupos de íons, sendo que a grande maioria associa a interferência destes íons à cinética do processo (21) (22).

Um mecanismo descrito por Bagwell e Messing (23), com base nos raios atômicos, demonstrou que, para determinados aditivos, a temperatura aumenta diretamente com o aumento do raio do íon, de forma que quanto maior o raio

iônico, maior será a supressão da difusão de  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{O}^{2-}$  na rede, diminuindo o desenvolvimento do grão da alumina, retardando a transformação.

Diversas hipóteses de mecanismo foram relatadas, chegando-se à conclusão de que existem diversos mecanismos para cada aditivo ou para um determinado grupo de aditivo. Entretanto, a maioria destas hipóteses não considerou o equilíbrio energético, que promove grande interferência no processo de transformação de fases (24).

No presente trabalho, optou-se por analisar os efeitos dos aditivos sobre a transição de fase amorfo-gama da alumina, levando-se em consideração o fato de já existirem diversos trabalhos direcionados à transição gama-alfa. Desta forma, o trabalho será conduzido de forma a promover maiores informações sobre a transição de fase amorfo-gama da alumina com adição de íons  $\text{Mg}^{2+}$ .

Para o íon  $\text{Mg}^{2+}$  é relatado um baixo efeito sobre o aumento da temperatura de transição de fases, atribuindo seu efeito à solubilização na rede o que causa um bloqueio difusional (25) (26). Com bases nestas informações, é necessário entender o que acontece com o material após a inserção de aditivos.

Sabe-se que, quando um íon é inserido em um material, três fenômenos podem ocorrer (4):

1. Difusão do íon na rede cristalina, formando uma nova fase cristalográfica ou uma solução sólida com material matriz;
2. Migração do íon para a superfície das partículas, provocando uma segregação superficial ou excesso de superfície;
3. Nucleação de uma segunda fase.

Não existe, no entanto, uma clara separação entre estes fenômenos, de forma que o aditivo pode seguir um ou mais caminhos simultaneamente. A escolha de qual caminho seguir está associada a diversas variáveis, que vão desde o tamanho do raio do íon aditivo, o número de valência e o balanço energético formado entre esses fenômenos (4).

Em um sistema de dois ou mais componentes existe uma forte tendência para distribuição dos constituintes, de forma que se tenha a mínima energia de superfície possível. Se uma pequena quantidade de um componente com uma elevada tensão superficial for inserida no sistema, tende-se a formar uma solução sólida, aumentando o parâmetro difusional. Por outro lado, caso um componente de menor tensão superficial for adicionado, será observada uma tendência a se concentrar na camada superficial, diminuindo assim a energia de superfície de acordo com a Equação 3 (4):

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

Onde  $d\gamma$  corresponde a variação de energia de superfície,  $c$  a concentração do componente aditivo,  $\Gamma$  é o excesso de superfície,  $T$  é a temperatura e  $R$  a constante universal dos gases. Assim, tanto a formação de solução sólida como a segregação de um dopante sobre a superfície podem alterar fatores que interferem no tamanho de partícula durante o tratamento térmico, como difusão e a energia de superfície. O tamanho da partícula durante o seu crescimento a temperatura constante pode ser descrito pelo modelo de Ostwald Ripening (27), descrito na Equação 4.

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

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

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

Outro fator importante é que, quimicamente, para que se ocorra a migração dos íons para a superfície ou a formação de solução sólida, o número de oxidação ou caráter de ligação do aditivo deve ser razoavelmente diferente da estrutura cristalina do interior dos grãos (22) (25). Sendo assim, considerando os parâmetros termodinâmicos, pode-se dizer que a configuração final será aquela que se apresenta como distribuição de menor energia para o material da matriz, sendo este diretamente ligado à estabilidade das fases polimórficas que causará grande influência nas transformações de fases (4).

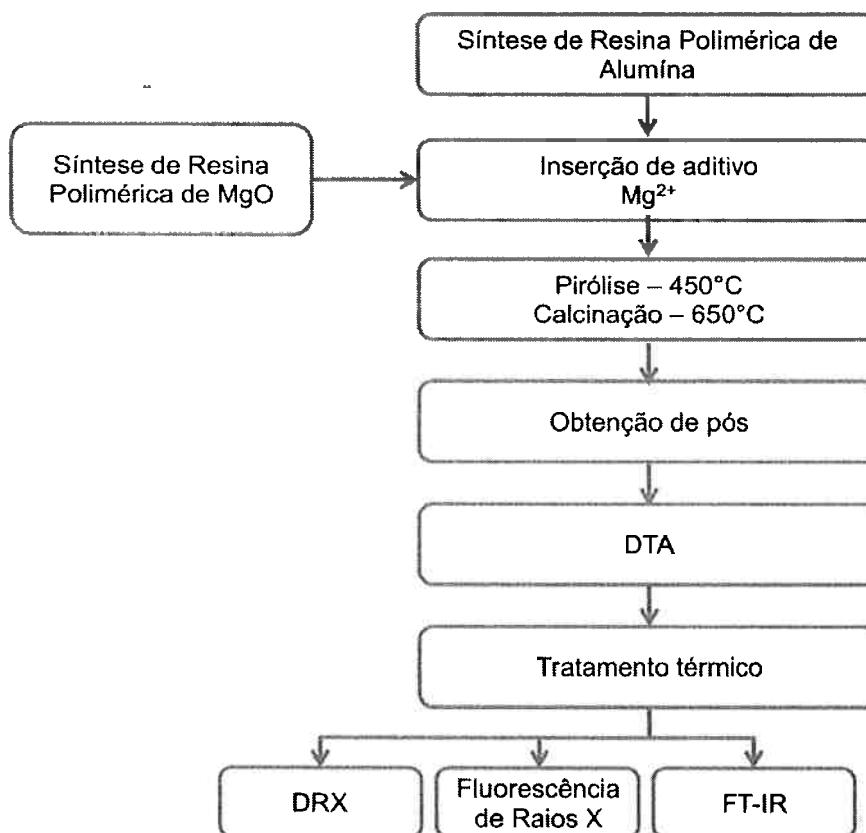
### 3 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo avaliar os efeitos da adição do íon  $Mg^{2+}$  em diferentes concentrações sobre a estabilidade da fase amorfa da alumina, investigando o seu efeito com a química da superfície e alterações na temperatura de início de transformação de fase.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão descritos os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento experimental do trabalho. Os pós foram sintetizados utilizando método de Pechini, descrito anteriormente. As amostras foram analisadas por Análise Térmica Diferencial (Differential Termal Analysis – DTA), Difração de Raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho (FT-IR) e fluorescência de Raios X.

A sequência do trabalho experimental está esquematizada a seguir.



#### **4.1 MATERIAIS UTILIZADOS**

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

- Etileno Glicol P.A. (Synth) – (HOCH2CH2OH);
- Ácido Cítrico Anidro P.A> (Synth >99,5%) – (HOC(CH2CO2H)2CO2H);
- Nitrato de Alumínio Anidro P.A. (Synth >98%) – (Al(NO3)3);
- Ácido Nítrico 70% P.A. (Vetec) – HNO3;
- Carbonato de Magnésio (Synth:40-45%) - MgCO3

#### **4.2 OBTENÇÃO DA RESINA POLIMÉRICA**

Para a síntese dos pós de alumina sem dopantes, o precursor polimérico foi preparado com a adição de nitrato de alumínio anidro, a uma solução de ácido cítrico e etileno glicol, em proporções de 25, 45 e 30 % em massa, respectivamente. A solução foi aquecida até 70°C para solubilização total dos componentes e, posteriormente, ocorreu a polimerização à 120°C (12).

A resina polimérica obtida foi aquecida a 450°C por 4 horas para a decomposição térmica do polímero (Pirólise). Em seguida, o material foi desagregado em um almofariz de ágata, sendo então calcinado a 650°C por 15h, de modo a eliminar o material orgânico ainda presente e estabilizar o tamanho da partícula.

As aluminas contendo diferentes concentrações de MgO foram preparadas a partir da síntese de uma resina polimérica de MgO, em procedimento idêntico à síntese de resina polimérica de alumina, adicionando carbonato de magnésio, a uma solução de ácido cítrico e etileno glicol, em

proporções de 7, 65 e 28 % em massa, respectivamente. As soluções dos precursores foram calculadas para atingir 1, 3, 5 e 10 % molar de íons  $Mg^{2+}$ . A escolha por concentrações baixas foi devido ao fato de não haver em literatura relatos do limite de solubilidade exato destes aditivos em rede, de forma a impedir que se ultrapassem os limites de solubilidade ao utilizar altas concentrações de aditivos e, consequentemente, formar uma nova fase indesejada. As amostras então sintetizadas estão descritas na Tabela 3.

**Tabela 3 - Resumo da nomenclatura das amostras sintetizadas.**

Amostra	Composição
$Al_2O_3\text{-}0$	Alumina sem adição de dopante
$Al_2O_3\text{-}1\%\text{Mg}$	Alumina com 1% molar de $Mg^{2+}$
$Al_2O_3\text{-}3\%\text{Mg}$	Alumina com 3% molar de $Mg^{2+}$
$Al_2O_3\text{-}5\%\text{Mg}$	Alumina com 5% molar de $Mg^{2+}$
$Al_2O_3\text{-}10\%\text{Mg}$	Alumina com 10% molar de $Mg^{2+}$

#### 4.3 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (*DIFFERENTIAL TERMICAL ANALYSIS - DTA*)

A análise térmica diferencial, DTA, é uma técnica utilizada para determinar a quantidade de calor absorvida ou liberada por um material durante o seu aquecimento, resfriamento ou a temperatura constante em função do tempo. Ou seja, pode-se determinar quais processos térmicos estão ocorrendo: endotérmicos ou exotérmicos. Transições como a fusão são endotérmicas, ou seja, absorvem calor, enquanto que as transições como cristalização são exotérmicas, ou seja, liberam calor. A amostra e a referência (geralmente um cadinho vazio) são mantidas à mesma temperatura, e então é registrada a

diferença de energia fornecida aos dois calorímetros em função da temperatura ou do tempo (28).

