

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM)

**SÍNTESE DE PÓS DE ALUMINA NANOCRISTALINA POR
COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO**

por

Juliano Cantarelli Toniolo

Engenheiro de Materiais

Dissertação para a obtenção do título de

Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2004

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM)

**SÍNTESE DE PÓS DE ALUMINA NANOCRISTALINA POR
COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO**

por

Juliano Cantarelli Toniolo

Engenheiro de Materiais

Trabalho realizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2004

Esse trabalho foi julgado adequado como qualificação para dissertação de mestrado em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Banca Examinadora:

Prof. Dr. João Marcos Hohemberger

Prof. Dr. Nestor Cezar Heck

Prof. Dr. Luis Alberto dos Santos

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Coordenador do PPGEM

Dedico a meus pais, Valdir de Melo Toniolo e
Carmen Maria Cantarelli Toniolo, por estarem ao meu lado
em todos os momentos.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

DEPARTAMENTO DE MATERIAIS

PPGEM

**SÍNTESE DE PÓS DE ALUMINA NANOCRISTALINA POR
COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO**

Juliano Cantarelli Toniolo

Porto Alegre, dia 23 de junho de 2004.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos P. Bergmann pelo incentivo e orientação deste trabalho.

Aos Eng. Antonio S. Takimi e Msc. Márcio D. Lima pelas suas contribuições neste trabalho, pelo incentivo à pesquisa na área de nanomateriais e pela amizade.

Ao Prof. Dr. P. Pramanik, indiano, que apesar da distância, ajudou-me no suporte científico de síntese de nanomateriais.

Ao Prof. Dr. Altair S. Pereira pelos seus esclarecimentos da técnica de difração de raios X.

Ao Prof. Dr. João Marcos Hohemberger pelo suporte científico e formatação dessa dissertação.

Ao Prof. Dr. Paulo Fichtner pelos seus esclarecimentos ligados à técnica de MET.

À Prof. Solange G. Amaral pelas análises de BET.

À Eng. Mônica J. Andrade pelas análises de MET e pela sua amizade.

Aos Eng. Hugo L. R. Alves e Msc. André Zimmer pelas discussões, apoio nos momentos difíceis e pela amizade.

Aos bolsistas do LACER, em particular Renato Bonadiman e Luciana J. Stein os quais ajudaram de modo decisivo para que esse trabalho se tornasse uma realidade.

Aos demais componentes do LACER que não foram citados.

À minha namorada Stela pelo amor e dedicação.

Aos grandes amigos: Carioca (Rafael), Thomas, Aline, Mafioso (Rodrigo), Magrão (Marcelo), Rafael d' Oliveira, Macaco (Alexandre), Luciano e Douglas.

A toda minha família, especialmente meus pais, Valdir e Carmen, meu irmão Vinícius e minha Dinda (Scheila), pelo apoio em todos os momentos, pelo estímulo, compreensão e carinho.

À CAPES pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	VI
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XI
NOMENCLATURA	XII
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XVI
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA	4
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
4.1. MATERIAIS NANOESTRUTURADOS.....	5
4.1.1. <i>Estrutura dos Materiais Nanoestruturados</i>	7
4.1.2. <i>Aplicações dos Materiais Nanoestruturados</i>	10
4.2. ALUMINA.....	12
4.2.1. <i>Obtenção de Alumina Convencional</i>	12
4.2.2. <i>Principais Métodos de Síntese de Alumina Nanométrica</i>	14
4.3. SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO	15
4.3.1. <i>Síntese de Alumina Nanocristalina por Combustão em Solução</i>	19
4.3.2. <i>Precursores Químicos</i>	20
4.3.2.1. Combustível	20
Glicina.....	20
4.3.2.2. Oxidantes.....	20
Nitrato de alumínio	20
Nitrato de amônio	21
4.3.3. <i>Determinação do Tamanho de Cristalito e Deformação de Rede por Difração de Raios X</i>	21
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	25
5.1. MATERIAIS	26
5.2. MÉTODOS	26
5.2.1. <i>Obtenção de Pós por Síntese por Combustão em Solução</i>	26
5.2.2. <i>Caracterização dos Pós Obtidos</i>	27

5.2.2.1. Granulometria por Difração de Laser	27
5.2.2.2. Fases e Tamanho de Cristalito por Difração de Raios X	27
5.2.2.3. Morfologia, Tamanho de Partícula e Cristalito por Microscopia Eletrônica	29
5.2.2.4. Temperatura por Pirometria Ótica	29
5.2.2.5. Área Superficial e Porosidade Total por BET	30
5.2.2.6. Análises Termogravimétrica e Termodiferencial	30
6. MODELAMENTO TERMODINÂMICO.....	31
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
7.1. FORMAÇÃO DA FASE ALFA.....	38
7.2. ÁREA SUPERFICIAL E POROSIDADE TOTAL.....	41
7.3. TAMANHO DE CRISTALITO E DEFORMAÇÃO DE REDE.....	43
7.4. MORFOLOGIA	46
7.5. AGREGADOS E AGLOMERADOS.....	48
8. CONCLUSÕES	51
9. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	52
REFERÊNCIAS	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 - Quatro tipos básicos de materiais nanoestruturados, classificados de acordo com a dimensão: (0) dimensionalidade zero, (1) unidimensional, (2) bidimensional, (3) tridimensional.	5
Figura 4.2 - Percentagem de átomos nos contornos de grão de um material nanoestruturado em função do diâmetro do grão, assumindo que a espessura média de contorno de grão varia de 0,5 a 1 nm (cerca de dois a quatro planos atômicos de largura).	7
Figura 4.3 - Representação esquemática de um material nanoestruturado, diferenciando os átomos do interior dos grãos (preto) dos átomos que estão nos contornos de grão (branco).	8
Figura 4.4 - Representação esquemática de uma partícula, mostrando as partículas primárias e secundárias.	9
Figura 4.5 - Confluência de diversas áreas de conhecimento à nanotecnologia.	10
Figura 4.6 - Micrografia de uma estrutura típica de membrana nanoestruturada.	12
Figura 4.7 - Fluxograma esquemático do processo Bayer.	13
Figura 5.1 - Fluxograma de obtenção de alumina- α a partir de síntese por combustão em solução de glicina-nitrato em água.	25
Figura 5.2 - Difratoograma da amostra de Al_2O_3 - α (razão combustível-oxidante 0,37).	28
Figura 6.1 - ATD e ATG simultâneos de nitrato de alumínio.	34
Figura 6.2 - Variação da entalpia em função da razão molar glicina-nitrato.	35
Figura 6.3 - Variação da temperatura de chama adiabática calculada em função da razão molar glicina-nitrato.	35
Figura 7.1 - ATD e ATG simultâneos típicas do pó como-sintetizado via combustão (alumina obtida para a razão combustível oxidante 0,37).	39
Figura 7.2 - Difrações de raios X de pós cerâmicos de alumina- α (razão combustível-oxidante 0,37): (a) como-sintetizado, (b) 800°C, (c) 900°C, (d) 1000°C, (e) 1050°C e (f) 1100°C.	40
Figura 7.3 - Efeito da área superficial e porosidade total sob tratamento térmico a 1100°C para diferentes razões glicina-nitrato.	43
Figura 7.4 - Ajuste do pico de difração de alumina- α através do programa WinFit [®]	44

Figura 7.5 - $\beta \cdot \cos(\theta)$ em função de $\sin(\theta)$ para cada um dos seis picos obtidos na DRX da alumina- α (razão combustível-oxidante 0,37).....	44
Figura 7.6 - Efeito do tamanho de cristalito e deformação de rede sob tratamento térmico a 1100°C para diferentes razões glicina-nitrato.....	46
Figura 7.7 - Micrografias de MEV de pós cerâmicos de Al_2O_3 - α produzidos para a reação deficiente em combustível (razão 0,43): (a) baixa magnificação (x 10.000) e (b) alta magnificação (x 80.000).....	47
Figura 7.8 - (a) Padrão de difração de alumina correspondente à razão combustível-oxidante 0,51, (b) Microscopia eletrônica de transmissão.	47
Figura 7.9 - Distribuição do tamanho de partícula do pó como-sintetizado em função do tempo de moagem.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Diferença entre diversos métodos de síntese de nanopartículas.	15
Tabela 4.2 - Óxidos preparados por combustão em solução.	18
Tabela 5.1 - Picos de difração de raio X utilizados na análise de Williamson-Hall para determinação do tamanho de cristalito.	28
Tabela 6.1 - Dados termodinâmicos relevantes.	33
Tabela 6.2 - Efeito da razão molar glicina-nitrato na temperatura de chama adiabática e no número total de moles gasosos expelidos.	34
Tabela 7.1 - Características termodinâmicas da reação de combustão para diferentes razões glicina-nitrato.	36
Tabela 7.2 - Síntese por combustão em solução com adição de nitrato de amônio.	38
Tabela 7.3 - Efeito da área superficial e porosidade total sob tratamento térmico a 1100°C para diferentes razões glicina-nitrato.	42
Tabela 7.4 - Efeito do tamanho de cristalito e deformação de rede a 1100°C para diferentes razões glicina-nitrato.	45
Tabela 7.5 - Tamanho de partícula do pó como-sintetizado em função do tempo de moagem.	49

NOMENCLATURA

ε	Emissividade
c/o	Razão molar combustível-oxidante
V	Volume de gás adsorvido
V_p	Volume total de poros
P_o	Pressão de saturação do gás
P/P_o	Pressão relativa
hkl	Índices de Miller
θ	Ângulo de difração
D	Tamanho de cristalito médio
B	Largura integral do pico de difração de raios X
X	Alargamento real do pico de difração de raios X
$f(x)$	Alargamento do perfil referente à espécime pura
$g(x)$	Alargamento instrumental do perfil
$h(x)$	Alargamento do perfil observado
DRX	Difração de raios X
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
ATD	Análise termodiferencial
ATG	Análise termogravimétrica
BET	Método de determinação de área superficial e porosidade total derivado de Brunauer, Emmett, e Teller
GDL	Granulometria por dispersão de laser

<i>Williamson-Hall</i>	Método de determinação do tamanho de cristalito e deformação de rede.
<i>Convolução</i>	Operação matemática
C_p	Calor específico a pressão constante
ΔH	Entalpia
<i>SOFC</i>	<i>Solid oxide fuel cell</i> (célula combustível)
<i>Partícula primária</i>	Tamanho de cristalito
<i>Partícula secundária</i>	Aglomerado
<i>Como-sintetizado</i>	Pó resultante da síntese por combustão em solução

RESUMO

Esta dissertação teve como objetivo o estudo e desenvolvimento da técnica de síntese por combustão em solução para obtenção de nanocristais de alumina, e a caracterização desse material por diferentes técnicas. O estudo da obtenção incluiu o modelamento termodinâmico das reações investigadas e a influência da razão combustível-oxidante no tamanho de partícula.

A síntese da alumina por combustão foi realizada a partir do par precursor químico glicina-nitrato de alumínio em água, para diferentes razões combustível-oxidante, temperaturas de chama e número total de moles gasosos, relacionando esses parâmetros com tamanho de cristalito no pó, deformação de rede, área superficial e porosidade total.

As reações químicas de combustão em solução resultaram na formação *in situ* de fases metaestáveis de Al_2O_3 para o pó como-sintetizado. A fase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, cuja formação não ocorreu nem na presença de um extra-oxidante, somente foi obtida após um tratamento térmico a 1100°C do pó como-sintetizado.

O modelamento termodinâmico da reação de combustão em solução mostrou que quando a razão combustível-oxidante aumenta, obtém-se uma elevação da temperatura de chama adiabática e da quantidade de gás produzida, definindo características do particulado como morfologia, tamanho de cristalito, área superficial e nível de aglomeração.

A caracterização do pó utilizou técnicas como análise termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG), granulometria por dispersão de laser (GDL), BET para análise de área superficial e porosidade total, difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Os pós de alumina alfa obtidos apresentaram-se como constituídos de cristalitos nanométricos, dispostos na forma de agregados de tamanho micrométrico. O tamanho de cristalito médio, calculado pelo método de Williamson-Hall, a partir de dados de análises por DRX, foi de 97 nm, e deformação média calculada de $5 \times 10^{-3} \%$

A análise granulométrica dos pós como-sintetizados verificou um tamanho de aglomerado de 40 μm , com distribuição monomodal. As análises por MEV e MET

confirmaram a aglomeração das partículas do pó como-sintetizado, a partir de partículas com morfologia irregular.

ABSTRACT

The goals of the dissertation were to study and develop the solution combustion synthesis technique in order to obtain nanocrystalline alumina powders and characterize them for different techniques. This study has also included thermodynamic modeling for reactions, which have been investigated and the influence of fuel-to-oxidant ratio on particle size.

The combustion synthesis of alumina was performed by a couple of chemical precursor glycine-aluminum nitrate in water, for different fuel-to-oxidant ratios, flame temperatures and total mol number of gases, correlating these parameters with particle size, strain, surface area and total porosity.

The chemical reactions of solution combustion resulted on metastable phase formation of α - Al_2O_3 *in situ* for as-synthesized powder. The phase formation of α - Al_2O_3 was not occurred, even for tests carried out with an extra-oxidant presence. It was only succeeded obtained after a thermal treatment of as-synthesized powder under 1100°C.

Thermodynamic modeling of the combustion reaction shows that as fuel-to-oxidant ratio increases the amount of gas produced and adiabatic flame temperature also increases. Powder characteristics as morphology, crystallite size, surface area and agglomeration degree are mainly governed by the flame temperature and generation of gases.

The techniques used for powder characterization included differential thermal analyzer (DTA), thermogravimetric analyzer (TGA), particles size analyzer (PSA), surface area and total porosity by BET analysis, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM).

The alpha alumina powders obtained were composed of nano-sized crystallites, but in micrometer-sized aggregates. The mean particle size calculated, via Williamson-Hall method, using XRD was 97 nm and the mean strain calculated was 5×10^{-3} %.

PSA indicated that the as-synthesized powders contain a mean agglomerate size with a single mode distribution of around 40 μm . TEM and SEM analyses confirmed that the as-synthesized powder is composed of particles agglomeration. They have an irregular morphology.

1. INTRODUÇÃO

A ciência dos nanomateriais figura como uma das áreas mais atraentes e promissoras para o desenvolvimento tecnológico neste século. Para confirmação desta tendência é suficiente que se faça uma busca em qualquer um dos principais periódicos de alcance internacional, por exemplo, *Science*, onde pode ser verificado um aumento gradativo do número de trabalhos envolvendo nanoestruturas e Nanotecnologia. Na literatura científica são encontrados diversos termos relacionados à Nanociência, dentre os quais pode-se citar nanopartículas, nanocristais, nanofibras, nanotubos e nanocompósitos¹. Na realidade, todos estes são ou estão relacionados com materiais nanoestruturados, que apresentam características estruturais bem definidas.

As propriedades físicas e químicas de materiais em escala nanométrica (normalmente definida no intervalo de 1-100 nm) são de imenso interesse e crescente importância para futuras aplicações tecnológicas. Materiais nanoestruturados, geralmente, exibem propriedades diferenciadas com relação aos demais materiais².

A relação entre propriedades e tamanho de partícula é conhecida desde o século XIX, quando Faraday mostrou que a cor de partículas coloidais de Au pode ser modificada em função do tamanho destas³. No entanto, apesar da longa história que envolve este assunto, o interesse em nanopartículas foi significativo apenas nos últimos 15 anos. As atividades de pesquisas relacionadas a esta área foram impulsionadas pela habilidade de controle das propriedades dos materiais através do controle do tamanho das partículas¹.

Esses foram alguns exemplos onde a Nanotecnologia acena como a provável forma de mudança pelos quais materiais e dispositivos serão produzidos no futuro. A habilidade de sintetizar cristalitos, na escala nanométrica, com tamanho e composição controlados precisamente e então montados em grandes estruturas, com propriedades e funções únicas, irão revolucionar os segmentos de toda a fabricação de materiais⁴. Dentre alguns dos benefícios que as nanoestruturas podem trazer, incluem-se: materiais leves; resistentes; programáveis; redução nos custos investidos no ciclo de vida - pois há menores taxas de falha; dispositivos inovadores baseados em novos princípios e arquiteturas; uso de fabricação molecular e atômica na qual será proporcionada a montagem vantajosa a nível

quase atômico para dada intenção. Os pesquisadores serão capazes de desenvolver estruturas nunca antes observadas na natureza, incluindo aí o desenvolvimento de biomateriais⁵.

A cerâmica à base de alumina é um material de extrema importância tecnológica, empregado em diversos segmentos. A fase cristalina alfa é a estável termicamente, sendo largamente estudada por sua importância tecnológica.

Nos últimos anos, um aumento do foco no desenvolvimento de pós de alumina nanométrica tem tido expressiva atenção. Eles têm grande potencial para uso como revestimentos⁶, abrasivos⁷, suportes de catalisadores⁸, isoladores térmicos⁹, prevenção à poluição¹⁰, agentes de sinterização de cerâmicos¹¹, materiais biocompatíveis para compósitos em aplicações médicas e dentárias^{12,13}, e nanocompósitos para aplicações estruturais^{14,15} e elétricas^{16,17}.

Pós de óxidos cerâmicos em escala nanométrica podem ser preparados pela combinação de nitratos metálicos com combustível em solução aquosa. A glicina, em particular, é um combustível apropriado por ser um aminoácido que além de complexar o íon metálico de alumínio em solução também serve como combustível para a síntese da alumina nanocristalina. A combustão pode produzir diretamente o produto final ou um precursor como-sintetizado que necessita de um tratamento térmico subsequente para promover a formação da fase requerida.

A síntese de alumina nanocristalina pela técnica de combustão em solução foi até o momento pouco estudada e não apresenta nenhum estudo aprofundado referente à influência da razão combustível-oxidante empregada, bem como a de um modelamento termodinâmico associado às variáveis de entalpia, temperatura de chama adiabática, número total de moles gasosos gerados sobre as características do pó como o tamanho de cristalito, deformação de rede, área superficial, grau de aglomeração e agregação de pós. Ainda necessita-se de um maior esclarecimento dos fenômenos que envolvem as reações químicas de combustão. Desta forma, esta dissertação tem como objetivo investigar essas lacunas.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral desta dissertação constitui-se na obtenção e caracterização de pós de alumina nanocristalina através de síntese pela técnica de combustão em solução.

Como objetivos específicos, foram desenvolvidos os seguintes trabalhos investigativos:

- preparação dos precursores glicina-nitrato para síntese de pós de alumina por combustão em solução;
- obtenção de pós nanométricos de alumina sintetizada;
- tratamento térmico dos pós obtidos;
- caracterização física, mineralógica e morfológica da alumina sintetizada, pela utilização das técnicas de: i) difração de raios X; ii) microscopia eletrônica de transmissão; iii) microscopia eletrônica de varredura; iv) granulometria por dispersão de laser; v) análise termodiferencial e termogravimétrica e vi) BET para a determinação da área superficial e porosidade total;
- modelamento termodinâmico dos resultados obtidos que possibilite associar as características dos pós de alumina sintetizados (tamanho de cristalito, área superficial, porosidade e morfologia) à razão combustível-oxidante, à temperatura de chama e ao número total de moles gasosos envolvidos na reação de combustão em solução.

