



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LANTÂNIO  
BETA ALUMINA

GUSTAVO CARNEIRO CARDOSO DA COSTA

Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear-Materiais.

Orientador:  
Dr. Reginaldo Muccillo

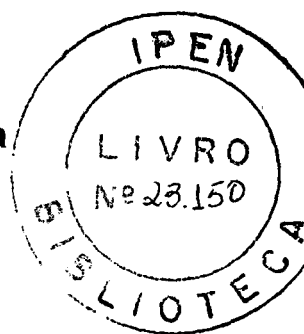
São Paulo  
2005

**Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares**

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

## **Síntese e caracterização de lantânio beta alumina**

**Gustavo Carneiro Cardoso da Costa**



Dissertação apresentada como parte dos requisitos  
para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na  
Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador: Dr. Reginaldo Muccillo

São Paulo

2005

## AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Reginaldo Muccillo, meu sincero agradecimento pela orientação científica.

Ao IPEN pela oportunidade de realizar o projeto.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

À Dra. Eliana N. S. Muccillo, pelas sugestões e discussões.

À Dra. Ivana C. Cosentino pelas medidas de porosimetria de mercúrio e BET.

Ao Dr. José R. Martinelli pelas medidas de picnometria de hélio e espalhamento laser.

Ao Dr. Douglas Gouvêa do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da USP pelas análises de espectroscopia de absorção óptica no infravermelho por reflectância difusa.

Ao Dr. Oscar Bustillos pelas análises de teor de carbono.

À M.Sc. Yone V. França pela amizade e suporte técnico.

Aos técnicos Nildemar A. M. Ferreira e Celso V. Moraes pelas análises de microscopia de varredura e de transmissão.

À Carina por estar sempre presente em todos os momentos.

Aos meus pais, Sérgio e Celma, pelo constante apoio e incentivo.

Aos colegas do grupo e do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, CCTM.

## Síntese e caracterização de lantânio beta alumina

Gustavo Carneiro Cardoso da Costa

### RESUMO

Pós de lantânio beta alumina foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos. Os pós foram analisados por difração de raios X (DRX), adsorção gasosa (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), análise térmica simultânea (TG e ATD) e por espectroscopia de absorção óptica no infravermelho por reflectância difusa (DRIFT). Os corpos a verde foram sinterizados entre 1200 °C e 1600 °C por 2h utilizando MgO como aditivo de sinterização. Os corpos cerâmicos sinterizados foram analisados por MEV e espectroscopia de impedância (EI) a altas temperaturas (>900 °C). Para efeito de comparação foram preparados corpos cerâmicos pela mistura e tratamento térmico de  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Os estudos de sinterização mostraram que os pós preparados pela rota química apresentaram elevada área de superfície específica ( $>100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), mas não sinterizam a altas densidades. As medidas elétricas sob pressão parcial de oxigênio controlada feitas a 1000 °C mostraram que o  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  possui comportamento Nernstiano com respostas de força eletromotriz adequadas para uso em sensores de oxigênio. O tempo relativo de resposta para o sensor à base de  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  para diferentes teores de oxigênio foi de aproximadamente 27 s.

## Synthesis and characterization of lanthanum beta alumina

Gustavo Carneiro Cardoso da Costa

### ABSTRACT

Lanthanum beta alumina powders were synthesized by the polymeric precursor technique. The powders were analyzed by X-ray diffraction (XRD), gas adsorption (BET), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), simultaneous (TG and DTA) thermal analysis and diffuse reflectance infrared Fourier transform absorption spectroscopy (DRIFT). Sintering cold-pressed powders, using MgO as sintering aid, was carried out at 1600 °C. The sintered pellets were analyzed by XRD, SEM and impedance spectroscopy at high temperatures (>900 °C). For comparison purposes, pellets were also prepared using La- $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by mixing and heat treating La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The sintering studies show that even though the powders prepared by the chemical route have large specific surface area (>100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), they do not sinter to high density. Electrical measurements under controlled partial pressure of oxygen at 1000 °C show that the La- $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has a Nernstian behavior with suitable electromotive force responses for use in oxygen sensors. The relative response time of the La- $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen sensor under different partial pressures of oxygen was approximately 27 s.

# ÍNDICE

Página

<b>1 - INTRODUÇÃO</b> .....	1
1. 1 - Aplicações tecnológicas dos eletrólitos sólidos.....	2
1. 2 - Sensores de oxigênio.....	3
1. 3 - Princípio de operação de sensores de oxigênio.....	5
1. 4 - Técnicas de síntese.....	7
1. 4. 1 - Técnica de difusão (mistura de óxidos).....	7
1. 4. 2 - Técnica de co-precipitação.....	8
1. 4. 3 - Técnica sol-gel.....	9
1. 4. 4 - Síntese hidrotérmica.....	10
1. 4. 5 - Decomposição evaporativa de soluções (DES).....	11
1. 4. 6 - Método dos precursores poliméricos (técnica Pechini).....	12
1. 5 - Estrutura do $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	13
1. 6 - Efeito do MgO como aditivo na sinterização da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	14
1. 7 - Moinho de bolas do tipo atritor.....	15
1. 8 - Distribuição do tamanho de partículas (espalhamento laser).....	16
1. 9 - Área de superfície específica.....	16
1. 10 - Porosimetria por intrusão de mercúrio.....	17
1. 11 - Picnometria de hélio.....	17
1. 12 - Análise Térmica Diferencial (ATD).....	18
1. 13 - Termogravimetria (TG).....	19
1. 14 - Densidade hidrostática (método de Arquimedes).....	21
1. 15 - Difração de raios X (DRX).....	21
1. 16 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	22
1. 17 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	22
1. 18 - Espectroscopia de Impedância (EI).....	23
1. 19 - Espectroscopia no infravermelho.....	25
<b>2 - OBJETIVOS</b> .....	25

<b>3 - MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	26
3. 1 - Reagentes utilizados.....	26
3. 2 - Análise dos pós precursores.....	27
3. 2. 1 - Distribuição do tamanho de partículas (espalhamento laser).....	27
3. 2. 2 - Área de superfície específica.....	27
3. 2. 3 - Espectroscopia vibracional no infravermelho por reflectância difusa.....	27
3. 2. 4 - Análise do teor de carbono.....	28
3. 2. 5 - Microscopia eletrônica de varredura.....	28
3. 2. 6 - Microscopia de Transmissão.....	28
3. 2. 7 - Picnometria de hélio.....	29
3. 3 - Técnica convencional de obtenção de $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	29
3. 4 - Método dos precursores poliméricos.....	30
3. 4. 1 - Preparação das soluções estoques.....	31
3. 4. 2 - Padronização das soluções estoques.....	31
3. 4. 3 - Preparação das soluções precursoras.....	31
3. 4. 4 - Análise térmica.....	33
3. 4. 5 - Obtenção de $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ pelo método dos precursores poliméricos.....	34
3. 4. 6 - Confeção do sensor.....	35
3. 5 - Análise dos corpos sinterizados.....	36
3. 5. 1 - Densidade hidrostática (método de Arquimedes).....	36
3. 5. 2 - Difração de raios X (DRX).....	36
3. 5. 3 - Espectroscopia de Impedância (EI).....	37
3. 5. 4 - Sistema de medidas da fem E em função do teor de oxigênio.....	38
3. 5. 5 - Porosimetria por intrusão de mercúrio.....	39
3. 5. 6 - Microscopia eletrônica de varredura.....	40
3. 6 - Equipamentos.....	40
<b>4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	42
4. 1 - Distribuição de tamanho de partículas (espalhamento laser).....	42
4. 2 - Área de superfície específica.....	45
4. 3 - Microscopia eletrônica de varredura do pó.....	46

4. 4 - Microscopia eletrônica de transmissão do pó.....	47
4. 5 - Espectroscopia vibracional no infravermelho.....	48
4. 6 - Análise do teor de carbono.....	50
4. 7 - Análise térmica (TG e ATD).....	50
4. 8 - Densidade aparente.....	53
4. 9 - Porosimetria por intrusão de mercúrio.....	54
4. 10 - Difração de raios X (DRX).....	55
4. 11 - Microscopia eletrônica de varredura dos corpos sinterizados.....	59
4. 12 - Espectroscopia de impedância (EI).....	61
4. 13 - Medidas da força eletromotriz E em função do teor de oxigênio.....	66
<b>5 - CONCLUSÕES.....</b>	<b>70</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>71</b>



## 1 - INTRODUÇÃO

Eletrólitos sólidos são materiais cristalinos ou amorfos nos quais a corrente elétrica é transportada por átomos carregados, íons, acompanhada pelo transporte de massa. Do ponto de vista microscópico, a condução iônica em sólidos é causada pela existência de defeitos no volume do material. Estes defeitos são vacâncias ou intersticiais [1].

Devido à sua excelente condutividade iônica e seletividade química, os eletrólitos sólidos são muito importantes para a descoberta e desenvolvimento de novos sensores de espécies químicas. Destes, os mais utilizados são os materiais cerâmicos, os quais são condutores iônicos e têm ampla aplicação em sensores de espécies químicas (como oxigênio, flúor, cloro e hidrogênio). São exemplos destes materiais as cerâmicas à base de: zircônia ( $ZrO_2:Y_2O_3$ ,  $ZrO_2:CeO_2$ ,  $ZrO_2:CaO$  e  $ZrO_2:MgO$ ), céria ( $CeO_2:Sm_2O_3$ ,  $CeO_2:Gd_2O_3$ ,  $CeO_2:Y_2O_3$  e  $CeO_2:CaO$ ), tória ( $ThO_2:Y_2O_3$ ,  $ThO_2:MgO$  e  $ThO_2:CaO$ ), as quais são todas condutores iônicos, e os ceratos de bário,  $BaCeO_3$ , e de estrôncio,  $SrCeO_3$ , ambos condutores protônicos [2-8,9].

Assim como outras descobertas tecnológicas, os eletrólitos sólidos possuem características que propiciam a aplicação comercial do material. Tais características são resumidas a seguir [3].

- 1- São materiais que possuem uma barreira impermeável a gases e líquidos. Portanto, permitem somente a difusão de íons através da rede cristalina, quando a tendência para difusão existir. Esta tendência é induzida pelo gradiente de potencial gerado por um campo elétrico ou através do gradiente de potencial químico dos íons.
- 2- São materiais que permitem medir a diferença de potencial químico das espécies difusionais em ambos os lados, em termos de força eletromotriz (*fem*).
- 3- São compostos termodinamicamente estáveis e são resistentes a altas temperaturas.

O estudo detalhado dos eletrólitos sólidos envolve tanto sua caracterização elétrica, determinando-se, por exemplo, as contribuições à resistividade elétrica total

devida aos grãos (“bulk”), às superfícies internas (contornos de grão, poros, trincas [7]) e a relativa aos eletrodos, como também a relação destas propriedades com as características microestruturais. A separação das contribuições à resistividade elétrica pode ser feita por meio da técnica de espectroscopia de impedância [10], na qual os tempos de resposta aos estímulos elétricos dependentes da frequência variam de acordo com a estrutura de poços de potencial por onde se dá a migração do portador de carga. Esses tempos são mais longos para interações da interface eletrodo-eletrólito do que para fenômenos que ocorrem em superfícies internas dos eletrólitos, como por exemplo, contornos de grão, porosidades e trincas. Tais defeitos de superfícies internas, por sua vez, apresentam tempos de resposta maiores do que os apresentados por fenômenos que ocorrem dentro do grão do material. Os estudos que empregam a técnica de espectroscopia de impedância são importantes para os projetos de dispositivos que utilizam materiais avançados.

### **1. 1 - Aplicações tecnológicas dos eletrólitos sólidos**

As principais aplicações tecnológicas dos eletrólitos sólidos podem ser resumidas a seguir [3].

- 1- Dispositivos operacionais com circuitos abertos. Estes envolvem medidas de equilíbrio, o eletrólito sólido é incorporado numa célula eletroquímica que é utilizada como sensor de oxigênio em gases ou metais.
- 2- Dispositivos operacionais com circuitos fechados. O eletrólito sólido é um instrumento de transferência de massa, através da ação de um campo elétrico externo induzido. A aplicação de um campo elétrico externo necessariamente implica num circuito fechado.
- 3- Dispositivos de conversão de energia. Em conversão eletroquímica de energia, um combustível é eletroquimicamente oxidado fornecendo energia elétrica. Neste sistema o eletrólito sólido fornece o meio eletrolítico necessário para difusão iônica e também para o desenvolvimento da força eletromotriz.
- 4- Baterias de estado sólido. O transporte iônico é utilizado para armazenar energia.

5- Sólidos iônicos. Estes incluem uma ampla faixa de dispositivos que utilizam a condutividade iônica dos sólidos.

## 1. 2 - Sensores de oxigênio

Devido a ocorrência natural e a reatividade química, o oxigênio é a espécie reativa mais importante em incontáveis reações. Um grande número de processos industriais estão baseados em reações que envolvem diretamente o oxigênio. Podem ser citados como exemplos o processo de combustão, a corrosão de metais e ligas, a extração e refinamento de metais. Em todas as reações dos processos citados, a concentração de oxigênio em várias etapas é um parâmetro importante que às vezes precisa ser medido, monitorado e controlado [3].

Na indústria de aço, durante o refinamento metalúrgico o oxigênio pode reagir com carbono para formar monóxido de carbono, o qual é aprisionado na forma de bolhas quando o aço solidifica, ou pode reagir com outros elementos para formar partículas de óxidos que aderem nos contornos de grão. Estes fenômenos químicos que ocorrem durante o refinamento metalúrgico prejudicam as propriedades mecânicas. Portanto, é de suma importância que o oxigênio contido no aço fundido seja medido. Caso haja necessidade, desoxidante é acrescentado, e a quantidade de oxigênio presente depois da desoxidação é verificada novamente [3, 11-13].

Ao longo dos anos, várias técnicas de análise têm sido empregadas para determinar o teor de oxigênio. O instrumento mais empregado para determinar o teor de oxigênio em misturas gasosas é o de Orsat, mas abrange apenas altas concentrações. Para baixas concentrações (<1000 ppm) são mais utilizados métodos instrumentais como célula eletroquímica de Hersch, espectrometria e cromatografia gasosa. Outros métodos para estimar o teor de oxigênio, tanto em gases como em líquidos, incluem titulação de óxido-redução, polarografia, medida de potencial do eletrodo e voltametria de eletrodo sólido. Métodos fluorométricos podem quantificar oxigênio em algumas substâncias inorgânicas. Oxigênio dissolvido em metais pode ser analisado por desoxidação em hidrogênio ou aplicando a técnica de fusão a vácuo. Além de todos estes, o método dos radioisótopos é de utilidade geral [3].

A velocidade das reações e a transferência de massa aumentam drasticamente nos processos pirometalúrgicos; em alguns casos a etapa analítica é mais lenta que a etapa de refinamento. Isto ocorre devido a necessidade da amostra ser coletada, enviada para o laboratório de análise, o qual pode ter uma distância considerável da planta operacional, para posterior preparação e inserção em um equipamento sofisticado. Esta análise pode levar apenas poucos segundos, mas a operação inteira levaria muitos minutos. Durante este tempo, além do contínuo consumo de energia para manter o aço líquido, o material fundido está sendo continuamente refinado, reagindo com os refratários ou com o meio, de maneira que o resultado final pode ser considerado retrospectivo. Outro aspecto importante é a coleta da amostra no reator que opera a altas temperaturas, tornando a análise indesejável do ponto de vista operacional [3].

Os sensores cerâmicos são desenvolvidos para que possam medir o oxigênio em sistemas metálicos continuamente, favorecendo o ganho de benefícios em termos de conservação de energia, condições de meio, melhores produtos e controle computadorizado. Tais benefícios são obtidos devido às seguintes características [3].

- 1- A resposta da *fem* de uma célula de eletrólito sólido é específica, rápida e contínua.
- 2- A medida da *fem* pode ser feita diretamente no sistema a ser investigado.
- 3- Um simples sensor pode cobrir uma ampla faixa de concentração de oxigênio e temperatura.
- 4- A *fem* da célula gerado pelo sensor tem valor que possibilita uma medida muito precisa.
- 5- Pouca corrente elétrica passa pelo sensor e, portanto, dificilmente ocorrerão distúrbios no sistema.
- 6- Como o tempo de resposta é rápido e a medida contínua, o sensor é idealmente compatível a um transdutor para realimentar o sistema de injeção.
- 7- O sensor é versátil e, em princípio, aplicável para análises de oxigênio em qualquer material, desde que especificamente para medidas de potencial de oxigênio.

### 1. 3 - Princípio de operação de sensores de oxigênio

O aço líquido atinge uma faixa de temperatura entre 1500 °C e 1700 °C e é altamente corrosivo. Neste caso os sensores têm que ser constituídos de materiais cerâmicos com alto ponto de fusão a fim de fornecerem em tempo (10-15 segundos) um sinal elétrico para aferir o teor de oxigênio. O sensor potenciométrico é uma célula eletroquímica que produz eletricidade quando uma reação espontânea ocorre em seu interior [13]. A reação da célula está baseada na energia livre de Gibbs:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT[\ln(Q)], \quad (1)$$

$$Q = a^1_X / a^2_X \quad (2)$$

onde  $\Delta G_r$  é a variação da energia livre de Gibbs para uma determinada reação,  $\Delta G_r^\circ$  é a energia livre de Gibbs no estado padrão, R a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta, Q é o quociente de reação e  $a^1_X$  e  $a^2_X$  são as atividades das espécies químicas X em ambos os lados do eletrólito.

A energia livre de Gibbs para uma reação pode ser relacionada com o potencial da célula:

$$vFE = \Delta G_r \quad (3)$$

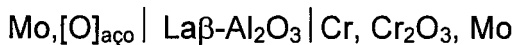
onde v é a carga sendo transportada, E o potencial medido e F a constante de Faraday. Substituindo (3) em (1) obtém-se a equação de Nernst:

$$E = E^\circ - (RT/vF)\ln Q \quad (4)$$

O gradiente de concentração através do eletrólito sólido desenvolve o potencial E.

No caso de um sensor de oxigênio à base de alumina, pode-se considerar o princípio de uma célula de concentração, um sensor de [O] é construído com dois

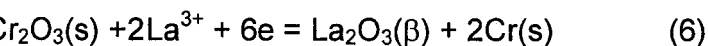
eletrodos com diferentes atividades de oxigênio utilizando  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  como um eletrólito sólido e  $\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_3$  como eletrodo de referência [14]. A fórmula da célula do sensor pode ser representada:



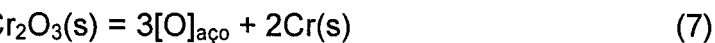
Reação no ânodo:



Reação no cátodo:



Reação total da célula:



A energia livre de Gibbs para a reação na célula é:

$$G_r = \Delta G_r^\circ + 3RT \ln_{[\text{O}]} \quad (8)$$

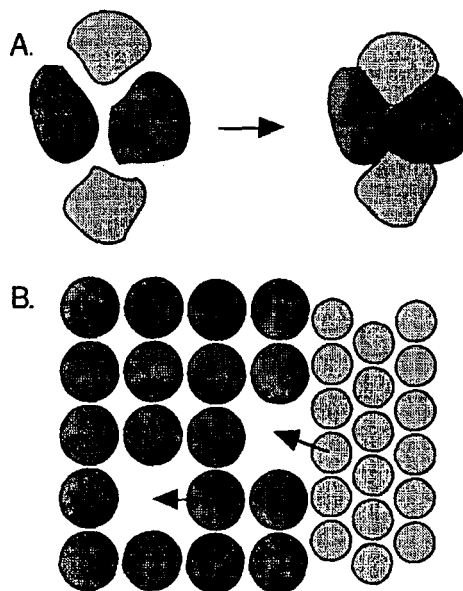
O desenvolvimento de eletrólitos sólidos cerâmicos para o uso em sensores de oxigênio busca materiais que, além de apresentarem número de transporte iônico próximo da unidade e alta condutividade iônica na temperatura de operação do sensor, tenham resistência a choque térmico e durabilidade na temperatura de operação. Eletrólitos sólidos de  $\text{ZrO}_2$ :8 mol % de  $\text{MgO}$  são amplamente usados como sensores descartáveis para determinação de teor de oxigênio em aço líquido devido à excelente resistência ao choque térmico [15, 16]. Entretanto, foi mostrado que por meio de tratamentos térmicos, que alteram a composição de fases em eletrólitos sólidos à base de zircônia, a resistência ao choque térmico pode ser sensivelmente melhorada e que essa melhoria pode ser verificada diretamente e indiretamente por meio de difração de raios X [17].