São gerados dados na forma de potencial elétrico ( $\mu$ V) que correspondem ao aumento da temperatura de ambos os cadiinhos no interior do forno, os quais devem aumentar linearmente e simetricamente. O fluxo é então mensurado através dos sensores de temperatura posicionados sob cada cadiinho, obtendo assim um sinal proporcional à diferença de capacidade térmica entre a amostra e a referência (28).

Neste trabalho o DTA foi utilizado para determinar as temperaturas de transição de fases amorfo-gama para os pós sintetizados. Por se tratar de um processo de cristalização, há uma liberação de calor, ou seja, é um processo exotérmico. O ensaio de DTA foi realizado no equipamento NETZSCH Thermische Analyse STA 409, com controlador TASC 414/z e curva de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio.

#### 4.4 TRATAMENTO TÉRMICO

Após a identificação das temperaturas de transformação de cada amostra utilizando o DTA, foram separadas 6 amostras de cada pó, que foram calcinadas em forno tubular a uma taxa de 10 °C/min, a partir da temperatura ambiente até alguns pontos a partir da curva de transformação.

A temperatura de calcinação para cada amostra foi dada de acordo com a

**Tabela 4.**

**Tabela 4 - Temperaturas de tratamento térmico para cada amostra**

Amostras	Temperaturas	T1	T2	T3	T4	T5	T6
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0$	<i>Nome da amostra</i>	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0\text{-T1}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0\text{-T2}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0\text{-T3}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0\text{-T4}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0\text{-T5}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0\text{-T6}$
	<i>Temperatura (°C)</i>	750	800	843	860	870	950
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1\%\text{Mg}$	<i>Nome da amostra</i>	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1\%\text{Mg-T1}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1\%\text{Mg-T2}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1\%\text{Mg-T3}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1\%\text{Mg-T4}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1\%\text{Mg-T5}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1\%\text{Mg-T6}$
	<i>Temperatura (°C)</i>	750	847	885	895	905	980
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\%\text{Mg}$	<i>Nome da amostra</i>	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\%\text{Mg-T1}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\%\text{Mg-T2}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\%\text{Mg-T3}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\%\text{Mg-T4}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\%\text{Mg-T5}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\%\text{Mg-T6}$
	<i>Temperatura (°C)</i>	750	850	884	894	903	980
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{Mg}$	<i>Nome da amostra</i>	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{Mg-T1}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{Mg-T2}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{Mg-T3}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{Mg-T4}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{Mg-T5}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{Mg-T6}$
	<i>Temperatura (°C)</i>	750	835	868	883	894	980
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\%\text{Mg}$	<i>Nome da amostra</i>	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\%\text{Mg-T1}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\%\text{Mg-T2}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\%\text{Mg-T3}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\%\text{Mg-T4}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\%\text{Mg-T5}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\%\text{Mg-T6}$
	<i>Temperatura (°C)</i>	750	831	871	881	892	980

#### 4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A técnica de difração de raios X é empregada quando se quer identificar as fases presentes em um material cristalino. Se um feixe de raios X com uma determinada frequência (ou comprimento de onda) incidir sobre um átomo isolado, elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão com a mesma frequência do feixe incidente. Estes elétrons vibrando emitem raios X em todas as direções e com uma mesma frequência do feixe incidente (29). A Equação 5 mostra a lei de Bragg.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Equação 5}$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  é a distância entre planos atómicos e  $\Theta$  é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado.

A análise de difração de raios X foi realizada utilizando um difratômetro PANalytical, modelo X'Pert PRO com detector X'Celerator e radiação K $\alpha$  do Cobre ( $\lambda = 1,5418$  nm). A varredura realizada trabalhou em ângulos de 2,5° a 70°, como tamanho de passo de 0,02° por 50 segundos.

#### 4.6 ANÁLISE QUÍMICA DE SUPERFÍCIE ATRAVÉS DE ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

A espectrometria vibracional na região do infravermelho é uma das técnicas utilizada de forma eficaz para analisar a superfície de sólidas (30). Baseia-se na interação de uma radiação eletromagnética com a matéria onde há absorção de energia devido à vibração das ligações químicas de determinados grupos estruturais (funcionais) numa molécula ou em uma estrutura (30).

Tradicionalmente, é uma técnica de caracterização utilizada para identificação de grupos funcionais orgânicos, porém tem sido muito eficiente no estudo da interface, com resolução no nível molecular (30).

Foi utilizado o equipamento Thermo-Nicolet 6700 em varreduras de 4000 a 400 cm $^{-1}$  (infravermelho médio) e resolução de 4 cm $^{-1}$ . As análises foram conduzidas com a técnica de refletância difusa (DRIFT) já que, nesta técnica, o feixe de radiação interage diretamente com a superfície das partículas, de forma que informações coletadas se referem principalmente aos grupos funcionais que estão na superfície na partícula.

As análises de infravermelho tem como intuito a avaliação da superfície química dos pós quando da adição dos íons aditivos, verificando possíveis

mudanças como exemplo a concentração dos grupos de carbonos na superfície.

#### 4.7 ESPECTROMETRIA DE RAIOS X

As amostras foram submetidas a análise de elementos químicos em espectrômetro por fluorescência de raios X. O equipamento utilizado foi X Axios Advanced, da marca PANalytical. Os teores apresentados foram determinados por análise sem padrões (standardless)

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos por DRX, DTA, FT-IR e Fluorescência de Raios X, de forma a avaliar o comportamento das amostras com a adição do dopante  $Mg^{2+}$ .

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ALUMINA SEM DOPANTES

O gráfico gerado pela análise de DSC apresentado na Figura 8 mostra através do pico exotérmico o início da transformação de fase amorfogama em aproximadamente  $800^{\circ}C$ . A temperatura apresentada (aprox.  $790^{\circ}C$ ) é compatível com a transição amorfa citada na literatura (1).

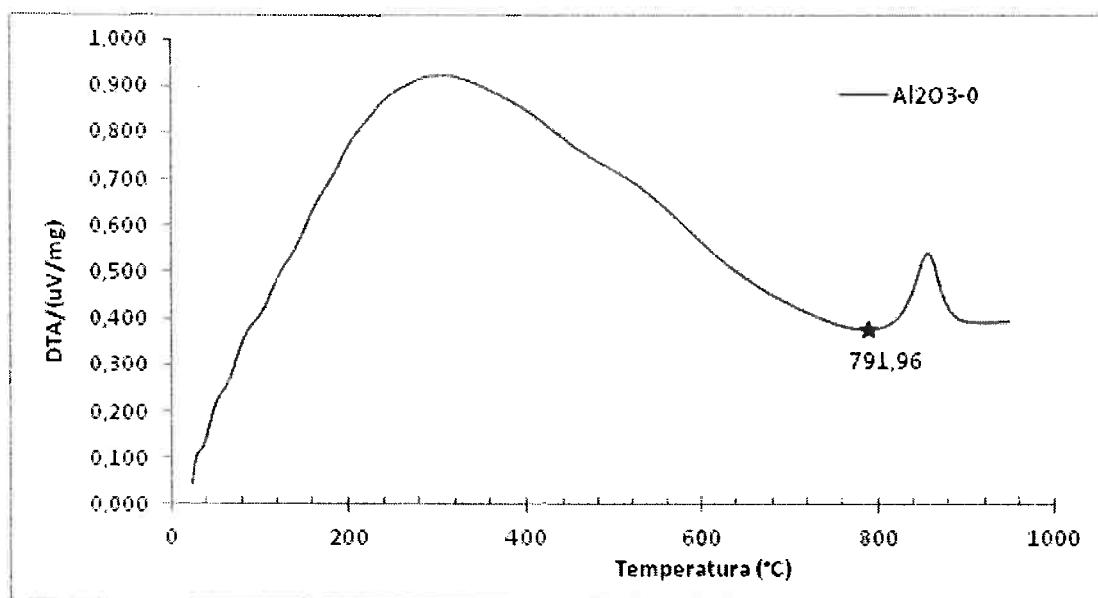
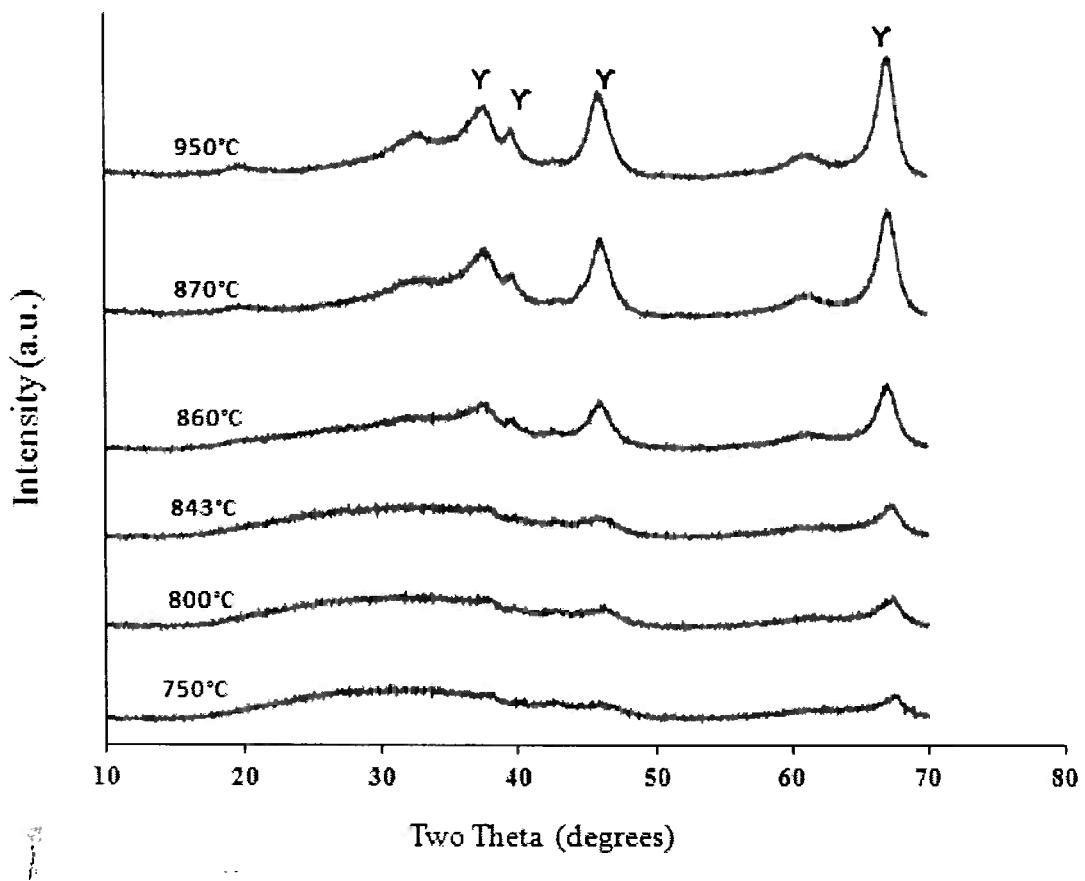