3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

A investigação científica realizada neste trabalho apresenta limitações quanto a sua interpretação. Entre estas, pode-se destacar:

Os parâmetros do processo de síntese por combustão em solução para a obtenção de alumina a partir de uma fase líquida são particulares ao aparato utilizado neste trabalho. Variações quanto às características do queimador, controle da atmosfera, fluxo de gases e reagentes podem levar a resultados diferentes dos obtidos neste trabalho;

A determinação da temperatura efetiva de chama por termopar carece de precisão pelo tempo de resposta do sistema de medição. Da mesma forma, a determinação da mesma temperatura por pirometria óptica supôs uma emissividade de 0,9, comumente empregada para alumina, para o ajuste do equipamento de medição, o que pode levar a erros de medida para a temperatura de frente de chama.

O método de determinação do tamanho dos cristalitos e microdeformação de rede através da análise do alargamento dos picos de difração de raios X é um método simplificado e indireto para a determinação destas grandezas físicas. Os valores obtidos com esta técnica não podem ser considerados valores absolutos ou referência devido às simplificações inerentes ao método.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. *Materiais Nanoestruturados*

Os materiais nanoestruturados são uma classe de materiais que possuem tamanhos de grãos menores, de duas a três ordens de magnitude, que os metais e cerâmicas tradicionais. Esses materiais têm sido estudados, em detalhe, somente recentemente, a partir do final dos anos oitenta, quando técnicas foram desenvolvidas para sintetizar pós ultra-finos¹⁸.

Os materiais convencionais possuem grãos de tamanho variável, desde centenas de micrômetros até centímetros. Nanomateriais, às vezes chamados de pós nanométricos, quando não são comprimidos, possuem grãos na ordem de 1 a 100 nm, sendo identificados conforme suas dimensões¹⁹:

Os materiais nanoestruturados são modulados em escalas de comprimento de zero até três dimensões, podendo ser montados com dimensionalidade zero (agrupamentos de átomos ou filamentos); unidimensional (multicamadas); bidimensional (revestimentos ou camadas ultra-finas); ou tridimensional (fases nanométricas) como mostrado na Figura 4.1. Todos os materiais nanoestruturados compartilham das seguintes características comuns: possuem domínios atômicos (grãos, camadas ou fases) espacialmente confinados e são menores do que 100 nm em pelo menos uma dimensão²⁰.

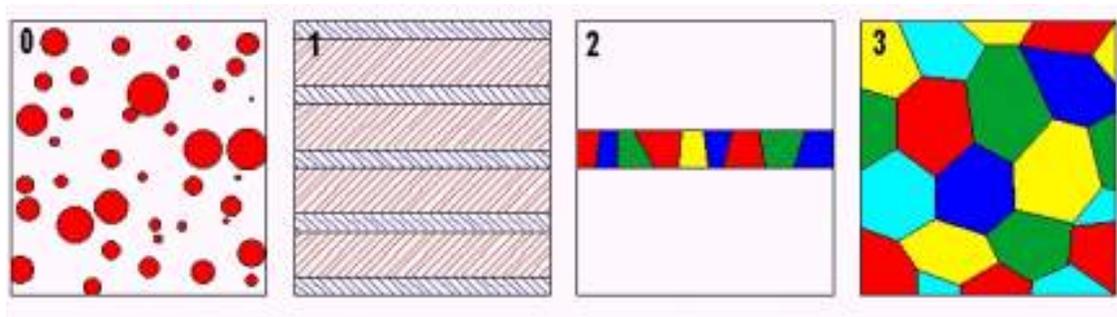


Figura 4.1 - Quatro tipos básicos de materiais nanoestruturados, classificados de acordo com a dimensão: (0) dimensionalidade zero, (1) unidimensional, (2) bidimensional, (3) tridimensional²⁰.

Os materiais nanoestruturados podem ainda ser divididos em três categorias:

a) A primeira compreende materiais com dimensões reduzidas e/ou dimensionalmente na forma de nanopartículas, fios, ou filmes finos. As nanopartículas podem ser divididas em orgânicas e inorgânicas. Na literatura, encontram-se facilmente muito mais trabalhos envolvendo nanopartículas inorgânicas do que orgânicas. As nanopartículas metálicas e óxidos são os principais representantes do grupo dos inorgânicos nanoestruturados. Os exemplos mais comuns de nanopartículas orgânicas são os componentes celulares e os vírus²¹.

b) A segunda categoria compreende materiais em que a estrutura é limitada por uma região superficial fina (nanométrica) do volume do material. Por exemplo, *nanoclusters* de grafite, recobertos com uma camada de partículas de cobalto²².

c) A terceira categoria consiste de sólidos volumétricos com estrutura na escala de nanômetros. Algumas ligas metálicas destacam-se como exemplos deste tipo de material.

A ciência dos materiais nanoestruturados está em sua infância, pois muitos aspectos da estrutura do material e as relações estrutura/propriedade ainda não são conhecidos, assim como é incipiente o conhecimento sobre os mecanismos básicos relacionados com a síntese e produção de nanopartículas.

Por outro lado, a existência de materiais nanoestruturados não pode ser considerada nova. O negro de fumo é um material nanoestruturado que é usado como aditivo em borrachas para aumentar a vida útil de pneus e fornecer a cor negra. Este material foi empregado pela primeira vez no começo do século XIX. Com o advento das técnicas avançadas de análise microscópica, novos materiais têm sido desenvolvidos de forma sistemática²³.

4.1.1. Estrutura dos Materiais Nanoestruturados

Os materiais nanoestruturados, por apresentarem reduzido tamanho de grão, possuem uma grande fração de seus átomos localizados nos contornos de grão, como mostrado por Edelstein *et al.*²⁴, e exemplificado na Figura 4.2.

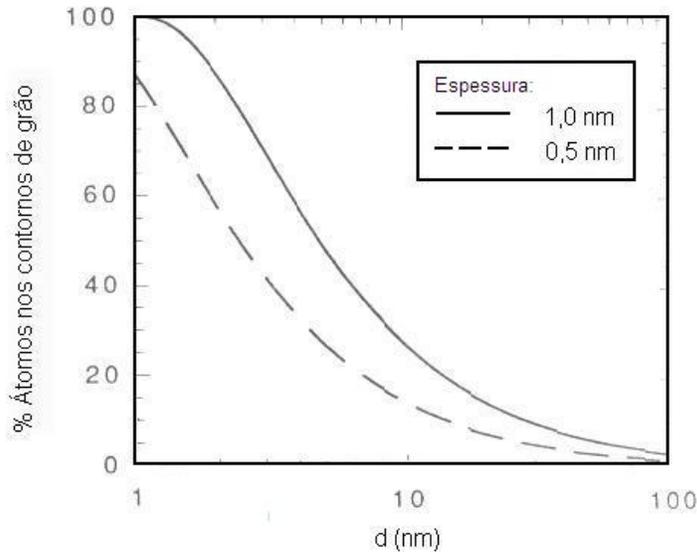


Figura 4.2 - Percentagem de átomos nos contornos de grão de um material nanoestruturado em função do diâmetro do grão, assumindo que a espessura média de contorno de grão varia de 0,5 a 1 nm (cerca de dois a quatro planos atômicos de largura)²⁴.

Em materiais nanoestruturados típicos, a maioria dos átomos está localizada na superfície das partículas, enquanto que nos materiais convencionais esses se localizam no interior dos grãos.

A Figura 4.3 exemplifica um modelo físico de um material nanoestruturado, diferenciando os átomos do interior dos grãos (preto) dos átomos nos contornos de grão (branco). As mesmas duas espécies estão presentes em materiais convencionais, mas somente quando o tamanho de grão se aproxima de 100 nm é que a fração de átomos no contorno se torna apreciável. Nesta dimensão, dependendo da espessura assumida da região do contorno de grão, se pode estimar matematicamente que a fração existente de átomos no contorno de grão é similar àquela existente no interior dos grãos. Na verdade, os contornos de grãos são mais abertos e desordenados, podendo ser vistos consistidos de duas “fases”¹⁸.

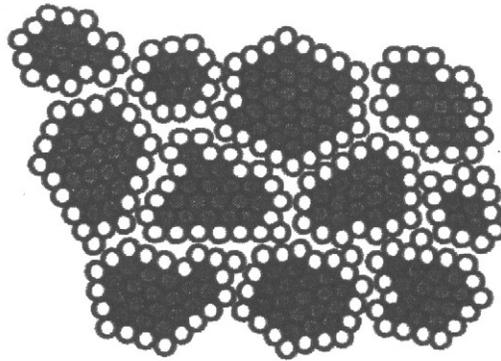


Figura 4.3 - Representação esquemática de um material nanoestruturado, diferenciando os átomos do interior dos grãos (preto) dos átomos que estão nos contornos de grão (branco)¹⁸.

Alguns materiais nanoestruturados são excepcionalmente resistentes, duros e dúcteis a altas temperaturas. Entretanto, são muito ativos quimicamente, porque o número de átomos na superfície é muito grande quando comparado com os átomos localizados no interior do material. Para reter as propriedades desejadas dos materiais nanoestruturados, às vezes devem ser usados estabilizantes, para impedir a ocorrência de reações indesejáveis¹⁹.

Os grãos formados pela consolidação de *clusters* são essencialmente equiaxiais e possuem orientações cristalográficas aleatórias, presumivelmente como resultado de mecanismos de deslizamento existentes nos contornos de grão, os quais são operantes durante a consolidação. As interfaces formadas durante a consolidação são similares à estrutura observada em policristais grosseiros, mas detalhes relacionados à estrutura atômica necessitam ainda serem elucidados²⁴.

Da mesma forma, a densidade de poros nanométricos e sua morfologia ainda não são conhecidas, fazendo com que persista a dúvida em relação às teorias correntes de monolíticos ou de materiais compósitos, se estes podem ou não ser extrapolados para sistemas onde os grãos, ou o tamanho dos reforços aproximam-se do espaçamento aproximado na faixa de 100 nm¹⁸.

O tamanho do pó refere-se à dimensão da partícula, como pode ser observado por diferentes técnicas de imagem, tais como o microscópio eletrônico de varredura (MEV) e o microscópio eletrônico de transmissão (MET). A partícula pode ser uma simples unidade,

por exemplo, um único cristal ou pode ser formada de sub-unidades. As pequenas sub-unidades são definidas como partículas primárias e os agregados dessas partículas são freqüentemente chamados de partículas secundárias²⁴, conforme a Figura 4.4.

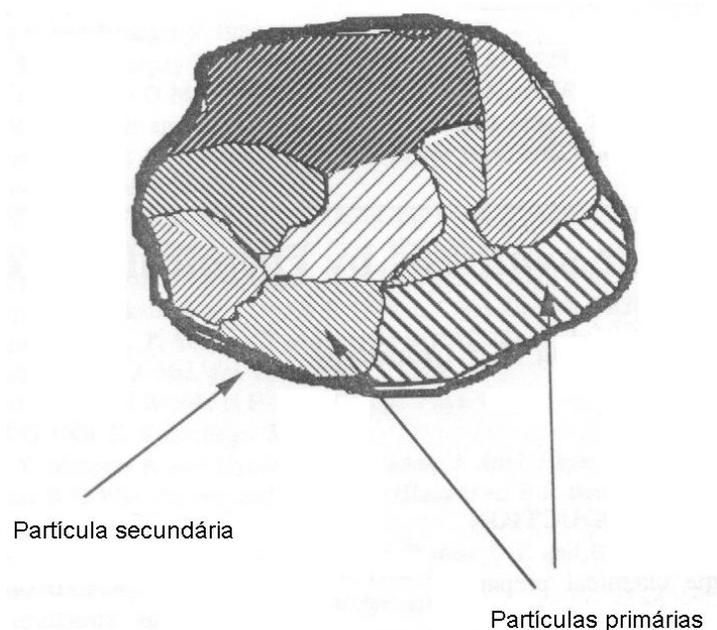


Figura 4.4 - Representação esquemática de uma partícula, mostrando as partículas primárias e secundárias²⁴.

A medição do tamanho de partícula via MEV determina somente o tamanho das partículas secundárias associada a sua limitação de magnificação visual. Para os materiais cristalinos, o tamanho das nanopartículas primárias pode ser estimado através do alargamento do pico de difração de raios X ou determinado pelo MET. Esta última técnica é a mais direta para a determinação e, em relação à anterior, é menos afetada pelos erros experimentais e/ou propriedades das partículas, como, por exemplo, a deformação de rede²⁴.

4.1.2. Aplicações dos Materiais Nanoestruturados

Os novos conceitos de nanotecnologia são vastos e penetrantes em diversos segmentos da sociedade como ilustra a Figura 4.5. É difícil prever ou estimar a influência da nanotecnologia no futuro da sociedade humana. Hoje em dia é possível apenas vislumbrar o que seria a ponta de um *iceberg* em termos dos benefícios que a nanotecnologia poderá produzir em vários segmentos que concorrem para o desenvolvimento de uma melhor qualidade de vida para a humanidade.

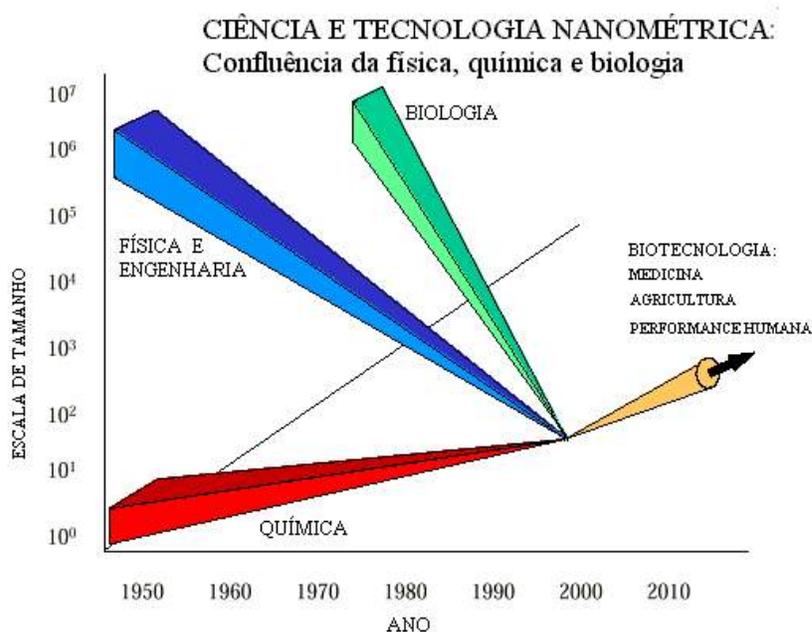


Figura 4.5 - Confluência de diversas áreas de conhecimento à nanotecnologia²⁵.

Muitas aplicações já estão em desenvolvimento. Entre estas, cita-se⁴:

Indústrias automotiva e aeronáutica: materiais reforçados com nanopartículas com melhor relação peso-resistência mecânica; pneus reforçados com nanopartículas que melhoram a resistência ao desgaste e sua reciclabilidade; pintura externa que não necessita de lavagem; controle eletrônico; revestimentos auto-reparadores e tecidos com propriedades otimizadas.

Eletrônica e comunicações: visores de painéis eletrônicos; novos dispositivos e processos relacionados à comunicação e as tecnologias de informação como a tecnologia sem fio,

aumento na capacidade de armazenagem e nas velocidades de processamento comparado aos circuitos eletrônicos presentes.

Química: catalisadores com maior eficiência na queima de combustíveis (abaixamento da emissão de poluentes), brocas para perfuração e ferramentas de corte ultraduras e tenazes; fluidos magnéticos para selo a vácuo e lubrificantes.

Farmacêutica, medicina, e ciência da vida: novas drogas nanoestruturadas; genes; medicamentos específicos; substituição de tecidos e fluidos em órgãos específicos do corpo humano; aumento da biocompatibilidade de próteses; sensores e regeneração óssea.

Processos de fabricação: engenharia de precisão baseada nas novas gerações de microscópios e técnicas de medição; novos processos e ferramentas para manipulação de material a nível atômico; pós nanométricos para sinterização de componentes com propriedades especiais que podem incluir sensores de detecção de falhas incipientes e atuadores para reparo de problemas; polimento mecânico-químico com nanopartículas, biomateriais e bioestruturas; fabricação de metais, cerâmicas e polímeros no formato desejado, sem etapa posterior de usinagem, e revestimentos nanométricos para ferramenta de corte, entre outros.

Energia: novos tipos de baterias; fotossíntese artificial para obtenção de energia limpa; células solares; armazenagem de hidrogênio para uso como combustível limpo e reserva de energias para materiais mais leves e circuitos menores.

Aeroespacial: diminuição do peso de aeronaves; geração e gerenciamento da energia de forma econômica e sistemas robóticos capazes e ultra-pequenos.

Meio ambiente: nanomembranas seletivas que podem filtrar contaminantes para remoção de poluentes provindos de efluentes industriais (Figura 4.6).

Segurança nacional: detectores de agentes químicos e biológicos; circuitos eletrônicos capazes; blindagem com materiais e revestimentos rígidos; camuflagem de materiais; têxteis leves e sistemas miniaturizados para uso investigativo.

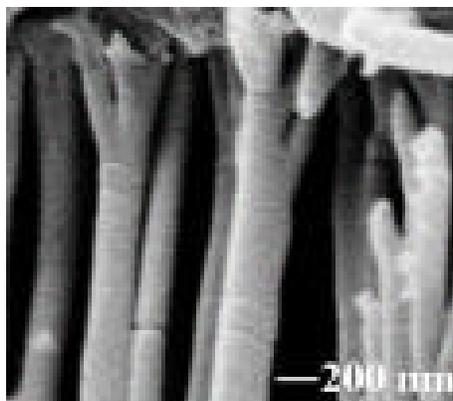


Figura 4.6 - Micrografia de uma estrutura típica de membrana nanoestruturada²⁶.

4.2. Alumina

4.2.1. Obtenção de Alumina Convencional

A obtenção da alumina (Al_2O_3), em geral, é feita através de hidróxidos de alumínio contidos em minérios, principalmente a bauxita, que além de hidróxido de alumínio contém ainda ferro na forma de óxidos, hidróxidos e quartzo. O método mais utilizado comercialmente para a obtenção de alumina é o processo Bayer, que consiste na moagem da bauxita e digestão em solução de hidróxido de sódio, o que permite a separação do hidróxido de alumínio na forma de aluminato de sódio, que é solúvel nessa solução aquosa a quente, segundo a Equação 4.1²⁷:



Os demais componentes da bauxita são, então, separados por sedimentação, obtendo-se o rejeito denominado lama vermelha. Após a digestão e separação da lama vermelha, a solução saturada com aluminato de sódio é adicionada com grãos sementes de hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), o que faz com que todo o aluminato se precipite na forma deste hidróxido. O tamanho dos grãos sementes, além das condições de precipitação, é fundamental na obtenção de uma distribuição ótima de tamanho de partículas do hidróxido de alumínio. O material precipitado é então separado, lavado para eliminação de sódio, e

calcinado para obtenção do óxido de alumínio com pureza de cerca de 99%. A calcinação da alumina para utilização como matéria-prima cerâmica ocorre à cerca de 1200°C, o que também ajuda na redução do teor de Na₂O do material. Na verdade, a temperatura de calcinação da alumina pode ser reduzida pela utilização de mineralizadores (principalmente fluoretos), que permitem a transformação do hidróxido de alumínio em alumina-α em temperaturas mais reduzidas. Entretanto, a adição de mineralizadores durante a etapa de calcinação pode comprometer as características do material após sinterização, como densidade e tamanho de grão²⁸.