Devido à condutividade eletrônica presente nos sensores de zircônia a atividades de oxigênio muito baixas, sabe-se que não é possível empregar este material para realizar medidas nestas condições. Deste modo, utiliza-se o eletrólito sólido  $\text{Ca}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  para medidas de concentrações de oxigênio muito baixas. O  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  é um candidato promissor para substituir o  $\text{Ca}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  devido sua melhor condutividade iônica. Além disso, as propriedades microestruturais e elétricas do  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  podem ser melhoradas pela adição de  $\text{MgO}$  [14,18].

## 1.4 - Técnicas de síntese

### 1.4.1 - Mistura de óxidos

Muitas sínteses de estado sólido estão baseadas simplesmente no aquecimento de uma mistura de sólidos com o intuito de produzir uma amostra pura, homogênea, de desejada estequiometria, tamanho de grão e propriedades físico-químicas. Estas reações dependem da capacidade de átomos ou íons difundir dentro ou entre as partículas de sólidos conforme ilustra a Figura 1.



**Fig. 1.** (A) Partículas do precursor entrando em contato e (B) átomos trocando de posição por difusão através de vacâncias ou interstícios.

A extensão de formação do produto é influenciada pela área interfacial de contato e pela facilidade de difusão das espécies que depende dos defeitos na estrutura, dos contatos de contornos de grão, da presença de impurezas e efetividade do contato de contorno de fase. A difusão é muitas ordens de grandeza mais lenta em sólidos do que em líquidos ou gases; portanto, altas temperaturas são exigidas para a reação proceder numa escala de tempo razoável.

Os produtos obtidos pela técnica de difusão apresentam pouca homogeneidade química, diferentes formas e ampla faixa de distribuição de tamanho de partículas. Estas características influenciam o processamento e as propriedades do corpo sólido sinterizado, dificultando a reprodutibilidade. Por outro lado, a técnica é de simples operação e usa óxidos de baixo custo e fácil obtenção.

O desenvolvimento da indústria de componentes eletrônicos requer miniaturização dos componentes, alta performance e reprodutibilidade. Estas características podem ser obtidas a partir da uniformidade de empacotamento no corpo a verde e controle no desenvolvimento da microestrutura durante a sinterização [19].

#### **1. 4. 2 - Técnica de co-precipitação**

A co-precipitação consiste na precipitação simultânea na forma de hidróxido ou sal dos cátions em solução. Nesta técnica é necessário que todos os compostos sejam solúveis em água e que não ocorra interferência na solubilidade das espécies presentes quando as soluções são misturadas. A co-precipitação pode ocorrer pela mudança de pH, do meio solvente ou pela adição de um ânion formador de sal insolúvel. No caso de soluções com múltiplos componentes, a precipitação dos cátions depende das condições desta rota e da concentração da solução. Portanto, o precursor de óxidos complexos obtido por co-precipitação pode ter a estequiometria e a homogeneidade comprometidas. Para uma precipitação completa é necessário que a concentração de ânions em solução exceda o produto de solubilidade de todos os sais formados, garantindo a super saturação para todos os cátions do meio [20, 21].



### 1. 4. 3 - Técnica sol-gel

A técnica sol-gel tem sido amplamente usada na síntese de óxidos metálicos simples ou complexos. As reações ocorrem em solução e envolvem a conversão de um precursor molecular para uma rede de óxidos através da formação de polímeros orgânicos. Esta rota envolve a adição de um alcóxido metálico como precursor em um álcool (solução - parte da rota), seguida da adição de água para hidrolisar os reagentes. Esta hidrólise inicia a formação de um gel que pode ser desidratado e sinterizado. Esta técnica é descrita esquematicamente na Figura 2.

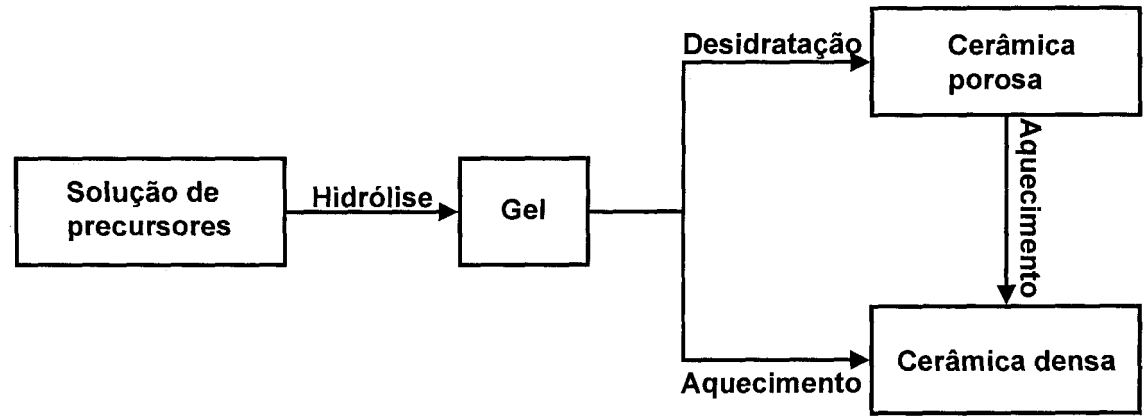


Fig. 2. Diagrama esquemático da técnica sol-gel.

Quando o gel é desidratado a altas temperaturas são formadas cerâmicas densas ou vidros. Desidratando a baixas temperaturas e acima da pressão crítica da água, são produzidos sólidos microporosos conhecidos como xerogéis ou aerogéis.

O método sol-gel envolve hidroxilação e condensação de precursores moleculares. O precursor pode ser uma solução aquosa de um sal inorgânico ou um composto organometálico. As soluções aquosas dos metais de transição podem envolver inúmeras espécies moleculares cuja complexidade é afetada pelo estado de oxidação, pH e concentração. O controle da heterogeneidade, microestrutura, aquecimento da temperatura de sinterização, porosidade e cristalinidade são alguns aspectos positivos da técnica. O custo, a toxicidade dos reagentes, traços residuais

e carbono, crescimento anormal de grãos, real necessidade da rota sol-gel são aspectos discutíveis da técnica [22].

#### 1. 4. 4 - Síntese hidrotérmica

Muitos óxidos metálicos e outros compostos praticamente insolúveis em água apresentam uma apreciável solubilidade quando eleva-se ambos, temperatura e pressão, acima de 100 °C e 1 atm, respectivamente. As temperaturas típicas utilizadas variam de 100 °C até 400 °C e o intervalo de pressões da atmosférica até 5 MPa. O crescimento hidrotermal, que consiste na formação de partículas de óxidos, pode ser considerado como um caso especial de síntese química por transporte de vapor. Esta técnica combina uma reação química com um processo de transporte, como no caso de SiO<sub>2</sub> sobre condições hidrotermais:



A maioria das etapas empregadas em técnicas sol-gel e co-precipitação também podem ser empregadas em síntese hidrotérmica. Um diagrama da técnica pode ser visto na Figura 3. A grande diferença entre a rota hidrotérmica e outras técnicas de preparação de pós é esta técnica não necessitar de calcinações a altas temperaturas. Desta forma, não é necessário a moagem posterior, muitas vezes requeridas em pós obtidos por meio de calcinações. Controlando as reações envolvidas na síntese hidrotérmica é possível produzir pós cristalinos com controle em estequiometria, tamanho de partículas e, em muitos casos, controle na forma de partículas. Os pós produzidos por síntese hidrotérmica são geralmente muito reativos para sinterização.

Outras vantagens da técnica são o uso de matérias primas de baixo custo e a eliminação de impurezas e defeitos estruturais associados com a moagem. Entretanto, a técnica limita-se à produção de óxidos sob as condições hidrotérmicas [10, 22].

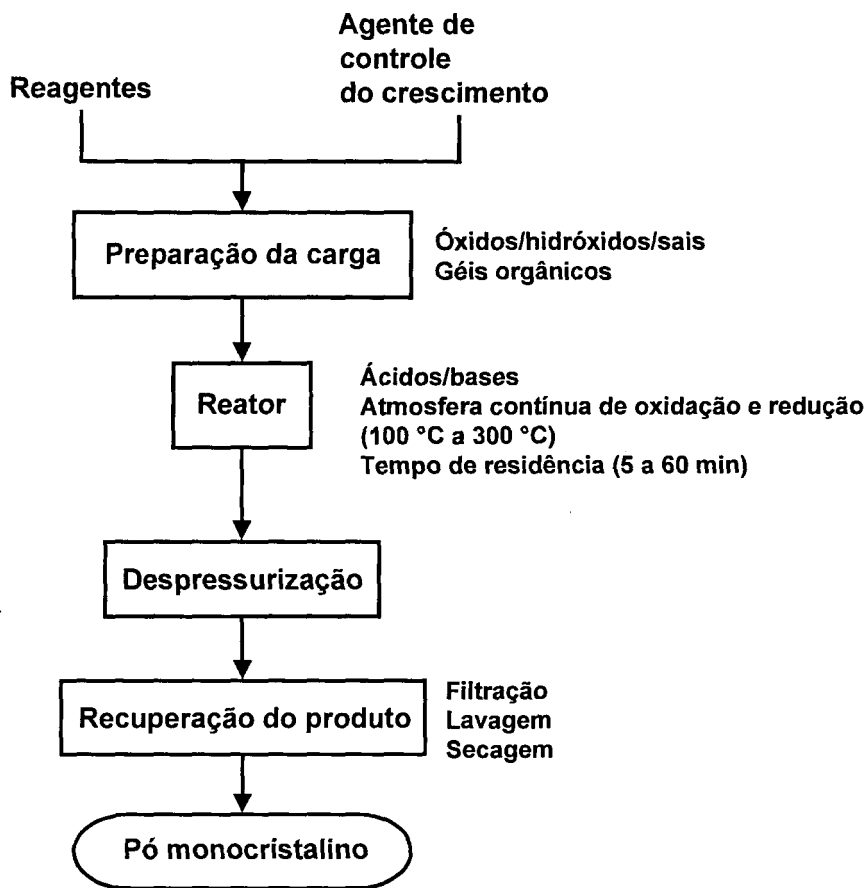


Fig. 3. Etapas da rota hidrotérmica.

#### 1. 4. 5 - Decomposição evaporativa de soluções (DES)

A técnica DES consiste na atomização de uma solução aquosa de sais no interior de um forno vertical. Ao longo do forno as gotículas são rapidamente desidratadas, o sal é precipitado e a seguir decomposto a óxido, para isto é necessário um controle cuidadoso das condições da solução, de atomização e do forno. A técnica DES conserva os benefícios de uma solução e tem a vantagem de não necessitar de uma etapa de calcinação no final do experimento. Outra vantagem do DES é a possibilidade de se obter diferentes composições pela simples mudança da estequiometria ou composição de alimentação. Uma desvantagem da técnica é a morfologia do pó nem sempre ser a desejada. As gotas podem resultar numa bolha

ue durante a secagem e após a calcinação tornam-se agregados. Pode-se usar  
oagem, mas isto torna a técnica desvantajosa [20].

#### 1. 4. 6 - Método dos precursores poliméricos (técnica Pechini)

O método dos precursores poliméricos (técnica Pechini) é uma rota simples de  
reparação de pós baseada na capacidade que certos ácidos alfa-hidroxicarboxílicos  
possuem para formar quelatos ácidos polibásicos com um grande número de cátions.  
Os cátions podem estar na forma de nitratos, oxalatos, acetatos, hidróxidos, que são  
adicionados à solução aquosa concentrada do ácido. Depois da formação do quelato  
entre o cátion e o ácido cítrico (Figura 4), a poliesterificação (Figura 5) de um excesso  
do ácido hidroxicarboxílico com etileno glicol ocorre e devido ao aquecimento a  
solução transforma-se numa resina viscosa que impede a segregação dos cátions  
durante a decomposição térmica [22-24]. A oxidação ocorre simultaneamente à saída  
da matéria orgânica gerando uma fase cristalina com homogeneidade química e  
estrutural na faixa de 300 °C a 400 °C. Um dos fatos positivos da utilização do método  
dos precursores poliméricos é a obtenção de um pó altamente reativo para a  
sinterização.

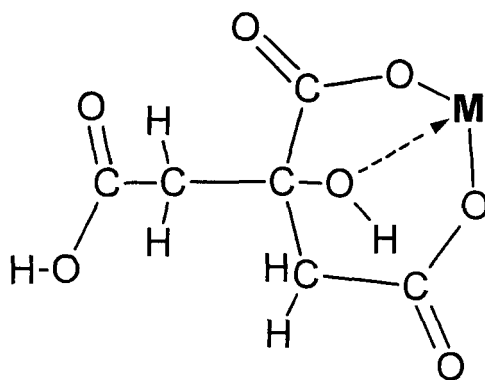


Fig. 4. Complexo citrato - íon metálico.

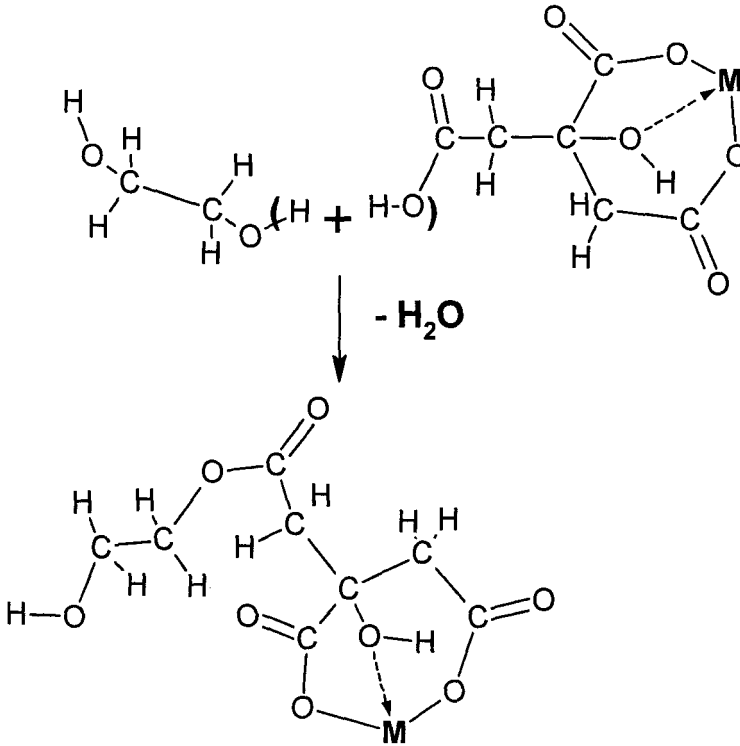


Fig. 5. Reação de polimerização entre etileno glicol e citrato metálico.

Neste trabalho optou-se pela síntese por meio da técnica dos precursores oliméricos pela sua simplicidade e possibilidade de obtenção de pós cerâmicos anométricos.

### 1. 5 - Estrutura do La $\beta$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

O La $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de fórmula geral LaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub> possui a estrutura hexagonal do tipo magnoplumbita (PbFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) (MP) com grupo espacial P6<sub>3</sub>/mmc. A célula unitária (Figura 6) consiste de blocos espinélios (contendo íons Al<sup>3+</sup>) separados por um arranjo de íons O<sup>2-</sup>. O plano contendo estes íons também contém os íons La<sup>3+</sup> que podem se mover através da estrutura. Investigações estruturais de LaM<sub>x</sub>Al<sub>11</sub>O<sub>18+x</sub> (0 ≤ x ≤ 1) mostraram que a distorção da célula unitária é uma função da quantidade de x de M<sup>2+</sup> introduzida na estrutura [25-27].

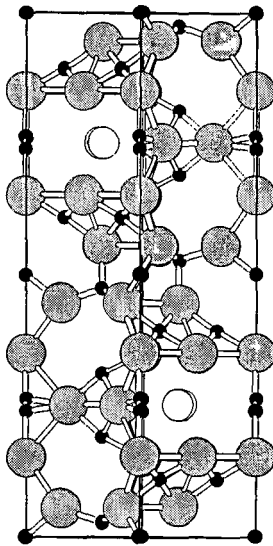


Fig. 6. Estrutura do  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  onde  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  [28].

Muitos materiais similares que possuem planos ou canais através dos quais os íons podem se mover são conhecidos e denominados eletrólitos de estrutura [24].

O MgO quando incorporado em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  provoca a formação do espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  de fórmula geral  $\text{AB}_2\text{O}_4$ . A estrutura espinélio, que é complexa, consiste de um arranjo cúbico de face centrada de íons  $\text{O}^{2-}$  no qual os íons A ocupam 1/8 dos sítios tetraédricos e os íons B ocupam metade dos sítios octaédricos [29].

### 1.6 - Efeito do MgO como aditivo na sinterização da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

O MgO aumenta a taxa de densificação da alumina por um fator 3 por meio do aumento do coeficiente de difusão responsável pela densificação (indicado por ser a difusão via contorno de grão). O efeito pode ser explicado com base na química dos defeitos. Os íons magnésio são incorporados dentro da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  como defeitos eletricamente carregados negativamente  $\text{Mg}_{\text{Al}}'$ . Para manter o balanço de carga e o equilíbrio de defeitos no cristal exige-se um aumento na concentração de ambos, as vacâncias do íon oxigênio ( $V_{\text{O}}''$ ) e íon alumínio intersticial ( $\text{Al}_i'''$ ). De acordo com a notação de Kröger e Vink:  $\text{A}_B'$ , substituição da espécie B por A gerando um defeito com uma carga negativa;  $V_A''$ , vacância da espécie A gerando um defeito com duas

cargas positivas;  $A_i^+$ , espécie A ocupando um interstício resultando num defeito com duas cargas positivas.

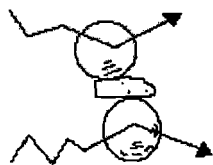
Outro efeito causado pelo MgO é aumentar a taxa de crescimento de grãos por um fator 2,5 por meio do aumento do coeficiente de difusão via superfície durante a sinterização quando os poros estão presentes. No caso da sinterização o MgO previne a separação poro-contorno de grão e inibe o crescimento anormal dos grãos. Isto pode ser explicado por meio da ação do aditivo em baixar a mobilidade do contorno de grão por um fator 25, que ajuda a manter os poros ligados ao movimento dos contornos de grão [30, 31].

O MgO foi adicionado como aditivo de sinterização no  $La\beta-Al_2O_3$  devido aos efeitos descritos anteriormente e também pelo fato dos íons  $Mg^{2+}$  causarem uma estabilização na energia do campo ligante [29].

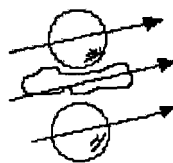
### **1.7 - Moinho de bolas tipo atritor**

O atritor é um moinho de agitação de bolas que contém internamente um meio agitado. Através da equação  $M \times V$  (massa x velocidade) que descreve o momento de moagem pode-se comparar o atritor com outros moinhos. Por exemplo, moinhos de bolas que funcionam com baixa rotação (10-50 rpm) e com meios de moagem grandes, geralmente 1/2" ou maiores. Outros moinhos que funcionam com alta rotação (800-1200 rpm) e utilizam meios de moagem menores (de 1/64" a 1/8").

Nos moinhos convencionais a energia produzida é utilizada para promover agitação ou vibrar o meio e também o recipiente, que geralmente é grande e pesado. No atritor a energia produzida é usada diretamente para agitar o meio para realizar a moagem, resultando numa maior eficiência e num tempo de moagem menor. A eficiência do atritor pode ser explicada com base nos movimentos irregulares e de choques (Figura 7). Estes movimentos são causados pela agitação de várias pás, ligadas à haste de rotação central, que exercem força suficiente para provocar choques aleatórios entre as espécies do meio de moagem por todo o volume do recipiente [32].



**Movimento irregular**



**Movimento de grupo**

g. 7. Tipos de movimentos ocasionados pelo moinho tipo atritor.