Figura 8 - Curva de DTA realizada para a alumina sem dopante (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0)

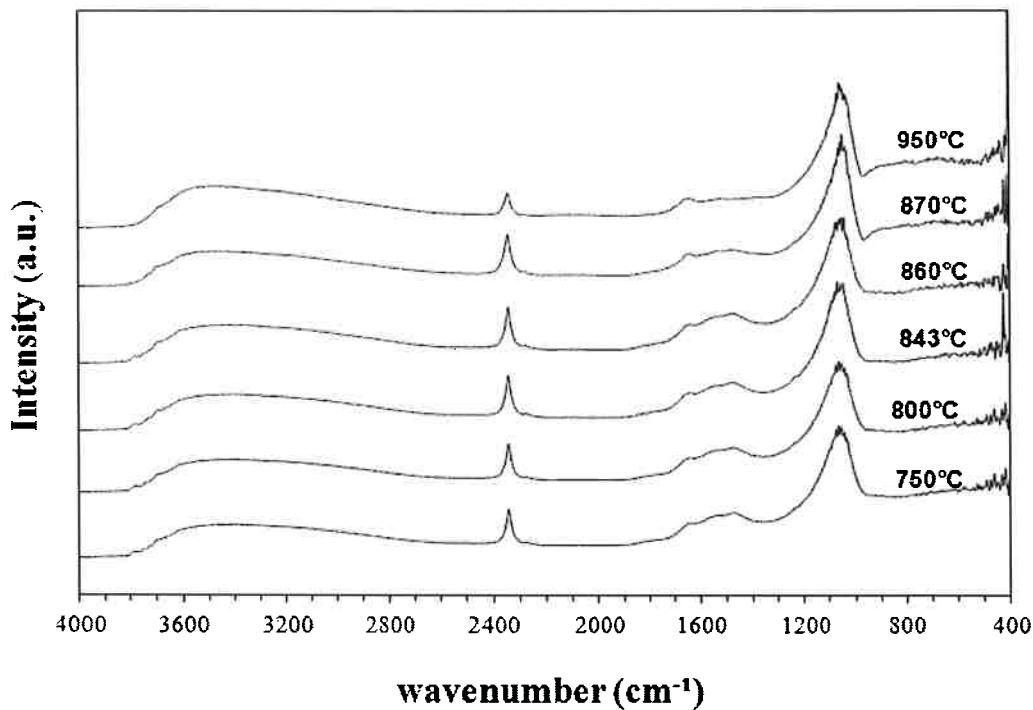
Através da Figura 9 pode-se observar a evolução da estrutura da alumina durante toda transformação amorfo-gama. Esta evolução é mostrada pela calcinação das amostras nas temperaturas determinadas na curva de DTA.



**Figura 9 - Difratograma para amostra de alumina sem aditivo calcinada ao longo das temperaturas de transformação amorfogama**

A partir do difratograma pode-se dizer que somente uma fase é formada, a fase gama, com picos em 37,63°; 39,65°; 45,72° e 67,14°. De acordo com a ficha cristalográfica JCPDS – ICDD 10-425 – International Center for Diffraction Data, todos estes picos estão relacionados à alumina gama, não sendo encontrada nenhuma outra fase metaestável de temperatura inferior à gama após a fase amorfa.

- A análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) com a técnica DRIFT para avaliar a composição química superficial está representada na Figura 10.



**Figura 10 - Espectrometria de Infavermelho para a amostra de alumina sem aditivos calcinada em diferentes temperaturas ao longo da transformação amorfo-gama**

Analizando-se os espectros de infravermelho, podem-se destacar as correlações descritas na Tabela 5.

**Tabela 5 – Principais bandas presentes no espectro de infravermelho da alumina sem aditivos**

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação Correspondente
3558	O-H
2339	CO Adsorvido
1635	O-H
1074	CO
1045	Al-O-H Al-O

A banda que abrange a região de 3558 cm<sup>-1</sup> compreende ao estiramento O-H e é oriunda da contribuição de moléculas de O-H não dissociadas e de espécies de O-H (H<sub>2</sub>O dissociada), ambas adsorvidas. A vibração identificada em 1635 cm<sup>-1</sup> constitui a deformação (bending) do estiramento O-H observado

a  $3558\text{ cm}^{-1}$  (5) (24) (14). É importante ressaltar que a existência deste tipo de ligação na superfície do material é muito importante, já que exercem um grande efeito na coordenação dos átomos na superfície, conduzindo a diferentes propriedades e estados energéticos. Estas por sua vez afetam diretamente a estabilidade da forma cristalina, visto que a existência depende do equilíbrio energético entre superfície e volume do material, como mostrado em alguns trabalhos realizados (5) (24).

As bandas em  $2339\text{ cm}^{-1}$  e  $1074\text{ cm}^{-1}$  podem corresponder à presença de grupos CO resultantes da combustão do material orgânico utilizado no processo de preparação, além de produto da reatividade entre óxidos e carbonatos, um fenômeno comum ao processo de queima da síntese de Pechini (24).

A banda larga compreendida entre  $1200$  e  $800\text{ cm}^{-1}$  corresponde a dois tipos de ligações: Al-O-H e Al-O. Isso porque a região de  $1200\text{ cm}^{-1}$  é respectiva ao grupo OH presente na superfície e a região abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  é caracterizada por ligações metal-oxigênio (11).

## 5.2 ANÁLISE QUÍMICA

O resultado das amostras submetidas à análise química a partir de espectrometria de fluorescência de raios X pode ser observado na

Tabela 6. Os valores são expressos em % de óxidos, base calcinada, normalizada a 100%.

Tabela 6 - Resultado de análises químicas por fluorescência de raios X

Amostra	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1%Mg	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3%Mg	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5%Mg	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10%Mg
Na <sub>2</sub> O	<0,001	0,043	0,113	<0,001	0,070
MgO	<0,001	0,254	1,120	1,250	4,500
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,700	99,300	98,200	98,400	94,700
SiO <sub>2</sub>	0,025	0,036	0,053	0,032	0,043
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,101	0,139	0,132	0,077	0,171
SO <sub>3</sub>	0,010	0,033	0,090	0,018	0,056
Cl	0,006	0,018	0,067	0,011	0,050
CaO	<0,001	0,008	0,035	0,019	0,106
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,011	0,009	<0,001	0,010	0,024
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,161	0,125	0,169	0,150	0,212
NiO	0,006	0,007	0,008	0,005	0,009
CuO	0,003	0,006	<0,001	<0,001	0,046
ZnO	0,020	0,011	0,010	0,005	0,006
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,007	0,005	0,007	0,008	0,012

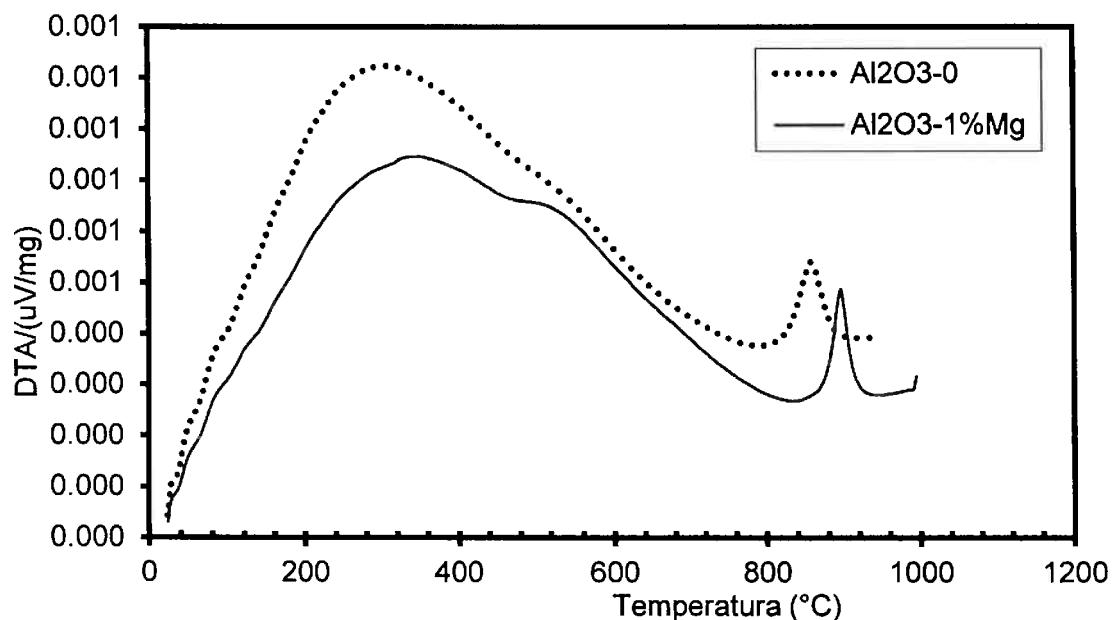
A partir dos dados mostrados, pode-se dizer que a dosagem encontrada a partir da análise química corresponde à esperada, de forma a se ter alumina amorfa livre de dopantes, e com 1, 3, 5 e 10% em mol de Mg<sup>2+</sup>.