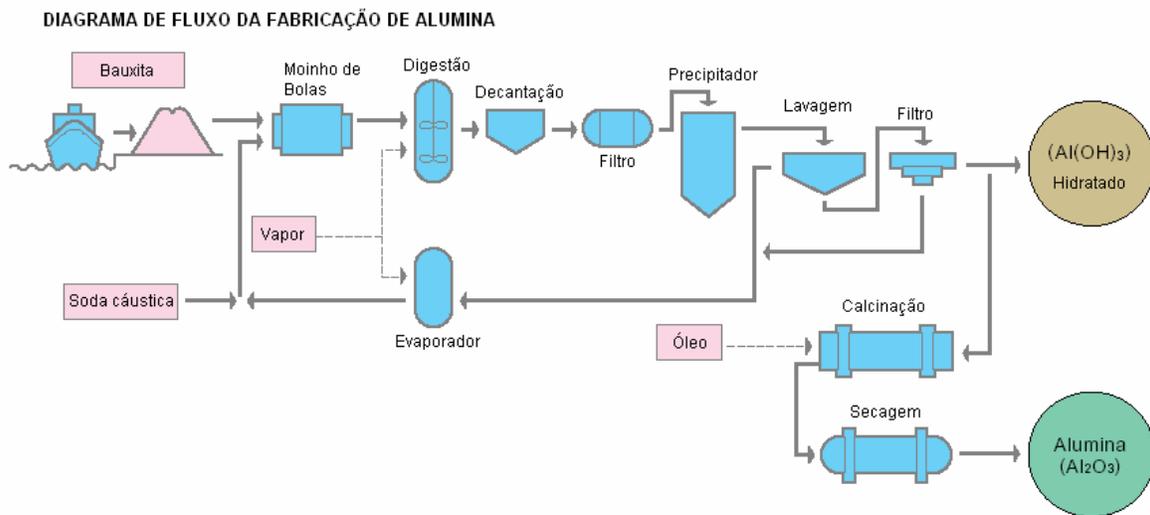


Figura 4.7 - Fluxograma esquemático do processo Bayer²⁹.

Além do processo Bayer para obtenção da alumina convencional, existem outros métodos disponíveis, tais como: o processo pirogênico (similar ao processo Bayer), que produz pós calcinados entre 950 e 1200°C; o processo de argila caulinita, para a produção de pós amorfos; o método químico, segundo o qual é possível obter Al₂O₃ ativada a partir da caulinita (caracterizada pela alta absorção de água), a qual é calcinada até 1200°C²⁸.

4.2.2. Principais Métodos de Síntese de Alumina Nanométrica

Os diversos métodos desenvolvidos visando a síntese de nanopartículas podem ser agrupados em dois grandes grupos: síntese física via fase gasosa e síntese química via úmida. Nanopartículas de alumina, variando entre 1 a 100 nm, com estrutura cristalina bem definida, com elevado grau de monodispersidade e variância na distribuição de seu tamanho próxima de 20%, têm sido produzidas por ambas as técnicas²⁴.

A geração de nanopartículas de alumina, obtida por síntese via fase gasosa, teve seu desenvolvimento inicial baseada em etapas de evaporação e condensação (nucleação e crescimento) em um gás inerte^{30,31}. Várias outras técnicas têm sido registradas por melhorarem o índice de produção de nanopartículas de alumina, como, por exemplo, o processamento via aerosol^{32,33}. Nestas, incluem-se a síntese por combustão via chama^{34,35}; plasma³⁶; ablação a laser³⁷; condensação de vapor químico³⁸; pirólise de aspersão³⁹; *electrospray*⁴⁰; e aspersão térmica via plasma⁴¹.

Já para a geração de nanopartículas de alumina via rota química úmida, destacam-se as técnicas de processamento sol-gel, síntese por combustão, co-precipitação e *freeze-drying*.

O processamento sol-gel é uma síntese química via úmida que pode ser usada na geração de nanopartículas de alumina através da formação de gel, precipitação, e tratamento hidrotérmico⁴².

A síntese por combustão gera nanopartículas de alumina altamente puras e de distribuição homogênea. Esta técnica faz uso de nitratos metálicos e combustíveis, tais como glicina, sacarose, uréia, ou outros carboidratos solúveis em água. O nitrato atua como oxidante para o combustível durante a reação de combustão.

Várias características são desejáveis nos métodos de síntese de nanopartículas. De modo geral e simplificado, é desejável que as nanopartículas sejam sintetizadas sem agregação e com elevada pureza; e distribuição de tamanho das partículas próxima da monomodal. Outra característica de alguns métodos é a elevada expansão de volume e a possibilidade do controle da estequiometria. Uma comparação de métodos de síntese em

função desses critérios é dada na Tabela 4.1. Em alguns dos métodos listados, a aglomeração pode ser minimizada, mas tal minimização pode ser problemática.

Tabela 4.1 - Diferença entre diversos métodos de síntese de nanopartículas⁴³.

Método	Aglomeração	Alta pureza	Síntese em grande volume	Distribuição monomodal	Estequiometria preservada
Métodos de síntese a vácuo	Sim	Possível	Possível	Não	Não
<i>Sputtering</i>	Não	Sim	Não	Sim	Possível
Condensação via gás inerte	Sim	Não	Sim	Possível	Não
Ablação a laser	Provável	Sim	Possível	Não	Sim
Hidrólise na chama	Sim	Não	Sim	Não	Não
Síntese por combustão	Sim	Possível	Sim	Não	Possível
Síntese por condensação	Provável	Não	Sim	Não	Não
Sol-gel	Sim	Sim	Sim	Improvável	Improvável
Ablação a laser de micropart.	Não	Sim	Sim	Sim	Sim

4.3. Síntese por Combustão em Solução

Há inúmeras maneiras pelas quais os pós cerâmicos podem ser sintetizados: processos em solução, sólido-sólido, sólido-gás. Os processos em solução, cada vez mais, têm sido empregados devido às suas características peculiares.

O objetivo de todos estes processos consiste na produção de pós altamente puros, que apresentem tamanho de partícula fino e, normalmente, pequena agregação e aglomeração, bem como sejam produzidos a baixo custo. A maioria dos processos disponíveis não atende a todos esses itens, variando seus níveis de eficiência. O processo de escolha, entretanto, depende do material em questão, a aplicação e a quantidade requerida.

Um método para a preparação de pós altamente puros e homogêneos, especialmente interessantes na obtenção de pós nanocristalinos como, por exemplo, óxidos cerâmicos, é a síntese por combustão em solução.

A síntese por combustão em solução faz uso de nitratos metálicos e combustíveis, tais como glicina, sacarose, uréia, ou outros carboidratos solúveis em água. O nitrato atua como oxidante para o combustível durante a reação de combustão. O pó pirolisado pode ser um produto de fase única, mas geralmente é uma combinação de óxidos metálicos e necessita de subseqüentes calcinações para formar produtos de fase única, que são os resultados requeridos neste processo.

Síntese por combustão em solução tem a vantagem de produzir pós finos, rapidamente, e homogêneos. Como é um processo de grande liberação de calor, pode ser explosivo e deve ser empreendido sob precaução extra. A síntese por combustão é capaz de produzir partículas finas por atomização do líquido precursor antes da reação e a natureza explosiva da reação. Partículas grandes podem explodir formando muitas partículas pequenas.

A homogeneidade é alcançada principalmente porque o sistema em solução é misturado em escala atômica, e a difusão é limitada ao tamanho da gotícula antes da combustão⁴⁴.

A síntese por combustão é um processo fácil e rápido no qual as principais vantagens são o ganho em energia e tempo. Este processo é utilizado diretamente na produção de pós de óxidos cerâmicos homogêneos de alta pureza⁴⁵. Este método é versátil para a síntese de uma grande faixa de tamanho de partículas, incluindo pós de alumina de tamanho nanométrico como relatado por Patil *et al.*⁴⁶. De modo interessante, a combustão de uma mistura de oxi-redução nitrato metálico-glicina-nitrato de amônio⁴⁶ ou misturas de acetato metálico-uréia-nitrato de alumínio exibiram combustão sem presença de chama para a obtenção de nanopartículas de óxidos⁴⁷.

A base da técnica da síntese por combustão provém dos conceitos termodinâmicos usados no campo dos propelentes e explosivos, e sua extrapolação para a síntese por combustão de óxidos cerâmicos e a interpretação termodinâmica é discutida de modo extensivo por diversos pesquisadores⁴⁸. O sucesso desse processo está intimamente ligado à

mistura de constituintes como a de um apropriado combustível ou agente complexante (por exemplo, ácido cítrico, uréia, glicina, etc.) em um meio aquoso e uma reação redox exotérmica entre um combustível e um oxidante (por exemplo, nitratos)⁴⁹.

Na verdade, o mecanismo de reação de combustão é muito complexo. Os parâmetros que influenciam a reação são diversos, tais como o tipo de combustível, razão combustível-oxidante, uso de oxidante em excesso, temperatura de ignição, e quantidade de água contida na mistura precursora. Em geral, um bom combustível na síntese por combustão reage não violentamente, produz gases não-tóxicos e atua como um complexante para cátions metálicos⁵⁰.

As características dos pós, tais como tamanho de cristalito, área superficial, natureza de aglomeração (forte e fraca) é governada principalmente pela entalpia e temperatura de chama gerada durante a combustão que, por sua vez, é dependente da natureza do combustível e da razão combustível-oxidante empregada na reação⁵¹.

A rápida evolução de um grande volume de gases durante a combustão dissipa o calor do processo e limita o aumento da temperatura, reduzindo a possibilidade de sinterização prematura localizada entre as partículas primárias. A evolução dos gases também ajuda a limitar o contato interpartículas, resultado em um produto mais facilmente fragmentável⁵².

Pesquisas recentes da síntese por combustão têm sido conduzidas a fim de melhor compreender o papel do combustível no controle do tamanho de partículas e na microestrutura dos produtos obtidos da combustão. Somente poucos pesquisadores⁵² já tentaram investigar esse efeito para diferentes razões combustível-oxidante.

De forma particular, o método de síntese por combustão em solução demonstra ser uma ótima técnica de obtenção de diversos tipos de óxidos em escala nanométrica, sendo utilizado para uma série de aplicações tecnológicas, como pode ser verificado na Tabela 4.2. Essa larga gama de óxidos é preparada com interesse em propriedades magnéticas, mecânicas, dielétricas, catalíticas, luminescentes e óticas.

Tabela 4.2 - Óxidos preparados por combustão em solução.

Material	Combustível	Tamanho partícula	Aplicação	Referências
Al ₂ O ₃	U	4 µm	Abrasivo	7
Al ₂ O ₃	U	19 nm	Suporte de catalisador	45
Al ₂ O ₃ - ZrO ₂	U	20-45 nm	Ferramenta de corte	53
MAI ₂ O ₄ (M=Mn e Zn)	AM+U/CH/ ODH/GLI	15-28 nm	Suporte de catalisador	54
MgAl ₂ O ₄	U	13-20 nm	Material estrutural	53
M/MgAl ₂ O ₄ , M=Fe-Co/Ni	U	10 nm	Catalisador	55
Co ⁺² /Al ₂ O ₃	U	0,2-0,3 µm	Pigmento	56
Eu ⁺³ /Y ₃ Al ₅ O ₁₂	U	60-90 nm	Fósforo vermelho	57
Ce _{1-x} Tb _x MgAl ₁₁ O ₁₉	CH	10-20 µm	Fósforo verde	58
M/Al ₂ O ₃ , M=Pt, Pd, Ag e Au	U	7-10 nm	Catalisador	59,60
Pd/Al ₂ O ₃	U	10-18 nm	Catalisador	61
CeO ₂ -ZrO ₂	ODH	18 nm	Capacitor de	62
	GLI	100 µm	armazenagem de oxigênio	
M/CeO ₂ , M=Pt, Pd, Ag e Au	ODH	1-2 nm	Catalisador	63,64
Ce _{1-x} Pt _x O ₂	CH	4-6 nm	Catalisador de combinação H ₂ -O ₂	65
Ce _{1-x} Pr _x O ₂	CH	3-40 nm	Pigmento vermelho	66
Ni-YSZ,	U	~40 nm	Ánodo de célula	67
(Ni,Co/Fe /Cu) -YSZ			combustível (SOFC)	
Ln(Sr)MO ₃ , M=Fe, Mn e Co	CH/ODH	20-30 nm	Cátodo de SOFC	68
LaCrO ₃	U	20 nm	Interconexão para SOFC	69
Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ /YSZ	CH	59-65 nm	Eletrólito de SOFC	46
LiCo _{0,5} Mn _{0,5} O ₂	U	5-10 µm	Bateria de lítio	70
(M = Ni, Mg, Mn, e Zn)				
MFe ₂ O ₄ /BaFe ₁₂ O ₁₉	ODH	60-100 nm	Óxido magnético	71
BaTiO ₃	GLI/AC	18-25 nm	Material dielétrico	72
Pb(Zr,Ti)O ₃	AC	60 nm	Material piezoelétrico	73
ZrO ₂	GLI	23 nm	Sensor de oxigênio	46
ZnO	U	< 100 nm	Varistor	74
ZrW ₂ O ₈	U	20-30 nm	Expansão térmica negativa	75
Eu ⁺³ /Y ₂ O ₃	GLI	20-30 nm	Fósforo vermelho	76
	AC	25 nm		
LiMn ₂ O ₄	PAA	30-60 nm	Bateria de lítio	77
In _x Ga _{1-x} O ₃	HI	54-160 nm	Revestimento ótico para sensores	78

U, uréia; CH, carbohidrazida; ODH, oxalildihidrazida; GLI, glicina; AC, ácido cítrico; PAA, poliácido acrílico; HI, hidrazina; AM, acetato metálico.

4.3.1. Síntese de Alumina Nanocristalina por Combustão em Solução

A síntese de alumina nanocristalina por combustão em solução foi muito pouco estudada, até hoje, sendo referenciada em poucos trabalhos^{46,66,79}. Patil *et al.*⁸⁰ começaram os primeiros testes de obtenção de alumina via combustão em solução, baseados no uso da uréia como combustível.

A uréia é constituída de duas moléculas de grupo amino e se caracteriza por ser um dos combustíveis mais utilizados na síntese por combustão em solução devido à sua disponibilidade comercial, baixo custo e natureza de suas ligações químicas. Misturas ricas desse combustível podem produzir partículas sintetizadas prematuramente⁸¹, levando ao crescimento das nanopartículas. Esse combustível já é comumente utilizado para a formação da estrutura cristalina de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ *in situ* (de forma direta) sem tratamento térmico, embora, geralmente, o tamanho de partícula primário resultante seja apenas sub-micrométrico, via síntese por combustão em solução⁸⁰ e nanométrico, quando assistida por microondas⁴⁵.

Já a síntese por combustão de alumina nanocristalina com base no par glicina-nitrato foi originalmente investigada por Patil *et al.*⁴⁶. Nesse trabalho, foram obtidos pós de alumina alfa com as seguintes características: tamanhos de partículas primários entre 40 a 60 nm, com formato esférico a acicular, e área superficial de $14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

De acordo com Chick *et al.*⁸², a combustão via nitrato-glicina produz N_2 , H_2O e CO_2 como produtos gasosos. A partir do princípio da química propelante⁸³, para se gerar o máximo calor (ou temperatura de chama) durante a combustão, em uma reação redox estequiométrica, a valência oxidante dos nitratos metálicos e a valência redutora do combustível devem ter como soma total um. Portanto, 1,67 mol de glicina é requerido para a combustão completa de 1 mol de nitrato de alumínio.

4.3.2. Precursores Químicos

4.3.2.1. Combustível

Glicina

A glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) é um dos aminoácidos mais baratos e é conhecida por atuar como um agente complexante para uma numerosa quantidade de íons metálicos⁸². A molécula de glicina tem um grupo ácido carboxílico de um lado e um grupo amino no outro, ambos grupos podem participar na complexação de íons metálicos. Cátions alcalinos e alcalinos terrosos são mais efetivamente complexados pelos grupos ácidos carboxílicos, enquanto diversos metais de transição são complexados de forma mais efetiva através do grupo amino. A alta solubilidade dos íons metálicos em questão, assim como a elevada viscosidade relativa da solução precursora, tende a inibir a precipitação heterogênea de forma prévia à combustão⁸⁴.

Os aminoácidos se tornam dipolares (zwitteriônicos) quando em solução aquosa por apresentarem ambas cargas positivas e negativas. Esse caráter dipolar da molécula de glicina em solução pode efetivamente complexar íons metálicos de vários tamanhos iônicos, o que ajuda na prevenção de precipitação seletiva e a manter a homogeneidade composicional entre os constituintes. Na síntese por combustão, a glicina atua como combustível durante a reação, ao ser oxidada pelos íons nitratos⁵².

4.3.2.2. Oxidantes

Nitrato de alumínio

Os nitratos são escolhidos como precursores metálicos não somente por serem fundamentais para o método de combustão, por disponibilizarem o íon metálico, mas também por apresentarem grande solubilidade em água, permitindo uma homogeneização apropriada⁸⁵.

A maioria dos óxidos sintetizados por combustão pode ser obtida através da combinação de um nitrato metálico e um combustível.

O precursor químico responsável pela síntese de combustão de alumina, em particular, é o nitrato de alumínio o qual contém o íon de alumínio e os grupos $(NO_3)^-$ que atuam como agentes oxidantes.

Nitrato de amônio

O nitrato de amônio (NH_4NO_3) é convenientemente utilizado nas reações de combustão por atuar como extra-oxidante e não alterar a proporção de outros componentes participantes da reação química. Outra característica é seu baixo custo.

O excesso na adição de nitrato de amônio produz um aumento dos gases de combustão, tendo o efeito de expandir a microestrutura e eventualmente aumentar a área superficial do pó produzido⁸¹. Como se pode verificar, a decomposição do nitrato de amônio gera, em parte, os mesmos gases obtidos para o par nitrato de alumínio e glicina, segundo a Equação 4.2.



4.3.3. Determinação do Tamanho de Cristalito e Deformação de Rede por Difração de Raios X

A largura dos picos de difração de raios X observados é uma convolução de fatores como a imprecisão do instrumento e fatores físicos, como tamanho dos domínios cristalinos e a presença de defeitos cristalinos que levam a uma microdeformação da rede cristalina⁸⁶.

Assim, imperfeições da rede cristalina como discordâncias, vacâncias, elementos intersticiais, elementos substitucionais e defeitos similares deformam a rede, levando ao alargamento do pico de difração. Se um cristal é quebrado em pequenos domínios de difração incoerentemente, empilhamentos de discordâncias, falhas de empilhamento, maclas ou outras imperfeições também levam ao alargamento dos picos da DRX. Analisando a dependência do ângulo com o alargamento de pico, torna-se possível separar

e quantificar esses defeitos. Todavia, embora o entendimento desses fatos básicos existirem por um tempo relativamente longo, não há uma única teoria coerente na qual seja aplicável de forma irrestrita⁸⁷.