### **1. 8 - Distribuição de tamanho de partículas (espalhamento laser)**

O espalhamento laser é uma técnica que consiste em incidir um feixe de luz (30 nm) proveniente de um diodo laser de baixa energia em um recipiente contendo amostra suspensa em um líquido apropriado. Como resultado o feixe luminoso é espalhado.

A distribuição de energia luminosa na figura de espalhamento depende do tamanho das partículas. Se todas as partículas são esféricas e de mesmo tamanho, a energia luminosa espalhada formará uma marca aerada, o que significa que há uma difratação finita formação de uma marca central com uma série de círculos concêntricos cujos diâmetros são inversamente proporcionais aos diâmetros médios das partículas. Quanto menor as partículas, maior o ângulo de espalhamento. Por outro lado, se há diferentes tamanhos de partículas, a figura de espalhamento é monotônica. A distribuição granulométrica pode ser determinada apenas analisando a distribuição de energia entre vários efeitos corona que aparecem nos planos de imagem da lente [3].

### **1. 9 - Área de superfície específica**

A área de superfície de um sólido pode ser medida segundo a teoria de BET proposta por Brunauer, Emmett e Teller. A suposição fundamental consiste na condensação de um gás, geralmente nitrogênio, que irá adsorver na superfície do sólido formando uma camada molecular através de interações químicas



umiosorção). Conhecendo o volume da monocamada é possível determinar a área superficial específica multiplicando a área ocupada por uma molécula do gás pelo número de moléculas que formam a monocamada [34].

### 1. 10 - Porosimetria por intrusão de mercúrio

A teoria que modela o comportamento de uma substância que não penetra em um poro pela ação da capilaridade foi descrita por E. W. Washburn. Esta teoria é exatamente aplicável com o mercúrio, o líquido realmente conhecido para a porosimetria. A porosimetria consiste em medir o volume de mercúrio que penetra nos poros em função da pressão aplicada. As mais altas pressões resultam no enchimento de poros cada vez menores. Qualquer que seja a geometria dos poros e o modelo empregado para descrevê-los, o volume de mercúrio que penetra nos poros e nos espaços vazios aumenta com o aumento da pressão [34].

### 1. 11 - Picnometria de hélio

A picnometria de hélio consiste na inserção do gás hélio com alta pressão dentro de uma câmara, de volume inicialmente calibrado ( $V_{\text{cell}}$ ), contendo a amostra e em seguida o gás é expandido para outra câmara com volume também inicialmente calibrado ( $V_{\text{exp}}$ ). O volume da amostra é obtido a partir da equação (10) que é obtida através do desenvolvimento da equação de estado de um gás ideal.

$$V_{\text{amostra}} = \frac{V_{\text{exp}}}{\frac{P_{1g}}{P_{2g}} - 1} \quad (10)$$

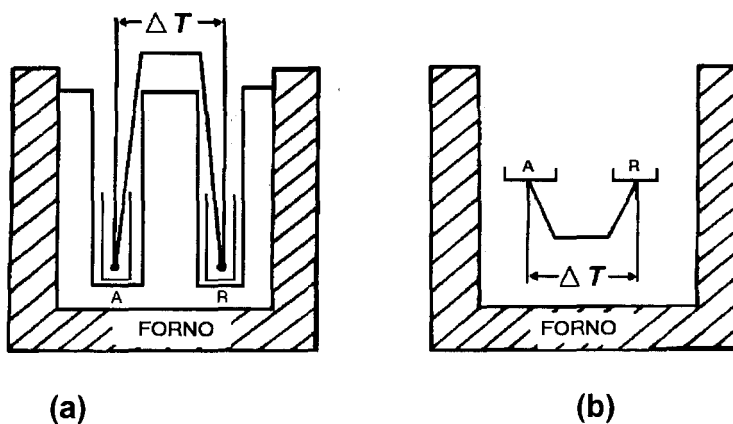
Onde  $V_{\text{amostra}}$  é o volume da amostra ( $\text{cm}^3$ ),  $P_{1g}$  é a pressão inicial (pressão inicial menos pressão ambiente, ambas em psi) e  $P_{2g}$  pressão de expansão (pressão após expansão do gás para a outra câmara menos a pressão ambiente, ambas em psi), ambas as pressões são fornecidas pelo transdutor do picnômetro. A densidade da amostra pode ser facilmente obtida por meio da equação (11)

$$\rho = \frac{m_{\text{amostra}}}{V_{\text{amostra}}} \quad (11)$$

qual  $\rho$  é a densidade da amostra ( $\text{g cm}^{-3}$ ),  $m_{\text{amostra}}$  é a massa da amostra e  $V_{\text{amostra}}$  o volume da amostra obtido da equação (10) [35].

### 1. 12 - Análise Térmica Diferencial (ATD)

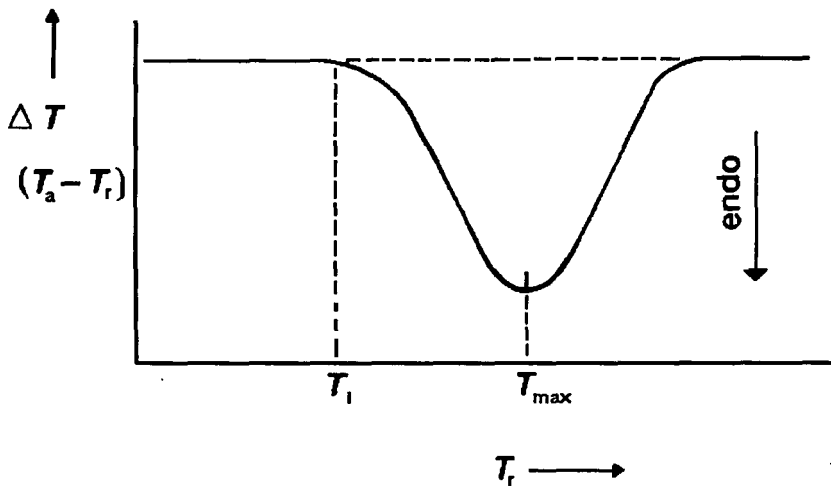
É a técnica na qual a diferença de temperatura entre a substância e o material de referência é medida em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura (ICTA, ASTM E 473-85) [36, 37]. O instrumento clássico de análise térmica diferencial apresentado esquematicamente na Figura 8 consiste num simples bloco, com cavidades simétricas para acomodar a amostra e a referência, que é aquecido pelo forno. O porta-amostras constituído de um material de baixa condutividade térmica é colocado entre o bloco (material refratário) e a amostra para garantir um sinal adequado de diferença de temperatura durante o evento térmico.



**Fig. 8.** Análise térmica diferencial (ATD). (a) instrumento clássico (A = amostra; R = referência); (b) instrumento de fluxo de calor.

Submetendo a amostra a um programa de aquecimento, ocorrerá um evento endotérmico ( $\Delta H$  positivo, como num processo de fusão) quando a temperatura da

mostra,  $T_a$ , for menor que a temperatura de referência,  $T_r$ . Representando num gráfico a variação de temperatura ( $\Delta T = T_a - T_r$ ) em função de  $T_r$  (ou temperatura do forno,  $T_f \approx T_r$ ) tem-se um resultado similar como representado na Figura 9. Num processo exotérmico ( $\Delta H$  negativo, como em oxidação) ocorrendo na amostra, a curva será em direção oposta. A definição de  $\Delta T$  como  $T_a - T_r$  pode ser arbitrária; portanto, cada curva ATD deve ser marcada com ambas as direções endo ou exo.



9. Curva típica ATD. O pico negativo é chamado de endotérmico e é caracterizado pela temperatura "i" (onde  $\delta\Delta T/\delta T \neq 0$ ).  $T_{max}$  é a temperatura na qual ocorre a máxima distância da linha base e depende da taxa de aquecimento.

### 1. 13 - Termogravimetria (TG)

Técnica de análise térmica em que a mudança na massa da amostra (ganho ou perda de massa) é determinada como uma função de temperatura e/ou tempo (ICTA, ASTM E 914-83) [36, 37]. As medidas de mudança na massa com temperatura podem ser feitas utilizando uma termobalança. Esta é uma combinação de uma probalança apropriada com um forno e associado a programador de temperatura. A amostra fica dentro de um sistema adequado, onde a atmosfera pode ser controlada (ver Figura 10).

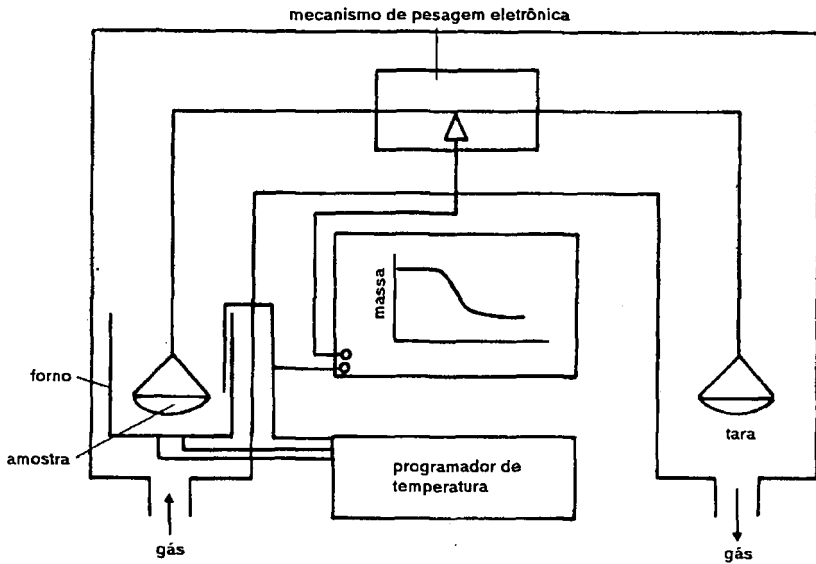


Fig. 10. Representação esquemática de uma termobalança.

Um exemplo da curva TG para o  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  é mostrado na Figura 11. A perda de massa define os estágios, as condições de temperatura e atmosfera do ambiente necessárias para preparação de um determinado composto, como no caso  $\text{CuSO}_4$  anidro.

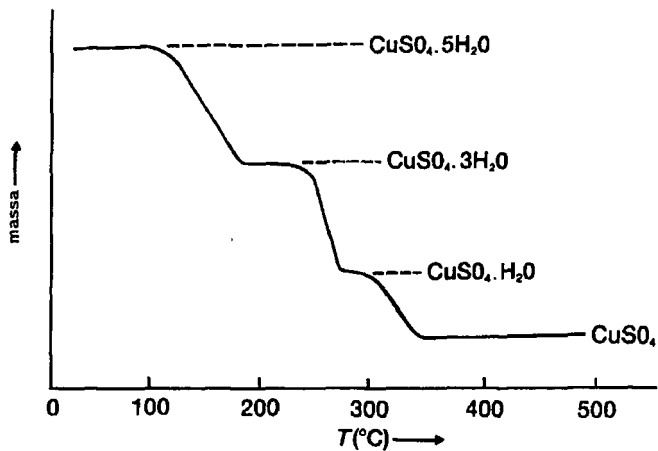


Fig. 11. Curva TG para o  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

### 1. 14 - Densidade hidrostática (método de Arquimedes)

O método de Arquimedes para determinação da densidade aparente de um material poroso necessita de uma série de pesagens. A amostra é primeiramente pesada seca ( $m_1$ ), depois pesada novamente após a impregnação do fluido ( $m_2$ ) e finalmente imersa em água ( $m_3$ ). Para a realização da pesagem de  $m_3$ , uma haste estática com uma cesta na extremidade é imersa num recipiente contendo água, sendo que a outra extremidade é conectada a um suporte ligado ao sistema de pesagem da balança analítica. Este sistema é montado de tal modo que o empuxo sofrido pela ação da massa imersa é medido diretamente pela balança. A densidade aparente do material pode ser obtida por meio da equação (12).

$$\rho_a = \frac{(m_1 \times \rho_a)}{m_2 - m_3} \quad (12)$$

onde  $m_1$  é a massa seca,  $m_2$  é a massa úmida,  $m_3$  a massa imersa em água e  $\rho_a$  é a densidade da água em  $\text{g cm}^{-3}$ , que depende da temperatura conforme a equação linear (13)

$$\rho_a = 1,0017 - 0,0002315T \quad (13)$$

onde  $T$  é a temperatura da água em graus Celsius, 1,0017 é o coeficiente linear que equivale à densidade da água a 25 °C e 0,0002315 é o coeficiente angular [38].

### 1.15 - Difração de raios X (DRX)

Raios X são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda da ordem de 1Å que podem ser polarizadas, difratadas e refletidas. A condição para interferência construtiva da radiação X refletida pelos planos cristalinos de um cristal é dada pela relação  $2d \sin \theta = n\lambda$  que é a lei fundamental da cristalografia de raios X, conhecida como lei de Bragg. Esta lei estabelece que, para um dado comprimento de onda ( $\lambda$ ), a radiação refletida emergirá apenas nos ângulos ( $\theta$ ) para os quais a relação

ma é satisfeita. Nestas condições a intensidade difratada apresenta picos de máximo que são produzidos por conjuntos de planos separados por uma distância interplanar  $d_{hkl}$  [39].

### **1. 16 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Técnica na qual a superfície de uma amostra é varrida por um feixe de elétrons. A interação entre a radiação e a superfície da amostra pode resultar na produção de elétrons gerados pela interação do feixe com a amostra; são três tipos, retroespalhados, secundários e Auger, sendo os elétrons secundários os mais importantes para formação da imagem. A imagem observada resulta da variação de contraste que ocorre quando o feixe se move ponto a ponto sobre a superfície da amostra [40]. Esta técnica foi utilizada para caracterizar a morfologia da superfície dos óxidos de  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### **1. 17 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

Um microscópio eletrônico de transmissão consiste de um sistema que permite gerar um feixe de elétrons acelerados por alta tensão e um conjunto de lentes eletromagnéticas encerrados em uma coluna sob vácuo. Em microscopia eletrônica de transmissão só se considera os elétrons espalhados elasticamente, pois o feixe incidente tem alta energia e a amostra é muito fina. Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra. Em seguida, o feixe eletrônico difratado é projetado sobre a lente objetiva formando a primeira imagem. Após o processo da lente objetiva, as lentes restantes aumentam a imagem ou diagrama de difração para futura observação [41].

## 1. 18 - Espectroscopia de Impedância (EI)

Espectroscopia de impedância é um método de caracterização de muitas das propriedades elétricas dos materiais e suas interfaces com os eletrodos eletronicamente condutores. Esse método pode ser usado para investigar as dinâmicas de fronteira ou mobilidade de carga no interior ou região interfacial de qualquer tipo de material sólido ou líquido: iônico, semiconductor, misto (iônico-eletrônico) e ainda isolantes dielétricos [10].

Os materiais cerâmicos podem ser tratados, com relação às suas propriedades elétricas, como associações em série de circuitos R//C (resistor em paralelo com capacitor, Figura 12).

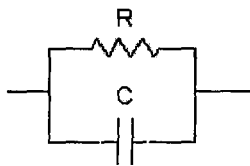


Fig. 12. Circuito R//C.

A resistência representa o grau de impedimento da migração de portadores de carga pelo meio (grão-grão ou contorno de grão-contorno de grão) e a capacitância representa a capacidade de armazenamento de energia originária da aplicação do campo elétrico. Em eletrólitos sólidos a aplicação de uma tensão alternada a um sistema assim configurado pode promover o transporte de carga por diferentes mecanismos: difusão iônica no interior dos grãos, nos contornos de grão e a condução na interface com eletrodo. O princípio da técnica de espectroscopia de impedância é submeter o material a uma tensão alternada em ampla faixa de frequências e analisar a relação tensão/corrente. A técnica permite em muitos casos separar as contribuições de cada mecanismo de condução de carga do material.

A Figura 13 mostra uma das representações da impedância,  $-Z''$  x  $Z'$ , chamada diagrama de Nyquist ou simplesmente diagrama de impedância, que consiste na

representação do componente imaginário da impedância em função do componente real.

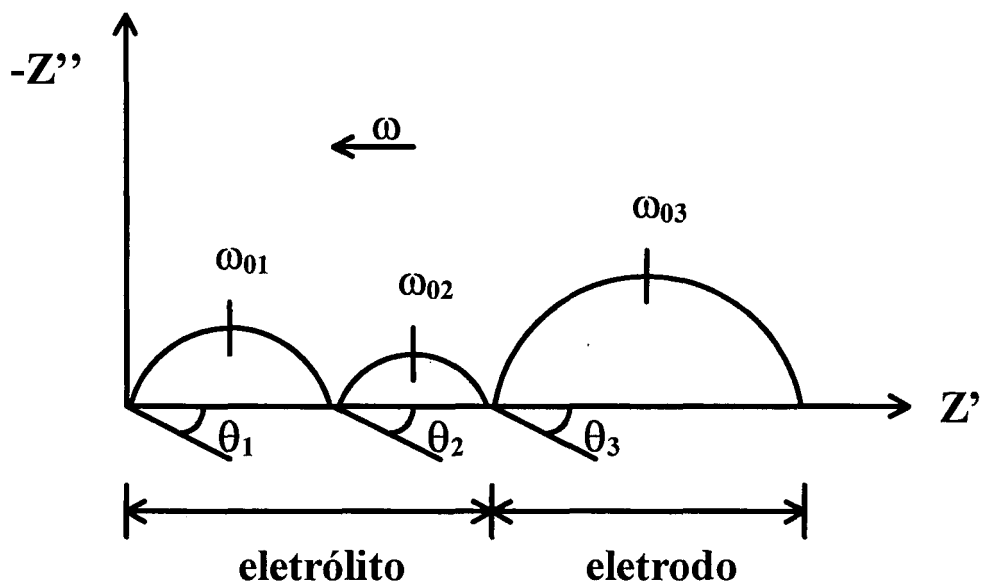


Fig. 13. Esquema de um diagrama de impedância de uma cerâmica policristalina, onde  $\omega$  é a frequência angular e  $\theta$  é o ângulo de descentralização.

Em uma análise de espectroscopia de impedância de materiais cerâmicos policristalinos, tendo como parâmetro a frequência, no diagrama de Nyquist, podem ser detectados três semicírculos com centros abaixo do eixo real. Os valores de resistência podem ser obtidos pela intersecção dos semicírculos com o eixo real. A frequência  $\omega$  e a seta representam a frequência angular e o sentido do aumento da frequência.

Os três semicírculos para baixa, média e alta frequência representam as contribuições da polarização do eletrodo, dos contornos de grão (intergranular) e dos grãos (intragranular), respectivamente. A separação dos semicírculos referentes à contribuição intragranular e intergranular, através de programas matemáticos, permite construir o gráfico de Arrhenius da resistividade elétrica para cada componente.

O gráfico de Arrhenius permite determinar a energia de ativação térmica ( $E_a$ ) para o processo de condução elétrica, por meio da equação



$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (14)$$

de  $\rho$  é a resistividade elétrica a uma dada temperatura absoluta  $T$ ,  $\rho_0$  é o fator pré-exponencial da resistividade elétrica,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta.

### 1. 19 - Espectroscopia no infravermelho

A radiação na região do infravermelho promove transições na molécula entre níveis de energia rotacional e vibracional a partir do menor estado de energia trônica. Numa molécula diatômica tem-se apenas vibração de estiramento sendo-se aplicar a lei de Hooke e a frequência vibracional  $\eta$  (  $\text{cm}^{-1}$  ) é dada por

$$\eta = (1/2\pi c) ( f/\mu)^{1/2} \quad (15)$$

de  $c$  é a velocidade da luz,  $f$  é a constante da força de ligação e  $\mu$  é a massa reduzida do sistema [42].

## 2 - OBJETIVOS

Estabelecer o roteiro de síntese de pós de  $\text{La-}\beta\text{Al}_2\text{O}_3$  pelo método dos precursores poliméricos.

Estudar a sinterização de corpos de prova de  $\text{La-}\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Caracterizar corpos sinterizados de  $\text{La-}\beta\text{Al}_2\text{O}_3$  por meio da técnica de espectroscopia de impedância.

Determinar a resposta elétrica de  $\text{La-}\beta\text{Al}_2\text{O}_3$  sob atmosfera controlada de oxigênio.

### 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os reagentes utilizados para o preparo da composição do tipo  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  ( $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) e os equipamentos utilizados no trabalho. São também descritos sucintamente o procedimento experimental e as técnicas de análise.