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO DA ALUMINA COM ADITIVOS

A seguir serão representados os efeitos das diferentes concentrações do íon Mg<sup>2+</sup> e comparadas com a alumina amorfa sem aditivos. A curva de DTA possibilita identificar aproximadamente o início da reação de transformação de fase, através do pico exotérmico característico, para cada amostra. O espectro de FT-IR permite avaliar a superfície química dos pós, verificando possíveis mudanças como exemplo a concentração dos grupos de carbonos na superfície de acordo com as diferentes concentrações de aditivo. Como a segregação de íons na superfície de um pó sugere que estas podem mudar a distribuição eletrônica dos grupos químicos superficiais, foi realizada a técnica de infravermelho por DRIFT, objetivando a verificação de uma possível

segregação. Já o difratograma fornecido pela análise DRX permite observar as fases presentes e em qual temperatura essas fases são formadas.

### 5.3.1 AMOSTRA: $\text{Al}_2\text{O}_3$ -1%Mg



**Figura 11 – Análise Térmica Diferencial para amostra  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -1%Mg (linha contínua) em comparação com a amostra de alumina sem dopante (linha tracejada)**

A Figura 11 apresenta o ensaio de DTA para a amostra de alumina contendo 1% em mol de  $Mg^{2+}$ . É possível verificar que a presença de aditivos fez com que a temperatura de início da reação aumentasse em cerca de 45°C.

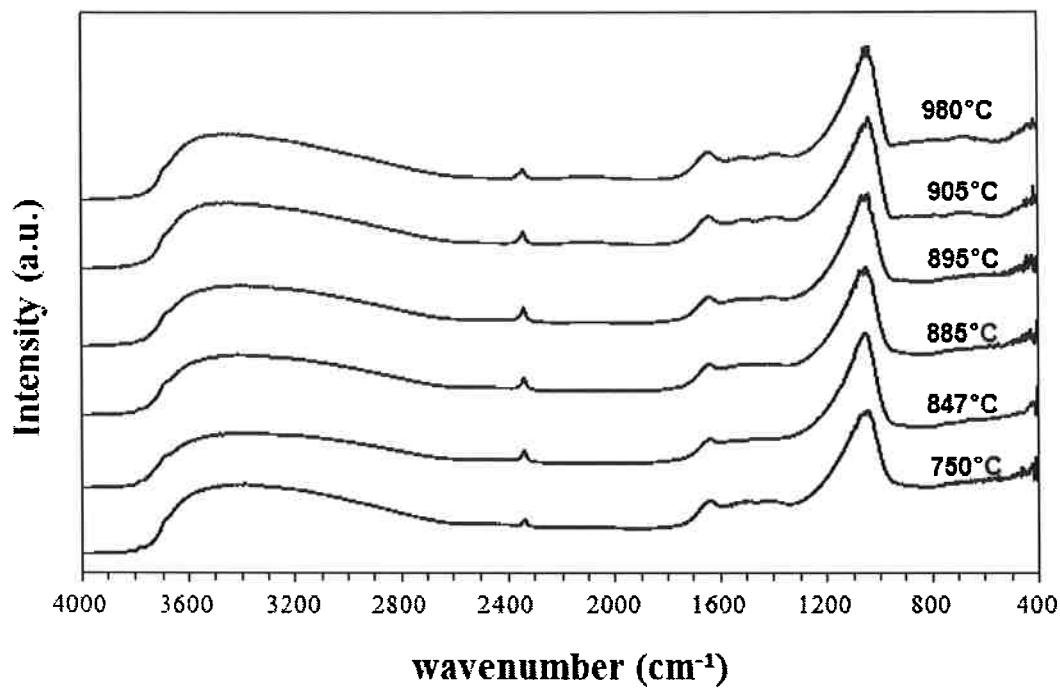


Figura 12 - Espectro de infravermelho para a amostra  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -1%Mg

Através da Figura 12 podem ser observadas bandas em aproximadamente  $3700 \text{ cm}^{-1}$  e  $1640 \text{ cm}^{-1}$  correspondentes à adsorção de espécies de O-H; bandas em  $2300 \text{ cm}^{-1}$  e  $1500 \text{ cm}^{-1}$  correspondem à adsorção de moléculas de CO; enquanto que a banda em  $1100 \text{ cm}^{-1}$  corresponde às ligações Al-O e Al-O-H.

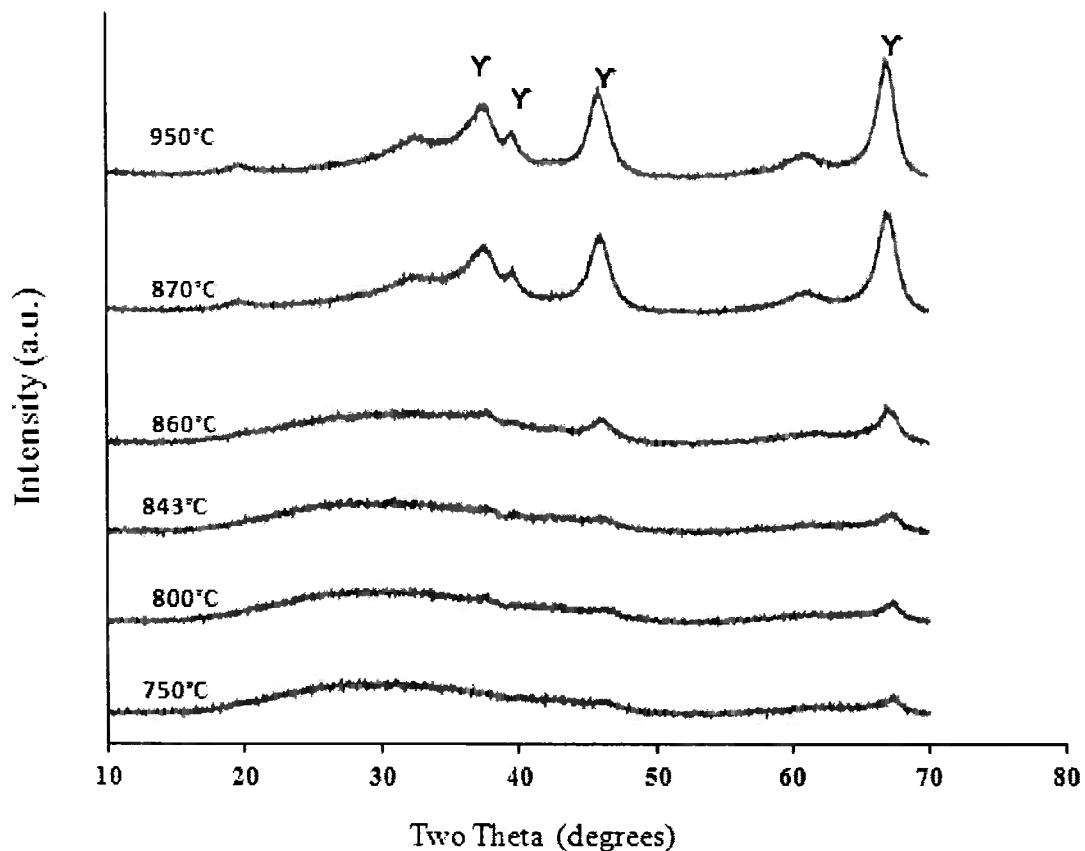


Figura 13 - Difratograma para amostra de alumina com 1% em mol de Mg<sup>2+</sup> calcinada ao longo das temperaturas de transformação amorfó-gama

A partir da Figura 13 é possível notar que com o aumento da temperatura de calcinação surgem os picos correspondentes à fase gama. Estes picos aumentam de intensidade com a temperatura por conta do crescimento dos cristalitos.

### 5.3.2 AMOSTRA: $\text{Al}_2\text{O}_3$ -3%Mg

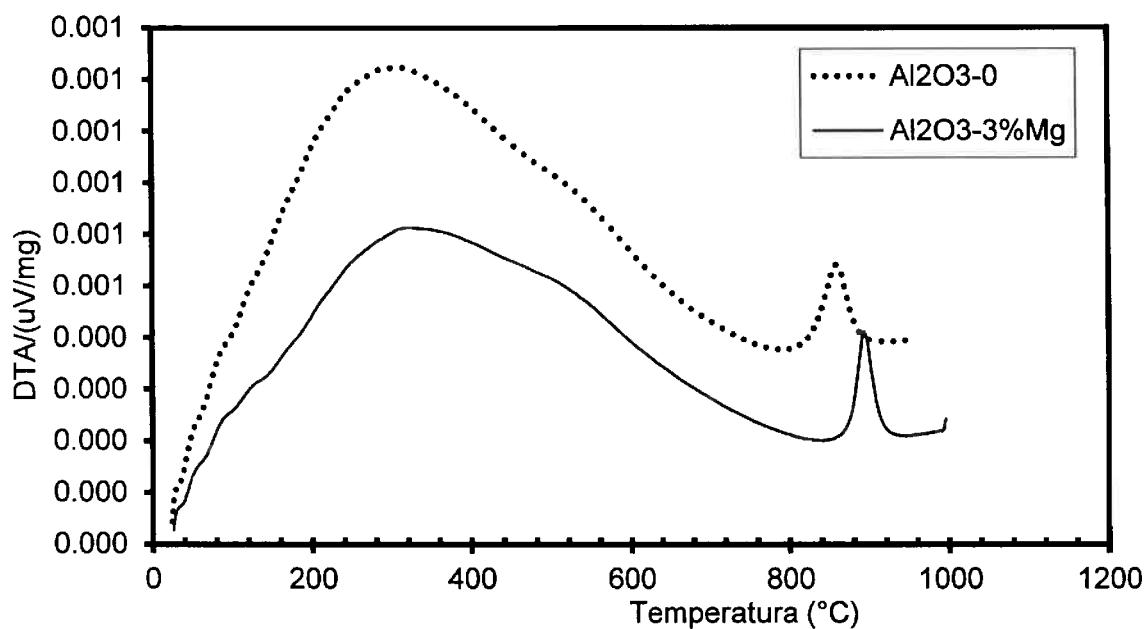


Figura 14 – Análise Térmica Diferencial para a amostra  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -3%Mg (linha contínua) em comparação com a amostra de alumina sem dopante (linha tracejada)

A Figura 14 apresenta o ensaio de DTA para a amostra de alumina contendo 3% em mol de  $\text{Mg}^{2+}$ . É possível verificar que a presença de aditivos fez com que a temperatura de início da reação aumentasse em cerca de 45°C.