A análise do alargamento destes picos é uma técnica bastante conhecida e possui uma sensibilidade ótima para materiais com um tamanho médio de cristalito abaixo de 0,1 μm , que é a região de interesse na Nanotecnologia⁸⁸.

Para se obter os parâmetros microestruturais do espécime, fisicamente o alargamento do perfil $f(x)$ deve ser extraído do perfil observado $h(x)$. Um dos métodos empregados para análise do perfil $f(x)$ consiste na suposição de um perfil conhecido e ajuste deste ao perfil observado, assumindo uma forma para o $f(x)$, de acordo com a Equação 4.3.

$$h(x) = g(x) * f(x) + \text{fundo de escala} \quad (\text{Equação 4.3})$$

Como definido na literatura⁸⁹, o método de Williamson-Hall pode ser utilizado de forma confiável e coerente para a determinação de tamanho de cristalito. Porém, essa técnica superestima os valores de tamanho de cristalito e fornece somente os valores máximos de microdeformação ao invés de uma estimativa média desses valores.

A largura integral dos picos, denominada β é definida pelas componentes α_1 e α_2 . Para a obtenção dos “valores absolutos” de tamanho de cristalito, primeiramente, porém, devem ser considerados outros fatores de influência na magnitude dos “valores absolutos”. Além da influência causada por erros estatísticos, também é de grande importância o método de cálculo utilizado. Por exemplo, o método para medida da integral do pico, bem como o utilizado para eliminar a componente α_2 , fornecem resultados ligeiramente diferentes. Também, as funções de aproximação (isto é, Cauchy ou Gauss), geram resultados claramente diferentes para tamanho de cristalito e para distorção de rede⁹⁰.

Para calcular o valor absoluto do alargamento do pico, é necessário separar o alargamento instrumental. O passo inicial é obter-se picos extremamente finos e bem definidos para uma amostra padrão. A largura integral é denominada b , conforme Gauss (Equação 4.4) e Cauchy (Equação 4.5). Assim, X representa o alargamento real do pico de

difração de raios X. Para cada função utilizada, há diferentes formas de se separar o alargamento instrumental, como os propostos pelas Equações 4.4 e 4.5:

$$X = \beta^2 - b^2 \quad (\text{Equação 4.4})$$

$$X = \beta - b \quad (\text{Equação 4.5})$$

Efeitos de distorção de rede nos picos de difração são mais bem aproximados pela função Gauss (Equação 4.6), e tamanho de cristalito é mais bem aproximado por Cauchy (Equação 4.7)⁹⁰:

$$X = X_C^2 + X_D^2 \quad (\text{Equação 4.6})$$

$$X = X_C + X_D \quad (\text{Equação 4.7})$$

Existem diferentes expressões para descrever como os valores de X são obtidos a partir de X_C , referente ao tamanho de cristalito e X_D referente à distorção da rede. A utilização de diferentes formas de correlação não altera a relação individual entre os valores. Para este estudo, a função que potencialmente melhor se adapta é a de Cauchy, conforme Ekström *et al.*⁹⁰. Assim, através da Equação 4.8 de Scherrer, tem-se:

$$X_C = \frac{K\lambda}{D \cdot \cos \theta} \quad (\text{Equação 4.8})$$

Onde K é o fator de forma, λ é o comprimento de onda do raio X , θ o ângulo de Bragg e D o tamanho de cristalito médio.

Diferenciando-se a equação de Bragg com relação ao ângulo de Bragg θ , obtém-se:

$$X_D = 2\Delta\theta = 4 \frac{\Delta d}{d} \tan \theta \quad (\text{Equação 4.9})$$

Substituindo esta expressão na Equação 4.7 de Cauchy obtém-se:

$$X = X_C + X_D = \frac{K\lambda}{D \cdot \cos \theta} + 4 \frac{\Delta d}{d} \tan \theta \quad (\text{Equação 4.10})$$

que pode ser reescrita como:

$$X \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4 \frac{\Delta d}{d} \sin \theta \quad (\text{Equação 4.11})$$

Portanto, plotando $(X \cdot \cos \theta)$ em função de $\sin \theta$, deve-se obter uma relação linear. O coeficiente linear no eixo $(X \cdot \cos \theta)$ permite o cálculo do “valor absoluto” do tamanho de cristalito médio. Já a deformação da rede cristalina pode ser calculada a partir da declividade da curva plotada, a qual fornece a distorção da rede cristalina $\Delta d/d^0$.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 5.1 apresenta o fluxograma que compreende o estudo de síntese por combustão em solução de alumina nanométrica realizado nesse trabalho.

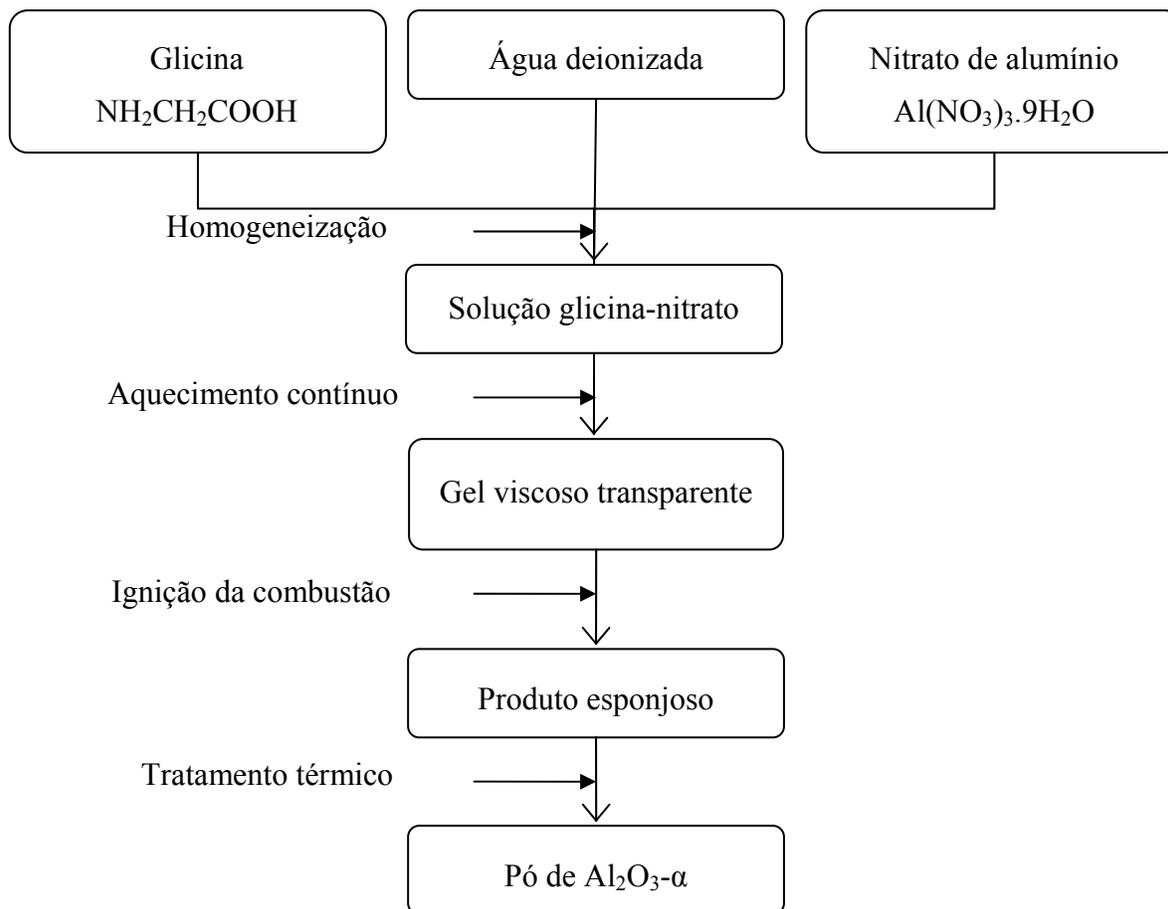


Figura 5.1 - Fluxograma de obtenção de alumina- α a partir de síntese por combustão em solução de glicina-nitrato em água.

Neste estudo foram variados sistematicamente razões molares combustível-oxidante (c/o) dos precursores químicos utilizados. As proporções investigadas de glicina-nitrato de alumínio foram a razão molar estequiométrica (0,56), rica (0,69) e deficientes em combustível (0,37, 0,43, 0,51).

5.1. Materiais

Nitrato de alumínio hidratado, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, produzido pela Vetec Química - Brasil e glicina, produzida pela Bio-Rad - EUA, com purezas respectivas de 98% e 98,5%, foram os precursores químicos utilizados como materiais de partida. No estudo da formação de alumina nanocristalina *in situ* foi adicionado nitrato de amônio, fornecido pela Quimex - Brasil, com 98% de pureza.

5.2. Métodos

5.2.1. Obtenção de Pós por Síntese por Combustão em Solução

Os precursores nitrato de alumínio hidratado e glicina foram misturados em um volume de 5 mL de água deionizada. A evaporação de água ocorreu naturalmente nesta solução durante o aquecimento. A mistura precursora, sob aquecimento contínuo, apresenta uma auto-ignição próxima de 140-150°C e sofre combustão espontânea, formando um produto esponjoso.

Para a combustão, foi empregado um queimador, tipo bico de Bunsen, e um recipiente de alumínio, como aparato para a coleta do pó sintetizado. Todas as reações de combustão foram executadas em uma capela. As temperaturas de chama foram medidas diretamente através de um termopar tipo K ajustável e também por um pirômetro ótico Minolta Cyclops (modelo 300AF).

Na investigação da formação de alumina- α , o tratamento térmico subsequentemente à combustão consistiu no aquecimento do pó como-sintetizado em forno elétrico tipo mufla, a temperaturas de 800, 900, 1000, 1050 e 1100°C, com uma taxa de aquecimento de aproximadamente 9K/min, e uma hora de patamar.

5.2.2. Caracterização dos Pós Obtidos

5.2.2.1. Granulometria por Difração de Laser

A distribuição de tamanho dos aglomerados e das partículas do pó sintetizado foi determinada com um granulômetro por difração de laser, fabricado pela Cilas (modelo 1180). A faixa de detecção deste equipamento situa-se entre 0,04 a 2500 μm . As amostras analisadas por esta técnica foram dispersas em água e submetidas a agitação por ultra-som durante 180 s para desaglomeração.

5.2.2.2. Fases e Tamanho de Cristalito por Difração de Raios X

Para a determinação das fases mineralógicas e do tamanho de cristalito por difração de raios X (DRX), utilizou-se um difratômetro de raios X Philips (modelo X'Pert MPD), equipado com monocromador de grafite e ânodo fixo operado a 40 kV e 40 mA. Os dados foram coletados via radiação Cu- K_{α} a um passo de $0,04^{\circ}$ e tempo por passo de 2s, a fim de determinar as fases presentes nas amostras. Após, utilizou-se um passo de $0,02^{\circ}$ e tempo por passo de 4s nas amostras cristalinas para posterior deconvolução dos picos.

Tamanhos de cristalito foram obtidos via análise de alargamento dos picos através do gráfico de Williamson-Hall, assumindo o perfil Cauchy-Cauchy para as contribuições de tamanho e deformações de cristais, respectivamente. Vários picos foram medidos para cada amostra a fim de permitir a separação dos efeitos causados pela deformação de rede e pelo tamanho de cristalito. A varredura lenta foi realizada em seis picos de cada amostra cristalina como indicada pela Figura 5.2 e a Tabela 5.1.

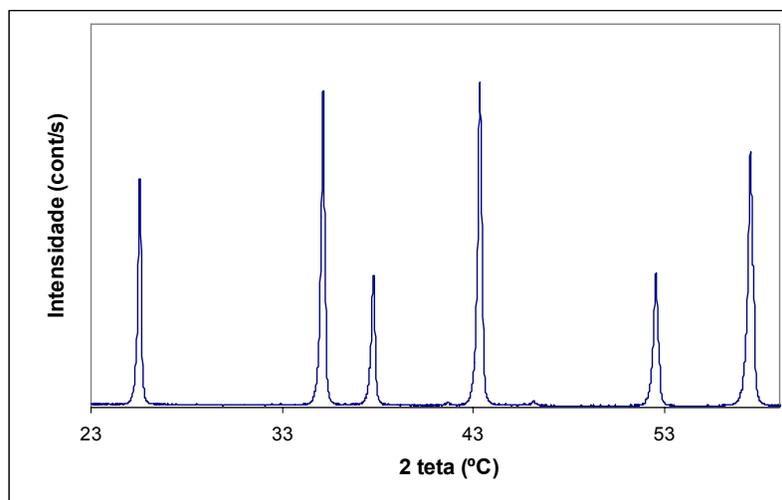


Figura 5.2 - Difratoograma da amostra de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ (razão combustível-oxidante 0,37).

Tabela 5.1 - Picos de difração de raio X utilizados na análise de Williamson-Hall para determinação do tamanho de cristalito.

Nº do pico	Índices de Miller (h k l)	Ângulo (°C)
1	(0 1 2)	25,57
2	(1 0 4)	35,14
3	(1 1 0)	37,78
4	(1 1 3)	43,35
5	(0 2 4)	52,56
6	(1 1 6)	57,50

A largura integral dos picos, denominada β , foi determinada através do programa WinFit (versão 1.2.1). O programa elimina a contribuição devido ao α_2 no momento do *fitting*, utilizando a posição e o formato da componente α_1 para realizar os cálculos da posição e intensidade do α_2 . Para cada amostra, os picos analisados foram plotados como ($\beta \cos \theta$) versus $\sin \theta$. Quando plotados desta forma, todos os pontos localizam-se ao longo de uma reta, sendo que a inclinação desta reta fornece informações sobre a distorção de rede⁹⁰. O coeficiente linear desta reta com o eixo ($\beta \cos \theta$) fornece a medida do tamanho de cristalito.

Como padrão de linha pura (material que não apresenta contribuição para o alargamento dos picos de difração devido ao pequeno tamanho de cristalito e microdeformação de rede) foi empregada uma amostra de Al_2O_3 convencional (Alcoa) tratada termicamente a 1700°C durante 5 h. Foram obtidos picos extremamente finos e bem definidos para esta amostra. A largura integral foi, da mesma forma que para as outras amostras, medida e estes valores, relativos ao “alargamento instrumental”, foram chamados de b , conforme Gauss (Equação 4.6) e Cauchy (Equação 4.7).

5.2.2.3. Morfologia, Tamanho de Partícula e Cristalito por Microscopia Eletrônica

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi empregado para se verificar os aspectos morfológicos das amostras, que foram previamente desaglomeradas com pistilo e almofariz, fixadas com uma cola adesiva em um porta-amostras. Posteriormente, foram realizados revestimentos das amostras com ouro (*sputtering*). Micrografias de MEV foram registradas a partir de um equipamento Jeol (modelo JSM - 5800).

O microscópio eletrônico de transmissão (MET) foi empregado para o estudo da morfologia, tamanho de partícula e de cristalito, como também para a identificação dos padrões de difração eletrônicos, os quais revelam serem típicos da estrutura cristalina da alumina- α . As amostras foram previamente desaglomeradas com pistilo e almofariz, diluídas em solução com álcool isopropílico, sob ultra-som e então depositadas em uma grade de cobre/grafite. O equipamento utilizado foi um Jeol (modelo JEM - 2010).

5.2.2.4. Temperatura por Pirometria Ótica

A temperatura durante o processo de síntese por combustão em solução foi determinada a partir da radiação infravermelha emitida pelos pós sintetizados. As leituras de temperatura foram adquiridas através de um pirômetro ótico Cyclops (modelo 300AF). A emissividade (ϵ), como a razão da radiação emitida pelo objeto e a radiação emitida pelo corpo negro na mesma temperatura do objeto, foi fixada em 0,9, com base no valor típico

para corpos de alumina, em baixas temperaturas, já que o alvo de medição estava localizado na frente de combustão.

5.2.2.5. Área Superficial e Porosidade Total por BET

A área superficial dos pós de alumina sintetizados foi determinada pelo modelo de Braunauer, Emmet e Teller (BET) a partir de isotermas de adsorção⁹¹. O equipamento utilizado foi o Autosorb Quantachrome (modelo Nova 1200). Esse instrumento calcula a área da superfície total da amostra através do nitrogênio adsorvido (m^2), a partir do volume de gás adsorvido (V) em função da pressão relativa (P/P_0). A área superficial é então medida e dividida pelo peso total da amostra testada (g), a fim de se obter a área superficial específica (m^2/g)⁹².

O volume total dos poros (V_p) é calculado através do volume de gás adsorvido para uma pressão relativa próxima da saturação ($P/P_0 \approx 1$), considerando o modelo de BET a partir de isotermas de adsorção⁹².

5.2.2.6. Análises Termogravimétrica e Termodiferencial

Análises termogravimétricas (ATG) e termodiferencial (ATD) dos pós como sintetizados (após combustão) foram realizadas com um analisador térmico Harrop (modelo STA 736) a uma taxa de aquecimento de 10K/min ao ar a uma vazão de 10 L/min, usando alumina- α de alta pureza como material de referência.

6. MODELAMENTO TERMODINÂMICO

O modelamento termodinâmico das reações envolvidas na síntese por combustão em solução, tendo como precursores glicina e nitrato de alumínio em água, partiu das seguintes considerações:

i) as reações redox são, em geral, de natureza exotérmica e freqüentemente levam à explosão se não controladas devidamente. A combustão da mistura de nitrato de alumínio-glicina parece sofrer uma auto-propagação, sendo a reação exotérmica gerada não explosiva.

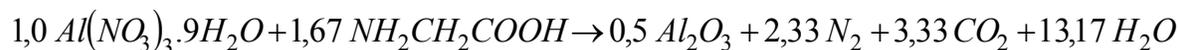
ii) a mistura estequiométrica do combustível e do oxidante é uma, tal que a quantidade de oxidante presente é teoricamente ajustada para a ocorrência da oxidação completa⁵².

iii) a composição inicial da solução contendo o nitrato de alumínio e a glicina foi derivada do total das valências usando os conceitos da química propelente⁹³. O carbono, o hidrogênio e o alumínio foram considerados como elementos redutores, os quais apresentaram as seguintes valências correspondentes de +4, +1 e +3. O oxigênio foi considerado como um elemento oxidante com valência de -2 e o nitrogênio foi considerado 0. O total das valências calculadas de nitrato de alumínio pela soma aritmética das valências de oxidação e redução foi -15. A valência calculada da glicina foi +9.

iv) a composição estequiométrica da mistura redox demanda que $1(-15) + n(+9) = 0$, ou $n = 1,67$ moles. Então, os reagentes foram combinados na proporção molar de 1:1,67.