#### 3. 1 - Reagentes utilizados

Na Tabela 1 estão indicados os reagentes químicos utilizados com suas respectivas características.

**Tabela 1** - Reagentes utilizados na preparação de  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Reagentes	Fornecedor	Número do lote	Grau de pureza (%)	Fórmula
Ácido cítrico	Synth	51986	99,9	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$
Etileno glicol	Synth	45445	99,9	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Nitrato de alumínio monohidratado	Vetec	002145	99,9	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Nitrato de lantânio hexahidratado	Vetec	003684	99	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Óxido de alumínio	Alfa Aesar	FO2S17	99,9	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Óxido de lantânio	Alfa Aesar	DO3K19	99,9	$\text{La}_2\text{O}_3$
Óxido de magnésio	Baker Analyzed	303105	99,9	$\text{MgO}$

## **3. 2 - Análise dos pós precursores**

### **3. 2. 1 - Distribuição de tamanho de partículas (espalhamento laser)**

Para verificar a eficiência do moinho do tipo atritor, foram feitas análises de distribuição do tamanho de partículas antes e após a moagem dos pós calcinados a 800 °C por 4 h, contendo 1,2 mol de MgO, num granulômetro a laser. Cada amostra, juntamente com o dispersante pirofosfato de sódio, foi introduzida no misturador ultrassônico do equipamento, que consiste de um recipiente cilíndrico previamente preenchido com água destilada, dotado de pás agitadoras e um gerador de ultra-som de 20 kHz. Após 60 segundos de agitação a suspensão foi bombeada para um porta-amostra localizado entre o sistema óptico e o detector. Após análise o sinal amplificado foi analisado pelo software, que forneceu o histograma da distribuição de tamanho de partículas da amostra.

### **3. 2. 2 - Área de superfície específica**

Foram realizadas análises para determinação da área de superfície específica dos óxidos de alumínio, de lantânio e do pó calcinado a 800 °C por 4 h obtido pelo método dos precursores poliméricos. Cada amostra de aproximadamente 1 g foi submetida a secagem a vácuo sob aquecimento de 300 °C no próprio equipamento e posteriormente foram realizadas as análises utilizando nitrogênio como gás sorvedor.

### **3. 2. 3 - Espectroscopia vibracional no infravermelho por refletância difusa (DRIFT)**

Os pós cerâmicos foram condicionados em porta-amostras e em seguida colocados dentro da câmara de análise do equipamento onde foi inserida a radiação infravermelha na região de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3. 2. 4 - Análise do teor de carbono**

As amostras foram colocadas em cadinhos de cerâmica onde foi adicionado nitrato de tungstênio/estanho e aquecidas no forno de radio-freqüência sob atmosfera de oxigênio. O carbono contido nas amostras foi liberado na forma de gases CO/CO<sub>2</sub> que passaram por filtros de sílica-gel platinizada convertendo todo o CO em CO<sub>2</sub>. Em seguida, os gases passaram por células de infravermelho onde se procedeu a análise.

### **3. 2. 5 - Microscopia eletrônica de varredura**

Os pós obtidos pelo método dos precursores poliméricos foram dispersos em água utilizando banho de ultra-som. As suspensões obtidas foram gotejadas em porta-amostras previamente polidos e secas em estufa a 100 °C. Posteriormente, foi depositada uma fina camada de ouro nas amostras utilizando um metalizador a vácuo. As superfícies das amostras foram observadas em microscópio eletrônico de varredura para avaliação de morfologia.

### **3. 2. 6 - Microscopia eletrônica de transmissão**

Um filme polimérico foi obtido a partir da deposição de collodium (C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>18</sub> 2% e H<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> 98%) em um béquer contendo água e sobre este foram inseridas pequenas lâminas circulares de cobre. Posteriormente, foram imersas lâminas de vidro na água contendo o filme e imediatamente emergidas de modo que a face com o cobre ficasse voltada para baixo.

Alíquotas dos pós obtidos pelo método dos precursores poliméricos foram adicionadas em béqueres contendo água e dispersas em célula de vibração ultrassônica (potência de 375 W e freqüência de 20 Hz). As suspensões obtidas foram gotejadas nos porta-amostras e secas ao ambiente. Para condução do feixe de elétrons foi depositada uma fina camada de carbono nas amostras utilizando um

etizador a vácuo. As superfícies das amostras foram observadas em microscópio eletrônico de transmissão para avaliação de morfologia.

### **3. 2. 7 - Picnometria de hélio**

Os pós obtidos pelo método dos precursores poliméricos foram previamente secos em estufa a aproximadamente 100 °C e pesados em balança analítica. Posteriormente cada amostra foi inserida individualmente dentro da câmara do aparelho onde foi aplicada uma pressão de aproximadamente 180 kPa com o gás hélio. O gás comprimido foi expandido para outra câmara de volume conhecido que estava nas mesmas condições da câmara de amostras. Com esse experimento foram conhecidos as pressões inicial e de expansão que através da equação (10) foi obtido o volume das amostras e conseqüentemente a densidade.

### **3. 3 - Técnica convencional de obtenção de La $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

As misturas dos óxidos de alumínio e de lantânio, na proporção 1La:11Al com adição de 0,015 mol (400 ppm) de MgO, foram feitas em almofariz de ágata até homogeneidade visual do meio. Após a mistura, os pós foram depositados em molde de aço e compactados uniaxialmente a 100 MPa/1 min em forma de cilindros (10x4mm). Os cilindros obtidos foram envolvidos e selados com filme plástico numa câmara a vácuo. A seguir, o invólucro contendo as amostras foi introduzido numa câmara de pressão contendo óleo e fez-se a prensagem isostática a 200 MPa/1 min. Os cilindros prensados isostaticamente foram colocados em cadinho de alumina previamente recoberto com a mistura dos óxidos e sinterizados a 1500 °C e 1600 °C por 2 h com taxa de aquecimento de 10 °C/ min em forno tubular com fluxo de hidrogênio. A descrição experimental das etapas de preparação e as técnicas de caracterização do La $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> através de mistura de óxidos foram resumidas na forma de fluxograma, como ilustra a Figura 14.

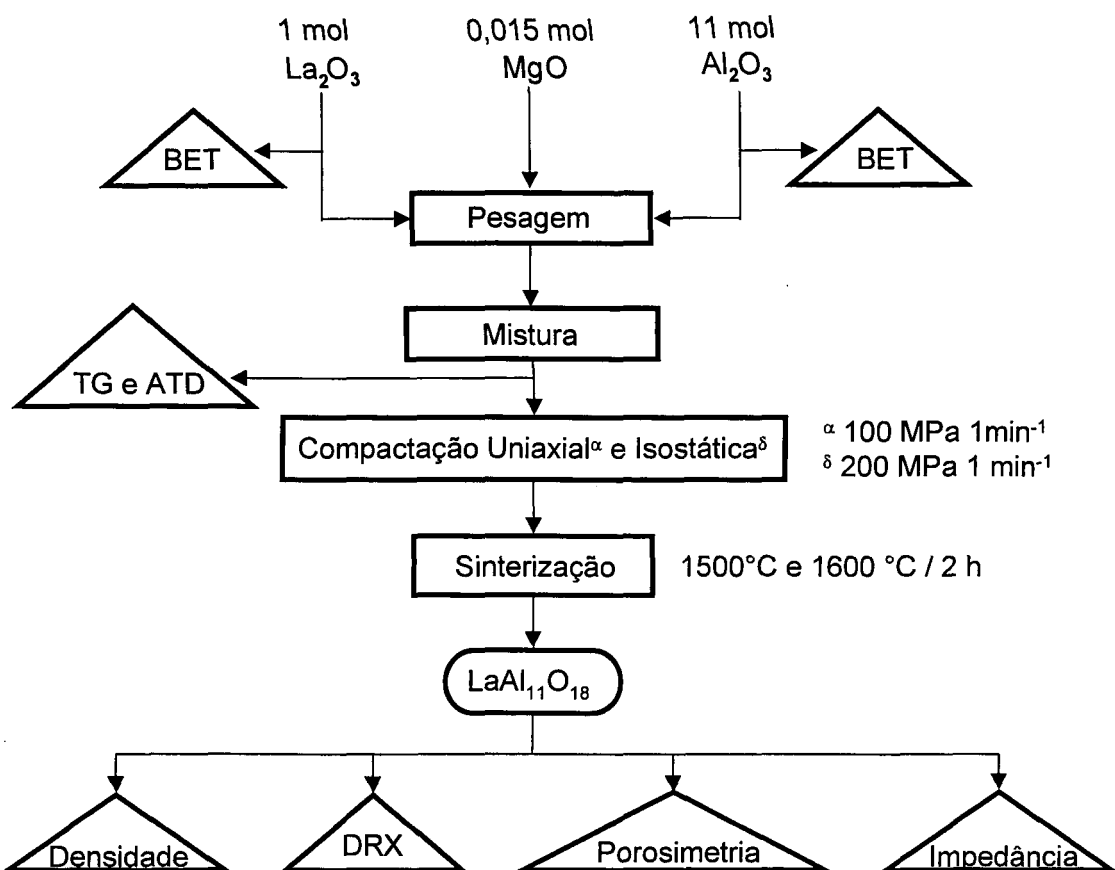


Fig. 14. Etapas experimentais e técnicas de caracterização para a preparação de  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  pela técnica de mistura de óxidos.

### 3. 4 - Método dos precursores poliméricos

O procedimento utilizado baseia-se na capacidade que alguns ácidos orgânicos, ácidos  $\alpha$  - hidrocarboxílicos possuem para formação de quelatos ácidos com vários cátions. Quando misturados a um poliálcool, sob aquecimento (90 °C) e agitação, tem-se condensação entre o álcool e o quelato ácido formando um éster. A estabilidade do complexo citrato-íon metálico é grande devido à força que envolve as carboxilas e uma hidroxila.

Como o complexo citrato-íon metálico possui excesso de álcool e de ácido, com o aumento da temperatura de 90 °C para 120-140 °C ocorre poliesterificação.

### **3. 4. 1 - Preparação das soluções estoques**

Foi utilizada a mesma relação molar para preparar as soluções de  $\text{Al}^{3+}$  e de  $\text{La}^{3+}$ , devido ambos possuir o mesmo número de coordenação. A relação molar utilizada foi de 1 de metal, 4 de ácido cítrico e 16 de etilenoglicol.

Primeiramente adicionou-se ácido cítrico aos poucos sob agitação ao etilenoglicol aquecido a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  e dissolveu-se o nitrato do metal. Por último, elevou-se a temperatura até  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  e posteriormente a  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  para promover a poliesterificação.

### **3. 4. 2 - Padronização das soluções estoques**

Utilizou-se a análise gravimétrica para determinar as concentrações iônicas das soluções estoque de alumínio e de lantânio. Para isto, uma massa de 2 g de solução foi colocada em cadinho de alumina previamente seco e pesado, e evaporada em placa de aquecimento, sendo que estas análises foram feitas em triplicata. Os cadinhos, contendo o material já seco, foram levados ao forno mufla na temperatura ambiente e aquecidos a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até a temperatura  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2 h para formar o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Após a calcinação pesaram-se os cadinhos com o resíduo e calculou-se a concentração dos metais presentes em gramas de metal por grama de solução. O óxido formado foi analisado por difração de raios X para comprovar a fase de interesse.

### **3. 4. 3 - Preparação das soluções precursoras**

Para preparar a solução precursora pesou-se as soluções de alumínio e de lantânio previamente padronizadas, sendo obedecida a seguinte relação estequiométrica  $1\text{La} : 11\text{Al}$ . Posteriormente as soluções foram misturadas e homogeneizadas. A solução precursora foi dividida em três partes, sendo que em cada uma delas foram dissolvidos 0,015 mol (400 ppm), 0,8 mol e 1,2 mol de MgO respectivamente. A descrição experimental das etapas de preparação e as técnicas

caracterização do  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  através do método dos precursores poliméricos (echini) foram resumidas na forma de fluxogramas, como ilustram a Figura 15 e 16.

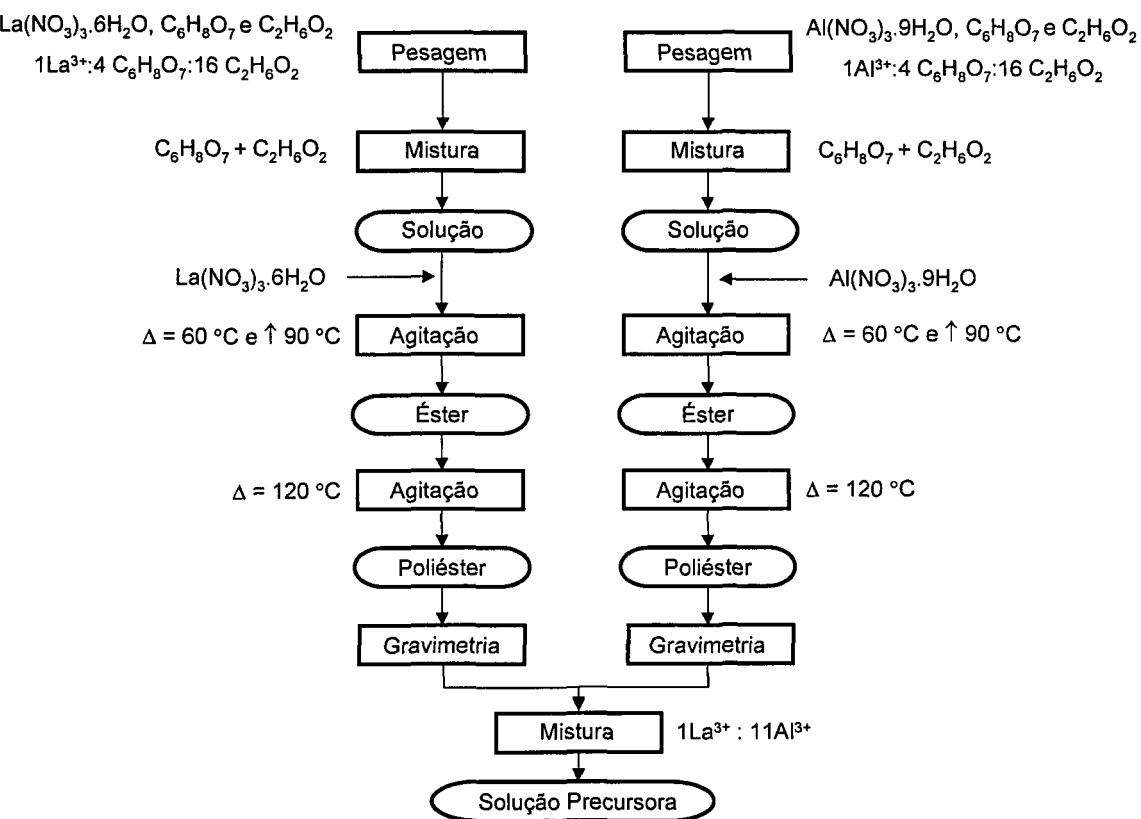


Fig. 15. Etapas experimentais para obtenção da solução precursora para a preparação de  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ .



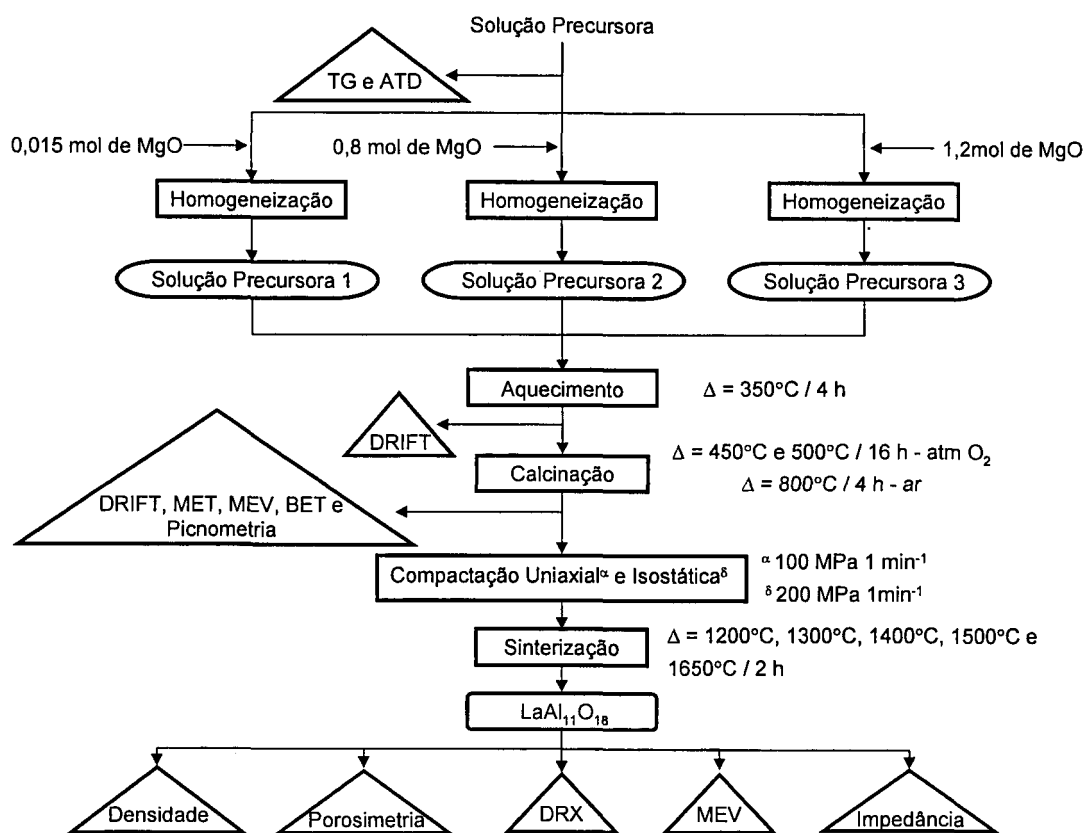


Fig. 16. Etapas experimentais para obtenção de  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  a partir solução precursora e técnicas de caracterização.

### 3. 4. 4 - Análise térmica

Foi feito um estudo de análise termogravimétrica e análise térmica diferencial a partir das mistura de óxidos e da solução obtida pelo método dos precursores diméricos. As medidas foram feitas com taxa de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  entre  $25$  e  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com injeção de ar sintético ( $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ), usando alumina como referência.

#### 4.5 - Obtenção de $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ pelo método dos precursores poliméricos

Após o estudo das transformações envolvidas no tratamento térmico (análise térmica), as soluções precursoras foram concentradas em chapa de aquecimento a aproximadamente 200 °C sob agitação a fim de obter a resina de alta viscosidade. Posteriormente foram levadas ao forno tipo mufla a 350 °C por 4 h com taxa de aquecimento de 5 °C/ min a fim de eliminar parcialmente os compostos orgânicos. Os pós resultantes foram triturados em almofariz de ágata e calcinados a 450 °C e 500 °C por 16 h em atmosfera de oxigênio. O tratamento térmico foi interrompido a cada quatro horas para trituração dos pós. Outras calcinações foram realizadas a 500 °C em atmosfera de oxigênio sem interrupção por 16 h e 800 °C por 4 h ao ar. Após a calcinação, os pós foram compactados em forma de cilindros (10x4mm), uniaxialmente (100 MPa/1 min) e isostaticamente (200 MPa/1 min) e sinterizados entre 1200 °C e 1600 °C durante 2 h em atmosfera de oxigênio.

Foi feita a moagem de uma parte do pó calcinado, contendo 1,2 mol de MgO, em moinho tipo atritor utilizando esferas de zircônia estabilizada com ítria a 1200 rpm durante 1 h em meio viscoso usando álcool isopropílico. Após a mistura, separou-se a mesma das esferas de zircônia utilizando-se peneira com malha de abertura 0,062 mm (Tyler # 250) e secou-se em chapa de aquecimento a 50 °C. O pó obtido foi compactado e sinterizado a 1600 °C por 2 h. A Figura 17 ilustra o fluxograma adotado nesse método.