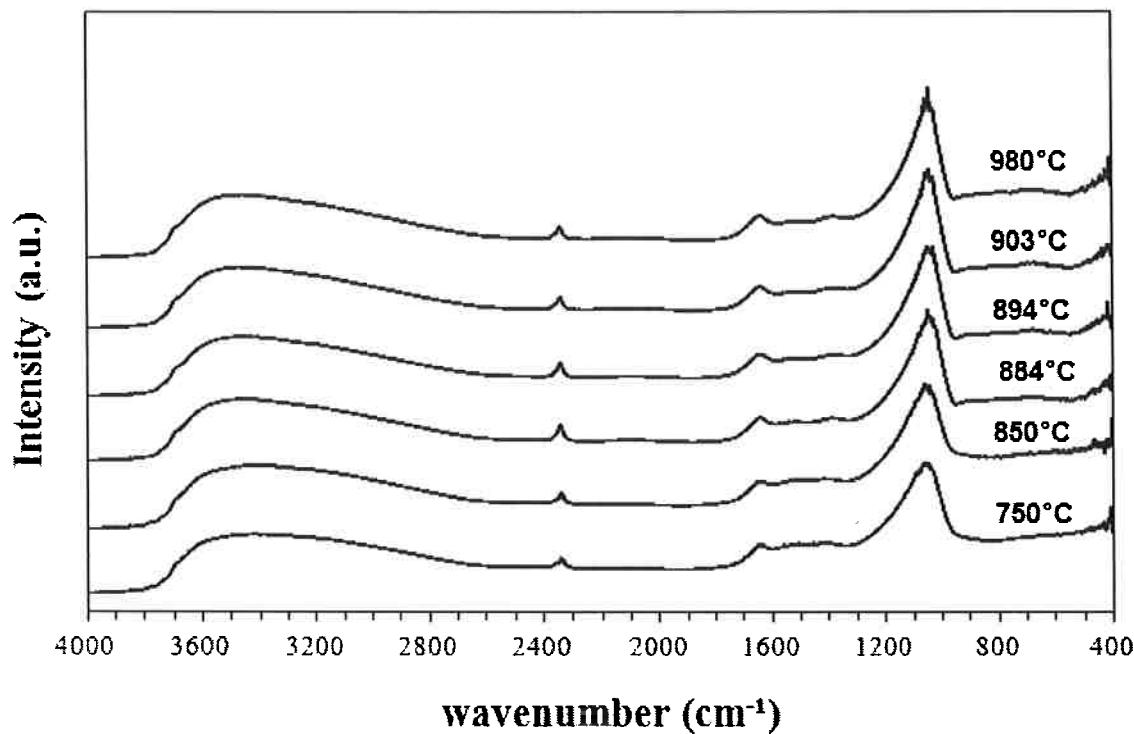
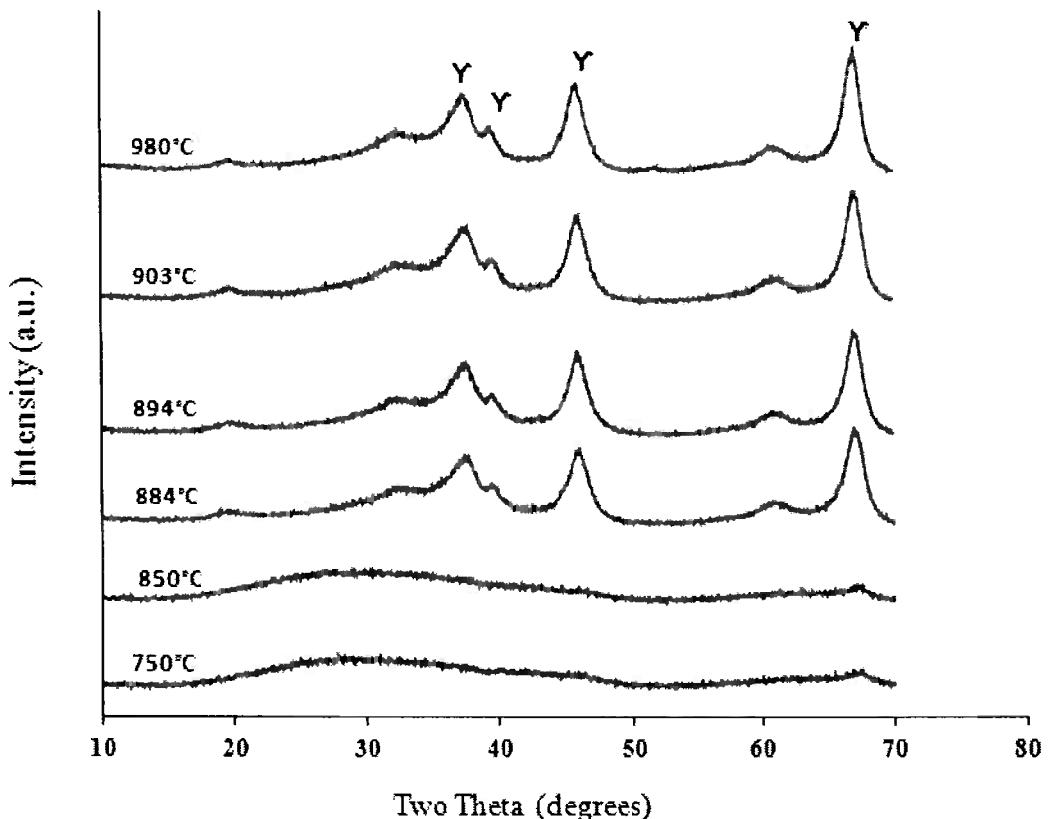


Figura 15 – Espectro de FT-IR para a amostra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3%Mg

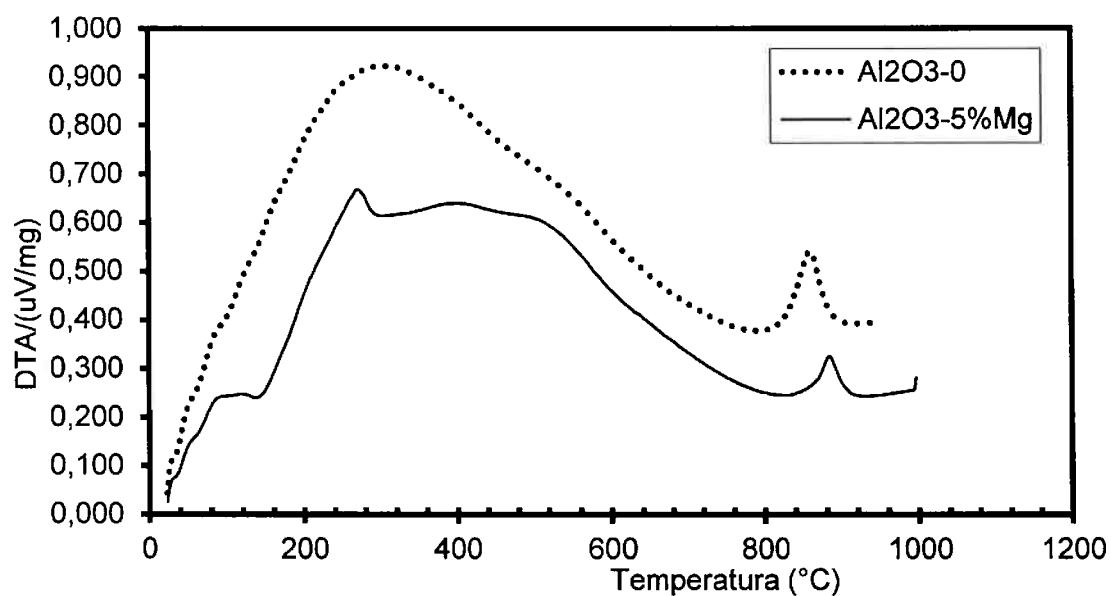
Através da Figura 15 podem ser observadas bandas em aproximadamente 3700 cm<sup>-1</sup> e 1640 cm<sup>-1</sup> correspondentes à adsorção de espécies de O-H; bandas em 2300 cm<sup>-1</sup> e 1500 cm<sup>-1</sup> correspondem à adsorção de moléculas de CO; enquanto que a banda em 1100 cm<sup>-1</sup> corresponde às ligações Al-O e Al-O-H.