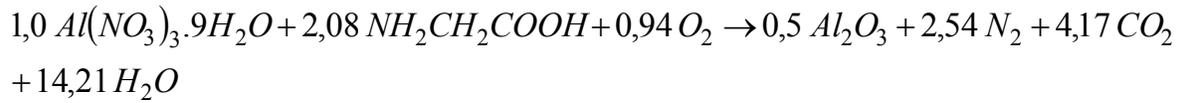
As reações de combustão estudadas estão representadas, respectivamente, a seguir:

Estequiométrica (c/o = 0,56)



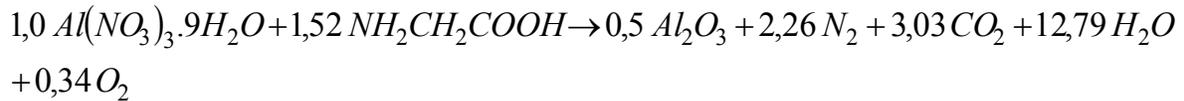
(Equação 6.1)

Rica em combustível (+ 24,55 %) (c/o = 0,69)



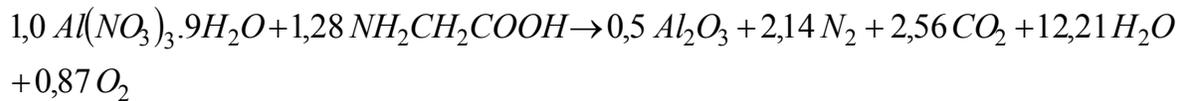
(Equação 6.2)

Deficiente em combustível (- 8,98 %) (c/o = 0,51)



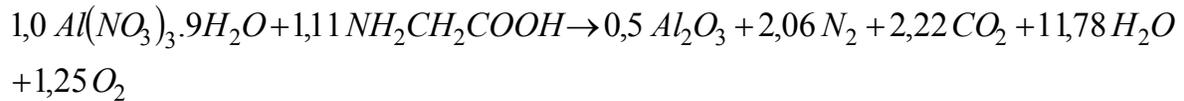
(Equação 6.3)

Deficiente em combustível (- 23,35 %) (c/o = 0,43)



(Equação 6.4)

Deficiente em combustível (- 33,53 %) (c/o = 0,37)



(Equação 6.5)

Se a quantidade de oxigênio estiver em excesso na mistura em maior quantidade do que a requerida para a completa combustão do combustível, a porção de oxigênio não reage e parece esgotar-se⁵².

Os dados termodinâmicos considerados, obtidos da literatura^{94,95} para os reagentes e produtos, são apresentados na Tabela 6.1.

Expressando a entalpia de combustão como:

$$\Delta H^0 = \left(\sum n \Delta H_p^0 \right) - \left(\sum n \Delta H_r^0 \right) \quad (\text{Equação 6.6})$$

e

$$\Delta H^0 = \int_{T_0}^T \left(\sum n C_p \right) dT \quad \text{ou} \quad T = T_0 + \frac{\Delta H_r^0 - \Delta H_p^0}{C_p} \quad (\text{Equação 6.7 e 6.8})$$

onde n é o número de moles; ΔH_r^0 e ΔH_p^0 são as entalpias de formação dos reagentes e dos produtos, respectivamente; T é a temperatura de chama adiabática e T_0 é 298 K, e C_p é a capacidade calorífica dos produtos a pressão constante.

Assim, empregando-se os dados termodinâmicos da Tabela 6.1, podem ser calculadas a entalpia de combustão e a temperatura de chama adiabática em função da razão molar glicina-nitrato, conforme Tabela 6.2.

A temperatura de chama adiabática, T da reação, por sua vez, é influenciada pelo tipo de combustível, razão combustível-oxidante, e pela quantidade de água remanescente na solução precursora no momento da temperatura de ignição⁹⁶. A temperatura de chama pode ser aumentada com a adição de excesso de oxidante, tal como o nitrato amônio⁹⁷, ou pelo aumento da razão molar combustível/oxidante. Sousa *et al.*⁹⁸ calcularam as temperaturas de chama adiabática, no caso da síntese por combustão via uréia-nitrato, para a obtenção de ZnO. Purohit *et al.*⁵² também calcularam as temperaturas de chama adiabática envolvendo a síntese por combustão de CeO₂ para a razão molar glicina-nitrato.

Tabela 6.1 - Dados termodinâmicos relevantes.

Composto ^a	ΔH_f (kcal mol ⁻¹)	C_p (Cal mol ⁻¹ K ⁻¹)
Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O (c)	-857,59	-
NH ₂ CH ₂ COOH (c)	-79,71	-
NH ₄ NO ₃	-87,40	-
Al ₂ O ₃ (c)	-399,09	28,062 + 0,01038 T ^b
CO ₂ (g)	-94,051	10,34 + 0,00274 T ^b
N ₂ (g)	0	6,50 + 0,0010 T ^b
O ₂ (g)	0	5,92 + 0,00367 T ^{b,c}
H ₂ O (g)	-57,796	7,20 + 0,0036 T ^b
NO ₂ (g)	-33,2	-

^a (c) = Cristalino, (g) = gás.

^b T = Temperatura absoluta.

^c Calculados a partir de valores discretos.

Tabela 6.2 - Efeito da razão molar glicina-nitrato na temperatura de chama adiabática e no número total de moles gasosos expelidos.

Razão molar glicina-nitrato	Temperatura de chama adiabática calculada (°C)	Número total de moles gasosos
0,37	732,65	17,31
0,43	992,44	17,78
0,51	1320,13	18,42
0,56	1518,34	18,83
0,69	1871,68	21,86

A Figura 6.1 apresenta as curvas de ATD e ATG do nitrato de alumínio. Todas as temperaturas de chama adiabáticas calculadas para reações de síntese por combustão são maiores do que as temperaturas de decomposição do $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Pramanik *et al.*⁹⁹ executaram análises termodiferenciais e termogravimétricas (ATD-ATG) ao ar, sob uma taxa de aquecimento de 5K/min. A curva de ATD indicou que o precursor de Al_2O_3 , nitrato de alumínio, tinha sido decomposto exotermicamente com picos agudos a 534 e 362°C.

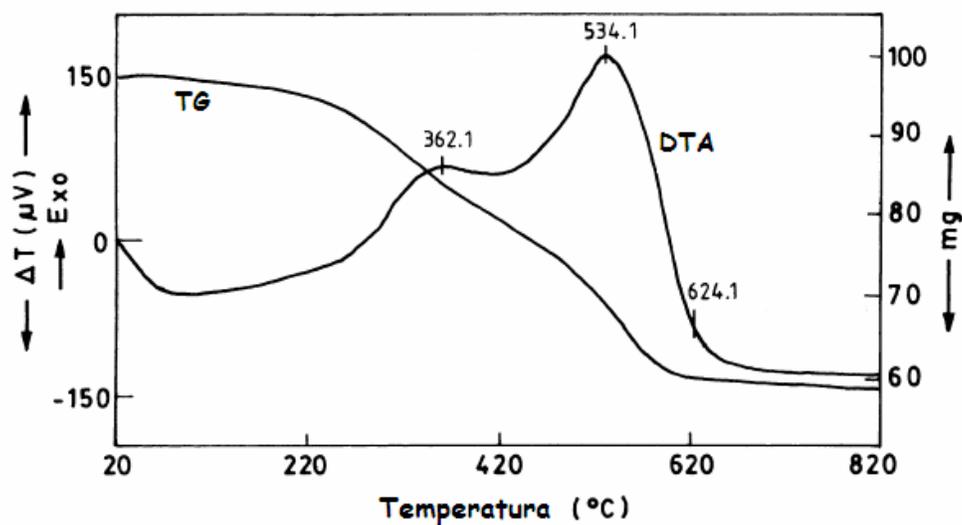


Figura 6.1 - ATD e ATG simultâneos de nitrato de alumínio⁹⁹.

A variação da entalpia e da temperatura de chama adiabática com a razão molar de glicina-nitrato pode ser verificada nas Figura 6.2 e Figura 6.3. Como esperado, os valores aumentam substancialmente com o aumento do combustível usado durante a combustão.

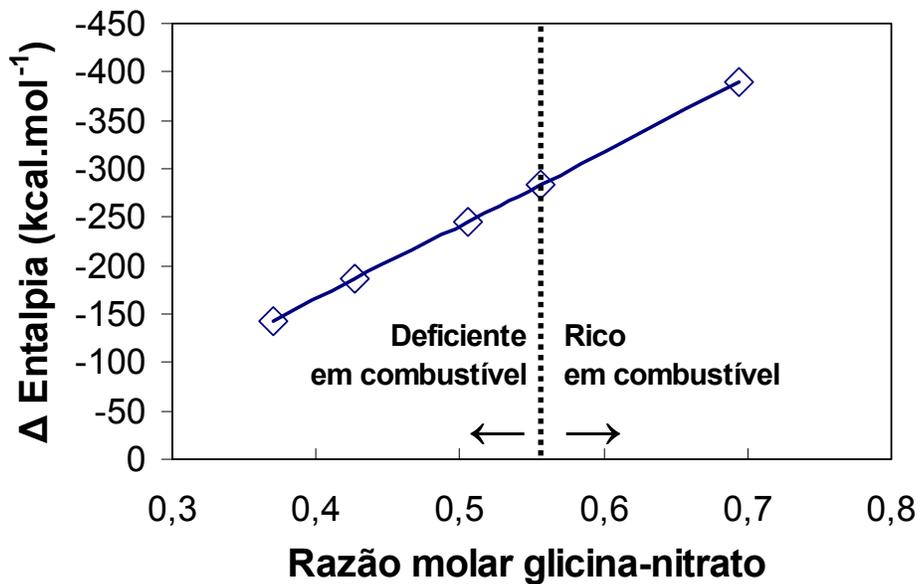


Figura 6.2 - Variação da entalpia em função da razão molar glicina-nitrato.

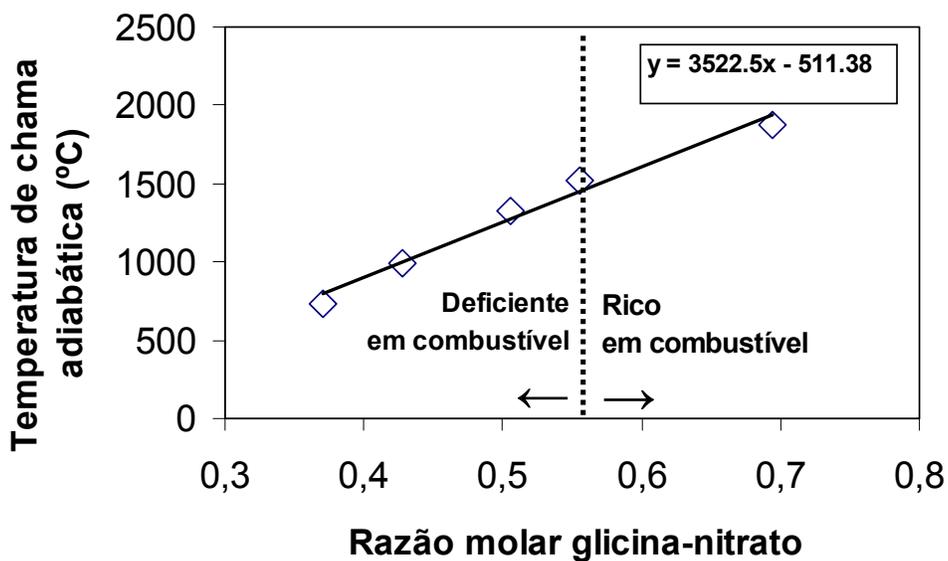


Figura 6.3 - Variação da temperatura de chama adiabática calculada em função da razão molar glicina-nitrato.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 7.1 apresenta as “características termodinâmicas” da reação de combustão medidas para diferentes razões glicina-nitrato empregadas na síntese de Al_2O_3 por combustão em solução. Na mesma Tabela 7.1, inclui-se a cor do pó como-sintetizado, que variou de acordo com a razão combustível-oxidante utilizada no processo. A permanência de tons marrons é atribuída à permanência de resíduo de carbono oriundo da glicina, resultado de uma quantidade insuficiente de precursor químico oxidante.

Tabela 7.1 - Características termodinâmicas da reação de combustão para diferentes razões glicina-nitrato.

Razão molar glicina-nitrato		Temperatura de início da reação* (°C)	Temperatura máxima** (°C)	Cor do pó como-sintetizado
0,37	-	152	412 470	Branco-marrom
0,43	com- bustível	148	445 500	↑
0,51		146	452 580	
0,56		150	422 620	
0,69	+	148	450 665	Marrom

*Medições do termopar tipo K.

**Medições respectivas do termopar tipo K e pirômetro ótico.

Nenhuma mudança apreciável foi verificada na quantidade de pós de alumina produzida a partir de qualquer uma das cinco razões combustível-oxidante e matérias-primas precursoras empregadas. Foi alcançada uma eficiência média de setenta e cinco por cento de rendimento relativo à quantidade de pó como-sintetizado e a quantidade de reagentes.

Pode-se observar também, que as temperaturas de chama medidas foram consideravelmente menores do que os valores calculados no modelamento termodinâmico (Tabela 6.2), possivelmente como resultado das perdas radiativas, combustão incompleta e

aquecimento do ar. Os valores obtidos com o termopar e o pirômetro ótico mostraram serem análogos entre si para a temperatura de ignição, mas são significativamente diferentes para as temperaturas máximas envolvidas. Além disso, o termopar tem inércia e sua forma de detecção é pontual. Da mesma forma, como com o termopar, torna-se difícil medir precisamente a temperatura da frente de onda da combustão usando um pirômetro ótico. O valor de emissividade assumido 0,9, típico da alumina, é outro dado que pode acarretar maior imprecisão na medição com o pirômetro ótico.

A reatividade da reação de combustão é dependente dos grupos ligantes moleculares e da proporção entre o combustível e o nitrato. A reatividade e o produto resultante da mistura nitrato de alumínio-glicina devem ser balizadores da obtenção de Al_2O_3 . É de se esperar que o íon Al seja complexado com o grupo amino da glicina, como ocorre no processo via nitrato de alumínio-uréia⁸⁰, onde esse íon é fortemente complexado devido à presença de dois grupos amino na uréia.

Conforme visto anteriormente, a natureza auto-sustentável da combustão pode ser esclarecida a partir da combinação de reagentes químicos que contém um forte oxidante, nitrato de alumínio, e glicina, um combustível e agente complexante. Esta mistura precursora, após desidratação térmica, causa decomposição do nitrato, gerando óxidos de nitrogênio (NOx), de coloração marrom típica. Os gases NOx reagem com o combustível gerando calor e mais gases. A fase gasosa exotérmica de oxi-redução aumenta a temperatura da mistura viscosa intacta, imediatamente na proximidade da zona de combustão, causando a reação desta. O processo dessa reação ocorre rapidamente e se sustenta até toda a zona intacta ser consumida pela frente de combustão.

Em comparação com o processo via nitrato de alumínio-uréia, o processo via nitrato de alumínio-glicina resultou em temperaturas de chama adiabáticas mais baixas, que puderam ser verificadas pelo fenômeno de queima sem presença de chama (*smoldering combustion*), em comparação com o par nitrato de alumínio-uréia que mostra uma pronunciada chama incandescente que surge após a auto-ignição⁸⁰.

A análise por DRX das aluminas obtidas pelas reações listadas na Tabela 7.1 não indicou a formação *in situ* de $Al_2O_3-\alpha$. Baseado no aumento da temperatura de chama e maior geração de gases de combustão, a adição de nitrato de amônio como extra-oxidante

para as reações deficientes em combustível (razão combustível/oxidante <0,56) apresentadas na Tabela 7.2, também não resultaram na formação *in situ* de $Al_2O_3-\alpha$, segundo análise por DRX (difratograma *a* da Figura 7.2).

Tabela 7.2 - Síntese por combustão em solução com adição de nitrato de amônio.

Glicina (N° de moles)	Nitrato de amônio (N° de moles)	Cor do pó como- sintetizado	Quantidade de oxidante (%) [*]
1,00	14,00	Branco	95
1,00	7,00	↑	93
1,67	7,00		88
3,34	10,00		82
3,34	7,00		79
11,00	7,00		53
20,00	7,00		38
30,00	7,00		Preto

*Considerando a adição de 1 mol de nitrato de alumínio.

A permanência de água na solução na temperatura de auto-ignição da reação pode também ter um grande efeito na temperatura de chama, conforme Chick *et al.*⁸². Dessa forma, as temperaturas de chama resultantes são menores, porque nesse líquido residual há água, a qual é convertida em vapor e aquecida, dissipando calor da combustão. Civera *et al.*⁸⁵ acreditam que os precursores químicos que sofrem ignição a baixas temperaturas estão mais propícios a esse tipo de fenômeno.

7.1. Formação da Fase Alfa

Devido a não-formação de $Al_2O_3-\alpha$ *in situ* pelo processo de síntese por combustão em solução nos experimentos realizados, procurou-se obter dados da análise termodiferencial e termogravimétrica com as aluminas sintetizadas. A Figura 7.1 apresenta as curva ATG e ATD típicas obtidas. A análise de ATG constatou uma expressiva perda de massa, de cerca de 22% do peso, verificada entre a temperatura ambiente até um pouco acima de 400°C, possivelmente, devido à queima de material orgânico do resíduo de

combustão, suportada esta hipótese pelo pico exotérmico na mesma faixa de temperatura, observável na curva ATD da Figura 7.1.

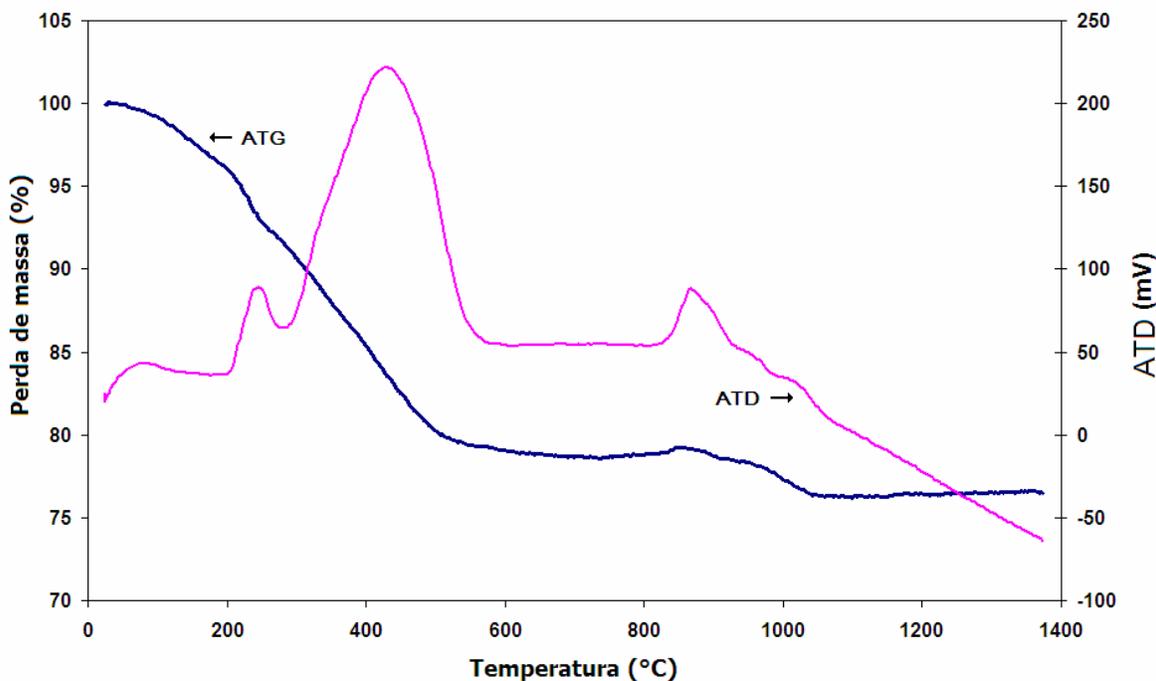


Figura 7.1 - ATD e ATG simultâneos típicas do pó como-sintetizado via combustão (alumina obtida para a razão combustível oxidante 0,37).