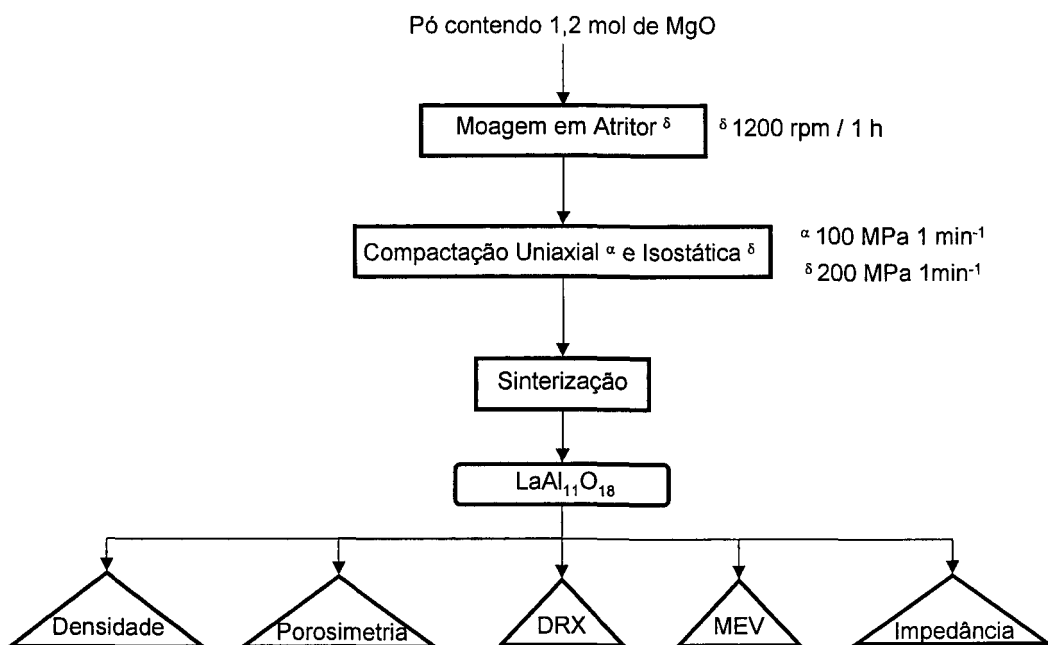


Fig. 17. Etapas experimentais para obtenção de  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  a partir do pó calcinado contendo 1, 2 mol de  $\text{MgO}$ , utilizando moinho tipo atritor, e técnicas de caracterização.

### 3. 4. 6 - Confeção do sensor

Foi confeccionado um cilindro de 10 mm de diâmetro e 19 mm de comprimento a partir do pó obtido pelo método dos precursores poliméricos contendo 0,015 mol de  $\text{MgO}$ . O procedimento adotado foi o mesmo que o descrito anteriormente (técnica convencional de obtenção de  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). O cilindro foi colocado em cadinho de alumina previamente recoberto com a mistura dos óxidos e tratado a 800 °C por 1 h. Após o tratamento térmico o cilindro foi perfurado a uma profundidade de 16,7 mm com uma broca de 4,8 mm de diâmetro num torno mecânico. A perfuração foi feita de modo que a espessura da parede do tubo fosse a mesma em todas as faces. Posteriormente o cilindro perfurado foi sinterizado a 1600 °C por 2 h com taxa de aquecimento de 10 °C/ min em forno tubular em atmosfera ambiente. As faces exterior e interior do cilindro sinterizado foram recobertas com platina coloidal e tratadas termicamente a 800 °C durante 15 min. No interior do tubo foi depositado

na mistura de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e Cr (95 % e 5 % respectivamente) como eletrodo de referência. Feito isto, fios constituídos da liga de NiCrTiAl foram conectados nas partes interna e externa do cilindro. A figura 18 é uma representação pictórica da confecção do sensor.

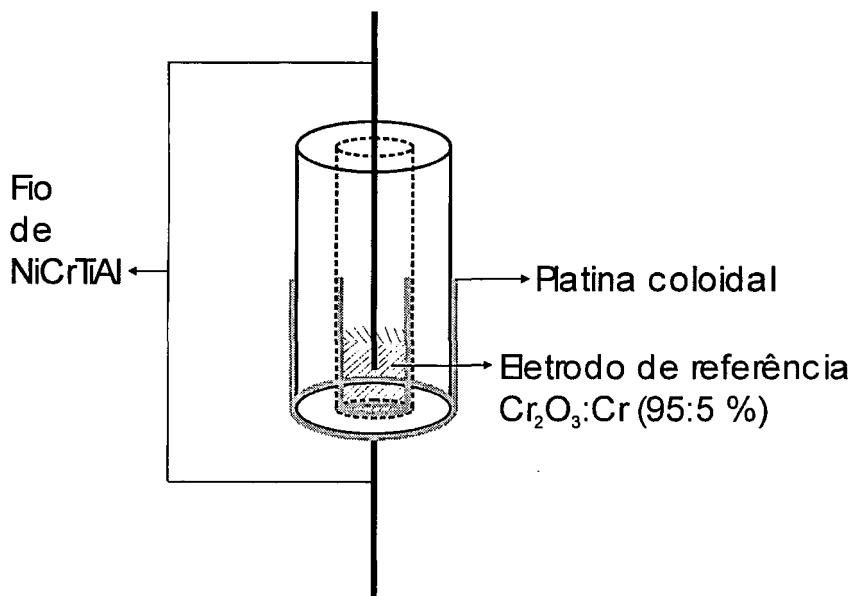


Fig. 18. Representação esquemática do sensor à base de  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### 3. 5 - Análise dos corpos sinterizados

#### 3. 5. 1 - Densidade hidrostática (método de Arquimedes)

Os cilindros sinterizados foram imersos em água destilada em ebulição durante 24 h. Após resfriamento foram transferidos para uma balança analítica dotada de um aparato para medidas de massa imersa e massa úmida. Posteriormente foram medidas as massas dos cilindros após a secagem em estufa a 100 °C.

#### 3. 5. 2 - Difração de raios X (DRX)

A formação das fases cristalinas em função da variação dos parâmetros estudados foi acompanhada mediante difratometria de raios X, utilizando um

difratômetro de raios X com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , com passo em  $2\theta$  de  $0,05^\circ$  e tempo por passo de 1 s na faixa de  $20^\circ$  a  $70^\circ$ .

### 3. 5. 3 - Espectroscopia de impedância (EI)

As faces paralelas dos cilindros sinterizados foram recobertas com platina coloidal e tratadas termicamente a  $800^\circ\text{C}$  durante 15 min. A montagem do eletrodo inserido num forno tubular foi baseada em um suporte que desliza dentro de um tubo de alumina conforme mostra a Figura 19. A amostra foi inserida dentro da montagem, sendo que foram utilizados espaçadores de alumina e os contatos feitos com finas folhas de platina ligadas a fios, também de platina, até a extremidade externa do tubo de alumina. Os fios foram conectados ao impedancímetro acoplado a um controlador de potência e operado por meio de software desenvolvido no LIESG, Grenoble, França. A temperatura foi monitorada inserindo um termopar do tipo S (Pt - Pt 10%Rh) no sistema perto da amostra. As medidas elétricas foram feitas numa faixa de temperatura entre  $700^\circ\text{C}$  e  $1200^\circ\text{C}$ , com potencial aplicado de 100 mV e frequência entre 10 Hz e 10 MHz.

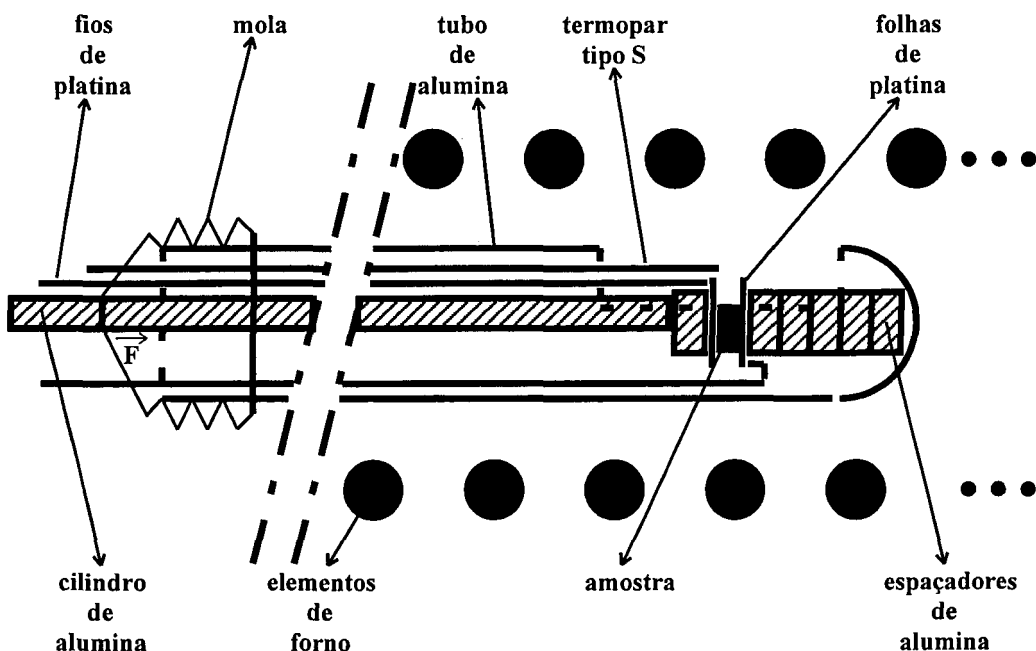


Fig. 19. Representação esquemática da câmara para medidas de impedância [43].

### 3. 5. 4 - Sistema de medidas da força eletromotriz E em função do teor de oxigênio

Foi feita a montagem de um sistema de medidas da *fem* com o controle da pressão parcial de oxigênio [44]. Neste sistema foram realizadas as medidas da *fem* do sensor à base de  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  na faixa de pressão parcial de oxigênio entre 1 ppm e 900 ppm a 1000 °C.

A Figura 20 apresenta um esquema da montagem experimental construída, que consiste de duas partes. Parte A: uma bomba de oxigênio acoplada a uma fonte de corrente, responsável pelo enriquecimento ou empobrecimento em oxigênio do gás vetor argônio (Ar); um sensor de oxigênio acoplado a um milivoltímetro, responsável pela determinação da pressão parcial de  $\text{O}_2$  ( $p\text{O}_2$ ) presente no gás vetor. Parte B: câmara de medidas, composta pelo sensor (cf. 3.4.6) fixado com cimento refratário em um tubo de quartzo, este inserido dentro de outro tubo de quartzo de modo que a extremidade contendo o eletrodo de referência ficasse em contato com o ambiente atmosférico e a outra em contato com o gás vetor enriquecido com oxigênio; forno resistivo tubular horizontal; multímetro ligado a um computador (PC), contendo um software de linguagem Basic, através de uma interface de coleta de dados.

Foram feitos dois experimentos para medir o tempo de resposta do sensor à base de  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . No primeiro foram introduzidas diferentes quantidades de oxigênio no gás vetor durante um intervalo de tempo de 10 min; após este tempo o fluxo de oxigênio foi interrompido deixando a *fem* voltar ao seu valor original. No segundo experimento o mesmo procedimento foi adotado, mas com tempo de fluxo de 30 s.

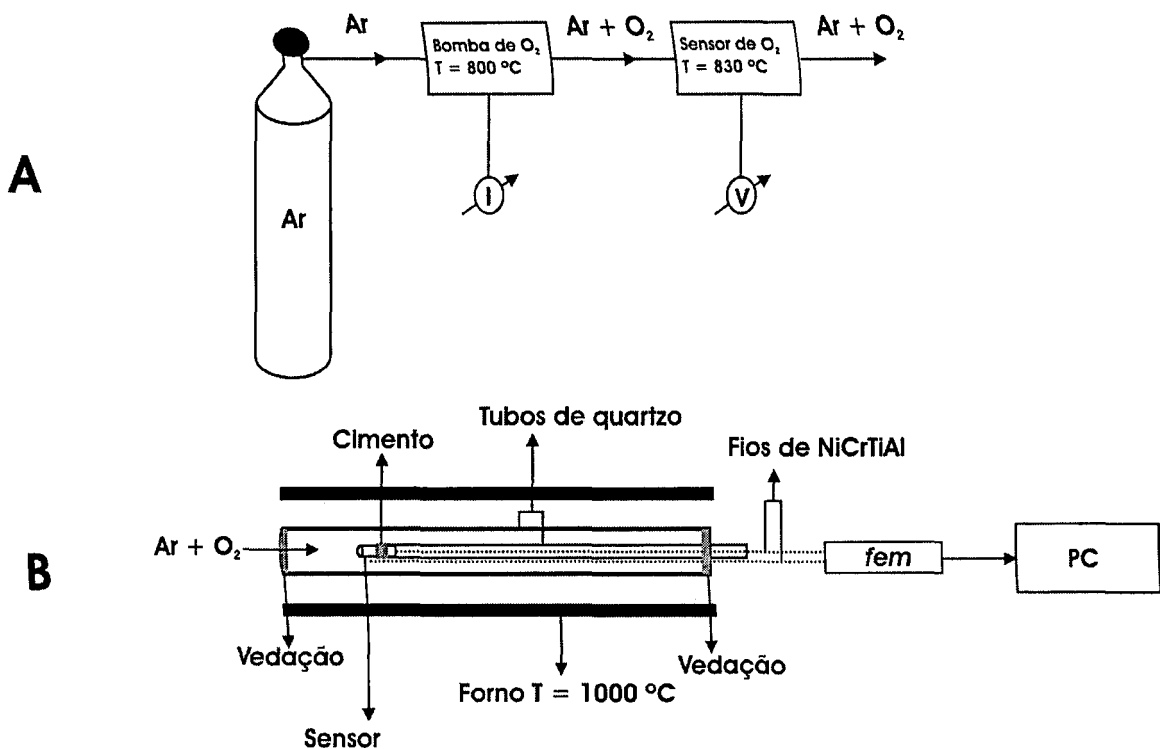


Fig. 20. Diagrama esquemático do sistema de medidas.

### 3. 5. 5 - Porosimetria por intrusão de mercúrio

As amostras sinterizadas foram pesadas em balança analítica e em seguida colocadas no penetrômetro que consiste basicamente num bulbo, no qual a amostra é colocada, ligado a uma haste capilar também de vidro. O volume do penetrômetro foi previamente calibrado e medido antes de colocar a amostra. Foi feito vácuo no penetrômetro para eliminar gases e vapores possivelmente presentes nos poros da amostra e, em seguida, foi feita a introdução do mercúrio. As medidas de volume de mercúrio foram feitas por meio de um capacitor coaxial formado entre o mercúrio e o anel metálico que envolve o capilar. A partir dos parâmetros iniciais e da equação escrita por E. W. Washburn, foi possível obter o diâmetro médio dos poros, a densidade aparente do corpo sólido e a porcentagem da porosidade.

### **3. 5. 6 - Microscopia eletrônica de varredura**

Dois corpos cerâmicos sinterizados foram preparados a partir dos pós contendo 1,2 mol de MgO, obtidos pelo método dos precursores poliméricos, para observação em microscópio eletrônico de varredura. O primeiro foi obtido do pó processado em moinho tipo atritor e o segundo do pó não processado. Os corpos cerâmicos foram fraturados e fixados na superfície do porta-amostras com tinta de prata. Com a mesma tinta foi feito o contato entre o porta-amostras e a superfície da fratura. Após a secagem foi depositada uma fina camada de ouro nas amostras utilizando um metalizador a vácuo. As superfícies fraturadas foram posteriormente observadas em microscópio eletrônico de varredura.

### **3. 6 - Equipamentos**

Abaixo estão relacionados os equipamentos utilizados

Analisador de área de superfície específica, Micromeritics, ASAP 2000.

Analisador de carbono, LECO, modelo CS 400.

Análise térmica simultânea, Netzsch, modelo STA 409E.

Balança Analítica, Mettler Toledo, modelo AB 204.

Banho de ultra-som, Thornton - Impec Eletrônica, tipo mini-som.

Bomba eletroquímica de oxigênio acoplada ao forno Maitec com controlador digital Flyever.

Célula de vibração ultra-sônica, Sonics & Materials, modelo VC375.

Difratômetro de raios X, Bruker AXS, modelo D8 Advance.

Espectrômetro óptico no infravermelho, Nicolet.

Forno tipo caixa, EDG Equipamentos, modelo Edgcon 3p.

Forno tipo caixa, Lindberg.

Forno tubular, Lindberg.

Granulômetro a laser, CILAS modelo 1064 ligado a um PC contendo o software Granulog V3.24.



Impedancímetro, HP, modelo 4192A.

Microscópio eletrônico de varredura, Oxford, modelo LEO 440I.

Microscópio eletrônico de transmissão, JEOL, modelo JEM 200C.

Milivoltímetro digital, Keithley, modelo 616.

Multímetro digital, ATPHi-Tek, modelo 8050A.

Multímetro digital, Thurlby Thandar instruments, modelo pL320.

Picnômetro de hélio, Micromeritics, modelo 1305.

Porosímetro de mercúrio, Micromeritics, modelo autopore III 9410.

Prensa uniaxial, Schulz.

Prensa isostática, National Company Forge.

Sensor eletroquímico de oxigênio acoplada ao forno Maitec com controlador digital Flyever.

Torno mecânico, Romi, modelo HBX.

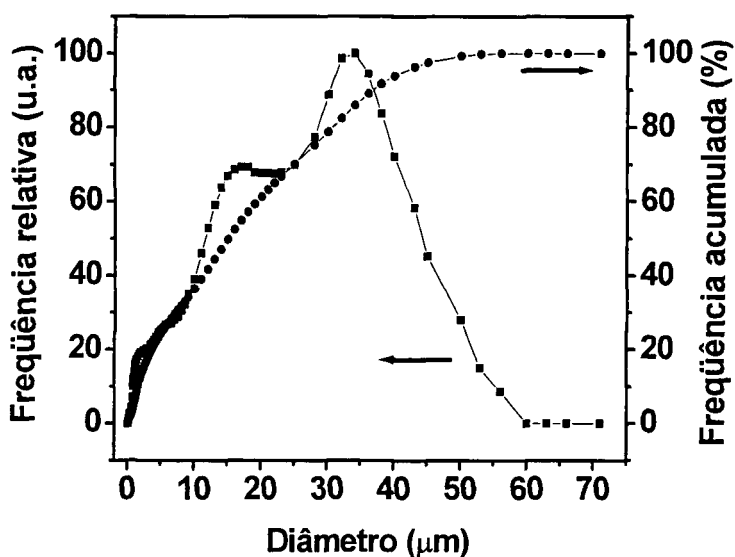
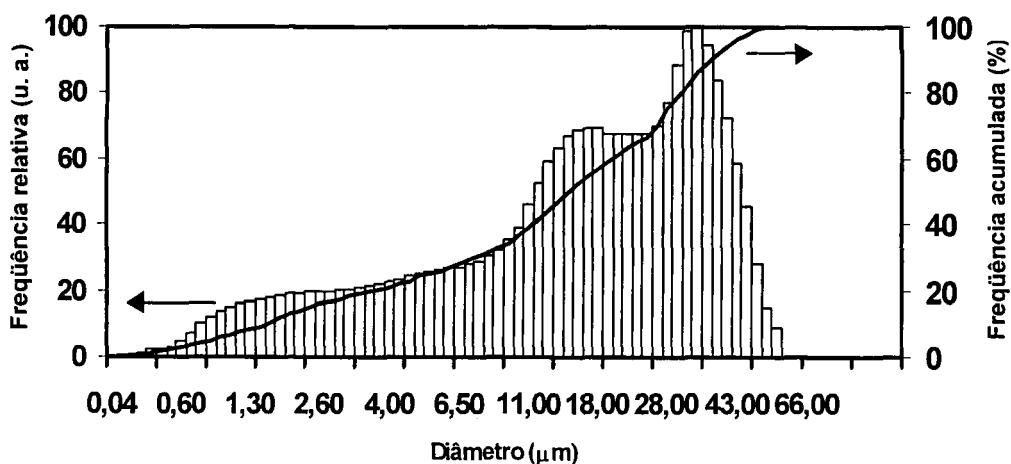
## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4. 1. – Distribuição de tamanho de partículas

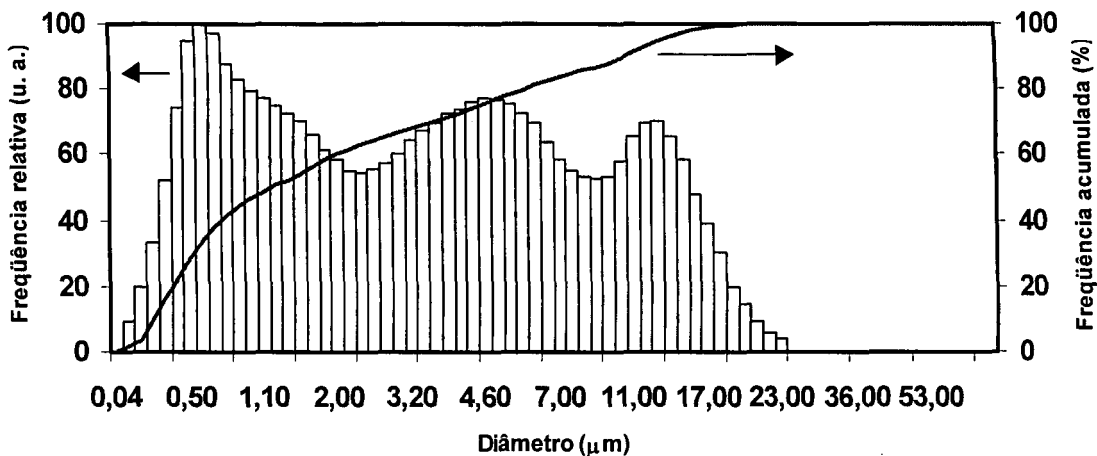
O diâmetro médio das partículas determinado para o pó de  $\text{La-}\beta\text{Al}_2\text{O}_3$  (1,2 mol de  $\text{MgO}$ ) foi de  $17,4 \mu\text{m}$ , Figura 21, e após moagem em atritor foi de  $3,3 \mu\text{m}$ , Figura 22. Pode-se observar que o histograma da Figura 21 possui três distribuições diferentes, sendo que 90% das partículas possuem diâmetro inferior a  $36,7 \mu\text{m}$ , 50% possuem diâmetro inferior a  $15,5 \mu\text{m}$  e 10% possuem diâmetro inferior a  $1,5 \mu\text{m}$ . O histograma da Figura 22 também possui três distribuições diferentes, sendo que 90% das partículas possuem diâmetro inferior a  $10,3 \mu\text{m}$ , 50 % possuem diâmetro inferior a  $1,2 \mu\text{m}$  e 10 % possuem diâmetro inferior a  $0,2 \mu\text{m}$ .