**Figura 16 - Difratograma para amostra de alumina com 3% em mol de  $Mg^{2+}$ , calcinada ao longo das temperaturas de transformação amorfo-gama**

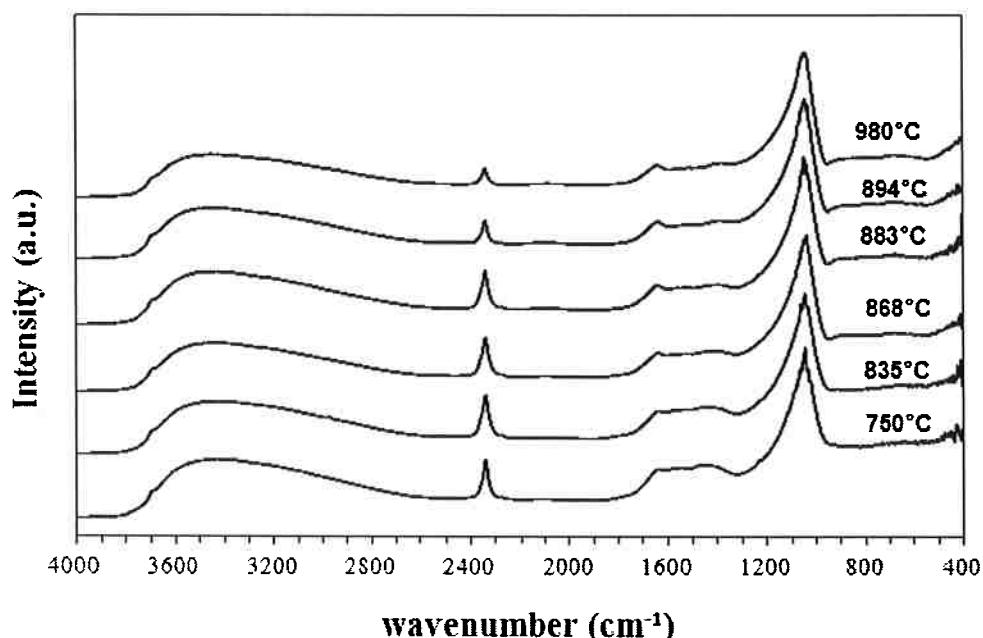
A partir da Figura 16 é possível notar que com o aumento da temperatura de calcinação surgem os picos correspondentes à fase gama. Estes picos aumentam de intensidade com a temperatura por conta do crescimento dos cristalitos.

### 5.3.3 AMOSTRA: $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5%Mg



**Figura 17 – Análise Térmica Diferencial para a amostra  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -3%Mg (Linha contínua) em comparação com a amostra de alumina sem dopante (Linha tracejada)**

A Figura 17 apresenta o ensaio de DTA para a amostra de alumina contendo 5% em mol de  $\text{Mg}^{2+}$ . É possível verificar que a presença de aditivos fez com que a temperatura de início da reação aumentasse em cerca de 35°C.



**Figura 18 – Espectro de FT-IR para a amostra  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5%Mg**

Através da Figura 18 podem ser observadas bandas em aproximadamente  $3700\text{ cm}^{-1}$  e  $1640\text{ cm}^{-1}$  correspondentes à adsorção de espécies de O-H; bandas em  $2300\text{ cm}^{-1}$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$  correspondem à adsorção de moléculas de CO; enquanto que a banda em  $1100\text{ cm}^{-1}$  corresponde às ligações Al-O e Al-O-H.

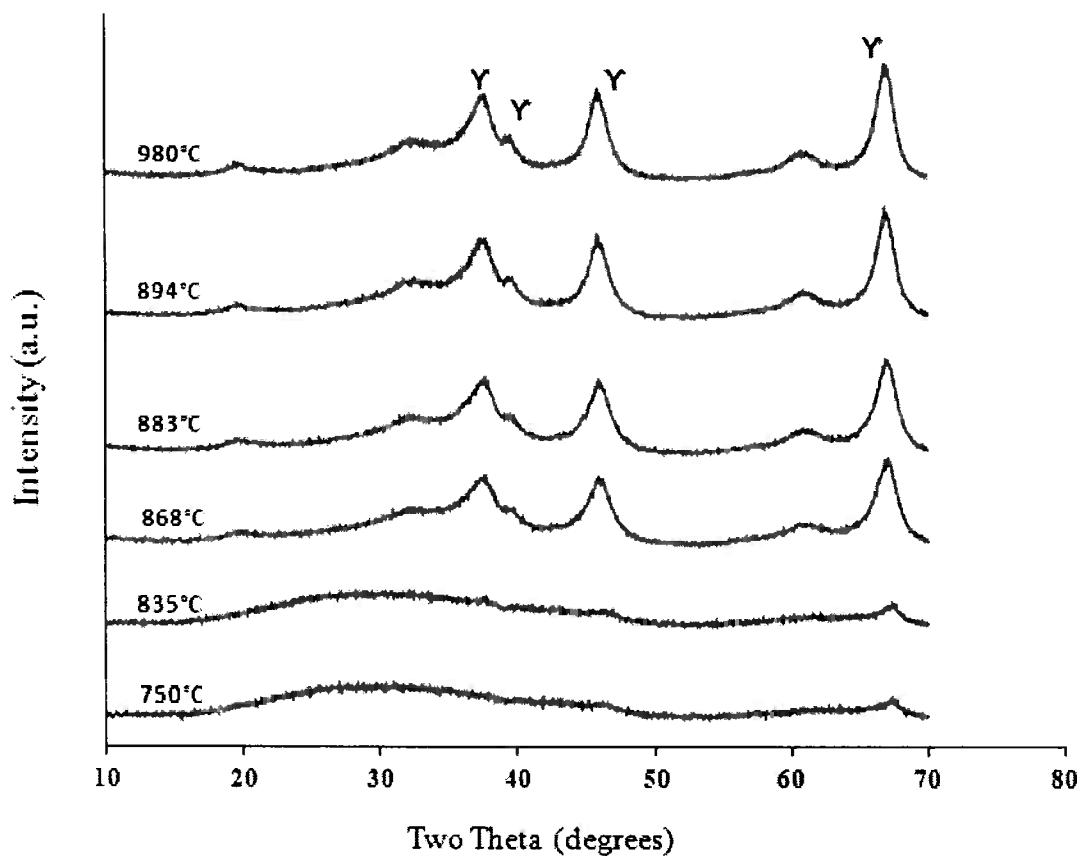


Figura 19 - Difratograma para amostra de alumina com 5% em mol de Mg<sup>2+</sup> calcinada ao longo das temperaturas de transformação amorfo-gama

A partir da Figura 19 é possível notar que com o aumento da temperatura de calcinação surgem os picos correspondentes à fase gama. Estes picos aumentam de intensidade com a temperatura por conta do crescimento dos cristalitos.

#### 5.3.4 AMOSTRA: $\text{Al}_2\text{O}_3$ -10%Mg

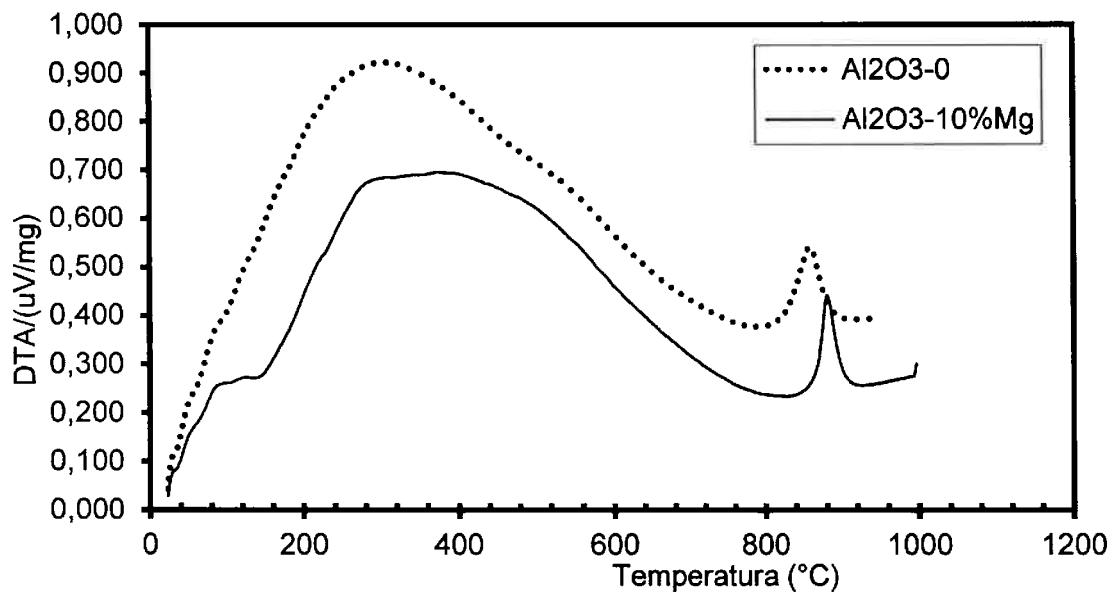


Figura 20 - Análise Térmica Diferencial para amostra  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -10%Mg (Linha contínua) em comparação com a amostra de alumina sem dopante (Linha Tracejada)

A Figura 20 apresenta o ensaio de DTA para a amostra de alumina contendo 10% em mol de  $\text{Mg}^{2+}$ . É possível verificar que a presença de aditivos fez com que a temperatura de início da reação aumentasse em cerca de 40°C.