A curva de ATD apresenta uma inflexão entre 800°C e a aproximadamente 1000°C, possivelmente devido a transformação de fase alumina- γ em alumina- α . Na mesma faixa de temperatura a curva ATG apresenta uma perda de peso de aproximadamente 2,5%, cuja origem não foi identificada.

A difração de raios X do pó como-sintetizado tratado termicamente também confirmou a estrutura amorfa para todas as formulações de partida empregadas (Figura 7.2). Somente após o processo de tratamento térmico foi possível a identificação das fases por DRX, revelando a presença de alumina- α bem cristalizada para todas as razões glicina-nitrato a 1100°C, como mostrado na Figura 7.2. A fase alumina- γ foi detectada a partir da temperatura de 800°C, praticamente desaparecendo a 1100°C.

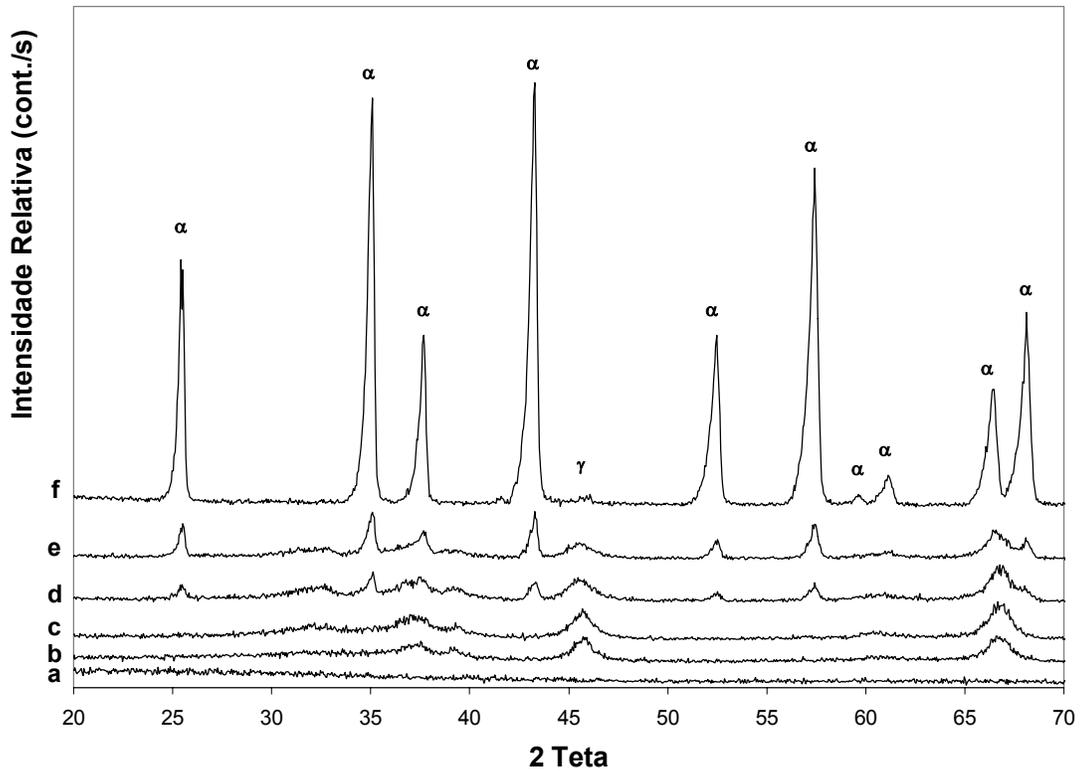


Figura 7.2 - Difrações de raios X de pós cerâmicos de alumina- α (razão combustível-oxidante 0,37): (a) como-sintetizado, (b) 800°C, (c) 900°C, (d) 1000°C, (e) 1050°C e (f) 1100°C.

A presença de fase amorfa pode ser explicada a partir da consideração de que a formação da alumina ocorre à elevada temperatura, seguida de um resfriamento brusco. Para uma transformação de fase, de uma fase de alta temperatura para uma de baixa temperatura, quanto maior for o superesfriamento, maior será a velocidade de transformação. No entanto, se o superesfriamento for muito rápido, irá prejudicar a difusão atômica, impedindo os átomos de atingirem os sítios de mais baixa energia – pontos da rede cristalina, para a solidificação na forma cristalina. Como resultado, a fase solidificada apresenta-se amorfa.

A transição da fase amorfa para alumina- γ e alumina- α ocorre por nucleação e crescimento. Nem todos os autores são unânimes na seqüência de aluminas metaestáveis para a alumina- α , como não há unanimidade também nas temperaturas em que estas transformações ocorrem^{100,101}.

Da termodinâmica sabe-se que um sistema está em equilíbrio se a sua energia livre for mínima. Se sua energia livre não for mínima, o sistema tenderá a se modificar de modo a atingir seu estado de mais baixa energia. Portanto, uma transformação de fase ocorre no sentido da mais baixa energia livre. Para um sistema fazer esta transição do estado metaestável para o estado estável, deverá superar uma barreira energética que pode ser maior que a diferença de energia livre entre a fase metaestável e a fase estável.

Neste processo, quando uma fase não é a mais estável, aparece dentro da mesma um pequeno conjunto de átomos com a característica de nova fase, criando-se uma interface de separação. Logo a seguir, esta interface se deslocará varrendo o resto do sistema e transformando todo o material. Isto é energeticamente mais favorável, já que o volume de material da interface é relativamente pequeno¹⁰².

A formação da alumina- γ estaria assim baseada em uma menor barreira energética de energia de nucleação do que para a formação de alumina- α . Isso significa que a fase alumina- γ nucleia-se preferencialmente à fase alumina- α . O aumento da temperatura, como quando do tratamento térmico praticado a 1100°C, propicia a mobilidade para que os átomos atinjam então suas posições de mais baixa energia que correspondem à da estrutura cristalina alumina- α .

7.2. Área Superficial e Porosidade Total

A Tabela 7.3 e Figura 7.3 apresentam a variação da área superficial específica e a porosidade total da alumina em função da razão molar de glicina-nitrato. A composição deficiente em combustível (razão 0,51) apresenta a maior área superficial, enquanto que as outras razões glicina-nitrato exibiram baixos valores quando comparadas entre si. Na verdade, há uma significativa queda dos valores apresentados em direção aos dois lados: deficiente (razão 0,37) e rico (razão 0,69) em combustível. De fato, a maior área superficial obtida neste trabalho, 15 m²/g, é bem maior do que 8 m²/g⁸⁰ obtida pelo processo baseado no par uréia-nitrato de alumínio e similar à obtida por Patil *et al.*⁴⁶ por síntese por combustão em solução também usando glicina-nitrato de alumínio como precursores.

Uma mínima quantidade de combustível, usada no caso das reações deficientes em combustível, resulta em uma baixa entalpia da reação e leva as partículas permanecerem a uma temperatura baixa, o que pode impedir a formação de uma estrutura densa. A evolução de gases associada resulta em uma estrutura altamente porosa. Verifica-se que com o aumento da razão molar de glicina-nitrato aumenta-se o número total de moles de gases durante a reação. Há possivelmente uma competição da reação entre a temperatura de chama adiabática e a dissipação de gases. Pode-se inferir a partir destes resultados que o primeiro efeito exerce um papel predominante para as composições estequiométrica, rica e pobre em combustível, embora não seja verificado para o valor obtido quando a reação ocorre com deficiência em combustível (razão 0,51). Isso sugere a existência de uma faixa estreita de composição próxima a essa razão combustível-oxidante que seja mais suscetível à presença de gases.

Tabela 7.3 - Efeito da área superficial e porosidade total sob tratamento térmico a 1100°C para diferentes razões glicina-nitrato.

Razões molares glicina-nitrato	Área superficial (m ² g ⁻¹)*	Porosidade total (10 ⁻² cm ³ g ⁻¹)*
0,37	8,7	3,14
0,43	11,3	4,00
0,51	15,1	4,23
0,56	10,9	4,35
0,69	8,3	4,96

* Erro instrumental da medida de 0,2%.

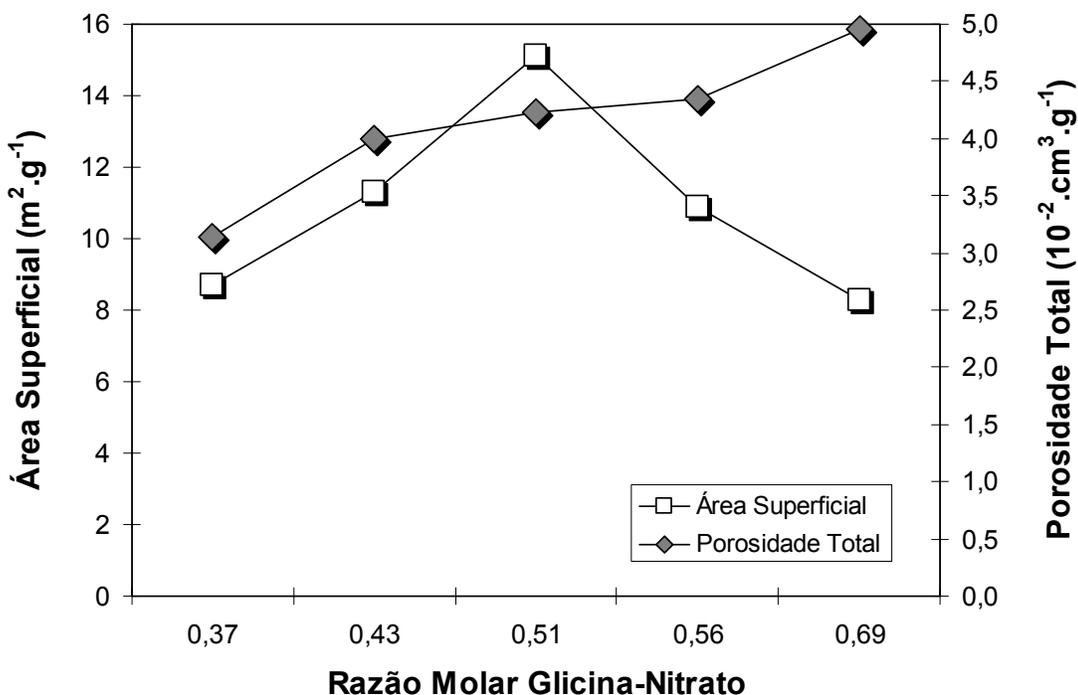


Figura 7.3 - Efeito da área superficial e porosidade total sob tratamento térmico a 1100°C para diferentes razões glicina-nitrato.

7.3. Tamanho de Cristalito e Deformação de Rede

As contribuições do tamanho de cristalito e deformação de rede foram calculadas após um devido *fitting*, como pode ser observado na Figura 7.4. A partir dos dados obtidos através desse ajuste matemático foi possível construir um gráfico que fornece os valores de tamanho de cristalito e deformação de rede.

De acordo com a Figura 7.5, verifica-se uma reta obtida como regressão linear dos pontos correspondentes aos seis picos do difratograma da alumina alfa (razão 0,37) que é o gráfico típico de Williamson-Hall⁹⁰.

Os valores de tamanho de cristalito obtidos para os pós de alumina alfa, previamente tratados termicamente a 1100°C, apresentaram estrutura nanométrica, de média 97 nm, situados entre 84 a 130 nm, como verificado na Tabela 7.4 e Figura 7.6. Imprecisões relacionadas a esses valores são de difícil quantificação devido à técnica de DRX empregada.

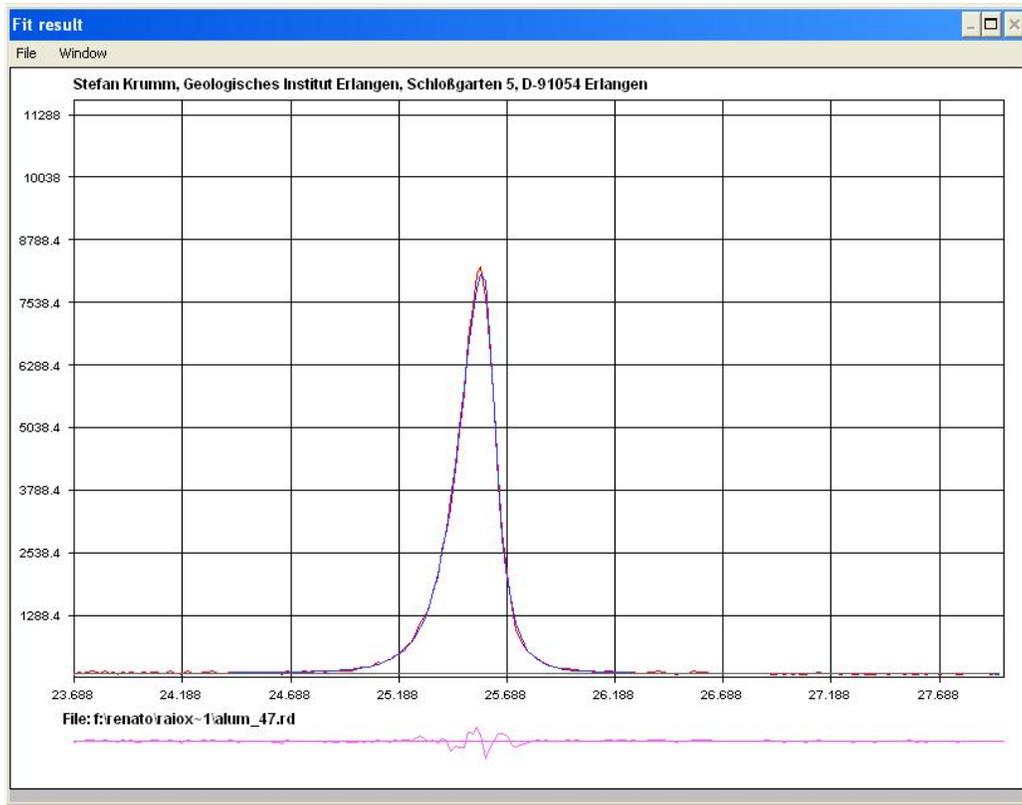


Figura 7.4 - Ajuste do pico de difração de alumina- α através do programa WinFit[®].

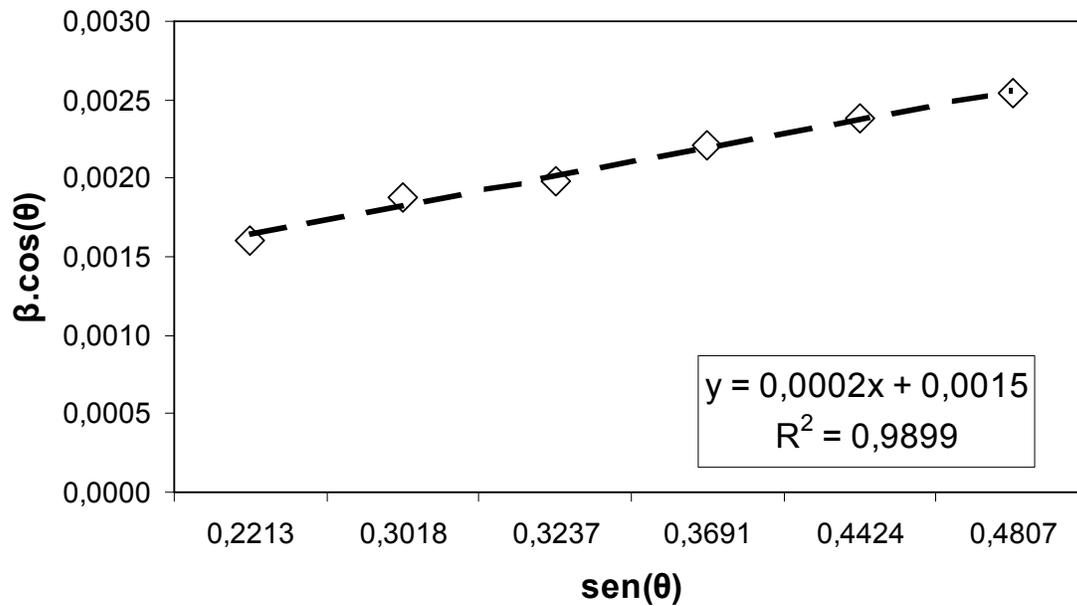


Figura 7.5 - $\beta \cdot \cos(\theta)$ em função de $\text{sen}(\theta)$ para cada um dos seis picos obtidos na DRX da alumina- α (razão combustível-oxidante 0,37).

Assim, o tamanho de cristalito aumentaria com o aumento da razão glicina-nitrato (combustível-oxidante). Isto pode ser atribuído então ao aumento na temperatura de chama, que assistiria o crescimento dos cristais. O menor valor de tamanho de cristalito foi obtido para a razão combustível-oxidante 0,43. Assim sendo, fica evidenciada a dependência do tamanho de cristalito ao tipo de precursores químicos, da razão combustível-oxidante e dos mecanismos de evolução dos gases e temperatura de chama.

Há uma correlação entre o aumento do tamanho de cristalito e a redução da área superficial como função do conteúdo de combustível. Alguns autores vêm observando essa relação na combustão baseada na razão glicina-nitrato⁵¹.

Tabela 7.4 - Efeito do tamanho de cristalito e deformação de rede a 1100°C para diferentes razões glicina-nitrato.

Razões molares glicina-nitrato	Tamanho de cristalito (nm)*	Deformação de rede (%)*
0,37	90,3	$5,56 \times 10^{-3}$
0,43	84,7	$4,83 \times 10^{-3}$
0,51	90,3	$4,78 \times 10^{-3}$
0,56	96,8	$5,58 \times 10^{-3}$
0,69	123,2	$4,85 \times 10^{-3}$

* Erro instrumental da medida de 5%.

A deformação da rede cristalina encontrada para os pós investigados de alumina- α revelou um baixo índice percentual de distorção de rede, em média para os seis picos analisados de $5,01 \times 10^{-3}$ %, para todas razões combustível-oxidante, ou seja, há um pequeno efeito desta contribuição sobre o alargamento dos picos observados nos difratogramas investigados. Na verdade, a distorção da rede cristalina a esses níveis é, muitas vezes, desconsiderada, no cálculo do tamanho de cristalito como pode ser observado através da equação de Scherrer¹⁰³.