Comparando-se as Figuras 21 e 22, pode-se observar um deslocamento da curva de distribuição da população de partículas para menores valores, que foi provocado pelo uso do moinho tipo atritor no pó de  $\text{La-}\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ .

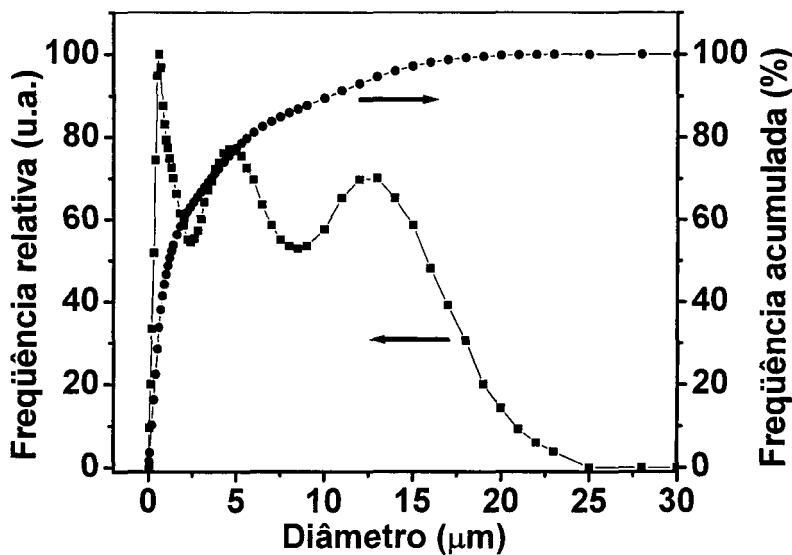
Por meio dos resultados do diâmetro esférico equivalente e de microscopia eletrônica de transmissão, verificou-se que as partículas são aglomerados. Isto também pode ser observado pelo fato do tamanho de partículas ser muito menor que o limite de detecção da técnica de espalhamento laser.



b)  
 Fig. 21. Dois modos de representação da freqüência acumulada e relativa da população de partículas do pó de  $\text{La-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , contendo 1,2 mol de  $\text{MgO}$ , obtido pelo método dos precursores poliméricos: (a) representação estatística e (b) representação linear.



(a)



(b)

Fig. 22. Dois modos de representação da frequência acumulada e relativa da população de partículas do pó de  $\text{La-}\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ , contendo 1,2 mol de  $\text{MgO}$ , obtido pelo método dos precursores poliméricos após moagem em moinho tipo atritor: (a) representação estatística e (b) representação linear.

## 4. 2 – Área de superfície específica

A Tabela 2 apresenta os valores obtidos da área de superfície específica dos pós cerâmicos pelo método de adsorção gasosa BET, e do diâmetro esférico equivalente obtido através da equação (16) de Johnson [45], considerando partículas esféricas.

$$S = 6 / (\rho D) \quad (16)$$

onde S é a área de superfície específica em  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , D é o diâmetro esférico equivalente em  $\mu\text{m}$  e  $\rho$  a densidade do material em  $\text{g cm}^{-3}$ .

Para facilitar o processo de sinterização no estado sólido é necessário garantir um melhor empacotamento entre as partículas durante a compactação do material. Necessariamente se devem racionalizar os efeitos geométricos gerados no empacotamento bifásico de óxidos. Para que isto ocorra na mistura dos óxidos precursores, o óxido em maior proporção deve possuir maior diâmetro esférico comparado ao do óxido de menor proporção, como resultado as partículas menores ocuparão os espaços vazios deixados pelas partículas maiores. O resultado obtido pelo método BET mostra que as partículas de  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  possuem o mesmo diâmetro esférico das partículas de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , sendo que este resultado não é desejável pelo fato de prejudicar o processo de conformação e conseqüentemente a densificação do material.

O alto valor de área de superfície específica para o pó obtido a 500 °C durante 16 h sem interrupção no tratamento térmico com atmosfera de oxigênio (Tabela 2 -  $\text{La-}\beta\text{Al}_2\text{O}_3$  2) e a 800 °C durante 4 h ao ar (Tabela 2 -  $\text{La-}\beta\text{Al}_2\text{O}_3$  1) obtido pelo método dos precursores poliméricos (Pechini) foi o esperado devido à natureza do método empregado. Este alto valor de área de superfície específica é um fator positivo, pois o pó gerado é altamente reativo para a sinterização.

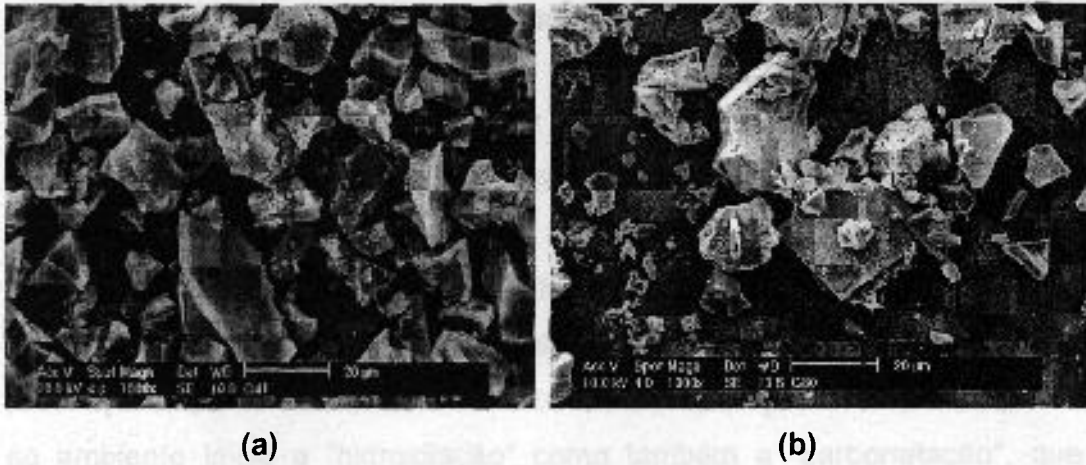
**Tabela 2** – Valores da densidade aparente ( $\rho$ ), da área de superfície específica (S) e do diâmetro esférico equivalente (D).

Material	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )*	S (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	D (μm)
$\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,97	8,6	0,18
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,51	5,2	0,18
La-βAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1	3,13	121	0,016
La-βAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2	3,36	115	0,016

Os valores da densidade aparente para os óxidos precursores são teóricos, já para o material de partida La-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi obtido por picnometria de hélio.

#### 4. 3 – Microscopia eletrônica de varredura do pó

Os pós de La-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidos do precursor polimérico apresentaram partículas da ordem de 20 μm. Entretanto, observando as micrografias na Figura 23 (a) e (b), verifica-se que estas partículas são, na verdade, constituídas de aglomerados de partículas da ordem de 0,016 μm (Tabela 2). Pela natureza do método empregado esperava-se a formação de partículas não aglomeradas, sendo que a reação de decomposição é exotérmica (Figura 26). Alguns fatores foram considerados na decomposição térmica da resina e no tratamento térmico do pó para se ter a formação de uma microestrutura desejável, considerando que estes influenciam diretamente na quantidade de calor liberado (na velocidade da reação). Os fatores foram a quantidade de amostra, temperatura, taxa de aquecimento e o fluxo de oxigênio na câmara do forno. Durante a etapa de calcinação, a temperatura e a atmosfera afetaram a formação de pescoço e crescimento de partículas, formando fortes aglomerados. De outro modo, temperaturas e concentração de oxigênio muito baixas deixaram maior quantidade de resíduos de carbono no pó obtido.



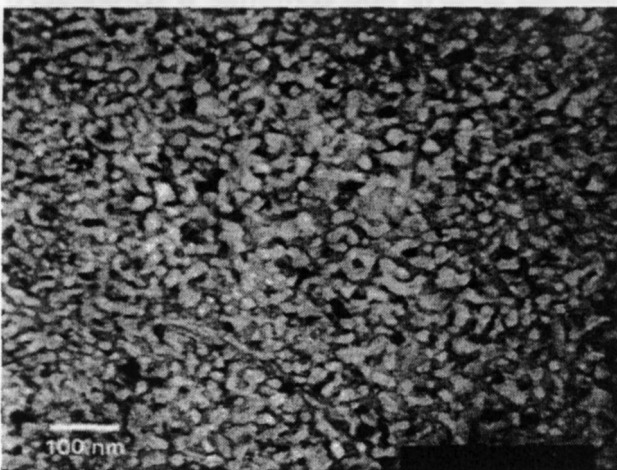
(a)

(b)

**Fig. 23.** Micrografias de  $\text{La-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  obtidas por MEV (1000X): (a) do pó calcinado a 500 °C por 16 h em atmosfera de oxigênio e (b) do pó calcinado a 800 °C por 4 h ao ar.

#### 4. 4 – Microscopia eletrônica de transmissão do pó

Foi feita análise de microscopia eletrônica de transmissão do pó obtido pelo método dos precursores poliméricos para verificar a morfologia e a presença de partículas submicrométricas, como ilustra a Figura 24. A micrografia representa a da superfície de um dos aglomerados como aqueles da Figura 23 (b). Pode-se notar que o pó é constituído de partículas da ordem de 15 nm (0,015  $\mu\text{m}$ ), que condiz com os resultados da Figura 21 e 22 e também com o da Tabela 2.



**Fig. 24.** Micrografia de  $\text{La-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  obtida por MET (80000X) do pó calcinado a 800 °C por 4 h ao ar.

#### 4. 5 – Espectroscopia vibracional no infravermelho por refletância difusa (DRIFT)

A presença de compostos orgânicos ou carbonatos em pós cerâmicos não é desejável na etapa de sinterização devido a formação de  $\text{CO}_2$  que impede a densificação do material por meio da formação de poros. O óxido de lantânio é muito sensível à presença de água e dióxido de carbono e o óxido de alumínio apenas à presença da primeira substância. Portanto, a preparação de  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  em exposição ao ambiente inicia a "hidroxilação" como também a "carbonatação", que ocorrem principalmente através de formação de carbonatos ou hidroxicarbonatos na superfície do composto [46]. Para otimizar a etapa de calcinação é muito importante o estudo da química de superfície envolvida nesta reação; para isto, foi feita a análise por DRIFT para verificar a presença ou não dos compostos contendo carbono.

Na Figura 25 estão os gráficos dos espectros para os pós preparados pelo método químico. Todas as amostras apresentam frequências características e estão listadas na Tabela 3 [42, 46-48].

Pode-se observar nos três uma ampla banda na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$  pertencente a água de hidratação ou adsorvida, que pode ser atribuída ao estiramento das ligações dos grupos hidroxilas (O-H). No espectro (a) o pico observado em  $2910\text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao modo de estiramento C-H, em  $1430\text{ cm}^{-1}$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$  aos modos de estiramento assimétrico e simétrico dos grupos carboxilatos coordenados (COO), respectivamente. A diferença entre os modos de vibração assimétrico e simétrico da ordem de  $200\text{ cm}^{-1}$  sugere uma coordenação unidentada dos grupos carboxilatos. O modo de vibração angular O-H deveria aparecer na região entre  $1620$  e  $1650\text{ cm}^{-1}$ , mas provavelmente ficou encoberto pela intensa banda do carboxilato, observando-se apenas a presença do grupo O-H no espectro (c). Para os gráficos dos espectros (b) e (c), os picos na região de  $1410\text{ cm}^{-1}$  e  $1510\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos aos modos de estiramento assimétrico e simétrico dos grupos carbonatos coordenados (unidentados) e o pico em  $2340\text{ cm}^{-1}$  é atribuído aos dois modos de deformação angular, no plano e fora do plano. Também um intenso pico é observado em  $1010\text{ cm}^{-1}$ , que é atribuído ao modo de vibração



fundamental do La-O combinado também ao modo de deformação angular O-H do hidróxido de alumínio.

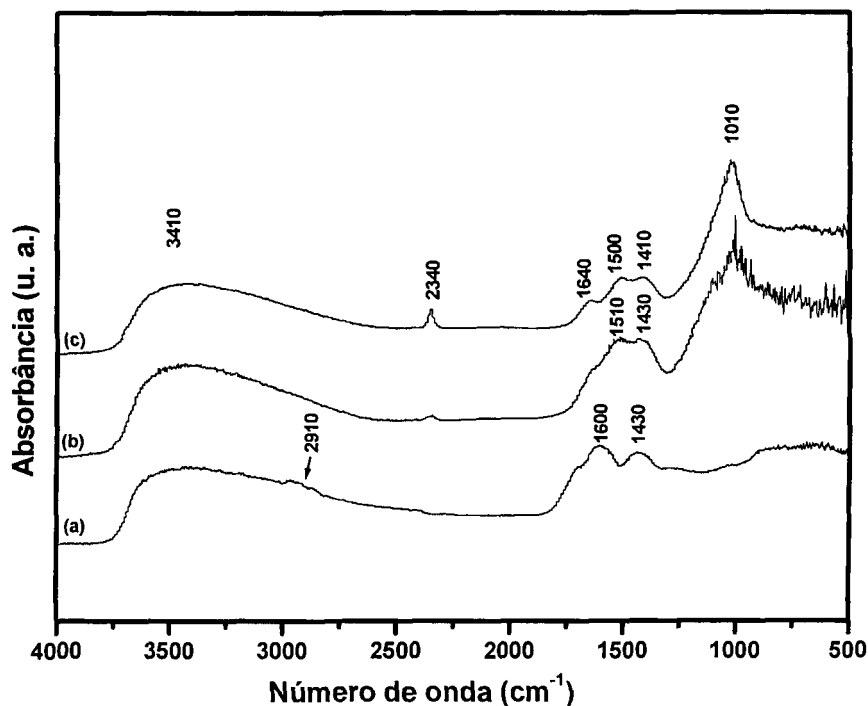


Fig. 25. Espectros de absorção óptica de La- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na região do infravermelho para o método químico: (a) pó de partida tratado termicamente a 350 °C por 4 h, (b) pó calcinado a 500 °C por 16 h e (c) pó calcinado a 800 °C por 4 h.

Tabela 3 – Frequências observadas nos gráficos dos espectros no infravermelho para as amostras de La- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidas pelo método químico: (a) pó de partida tratado termicamente a 350 °C por 4h, (b) pó calcinado a 450 °C por 16 h e (c) pó calcinado a 800 °C por 4 h.

Frequência (cm <sup>-1</sup> )			Atribuição*
a	b	c	
3410	3410	3410	$\nu$ (O-H)
2910	-	-	$\nu$ (C-H)
1600	-	-	$\nu_{\text{assimétrico}}$ (C-O)
-	-	1640	$\delta$ (O-H)
-	1510	1500	$\nu_{\text{assimétrico}}$ (C-O)
1430	1430	1410	$\nu_{\text{simétrico}}$ (C-O)
-	1010	1010	La-O e $\delta$ (O-H)

Os símbolos  $\nu$  e  $\delta$  são designados para estiramento e deformação angular, respectivamente.

#### 4. 6 – Análise do teor de carbono

A análise de superfície por DRIFT muitas vezes omite a presença de carbono; partindo deste ponto há a necessidade da utilização de equipamentos com maior poder de detecção, como foi o caso deste trabalho.

Como pode-se observar na Tabela 4, o aumento da temperatura provocou a diminuição do teor de carbono, o que já era esperado. Pode-se notar que a interrupção na calcinação dos pós prejudicou a eliminação do carbono. Isto é consequência da formação de "clusters" de carbono na etapa de resfriamento.

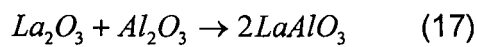
**Tabela 4** – Teor de carbono para os pós obtidos pelo método químico calcinados em diferentes tempos, temperaturas e atmosferas com ou sem interrupção no tratamento térmico.