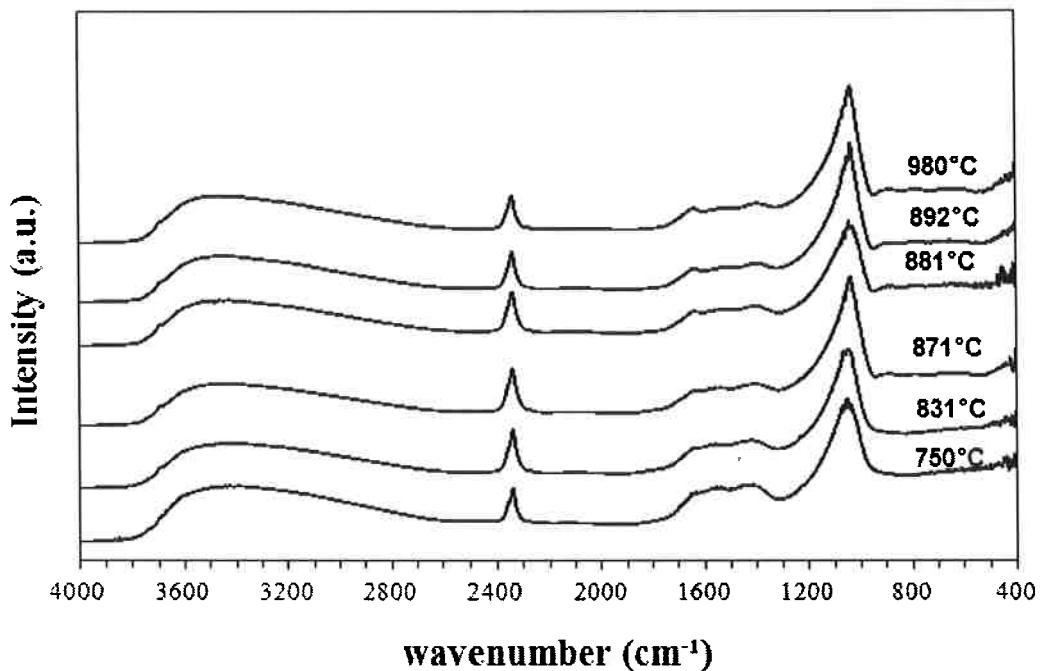
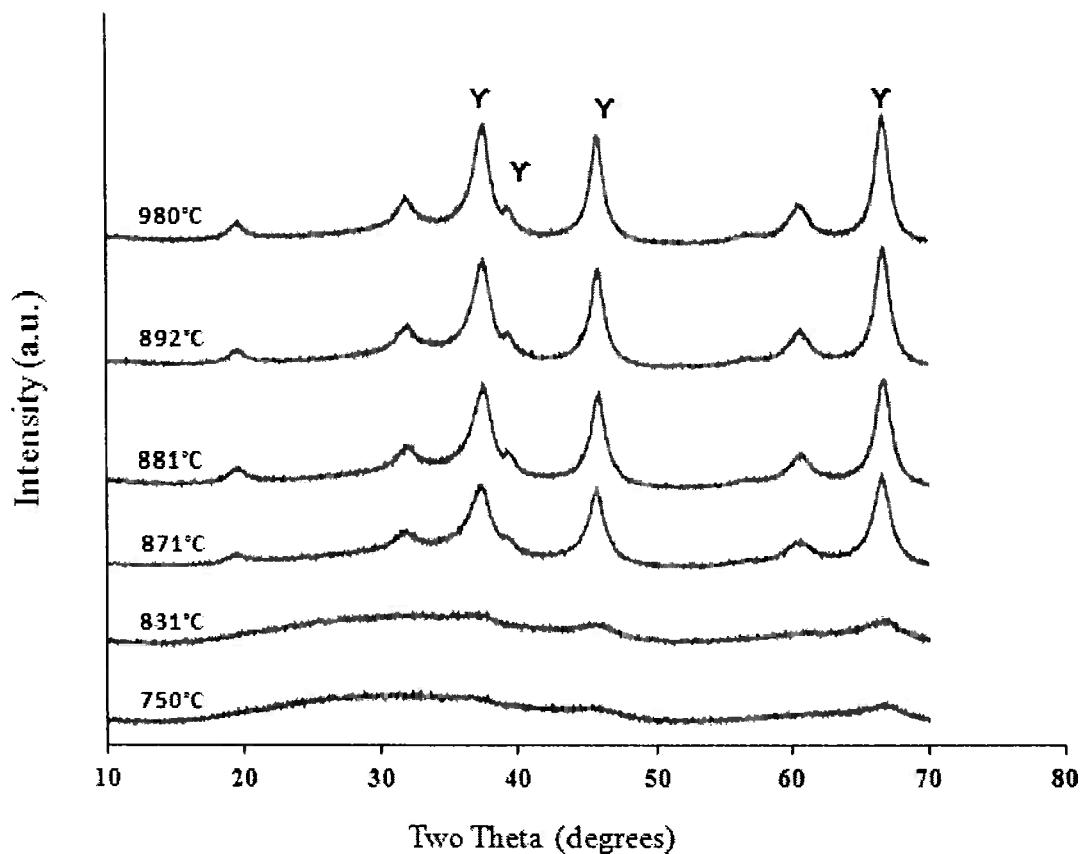


Figura 21 – Espectro de FT-IR para amostra  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -10%Mg

Através da Figura 21Figura 15 podem ser observadas bandas em aproximadamente  $3700 \text{ cm}^{-1}$  e  $1640 \text{ cm}^{-1}$  correspondentes à adsorção de espécies de O-H; bandas em  $2300 \text{ cm}^{-1}$  e  $1500 \text{ cm}^{-1}$  correspondem à adsorção de moléculas de CO; enquanto que a banda em  $1100 \text{ cm}^{-1}$  corresponde às ligações Al-O e Al-O-H.



**Figura 22 - Difratograma para amostra de alumina com 10% em mol de Mg<sup>2+</sup> calcinada ao longo das temperaturas de transformação amorfo-gama**

A partir da Figura 22 é possível notar que com o aumento da temperatura de calcinação surgem os picos correspondentes à fase gama. Estes picos aumentam de intensidade com a temperatura por conta do crescimento dos cristalitos.

Para que sejam observadas as variações entre os ensaios de DRX, a Figura 23 mostra o resultado do ensaio para a temperatura final de calcinação para todas as concentrações de dopantes.

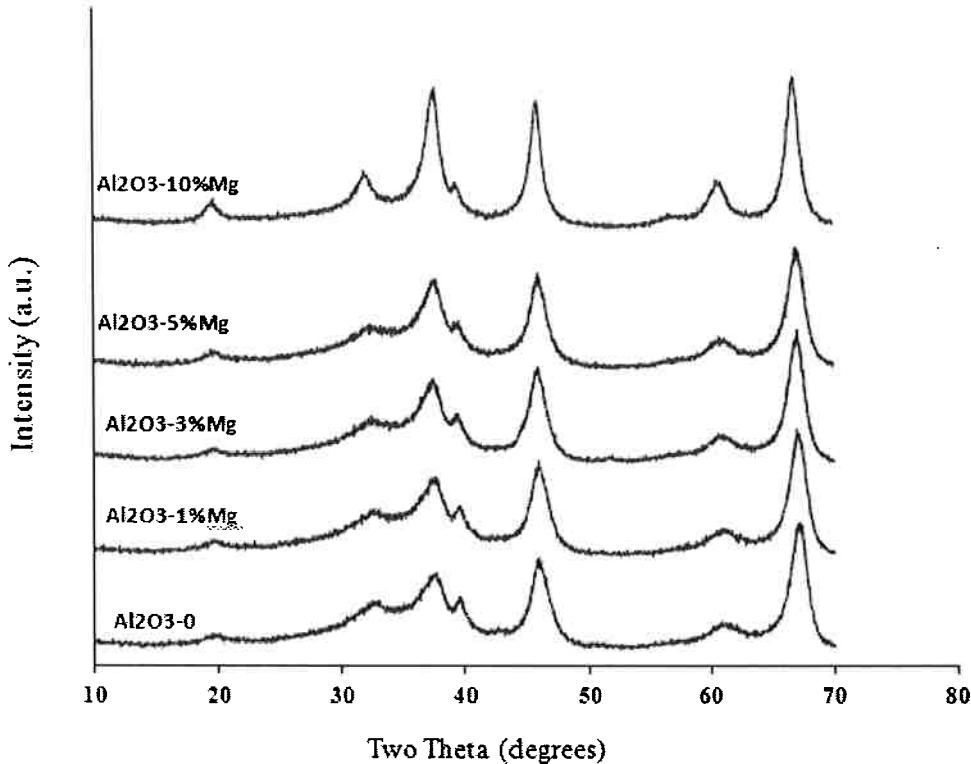
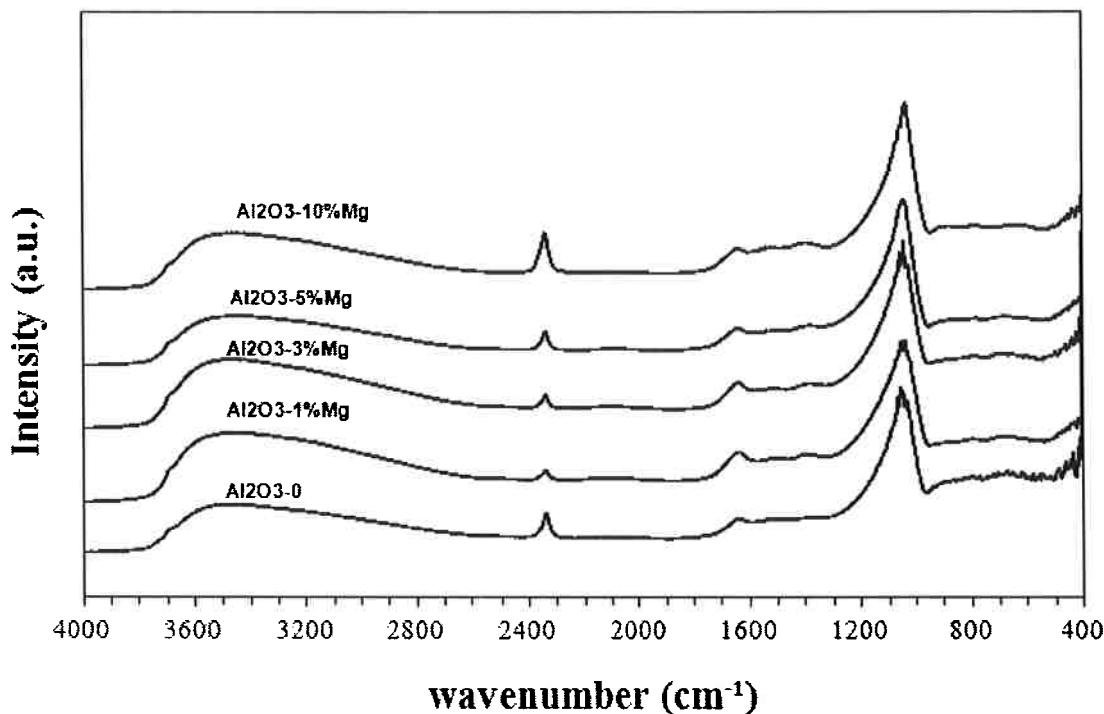


Figura 23 - Difratometria das amostras em sua estrutura final após a calcinação para as diferentes concentrações de dopantes

A partir dos resultados de DRX é possível notar uma intensificação dos picos à medida que se aumenta a concentração de aditivo, sendo esta intensificação está relacionada com um aumento do tamanho de cristalito. Nota-se também que, com o aumento da concentração de aditivo, ocorre um leve deslocamento dos picos para ângulos  $2\theta$  menores. Esta mudança deve-se ao posicionamento do íon  $Mg^{2+}$  na rede cristalina, ocupando os sítios tetraédricos e octaédricos do  $Al^{3+}$  além da mudança dos parâmetros de rede.