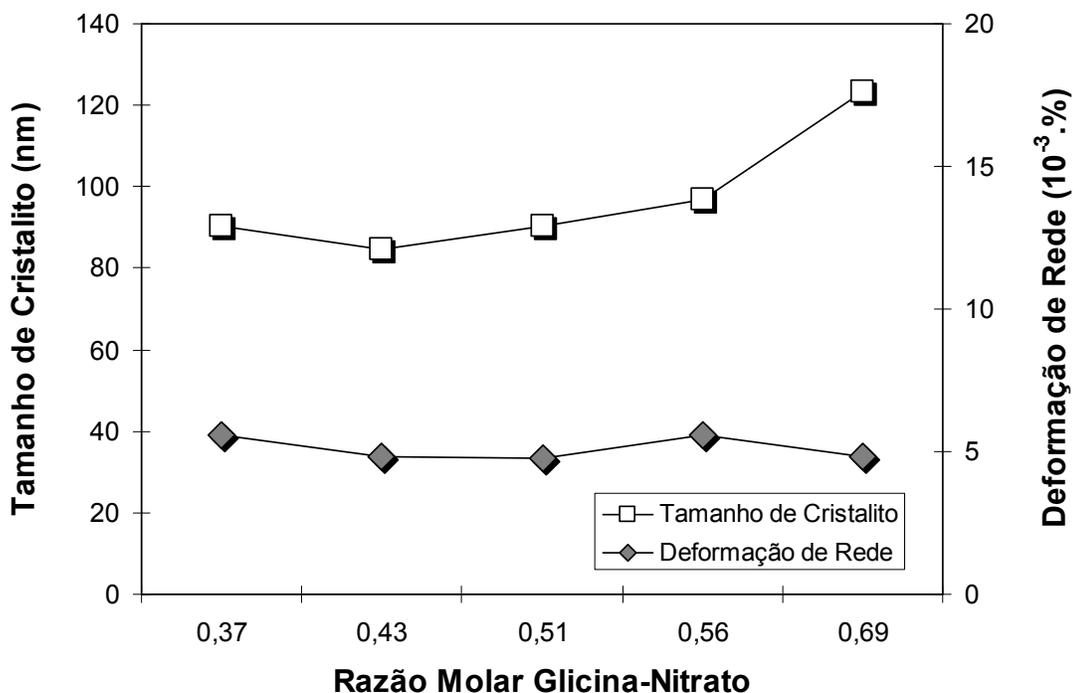


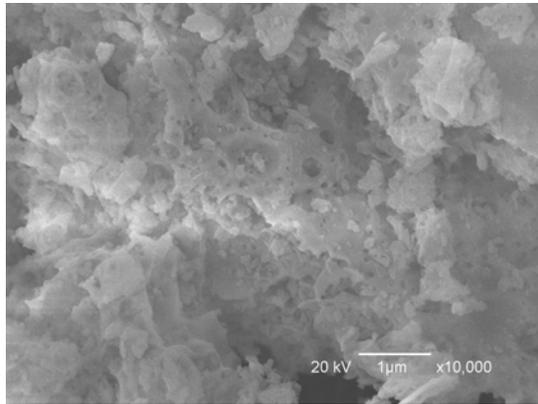
Figura 7.6 - Efeito do tamanho de cristalito e deformação de rede sob tratamento térmico a 1100°C para diferentes razões glicina-nitrato.

7.4. Morfologia

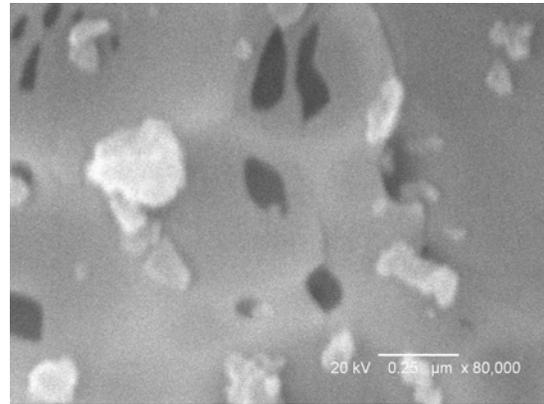
A morfologia dos aglomerados de alumina foi obtida pelo MEV, como mostrada na Figura 7.7. Esses aglomerados exibem partículas no formato de esponja, irregulares, com uma larga distribuição de partículas (baixa magnificação) e presença de grandes vazios em sua estrutura (alta magnificação). A formação dessas características é atribuída à evolução de grande quantidade de gás durante a combustão.

A micrografia da Figura 7.7 por MEV de pós cerâmicos de $Al_2O_3-\alpha$ produzidos para a reação deficiente em combustível (razão 0,43) é similar às obtidas para as demais razões combustível-oxidante estudadas (0,37, 0,51, 0,56, 0,69), quanto a sua morfologia, repleta de aglomerados e vazios.

A partir da MET foi possível confirmar a presença de aglomerados e uma resolução insuficiente para definir os tamanhos de cristais em escala nanométrica. O padrão de difração dos nanocristais, correspondente à imagem de alta resolução da Figura 7.8, são de halos correspondentes aos espaçamentos “d” das reflexões $Al_2O_3-\alpha$.

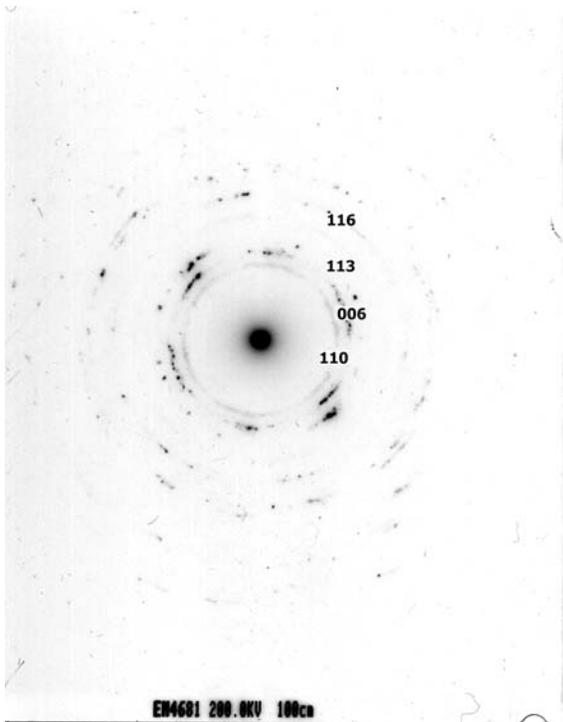


(a)

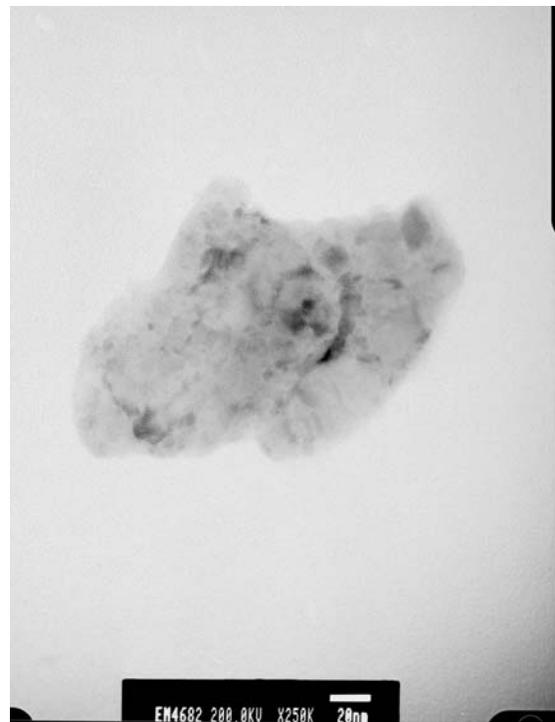


(b)

Figura 7.7 - Micrografias de MEV de pós cerâmicos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ produzidos para a reação deficiente em combustível (razão 0,43): (a) baixa magnificação (x 10.000) e (b) alta magnificação (x 80.000).



(a)



(b)

Figura 7.8 - (a) Padrão de difração de alumina correspondente à razão combustível-oxidante 0,51, (b) Microscopia eletrônica de transmissão.

Regiões cristalinas distintas podem ser visualizadas e aparentam ter uma orientação aleatória. Estes anéis são constituídos de halos discretos e especulares os quais indicam a presença de tamanho de partículas grosseiras, sugerindo que são aglomerados, pois quanto mais fino o tamanho de cristalito do pó sintetizado, é de se esperar mais contínuos os anéis do padrão de difração. Esta questão é a seguir aprofundada.

7.5. Agregados e Aglomerados

Partículas finas, particularmente na escala nanométrica, possuem grandes áreas superficiais e frequentemente aglomeram formando partículas secundárias, a fim de minimizar a superfície total ou a energia interfacial do sistema²⁴.

A aglomeração refere-se à adesão de partículas que ocorrem devido às forças de atração de van der Waals, as quais são significativamente maiores em nanopartículas¹⁰⁴. Normalmente, uma massa aglomerada pode ser desaglomerada por meio de uma dispersão em um meio líquido²⁸. Já a agregação, por outro lado, refere-se a partículas que sinterizam incipientemente, tornando difícil a quebra da massa agregada em partículas primárias.

A síntese por combustão por ser um processo rápido reduz a possibilidade de sinterização prematura localizada entre as partículas primárias, porém não necessariamente o elimina. De acordo com as micrografias obtidas dos pós, foi constatada sua agregação. O fenômeno fundamental de agregação envolvido com os nanocristais pode ser atribuído ao crescimento por coalescimento dos núcleos, fazendo com que as partículas resultantes se agregam através de um processo típico de sinterização, isto é, de redução de área superficial, na direção de um estado de menor energia livre, pela redução de interfaces com o meio.

No decorrer desse estudo, foram analisadas as distribuições e os tamanhos de partículas secundárias, a partir da granulometria por dispersão de laser, com o fim de se apurar o nível de aglomeração existente no pó como-sintetizado. Com o auxílio de um moinho de bolas foram realizadas etapas de moagem a seco para um pó deficiente em combustível (razão 0,37) sob diferentes tempos, conforme Tabela 7.5.

Tabela 7.5 - Tamanho de partícula do pó como-sintetizado em função do tempo de moagem.

Tempo de moagem (min)	D ₅₀ (μm)
-	40
2	5,5
10	3
20	2,5
40	2,6

A distribuição do tamanho de partículas do pó como-sintetizado, considerada na Figura 7.9, mostra que mais de 50% dos aglomerados é menor do que 40 μm. Já após etapa de moagem, o tamanho dos aglomerados diminuiu consideravelmente nos primeiros 10 minutos para 3 μm e após 40 minutos para 2,6 μm.

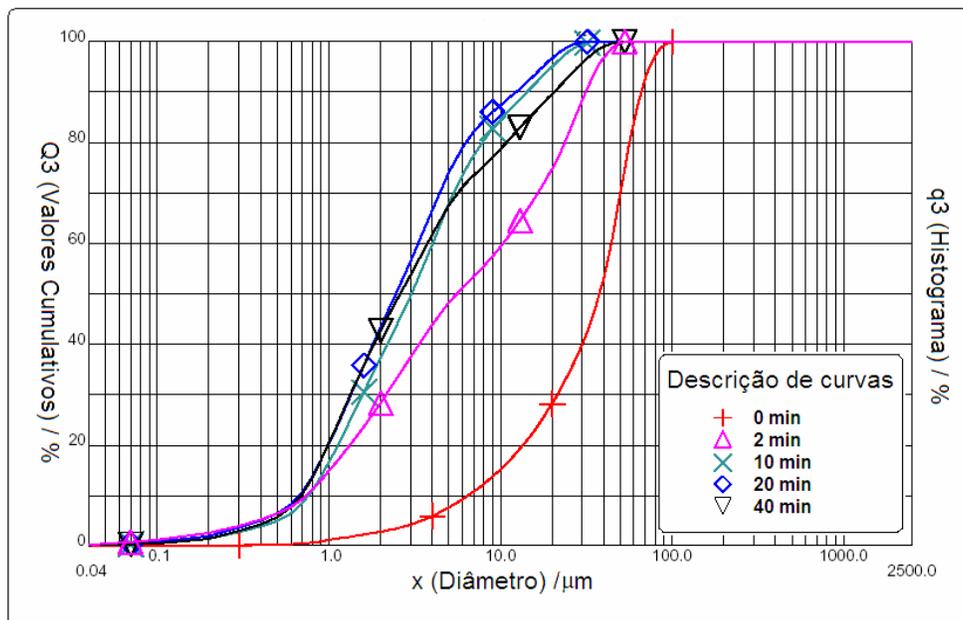


Figura 7.9 - Distribuição do tamanho de partícula do pó como-sintetizado em função do tempo de moagem.

Com base nesses dados, pode-se constatar que o nível de aglomeração continua ainda elevado mesmo depois de 40 minutos de moagem. De fato, mesmo que fossem aplicados tempos mais longos neste processo, a moagem se tornaria ineficiente na redução

do tamanho das partículas, visto que durante a fragmentação dessas há um aumento da tensão de fratura requerida, a qual poderia levar à ocorrência de alguma deformação plástica. Outra hipótese muito provável para tempos longos de moagem é a das partículas estarem sujeitas a um aumento de aglomeração devido às forças de atração superficiais de van der Waals, as quais são apreciáveis para partículas finas. Portanto, a extensão do tempo de moagem poderia acarretar em um aumento do grau de aglomeração das partículas, o que dificultaria ainda mais a separação das partículas primárias dos agregados¹⁰⁴.

Assim, a moagem apresenta limites que contribuem para a ineficiência da redução dos aglomerados em função da combinação dos seguintes mecanismos: impacto entre as partículas, abrasão entre as partículas, e atrito entre as partículas e o moinho. A energia fornecida pelo processo de moagem é consideravelmente perdida na forma de calor e distribuída entre diferentes sub-processos, que envolvem o pó: aumento da energia superficial, deformação plástica, deformação elástica e rearranjos da rede cristalina¹⁰⁴.

8. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na realização dos trabalhos investigativos desenvolvidos no escopo desta dissertação permitem inferir as seguintes conclusões:

1. O método utilizado, síntese por combustão em solução, baseado no par de precursores nitrato-glicina, seguido de tratamento térmico, resultou na obtenção de pós de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ nanocristalina, de elevada pureza e agregados na forma de aglomerados.
2. Observa-se que sob um tratamento térmico a 1100°C as partículas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ apresentam tamanho médio de cristalitos menores do que 100 nm. A permanência em escala nanométrica nesta temperatura é uma característica muito importante do material, principalmente porque se mantém uma alta área específica associada.
3. O modelamento termodinâmico da reação de combustão mostrou que um aumento da razão combustível-oxidante acarreta na elevação da temperatura de chama adiabática e da quantidade de gás produzida.
4. Características do particulado como morfologia, tamanho de cristalito, área superficial e nível de aglomeração são governados diretamente pela temperatura de chama e geração de gases.
5. A maior área superficial obtida foi de $15\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, alcançada para uma razão deficiente em combustível 0,51, enquanto que o menor tamanho de cristalito, de 84,7 nm, foi obtido para uma razão deficiente em combustível 0,43, calculada a deformação de rede média em $5\times 10^{-3}\%$.
6. O tamanho dos aglomerados medidos via GDL foram de aproximadamente $40\text{ }\mu\text{m}$ para o pó como-sintetizado, variando de 5,5 a $2\text{ }\mu\text{m}$, sob etapa de moagem a seco, durante 2 a 40 min, respectivamente.
7. MEV e MET confirmaram que a morfologia do pó é composta de aglomerados e vazios, supostamente em consequência do volume de gases gerados.

9. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

1. Estudar na síntese por combustão em solução de alumina a aplicação de novas razões combustível-oxidante, bem como o estudo aprofundado com o nitrato de amônio.
2. Obtenção de alumina nanocristalina via síntese por combustão em solução assistida por microondas.
3. Síntese por combustão em solução de outros óxidos cerâmicos.
4. Determinação do tamanho de cristalito por outros métodos de DRX, tais como Single-Line e Warren-Averbar e por MET.
5. Aplicação da alumina nanocristalina obtida pelo processo de síntese por combustão em solução na obtenção de corpos cerâmicos ou na forma de revestimentos nanoestruturados. Algumas dessas aplicações poderiam ser:
 - a. Preparação de nanocompósitos baseados no pó sintetizado de alumina e SiC obtida por moagem de alta energia.
 - b. Uso da alumina nanocristalina como reforço em superligas de NiCrAlY para aplicação em barreiras térmicas.
 - c. Resina compósita de Bis-GMA com alumina nanométrica para restauração dentária. Neste caso, seria necessário o desenvolvimento de um agente de união que possa servir de interface entre as ligações orgânica e inorgânica.
 - d. Uso dos pós como-sintetizados de alumina com a finalidade de obter-se nitreto de alumínio puro ou oxinitreto de alumínio.
 - e. Revestimentos cerâmicos, empregando técnicas como a aspersão térmica. Para isto, torna-se necessário um adequado tratamento desses pós, via processo de atomização.

REFERÊNCIAS

- ¹ MACIEL A.P., LONGO E., LEITE E.R. Nanostructured Tin Oxide: Synthesis and Growth of Nanocrystals and Nanoribbons, **Quim. Nova** 6, 2003, p. 855-862.
- ² GLEITER H. Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure, **Acta Mater.** 2000, p. 1-29.
- ³ FARADAY M., **Philos. Trans. R. Soc.** 147, 1857, p. 145.
- ⁴ ROCO M.C.; WILLIAMS R. S., ALIVISATOS P. **Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report**, WTEC, 1999.
- ⁵ ROCO M.C., et al. **National Technology Initiative: the Initiative and its Implementation Plan**, NSTC, 2000, p. 21.
- ⁶ HE J., SCHOENUNG J.M. Review Nanostructured Coatings, **Mater. Sci. Eng.** A336, 2002, p. 274-319.
- ⁷ MIMANI T. Fire Synthesis: Preparation of Alumina Related Products, **Resonance** 5, 2000, p. 50-57.
- ⁸ BREEN J.P., BURCH R. COLEMAN H.M. Metal-Catalysed Steam Reforming of Ethanol in the Production of Hydrogen for Fuel Cell Applications, **Applied Catalysis B: Environmental** 39, 2002, p. 65-74.
- ⁹ EASTMAN J.A. et al. Novel Thermal Properties of Nanostructured Materials, **International Symposium on Metastable Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials**, December 7-12, 1998, Wollongong, Australia.
- ¹⁰ KHALEEL A., KAPOOR P.N., KLABUNDE K. J. Nanocrystalline Metal Oxides as New Adsorbents for Air Purification, **Nanostruct. Mater.** 11, 1999, p. 459-468.
- ¹¹ HELLMIG R.J., CASTAGNET J.F., FERKEL H. Stability of Alumina Ceramics Bonded with Nanoscaled Alumina Powder, **Nanostruct. Mater.** 12, 1999, p. 1041-1044.
- ¹² SIEGEL R.W., WEBSTER T.J. Design and Evaluation of Nanophase Alumina for Orthopaedic/Dental Applications, **Nanostruct. Mater.** 12, 1999, p. 983-986.