<i>Temperatura de calcinação (°C)</i>	<i>Atmosfera</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>Interrupção</i>	<i>C (%)</i>
450	O <sub>2</sub>	16	Sim	0,86
500	O <sub>2</sub>	16	Sim	0,62
500	O <sub>2</sub>	16	Não	0,24
800	Ar	4	Não	0,41

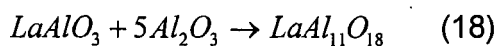
#### 4. 7 – Análise térmica (TG e ATD)

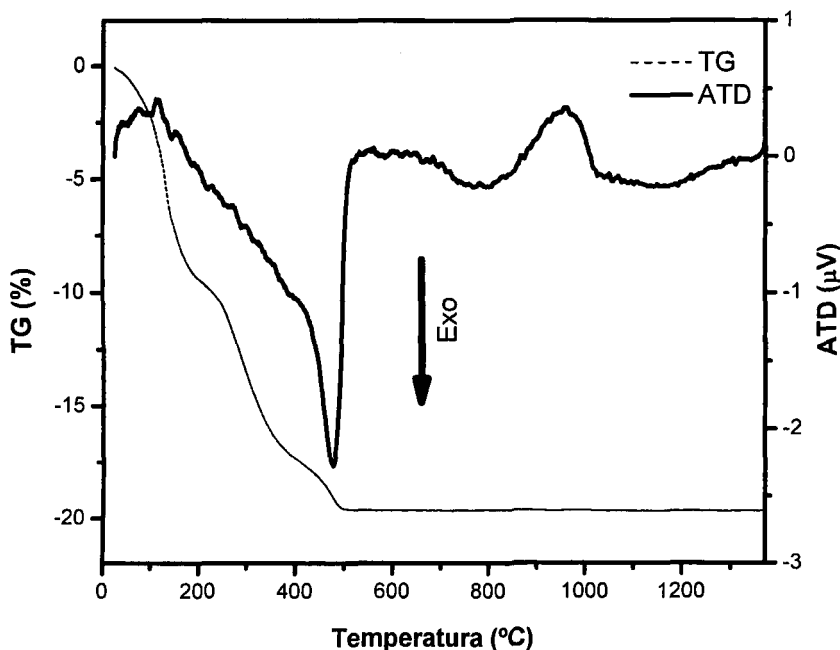
A análise térmica possibilitou o conhecimento prévio do comportamento das amostras sob tratamento térmico, conforme mostra a Figura 26. A curva ATD apresenta uma reação endotérmica a partir de 100 °C e um pico exotérmico em torno de 500 °C, acompanhadas de perda de massa na curva TG. A primeira reação está relacionada com a perda de água de solvatação e a segunda está relacionada com a pirólise dos orgânicos (combustão). Atribuí-se decomposição de La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ao pico endotérmico na curva ATD em 961 °C, sendo que não se observa perda de massa na

curva TG devido a quantidade de lantânio na amostra ser muito pequena, não possibilitando portanto a detecção de variação de massa pela termobalança. A formação de intermediários de hidroxicarbonatos ( $\text{La}_2(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2(3-x)}$ ) pode ocorrer durante a decomposição de  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ , sendo que as faixas de temperaturas de decomposição aproximadas são entre 700 °C e 900 °C para a formação de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  e 1000 °C ou acima para formar o óxido de lantânio [46]. A faixa de temperatura para diferentes tipos de decomposição varia não só apenas pelo modo qual foi preparada a amostra, mas também depende de condições experimentais do processo. Também as cinéticas e temperaturas de decomposição são diferentes na presença de água ou dióxido de carbono. A ascensão endotérmica em 1160 °C até 1400 °C está associada com a formação da fase de interesse  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ . Inicialmente ocorre a formação da fase intermediária  $\text{LaAlO}_3$  do tipo perovskita, proveniente da reação entre  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [46]:



A fase  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  que equivale a  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  é formada a partir da fase intermediária  $\text{LaAlO}_3$ , que reage com óxido de alumínio conforme a reação [49]:





**Fig. 26.** Análise térmica diferencial e análise termogravimétrica da solução precursora.

A Figura 27 mostra as curvas TG e ATD para a mistura dos óxidos de lantânio e de alumínio. A amostra foi colocada em exposição ao ar para verificar as possíveis alterações provocadas pelo ambiente. O pico endotérmico em torno de 70 °C acompanhado de perda de massa na curva TG está associado com a liberação de água livre e água adsorvida. Duas transições endotérmicas de baixa temperatura que aparecem em torno de 261 °C e outra em torno de 351 °C estão relacionadas com a transição da bayerita ( $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>, beta alumina trihidratada) para uma mistura de boehmita ( $\gamma$ -AlOOH, alfa alumina monohidratada) e bayerita e para uma mistura de boehmita e alumina  $\eta$ , respectivamente. A ascensão endotérmica em 472 °C até 774 °C está associada com a transição da pseudoboehmita para alumina  $\gamma$  e também com a decomposição do La(OH)<sub>3</sub> à La(O)OH. Em torno de 1270 °C ocorre total eliminação dos grupos hidroxila [46], eliminação dos grupos carbonato e transição da alumina  $\gamma$  para  $\alpha$ . O evento endotérmico em 1318 °C está associado com a formação da fase de interesse La- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [50, 51].

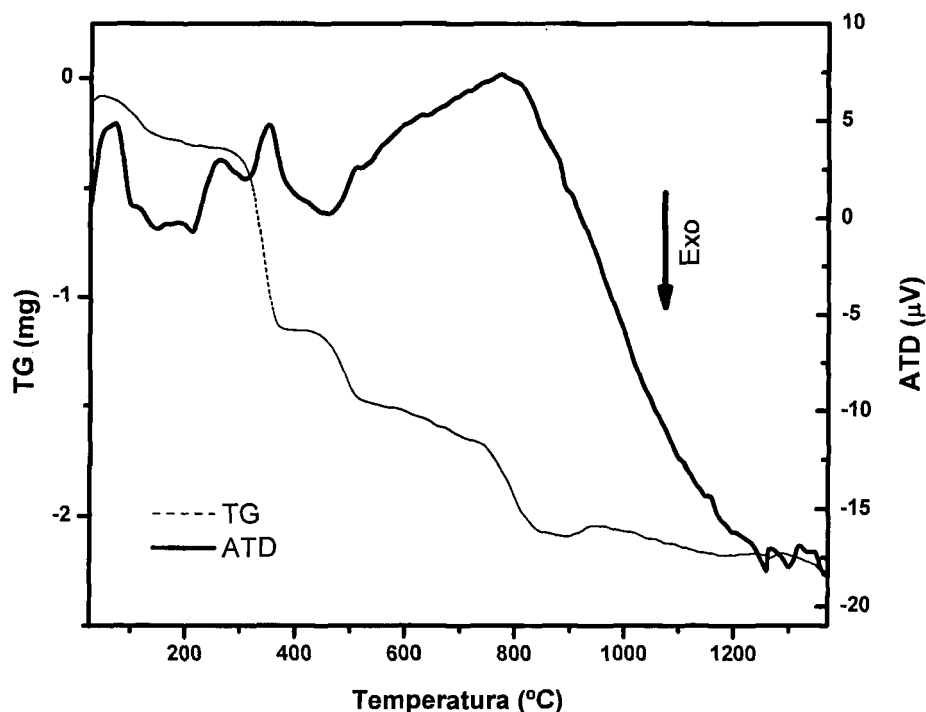


Fig. 27. Análise térmica diferencial e análise termogravimétrica da mistura de óxidos.

#### 4. 8 - Densidade aparente

Os cilindros sinterizados a 1600 °C por 2 h com quantidades adicionais de MgO, obtidos pelo método químico calcinados a 800 °C por 4 h e por mistura de óxidos, foram analisados quanto à densidade aparente como ilustrado na Tabela 5.

Como pode-se observar na Tabela 5, os corpos cerâmicos obtidos por mistura de óxidos apresentaram melhor densidade. Os baixos valores da densidade teórica para os corpos cerâmicos obtidos pelo método químico são consequência dos fortes aglomerados (Figura 23 (a) e (b)) formados na etapa de calcinação e também devido à presença de carbono (Tabela 4). Também nota-se o aumento da porcentagem da densidade teórica em função da quantidade adicional de MgO. Como descrito na introdução, o MgO causa os seguintes efeitos na alumina: aumento da taxa de densificação; aumento do coeficiente de difusão de superfície; previne a separação poro-contorno de grão e inibe o crescimento anormal dos grãos. Quando estes efeitos

separados são combinados, pode-se concluir que o MgO tem um papel importante na densificação do material.

**Tabela 5** – Porcentagem da densidade teórica para os cilindros de La- $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizados a 1600 °C por 2 h com diferentes quantidades de MgO.

<i>Método de obtenção</i>	<i>Quantidade de MgO (mol)</i>	<i>Porcentagem da densidade teórica*</i>
Mistura de Óxidos	0,015	78,8
Pechini	0,015	44,5
Pechini	0,8	53,0
Pechini	1,2	57,1

\* Densidade teórica = 4,2 g cm<sup>-3</sup> [25].

#### 4. 9 - Porosimetria por intrusão de mercúrio

A medida do tamanho de poros é um resultado importante para a confecção de sensores eletroquímicos. A princípio o material deve possuir poros menores que a dimensão típica da espécie química sob análise, caso contrário ocorrerá difusão molecular e conseqüentemente erro de medida do potencial desenvolvido pelo sensor. Entretanto, a medida do tamanho de poros por intrusão de mercúrio não é uma análise unívoca para avaliar a morfologia do corpo cerâmico, pois os poros podem não estar interconectados.

Os dois métodos empregados no processamento cerâmico resultaram na obtenção de corpos cerâmicos de La $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com alta porosidade e diâmetro médio de poros relativamente grandes, sendo que os valores são maiores para o material obtido a partir de pós preparados pelo método dos precursores poliméricos. Os valores de densidade aparente obtidos por intrusão de mercúrio estão coerentes com aqueles obtidos pelo método de Arquimedes. A elevada porcentagem de porosidade para os corpos cerâmicos obtidos por mistura de óxidos, é resultante do empacotamento irregular e pela heterogeneidade da mistura bifásica de óxidos. Para

método dos precursores poliméricos, como descrito anteriormente, a porosidade é onsequência dos fortes aglomerados como também da presença de carbono.

**Tabela 6** – Valores obtidos pela técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio para os cilindros sinterizados a 1600 °C por 2 h preparados com pós obtidos por mistura de óxidos e pelo método dos precursores poliméricos contendo 0,015 mol de MgO.

<i>Método de obtenção</i>	<i>Diâmetro médio de poros (<math>\mu\text{m}</math>)</i>	<i>Densidade aparente (<math>\text{g cm}^{-3}</math>)</i>	<i>Porosidade (%)</i>	<i>Porcentagem da densidade teórica**</i>
Mistura de Óxidos*	0,13	3,35	21,2	80,3
Pechini*	0,55	1,90	54,8	45,6

\* As amostras obtidas por ambos os métodos possuem a quantidade de 0,015 mol de MgO.

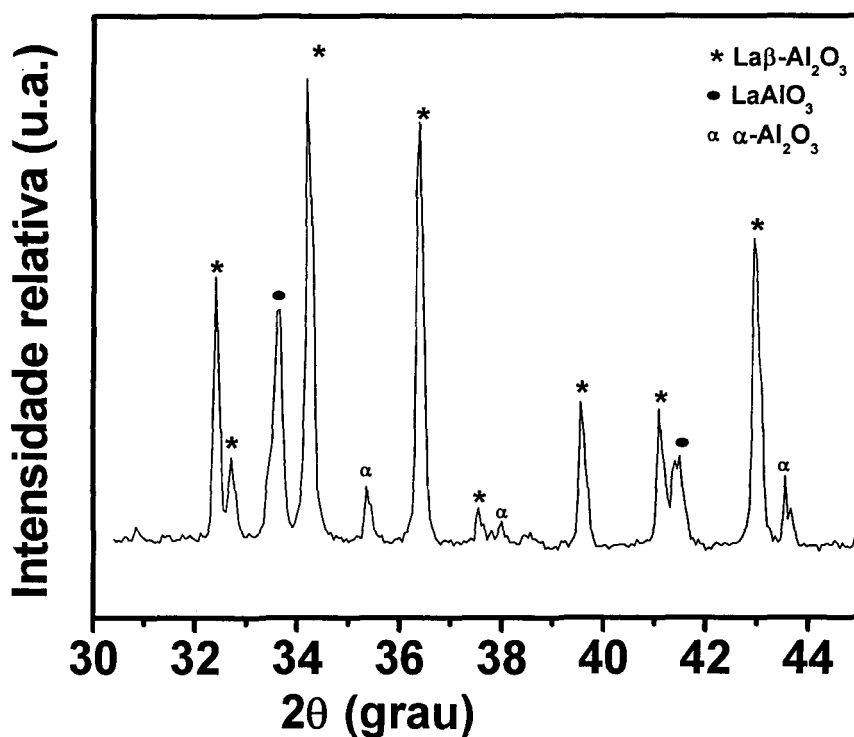
\*\* Densidade teórica =  $4,2 \text{ g cm}^{-3}$  [25].

#### 4. 10 - Difração de raios X (DRX)

Em reações no estado sólido, a alteração de um parâmetro termodinâmico se torna importante para obtenção de um determinado composto. A mudança deste parâmetro pode influenciar na reação química, tornando viável a rota de obtenção do composto. A temperatura foi um parâmetro investigado na obtenção da fase  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Os cilindros obtidos da compactação da mistura de óxidos (técnica convencional) foram sinterizados a 1500 °C por 2 h e analisados por difração de raios X como ilustra a Figura 28.

Na Figura 28 nota-se a presença da fase desejada ( $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) [52], porém acompanhada das fases secundárias  $\text{LaAlO}_3$  [53] e  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [54]. Pode-se notar que a técnica convencional de mistura de óxidos requer temperaturas maiores que 1500 °C para desenvolver a fase cristalina  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  sem a presença de fases secundárias. No caso de mistura de óxidos o sistema encontra-se heterogêneo e com um imperfeito empacotamento entre as partículas. Portanto, o estágio de sinterização inicia antes de ocorrer interdifusão das espécies químicas, resultando em corpo

cerâmico com maior densidade e com menor teor de fase cristalina comparado com aquele obtido pelo método químico.



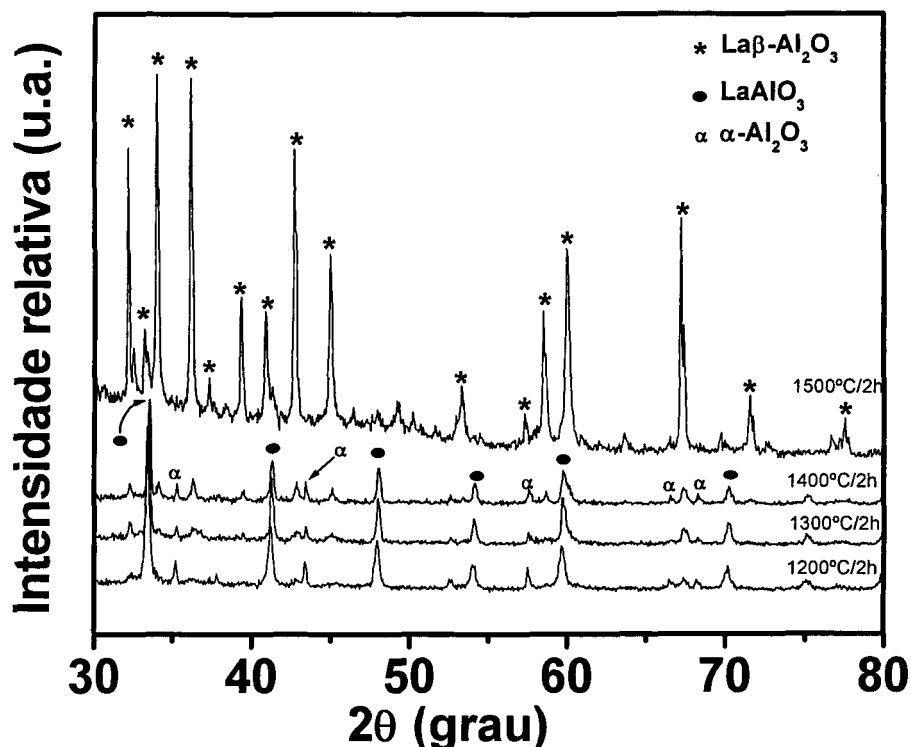
**Fig. 28.** Difratoograma de raios X de  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  sinterizado a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h, obtido a partir de pós preparados por mistura de óxidos.

No método químico, os cilindros obtidos da compactação dos pós calcinados a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h foram sinterizados entre  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 h e analisados por difração de raios X como ilustra a Figura 29.

Os resultados de difração de raios X apresentados na Figura 29 revelam que o material apresenta maior teor de  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  quando a temperatura de sinterização é aumentada. Como pode-se observar, a formação da fase inicia-se a partir de  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , porém nesta temperatura não houve energia suficiente para romper as ligações da fase intermediária  $\text{LaAlO}_3$  e da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (17) para formação da fase de interesse. As fases  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  possuem o mesmo valor indexado de  $2\theta = 57,4$ . Como não se observa outros picos de difração da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  no DRX do corpo cerâmico sinterizado a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ , atribuiu-se o pico coincidente para a fase  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Nota-se também que



a 1500 °C a fase  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  está livre de fases secundárias, comprovando que nesta temperatura a energia foi suficiente para formação do composto.



**Fig. 29.** Difratogramas de raios X de  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  sinterizados entre 1200 °C e 1500 °C por 2 h, obtidos a partir de pós preparados pelo método químico.

Foram realizadas análises por DRX para os cilindros sinterizados a 1600 °C por 2 h com quantidades adicionais de  $\text{MgO}$ , a partir de pós obtidos pelo método químico e por mistura de óxidos (Figura 30).

Pode-se observar elevado teor de fase  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  para todos os cilindros obtidos pelo método químico. Nota-se a presença de fases secundárias para os cilindros obtidos por mistura de óxidos.

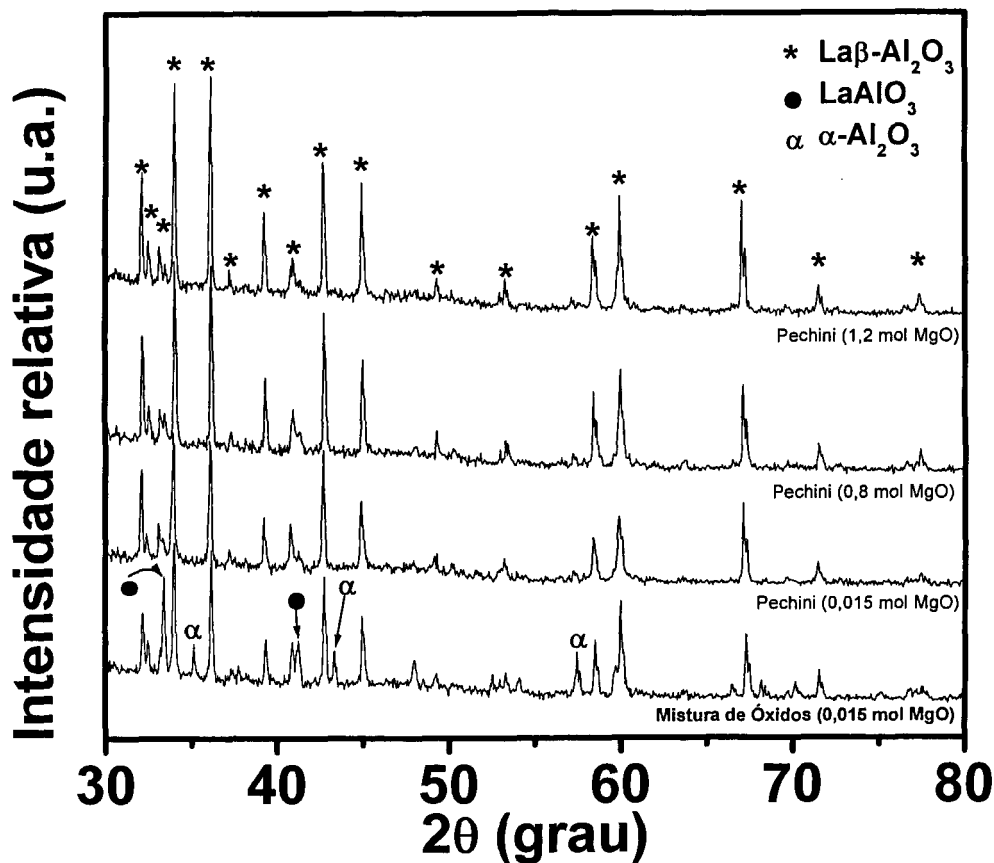


Fig. 30. Difratoformas de raios X de  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  sinterizados a 1600 °C por 2 h, obtidos a partir de pós preparados pelo método dos precursores poliméricos e por mistura de óxidos com diferentes quantidades de MgO.

A Tabela 7 mostra os parâmetros de rede calculados a partir do programa Celref [55]. Pode-se notar uma significativa tendência de aumento nos valores de  $a_0$  e na diminuição dos valores de  $c_0$  quando a quantidade de MgO aumenta. As alterações nos parâmetros de rede são provocadas pela introdução do Mg na estrutura do  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  e este efeito pode ser explicado com base na química dos defeitos (equações 19, 20 e 21).

**Tabela 7** – Parâmetros de rede calculados de  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  sinterizado a 1600 °C por 2 h, obtido de pós preparados pelo método dos precursores poliméricos com diferentes quantidades de MgO.

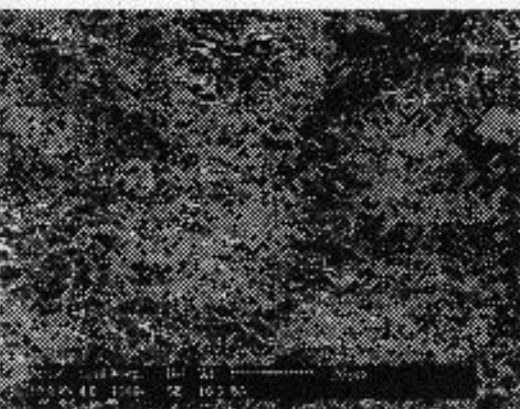
<i>Quantidade de MgO (mol)</i>	<i>Parâmetro de rede (nm)</i>	
	<i>a<sub>0</sub></i>	<i>c<sub>0</sub></i>
0	0,55610*	2,20410*
0,015	0,55700	2,20342
0,8	0,55756	2,20158
1,2	0,55881	2,19921

\* Parâmetros de rede do  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  [49].