Para uma melhor visualização da comparação entre as amostras com diferentes teores de  $Mg^{2+}$ , a Figura 24 apresenta os espectros de FT-IR sobrepostos para a condição final de calcinação de todas as amostras.



**Figura 24 - Espectros de FT-IR das aluminas contendo diferentes concentrações de aditivos (0, 1, 3, 5 e 10% em mol de  $Mg^{2+}$ ) no seu estado final de calcinação (a partir de 950°C)**

Com o aumento da concentração dos aditivos pode-se observar um ligeiro aumento na intensidade da banda compreendida na região de 3800  $cm^{-1}$  e 1630  $cm^{-1}$ , o que se refere à água fisicamente adsorvida na superfície. Pode-se observar um decréscimo na intensidade da banda em 2345  $cm^{-1}$ , referente ao grupo CO, para a amostra  $Al_2O_3\text{-}1\%Mg$ , seguido de um aumento da intensidade deste mesmo pico com o aumento a concentração de aditivo. Este fato evidencia o aumento de CO adsorvido na superfície por conta da inserção de dopantes. A adsorção de CO na superfície ocupa um sítio catalítico útil a ser utilizado nas reações químicas, de forma que sua presença atua de forma negativa nas características do material.

É possível verificar, através da Figura 24 que para o estado final da calcinação (aprox. 950°C) a amostra  $Al_2O_3\text{-}10\%Mg$  é a que apresenta uma maior intensidade do pico em 2345  $cm^{-1}$ . Este fato pode estar relacionado com

uma possível mudança de estabilidade provocada pela formação de uma solução sólida até a concentração de 5% em mol de  $Mg^{2+}$  e, consequentemente, uma possível formação de excesso de superfície para a amostra com 10% em mol de  $Mg^{2+}$ .

Quando ocorre a formação de solução sólida ou ocorre um excesso de energia de superfície, o sistema altera as energias de volume e de superfície respectivamente. Porém, para que seja mantido o equilíbrio energético da partícula, o sistema faz modificações na sua estrutura, de forma que a reatividade superficial da partícula pode aumentar ou diminuir. Neste caso, uma possível formação de solução sólida estaria associada com uma maior reatividade do grupo CO com a superfície da partícula. Fenômeno este que se alteraria com a extração do limite de solubilidade e uma formação de excesso de superfície.

## 6 CONCLUSÕES

Através dos dados apresentados para as aluminas com diferentes concentrações de Mg<sup>2+</sup>, é possível concluir que a inserção de aditivos acarretou num aumento da temperatura da transição amorfo-gama da alumina. Este evento está relacionado com a solubilização dos óxidos na rede da alumina e/ou a sua segregação na superfície da partícula, tornando assim a alumina amorfada mais estável sem a formação de uma fase secundária.

A introdução de aditivos, embora não tenha levado à formação de uma fase secundária, interfere na química de superfície da alumina, sendo que MgO torna a superfície muito mais reativa em relação ao CO presente na atmosfera durante a calcinação.

A transição de fase parece não afetar de forma importante as espécies adsorvidas nas superfícies dos pós. A presença de CO e H<sub>2</sub>O adsorvidos é quase uma constante para todos os materiais sintetizados neste trabalho.

## 7 TRABALHOS FUTUROS

Para uma completa caracterização das amostras sintetizadas no presente trabalho, sugere-se realizar testes de área de superfície específica ( $S_{\text{bet}}$ ) e densidade (picnometria). Desta forma, será possível avaliar a atuação do íon magnésio como, efetivamente, um aditivo estabilizante da fase amorfa da alumina.

## 8 BIBLIOGRAFIA

1. **Hart, L.D.** *Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook*. Westerville : s.n., 1990.
2. **CASTRO, R.H.R, et al.** Microstructure and structure of NiO-SnO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> systems. *Applied Surface Science*. 2003, Vol. v. 214, n. 1-4, pp. p. 172-177.
3. **CHEN, X.Y., et al.** High temperature thermal stabilization of alumina modified by lanthanum species. *Applied Catalyst a General*. 2001, Vol. 205, n. 1-2, pp. 159-172.
4. **ROSÁRIO, D. C. C.** *Estudo da influência dos íons Mg e Zn na transição de fase amorfo-gama*. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo : s.n., 2011. p. 89, Tese de Mestrado.
5. **CASTRO, R.H.R.** *Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina*. Universidade de São Paulo. São Paulo : s.n., 2005. p. 92, Tese de doutorado.
6. **LEVIN, I. e BRANDON, D.** Metastable alumina polymorphs: Crystal structures and transition sequences. *Journal of the Americal Ceramic Society*. 8, 1998, Vol. 81, pp. 1995-2012.
7. **JOHNSON, M. F. L.** Surface area stability of aluminas. *Journal of Catalyst*. 1, 1990, Vol. 123, pp. 245-259.
8. **ABBATTISTA, F., et al.** Surface characterization of amorphous alumina and its crystallization products. *Journal of Catalysis*. 1, 1989, Vol. 117, pp. 42-51.

9. LAMPARTER, P. e KNIEP, R. Structure of amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Physica B: Condensed Matter*. 1997, Vols. 234-236, pp. 405-406.
10. GUTIÉRREZ, G. e JOHANSSON, B. Molecular Dynamics study of amorphous alumina. *Physicas Review B*. 2002, Vol. 65.
11. MARCOS, K.N.P. *Área específica, morfologia e estrutura de aluminas obtidas a partir de alguns precursores*. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo : s.n., 2008. p. 305, Tese de Doutorado.
12. PECHINI, M. *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same form capacitor*. 3.330.697 United States, 1967.
13. LESSLING, P.A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. *American Ceramic Society Bulletin*. 1989, Vol. 68, 5, pp. 1002-1007.
14. PEREIRA, G.J. *Efeitos da segregação dos íons magnésio ou ferro nas características de superfície e na sinterização do SnO<sub>2</sub>*. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo : s.n., 2002. p. 85 p., Tese de mestrado.
15. *Adsorption of fluoride from water aluminium oxide*. LI, Y.H., et al. 2001, Physical Review Letters, Vol. 350, pp. 412-416. 5-6.
16. PAN, C., SHEN, P. e CHEN, S. Condensation, crystallization and coalescence of amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Journal od Crystal Grouwth*. 2007, Vol. 299, pp. 393-398.
17. RAGONE, D. V. *Thermodynamics of Materials*. New York : John Wiley & Sons, 1995.

18. **MCHALE, J.M., et al.** Surface energies and thermodynamic phase stability in nanocrystalline aluminas. *Science*. 1997, Vol. 277, pp. 788-791.
19. **BLONSKI, S.G. e GAROFALINI, S.H.** Molecular dynamics simulations of alpha-alumina and gamma-alumina surfaces. *Adsorption Science and Technology*. 2001, Vol. 21, pp. 721-737.
20. **CALLISTER Jr, W. D.** *Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução*. 8a. Rio de Janeiro : s.n., 2008.
21. **DJURICIC, B., et al.** Thermal stability of transition phases in zirconia-doped alumina. *Journal of Material Science*. 1997, Vol. 32, pp. 589-601.
22. **BURTIN, P. B., PIJOLAT, M. e SOUSTELLE, M.** Influence of surface area and additive on the thermal stability of transition alumina catalyst supports: Kinetic model and interpretation. *Applied Catalyst*. 1987, pp. 239-254.
23. **BAGWELL, R.B. e MESSING, G.L.** The formation of alpha-alumina from tetra-alumina: The relevance of "critical size" and diffusional nucleation or "Synchro-shear". *Journal of Material Science*. 2001, Vol. 36, pp. 1833-1841.
24. **MARCOS, P.J.B.** *Efeitos de superfície na síntese e estabilização de materiais cerâmicos a base de ZrO<sub>2</sub> sintetizados pelo método de Pechini*. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo : s.n., 2006. Tese de Mestrado.
25. **OKADA, K., et al.** Effect of monovalent cation additives on the gamma-alumina to alpha-alumina phase transition. *Journal of the American Ceramic Society*. 2000, Vol. 16, pp. 1233-1236.

26. LEVY, R.M. e BAUER, D.J. Effect of foreign ions on stability of activated alumina. *Journal of Catalyst*. 1967, Vol. 9, pp. 76-77.
27. CHIANG, Y.M.B. e KINGERY, W.D. *Physical Ceramics - principles for ceramic science and engineering*. New York : John Wiley & Sons, 1997.
28. DE PAOLI, M.A. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. 2a. s.l. : Chemkeys, 2008. pp. 142-144.
29. PADILHA, A.F. *Materiais de Engenharia*. s.l. : Hemus, 1997.
30. HOLLAS, J. M. *Modern Spectroscopy*. 4th. s.l. : John Wiley & Sons, Ltd.