- ¹³ GUTWEIN L.G., WEBSTER T.J. Increased Viable Osteoblast Density in the Presence of Nanophase Compared to Conventional Alumina and Titania Particles, **Biomaterials** 25, 2004, p. 4175-4183.
- ¹⁴ ZHANG M., SINGH R.P. Mechanical Reinforcement of Unsaturated Polyester by Al₂O₃ Nanoparticles, **Mater. Lett.** 58, 2004, p. 408-412.
- ¹⁵ ARUNA S.T., RAJAM K.S. Mixture of Fuels Approach for the Solution Combustion Synthesis of Al₂O₃-ZrO₂ Nanocomposite, **Mater. Res. Bull.** 39, 2004, p. 157-167.
- ¹⁶ LEE D.W., HA G.H. KIM B.K. Synthesis of Cu-Al₂O₃ Nano Composite Powder, **Scripta Mater.** 44, 2001, p. 2137-2140.
- ¹⁷ LI J., GAO L., GUO J. Mechanical Properties and Electrical Conductivity of TiN-Al₂O₃ Nanocomposite, **J. Euro. Cer. Soc.** 23, 2003, p. 69-74.
- ¹⁸ AIFANTIS E.C., HACKNEY S.A., MILLIGAN W.W. **Experimental and Theoretical Investigations of Nanostructured Materials and Composites**, Final Contract Report, Michigan Technological University, 1995.
- ¹⁹ WILSON M., et al. **Nanotechnology Basic Science and Emerging Technologies**, Chapman & Hall, 2002. p. 56-58.
- ²⁰ SIEGEL R. W. Nanostructured Materials Mind Over Matter, **Nanostruct. Mater.** 2, 1993, p. 1-18.
- ²¹ HORN D., RIEGER J., **Angew. Chem.** 40, 2001, p. 4330.
- ²² JIAO J., SERAPHIN S., Single-Walled Tubes and Encapsulated Nanoparticles: Comparison of Structural Properties of Carbon Nanoclusters Prepared by Three Different Methods, **J. Phys. Chem. Solids** 61, 2000, p. 1055-1067.
- ²³ SIEGEL R.W. Nanostructured Materials, **Nanoparticulates '94**, U.S. Department of Energy, Monterey, CA, 1994.
- ²⁴ EDELSTEIN A.S., CAMMARATA R.C. **Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications**, Physics Publishing, London, 1996

- ²⁵ MURDAY J.S. National Nanotechnology Initiative Toward a Revolution in Materials, **4th Industrial Energy Efficiency Symposium and Exposition DOE Office of Industrial Technology**, 2001
- ²⁶ NARANG H. **Nanomaterials & Membranes a Match Made in Heaven or Just Another Five Minute Fad?** <<http://www.rpi.edu/dept/materials/COURSES/NANO>> Rensselaer Polytechnic Institute: Nanostructured Materials. Acesso em: 20 de maio de 2004.
- ²⁷ DÖRRE D., HÜBNER H. **Alumina: Processing, Properties, and Applications**, Springer-Verlag, 1984, p. 194.
- ²⁸ REED J.S. **Principles of Ceramic Processing**, John Wiley & Sons, New York, 1994.
- ²⁹ OPLINGER W. F. **Smelter Grade Alumina, Commodity Hydrate and Calcined Aluminas** <<http://www.alcoa.com/alumina/en/products/overview.asp>>. ALCOA: ALCOA World Alumina, 2004. Acesso em: 14 de maio de 2004.
- ³⁰ GLEITER H. Nanocrystalline Materials, **Prog. Mater. Sci.** 33, 1989, p. 223-315.
- ³¹ SIEGEL R.W. **Ann. Rev. Mater. Sci.** 21, 1991, p. 559.
- ³² UYEDA R. Studies of Ultra-fine Particles in Japan: Crystallography. Methods of Preparation and Technological Applications, **Prog. in Mater. Sci.** 35, 1991, p.1-96.
- ³³ FRIEDLANDER S.K., JANG H.D., RYU K.H. **Appl. Phy. Lett.** 72, 1998, p. 173.
- ³⁴ ZACHARIAH M.R. Flame Processing, In-Situ Characterization, and Atomistic Modeling of Nanoparticles in the Reacting Flow Group at NIST, **In Proc. Joint NSF-NIST Conf. on Ultra-fine Particle Eng.**, 1994.
- ³⁵ PRATSINIS S.E. Precision Synthesis of Nanostructured Particles, **In Proc. Joint NSF-NIST Conf. on Nanoparticles**, 1997.
- ³⁶ RAO N.P., et al. Nanostructured Materials Production by Hypersonic Plasma Particle Deposition, **In Proc. Joint NSF-NIST Conf. on Nanoparticles**, 1997.

- ³⁷ BECKER M.F., et al. Nanoparticles Generated by Laser Ablation. **In Proc. Joint NSF-NIST Conf. on Nanoparticles**, 1997.
- ³⁸ KEAR B.H., SADANGI R.K., LIAO S.C. Synthesis of WC/Co/Diamond Nanocomposites. **In Proc. Joint NSF-NIST Conf. on Nanoparticles**, 1997.
- ³⁹ MESSING G.L., et al. Synthesis of Composite Particles by Spray Pyrolysis, **In Proc. Joint NSF-NIST Conf. on Ultra-fine Particle Eng.**, 1994.
- ⁴⁰ DE LA MORA J.F. Electrospray Atomizers and Ultra-fine Particles. **In Proc. Joint NSF-NIST Conf. on Ultra-fine Particle Eng.**, 1994.
- ⁴¹ BERNDT C.C., KARTHIKEYAN J., CHRASKA T., KING A.H. Plasma Spray Synthesis of Nanozirconia Powder. **In Proc. Joint NSF-NIST Conf. on Nanoparticles**, 1997.
- ⁴² KUNG H.H., KO E.I., **Chem. Eng. J.** 64, 1996, p. 203.
- ⁴³ CHOW G.M., NOSKOVA N.I. **Nanostructured Materials: Science and Technology**, Kluwer, Netherlands, 1998, p. 319-333.
- ⁴⁴ DOGAN F. Superconductor Powder Synthesis, **Chataqua Summer Workshop**, University of Washington, 2001.
- ⁴⁵ KIMINAMI R.H.G.A., et al. Microwave Synthesis of Alumina Powders, **Am. Ceram. Soc. Bull.** 79, 2000, p. 63-67.
- ⁴⁶ MIMANI T., PATIL K.C. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Oxides and their Composites, **Mater. Phys. Mech.** 4, 2001, p. 134-137.
- ⁴⁷ PATIL K.C., ARUNA S.T., MIMANI T. Combustion Synthesis: an Update, **Curr. Op. Solid State Mater. Sci.** 6, 2002, p. 507.
- ⁴⁸ FUMO D.A., MORELLI M.R., SEGADÃES A.M. Combustion Synthesis of Calcium Aluminates, **Mater. Res. Bull.** 31, 1996, p. 1243-1255.
- ⁴⁹ BHADURI S, BHADURI S.B., ZHOU E., **J. Mater. Res.** 13, 1998, p. 156.

- ⁵⁰ KINGSLEY J.J., PEDERSON L.R. Energetic Materials in Ceramics Synthesis, **J. Mat. Res. Soc. Symp. Proc.** 296, 1993, p. 361.
- ⁵¹ PUROHIT R.D., SAHA S., TYAGI A.K. Nanocrystalline Thoria Powders via Glycine-nitrate Combustion, **J. Nucl. Mater.** 288, 2001, p. 7-10.
- ⁵² PUROHIT R.D., SHARMA B.P., PILLAI K.T., TYAGI A.K. Ultra-fine Ceria Powders via Glycine-nitrate Combustion, **Mater. Res. Bull.** 36, 2001, p. 2711-2721.
- ⁵³ BHADURI S., BHADURI S.B., ZHOU E. Auto Ignition Synthesis and Consolidation of Al₂O₃-ZrO₂ Nano/Nano Composite Powders, **J. Mater. Res.** 13, 1998, p. 156-165.
- ⁵⁴ MIMANI T. Instant Synthesis of Nanoscale Spinel Aluminates, **J. Alloys Comp.** 315, 2001, p. 123-128.
- ⁵⁵ QUENARD O., GRAVE De E, LAURENT C., ROUSSET A. Synthesis, Characterization and Thermal Behaviour of Fe_{0,65}Co_{0,35}MgAl₂O₄ and Fe_{0,65}Ni_{0,35}MgAl₂O₄ Nanocomposite Powders. **J. Mater. Chem.** 7, 1997, p. 2457-2467.
- ⁵⁶ MIMANI T., GHOSH S. Combustion Synthesis of Cobalt Pigments: blue and pink. **Curr Sci.** 78, 2000, p. 892-896.
- ⁵⁷ SHIKAO S., WANG J. Combustion Synthesis of Eu Activated Y₃Al₅O₁₂ Phosphor Nanoparticles. **J. Alloys Comp.** 327, 2001, p. 82-86.
- ⁵⁸ RAVICHANDRAN D., ROY R, RAVINDRANATHAN P., WHITE WB. Combustion Synthesis of Hexaluminate Phosphors. **J Am Ceram Soc.** 82, 1999, p.1082–1166.
- ⁵⁹ BERA P., PATIL K.C., JAYARAM V., HEGDE M.S., SUBBANA G.N. Combustion Synthesis of Nano Metal Particles Supported on α -Al₂O₃: CO Oxidation and NO Reduction Catalysts, **J. Mater. Chem.** 9, 1999, p. 1801-1805.
- ⁶⁰ BERA P., PATIL K.C., HEGDE M.S. Oxidation of CH₄ and C₃H₈ Over Combustion Synthesized Nanosize Metal Particles Supported on α -Al₂O₃, **Chem. Phys.** 2, 2000, p. 373-378.
- ⁶¹ GRECA M.C., MORAES C., SEGADÃES A.M. Palladium/Alumina Catalysts: Effect of the Processing Route on Catalytic Performance, **Appl. Catal. A** 26, 2001, p. 267-276.

- ⁶² ARUNA S.T., PATIL K.C. Combustion Synthesis and Properties of Nanostructured Ceria–Zirconia Solid Solutions, **Nanostruct. Mater.** 10, 1998, p. 955-964.
- ⁶³ LAMAS D.G., JUAREZ R.E., LASCALEA G.E., WALSOE N.E. Synthesis of Compositionally Homogeneous, Nanocrystalline ZrO₂ – 35 mol% CeO₂ Powders by Gel Combustion, **J. Mater. Sci. Lett.** 20, 2001, p. 1447– 1449.
- ⁶⁴ BERA P., et al. Ionic Dispersion of Pt and Pd on CeO₂ by Combustion Method: Effect of Metal–Ceria Interaction on Catalytic Activities for NO Reduction, CO and Hydrocarbon Oxidation, **J. Catal.** 196, 2000, p. 293-301.
- ⁶⁵ HARIPRAKASH B. et al. Ceria Supported Platinum as Hydrogen-Oxygen Recombination Catalyst for Sealed Lead-Acid Batteries, **Electrochem. Solid-State Lett.** 4, 2001, p. A23-A26.
- ⁶⁶ ARUNA S.T., GHOSH S., PATIL K.C. Combustion Synthesis and Properties of Ce_{1-x}Pr_xO_{2-γ} Red Ceramic Pigments, **Int. J. Inorg. Mater.** 3, 2001; p. 387-392.
- ⁶⁷ ARUNA S.T., MUTHURAMAN M., PATIL K.C. Synthesis and Properties of Ni-YSZ Cermet Anode Material for Solid Oxide Fuel Cells. **Solid State Ionics** 111, 1998, p. 45-51.
- ⁶⁸ SURESH K., PANCHAPAGESAN T.S., PATIL K.C. Synthesis and Properties of La_{1-x}Sr_xFeO₃. **Solid State Ionics** 126, 1999, p. 299-305.
- ⁶⁹ PARK H.K., HAN Y.S., KIM D.K., KIM C.H. Synthesis of LaCrO₃ Powders by Microwave Induced Combustion of Metal Nitrate-Urea Mixture Solution, **J. Mater. Sci. Lett.** 17, 1998, p. 785 -787.
- ⁷⁰ JULIEN C., CAMACHO-LOPEZ M.A., MOHAN T., CHITRA S., KALAYANI P. Combustion Synthesis and Characterization of Substituted Lithium Cobalt Oxides in Lithium Batteries, **Solid State Ionics** 141-142, 2001, p. 549-557.
- ⁷¹ PATIL K.C., MIMANI T. Preparation and Properties of Nanocrystalline Magnetic Oxides, **Mag. Soc. India Bull.** 22, 2000, 21-26.
- ⁷² ANURADHA T.V., RANGANATHAN S., MIMANI T., PATIL K.C. Combustion Synthesis of Nanostructured Barium Titanate, **Scripta Mater.** 44, 2001, p. 2237-2241.

- ⁷³ SCHAFFER J., SIGMUND W., ROY S., ALDINGER F. Low Temperature Method to Obtain Alternative Cermet Materials for SOFC Anodes. Synthesis of Ultrafine Pb(Zr,Ti)O₃ Powder by sol-gel combustion, **J. Mater. Res.** 12, 1997, p. 2518-2521.
- ⁷⁴ SOUSA V.C., SEGADÃES A.M., MORELI M.R., KIMINAMI R.H.G.A. Combustion Synthesized Powders for Varistor Ceramics. **Int. J. Inorg. Mater.** 1, 1999, p. 235-241.
- ⁷⁵ KAMESWARI U., SLEIGHT A.W., EVANS J.S. Rapid Synthesis of ZrW₂O₈ and Related Phases, and Structure Refinement of ZrW₂MoO₈, **Int. J. Inorg. Mater.** 2, 2000, p. 333-337.
- ⁷⁶ FAGHERAZZI G., POLIZZI S., BETTINELLI M., SPEGHINI A. Yttria Based Nanosized Powders: a New Class of Fractal Materials Obtained by Combustion Synthesis, **J. Mater. Res.** 15, 2000, p. 586-589.
- ⁷⁷ HYU-BUM P., KIM J., CHI-WOO L. Synthesis of LiMn₂O₄ Powder by Auto-Ignited Combustion of Poly(acrylic-acid)-Metal Nitrate Precursor, **J. Power Sources** 92, 2001, p. 124-130.
- ⁷⁸ GARCIA R., HIRATA G.A., MCKITTRICK J. New Combustion Synthesis Technique for the Production of (Ln_xGa_{1-x})₂O₃ Powders: Hydrazine/Metal Nitrate Method, **J. Mater. Res.** 16, 2001, p. 1059-1065.
- ⁷⁹ BHADURI S., ZHOU E., BHADURI S.B. Auto Ignition Processing of Nanocrystalline α -Al₂O₃, **Nanostruct. Mater.** 7, 1996, p. 487-496.
- ⁸⁰ KINGSLEY J.J., PATIL K.C. A Novel Combustion Process for the Synthesis of Fine Particle α -Alumina and Related Oxide Materials, **Mater. Lett.** 6, 1988, p. 427-432.
- ⁸¹ SEGADÃES A.M., MORELLI M. R., KIMINAMI R.G.A. Combustion Synthesis of Aluminium Titanate, **J. Eur. Cer. Soc.** 18, 1998, p. 771-778.
- ⁸² CHICK L.A., PEDERSON L.R., MAUPIN G.D., BATES J.L., THOMAS L.E., EXARHOS G.J. Glycine-nitrate Combustion Synthesis of Oxide Ceramic Powders, **Mater. Lett.** 10, 1990, p. 6-12.

- ⁸³ MANOHARAN S.S., PATIL K.C. Combustion Synthesis of Metal Chromites Powders, **J. Am. Ceram. Soc.** 75, 1992, p. 1012-1015.
- ⁸⁴ CHICK L.A., MAUPIN G.D., PEDERSON L.R. Glycine-Nitrate Synthesis of a Ceramic-metal Composite, **Nanostruct. Mater.** 5, 1994, p. 603-615.
- ⁸⁵ CIVERA A., PAVESE M., SARACCO G., SPECCHIA V. Combustion Synthesis of Perovskite-Type Catalysts for Natural Gas Combustion, **Catalysis Today** 83, 2003, p. 199-211.
- ⁸⁶ WARREN B.E. **X-ray Diffraction**, Addison-Wesley, 1969, p. 254.
- ⁸⁷ BALZAR D. **Strain and Defects by Analyzing Diffraction-Line Broadening** <<http://www.boulder.nist.gov/div853/balzar/research.htm>>. Boulder, CO: NIST, 2003. Acesso em: 13 de maio de 2004.
- ⁸⁸ BALZAR D. Voigt-Function Model in Diffraction Line-Broadening Analysis, Microstructure Analysis from Diffraction, **International Union of Crystallography**, 1999. p. 7.
- ⁸⁹ VIVES S., GAFFET E. MEUNIER C. X-ray Diffraction Line Profile Analysis of Iron Ball Milled Powders, **Mater. Sci. Eng.** A366, 2004, p. 229-238.
- ⁹⁰ EKSTRÖM T., CHATFIELD C., WRUSS W., MALY-SCHREIBER M. The Use of X-Ray Diffraction Peak-Broadening Analysis to Characterize Ground Al₂O₃ Powders, **J. Mater. Res.** 20, 1985, p. 1266-1274.
- ⁹¹ BRANAUER S., EMMETT P.H., TELLER E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, **J. Am. Chem. Soc.** 60, 1938, p. 309-319.
- ⁹² WEBB P.A., ORR C. **Analytical Methods in Fine Particle Technology**, Micromeritics Instrument Corp., 1997, Norcross, 1997.
- ⁹³ JAIN S.R., ADGO K.C. PAIVERNEKER V.R. **Combust. Flame** 40, 1981, p. 71.
- ⁹⁴ PERRY R.H., CHILTON C.H. **Chemical Engineers Handbook**, 5th ed., McGraw-Hill, New York, 1975.

- ⁹⁵ DEAN J.A. **Lange's Handbook of Chemistry**, 12th ed., McGraw-Hill, New York, 1979.
- ⁹⁶ KINGSLEY J.J., PEDERSON L.R. Combustion Synthesis of Perovskite LnCrO_3 Powders Using Ammonium Dichromate, **Mater. Lett.** 18, 1993, p. 89-96.
- ⁹⁷ KINGSLEY J.J., PEDERSON L.R. Energetic Materials in Ceramics Synthesis, **J. Mat. Res. Soc. Symp. Proc.** 296, 1993, p. 361.
- ⁹⁸ SOUSA V.C., SEGADÃES A.M., MORELLI M.R., KIMINAMI R.H.G.A., **Int. J. Inorg. Mater.** 1, 1999, p. 235.
- ⁹⁹ JANBEY A., PATI R.K., PRAMANIK P. A New Chemical Route for the Synthesis of Nano-crystalline α - Al_2O_3 Powder, **J. Euro. Cer. Soc.** 21, 2001, p. 2285.
- ¹⁰⁰ HALLORAN J.W. Calcination, Ceramic and Glasses, **Engineered Materials Handbook**, vol. 4, ASM Inter., Mater. Info. Soc., 1991, p. 109-114.
- ¹⁰¹ MCPHERSON R. On the formation of Thermally Sprayed Alumina Coatings, **J. Mater. Sci.** 15, 1980, p. 3141-3149.
- ¹⁰² NARULA G.K., NARULA K.S., GUPTA V.K. **Materials Science**, Mc Graw-Hill Publishing Company Limited, New Delhi, 1988.
- ¹⁰³ CULLITY B.D. **Elements of X-ray Diffracton**, Addison-Wesley, 1967, p. 99.
- ¹⁰⁴ FAN M. Ceramic and Glasses, **Engineered Materials Handbook**, vol. 4, ASM Inter., Mater. Info. Soc., 1991, p. 270.