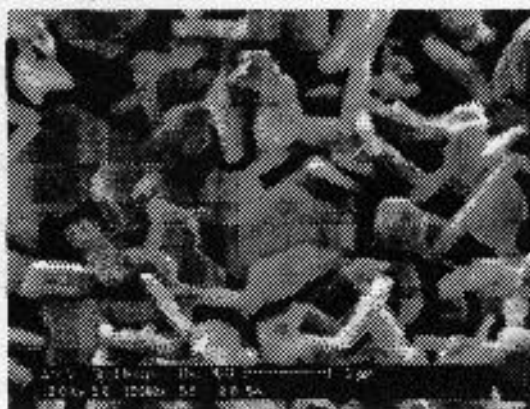
#### 4. 11 - Microscopia eletrônica de varredura dos corpos sinterizados

A microestrutura de fratura dos corpos sinterizados a 1600 °C por 2 h, obtido a partir de pós preparados pelo método dos precursores poliméricos, antes e após moagem em atritor (cf. 4.1), foi observada por microscopia eletrônica de varredura, como ilustra a Figura 31. Pode-se observar que os corpos cerâmicos apresentam morfologia de grãos similares em forma de placas hexagonais com dimensão em torno de 2  $\mu\text{m}$ , com poros fechados e abertos interconectados, prevalecendo a estrutura do tipo "rede".

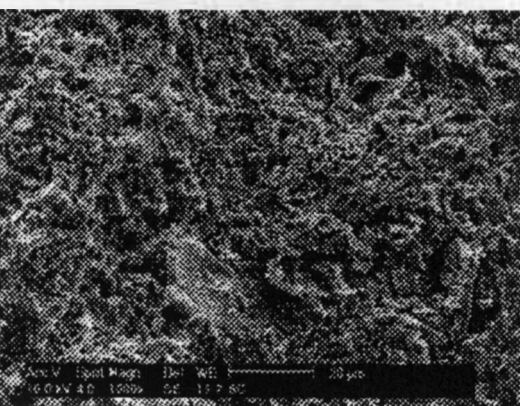
Os elevados valores de porosidade e baixos valores de porcentagem de densidade teórica para o material obtido pelo método dos precursores poliméricos é resultante da geometria dos grãos que inibe a densificação por não favorecer a acomodação dos grãos durante a sinterização [56]. Também se pode observar que a morfologia dos corpos sinterizados independe do tamanho médio dos grãos obtidos do pó inicial (cf. 4.1).



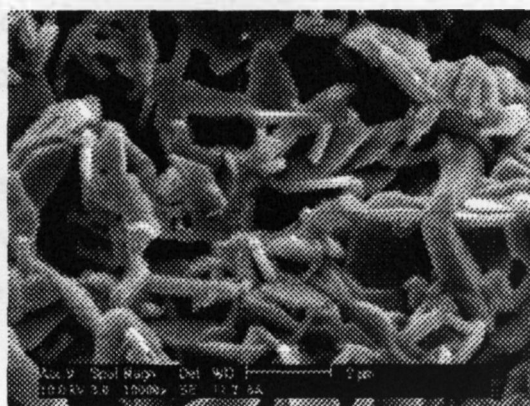
(a)



(b)

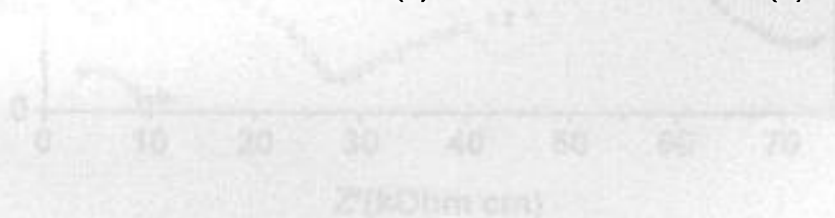


(c)



(d)

**Fig. 31.** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura de  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  sinterizados a  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h: antes da moagem em atritor com 1k de aumento (a) e com 10k de aumento (b); depois da moagem em atritor, com 1k de aumento (c) e com 10k de aumento (d).

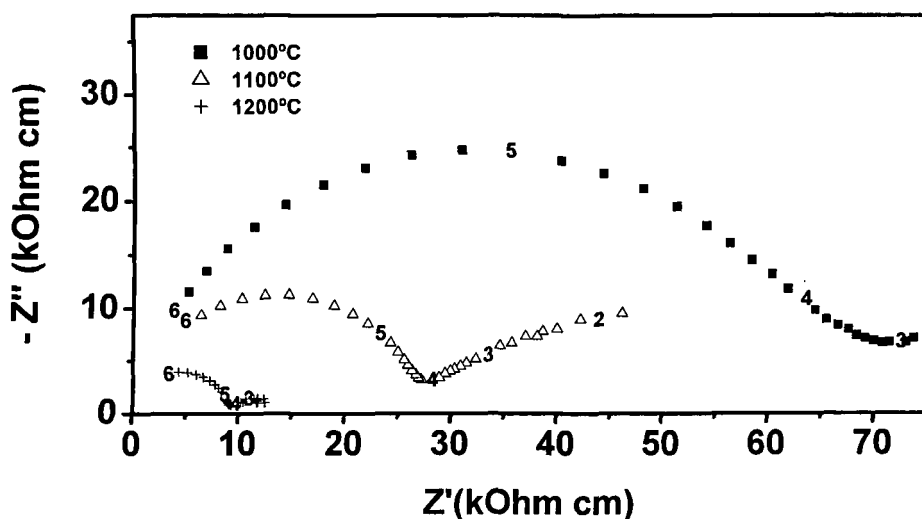


**Fig. 32.** Diagrama de impedância de corpo sólido do  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  sinterizado a  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h, antes e após a moagem por mistura de óxido, com 5000 rpm por 5 minutos.

#### 4. 12 - Espectroscopia de impedância (EI)

Amostras de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  sinterizadas a 1600 °C por 2 h, obtidas a partir de pós preparados pelo método dos precursores poliméricos e por mistura de óxidos com diferentes quantidades de MgO, foram analisadas por espectroscopia de impedância entre 700 °C e 1200 °C.

As Figuras 32, 33, 34 e 35 mostram as representações da impedância,  $-Z'' \times Z'$ , diagrama de Nyquist, que consiste na representação do componente imaginário da impedância em função do componente real. Os semicírculos representam a contribuição total devida aos grãos (bulk) [57]. A resistividade total foi determinada por meio de um programa matemático que analisou o semicírculo gerado na análise. Pode-se notar nas figuras que a resistividade diminui com o aumento da temperatura. Este resultado era esperado devido à condução elétrica ser um processo termicamente ativado e que depende de uma função exponencial da temperatura.



**Fig. 32.** Diagramas de impedância do corpo cerâmico  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  sinterizado a 1600 °C por 2 h, obtido a partir de pós preparados por mistura de óxidos, contendo 0,015 mol de MgO.

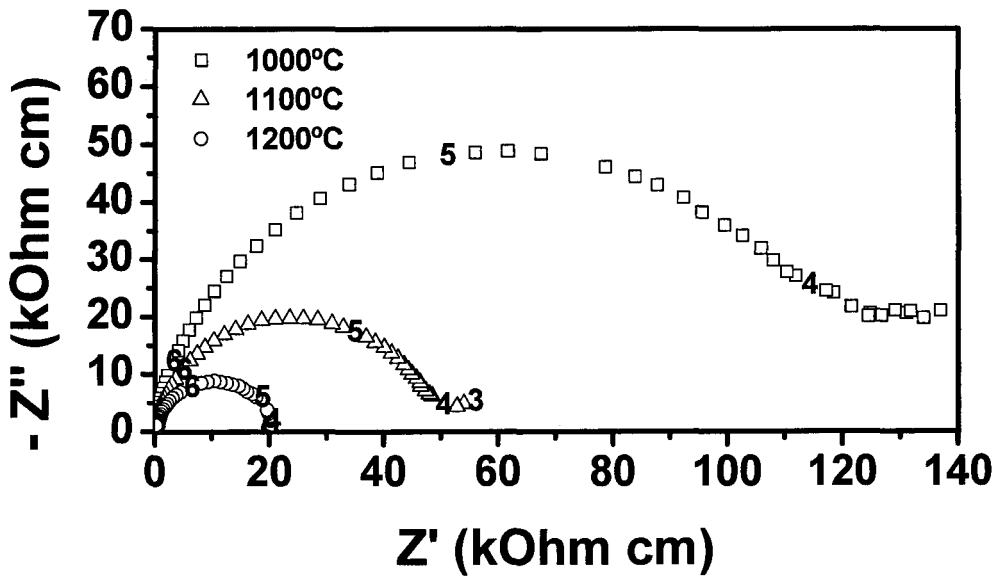


Fig. 33. Diagramas de impedância do corpo cerâmico  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  sinterizado a  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h, obtido a partir de pós preparados pelo método dos precursores poliméricos, contendo 0,015 mol de  $\text{MgO}$ .

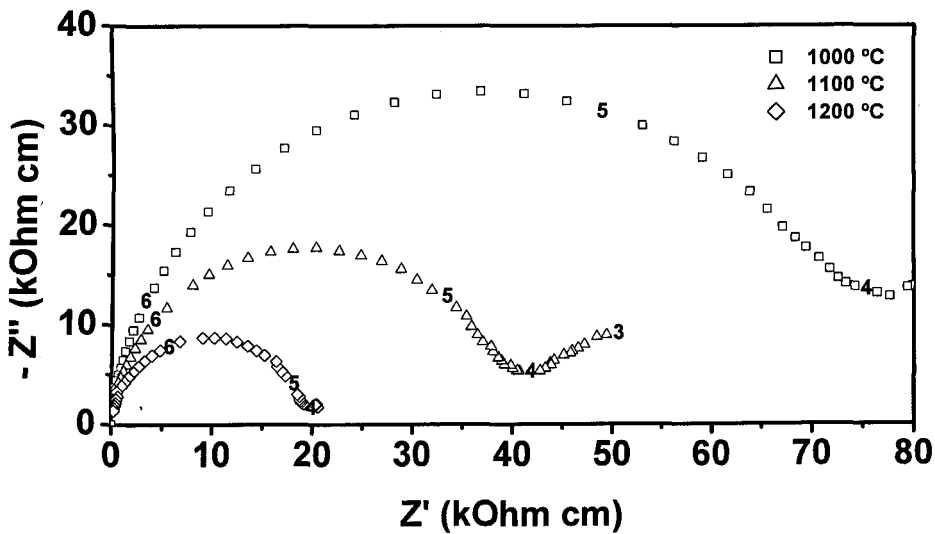
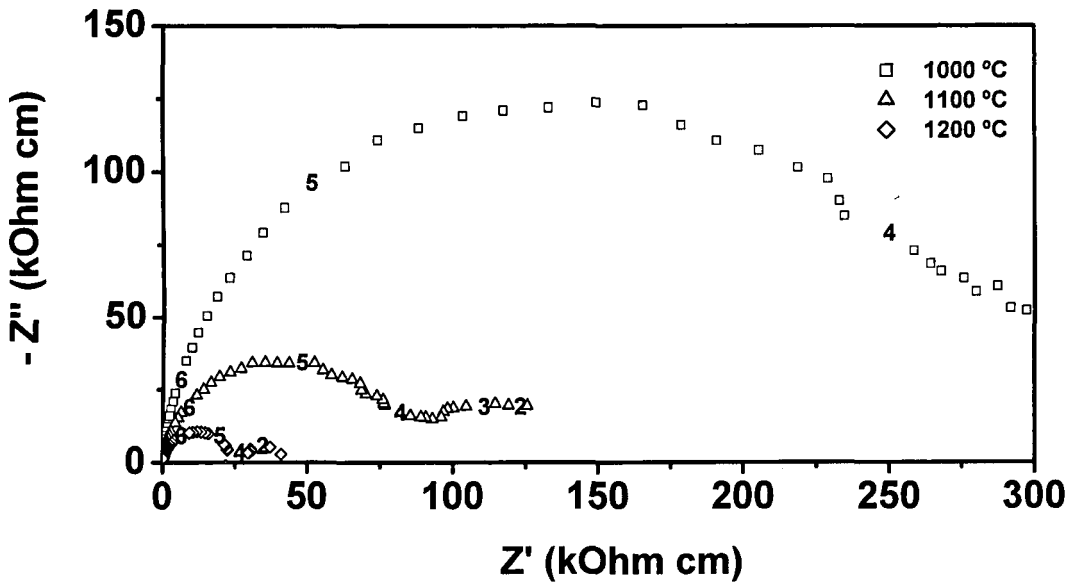


Fig. 34. Diagramas de impedância do corpo cerâmico  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  sinterizado a  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h, obtido a partir de pós preparados pelo método dos precursores poliméricos, contendo 0,8 mol de  $\text{MgO}$ .

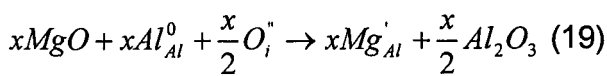


**Fig. 35.** Diagramas de impedância do corpo cerâmico  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  sinterizado a  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h, obtido a partir de pós preparados pelo método dos precursores poliméricos, contendo 1,2 mol de  $\text{MgO}$ .

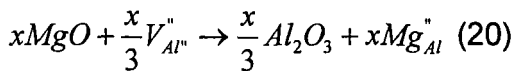
Na Figura 36 estão representados os diagramas de impedância para o  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , medidos a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  e sinterizados a  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h, obtidos a partir de pós preparados pelo método dos precursores poliméricos e por mistura de óxidos.

Para o método químico pode-se notar o efeito da concentração de  $\text{MgO}$  na resistividade total. A resistividade diminui com o aumento da concentração até 0,8 mol. Isto ocorre devido à substituição do íon  $\text{Mg}^{2+}$  pelo íon  $\text{Al}^{3+}$  no bloco espinélio causando os três efeitos [18].

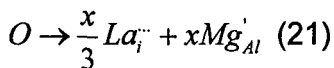
O primeiro efeito está relacionado com a remoção do íon oxigênio interfacial nos blocos de condução de  $\text{La}^{3+}$ :



O segundo é a remoção de vacâncias de  $\text{Al}^{3+}$  que mantém eletrostaticamente o  $\text{La}^{3+}$ :



O terceiro é o aumento da quantidade do íon condutor  $La^{3+}$ :



Também pode-se observar na Figura 36 que o  $La\beta-Al_2O_3$  apresenta menor valor de resistividade quando preparado por mistura de óxidos. Os maiores valores de resistividade para o  $La\beta-Al_2O_3$  preparado pelo método dos precursores poliméricos é resultado da elevada porosidade presente no material. A resistividade depende da porosidade entre amplos limites [58]. Estes limites são idealizados como capacitores de placas paralelas. Portanto a alta resistividade (baixa condutividade) da porosidade está em série com o sólido por onde ocorrerá passagem do fluxo elétrico. Este modelo pode ser representado através da equação:

$$\rho_T = f_s \rho_s + f_p \rho_p \quad (22)$$

onde  $\rho_T$  é a resistividade total,  $\rho_s$  é a resistividade da fase sólida,  $\rho_p$  é a resistividade do poro e  $f$  é a fração em volume para cada fase.

Estão representados na Figura 37 os gráficos de  $(\ln \rho)$  versus  $(1000/T)$  para o  $La\beta-Al_2O_3$  sinterizado a 1600 °C por 2 h, obtido a partir de pós preparados pelo método dos precursores poliméricos e por mistura de óxidos. Posteriormente obteve-se os segmentos de reta, no qual as energias de ativação térmica  $E_a$  (Tabela 8) foram obtidas a partir do coeficiente angular das retas.

Pode-se notar que a resistividade da amostra com 0,8 mol MgO é menor que a com 1,2 mol, provavelmente devido às mudanças nos parâmetros de rede ou a não solubilidade total do  $Mg^{2+}$  na rede cristalina do  $La\beta-Al_2O_3$ .



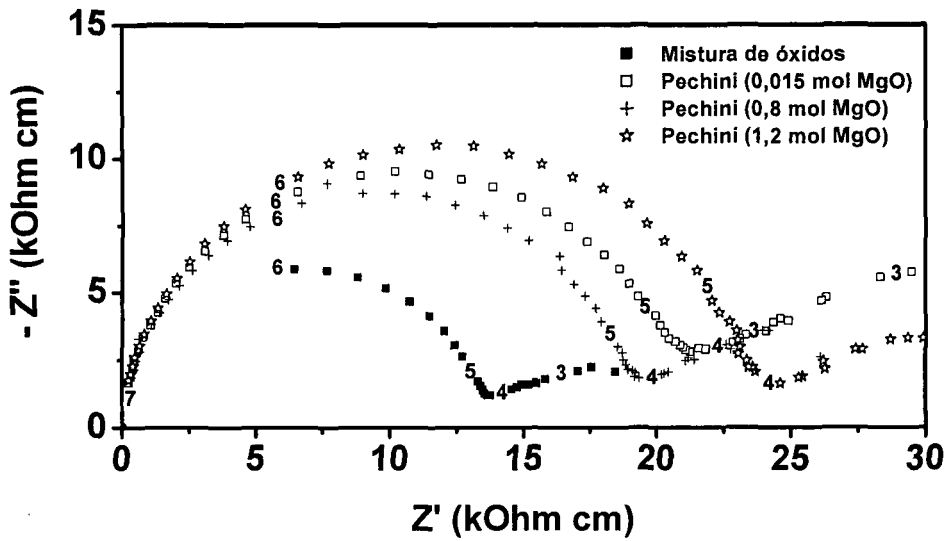


Fig. 36. Diagramas de impedância dos corpos cerâmicos  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  sinterizados a 1600 °C por 2 h, obtidos a partir de pós preparados pelo método dos precursores poliméricos e por mistura de óxidos com diferentes quantidades de MgO, medidos a 1200 °C.

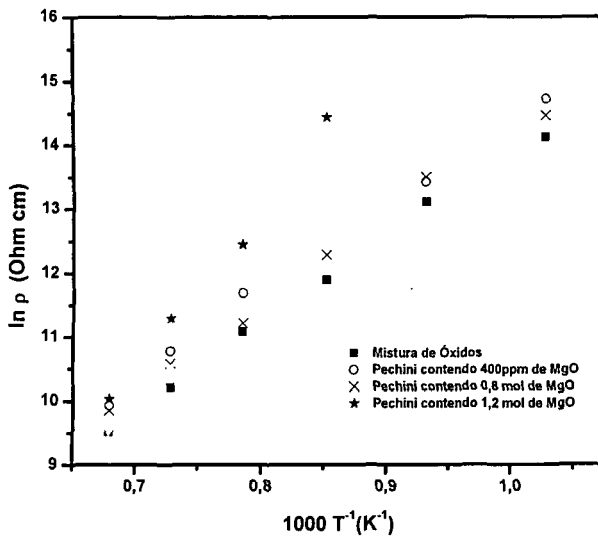


Fig. 37. Gráficos de Arrhenius para os corpos cerâmicos  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  sinterizados a 1600 °C por 2 h, a partir de pós obtidos pelo método dos precursores poliméricos e por mistura de óxidos com diferentes quantidades de MgO.

**Tabela 8** – Valores da energia de ativação obtidos dos gráficos de Arrhenius (Figura 37).

<i>Método de obtenção</i>	<i>Quantidade de MgO (mol)</i>	<i>Energia de ativação (eV)</i>
Mistura de Óxidos	0,015	1,2
Pechini	0,015	1,2
Pechini	0,8	1,2
Pechini	1,2	2,1

#### **4. 13 - Medidas da força eletromotriz E em função do teor de oxigênio**

A realização de medidas da *fem* em função da pressão parcial de oxigênio é importante tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico no estudo de materiais. Os resultados apresentados mostram ser possível construir sensores de oxigênio à base de  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , que apresentam resposta elétrica reprodutiva a 1000 °C.

As Figuras 38, 39 e 40 mostram a força eletromotriz do sensor de  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , contendo 0,015 mol de MgO, em função da quantidade de oxigênio e o tempo de resposta.

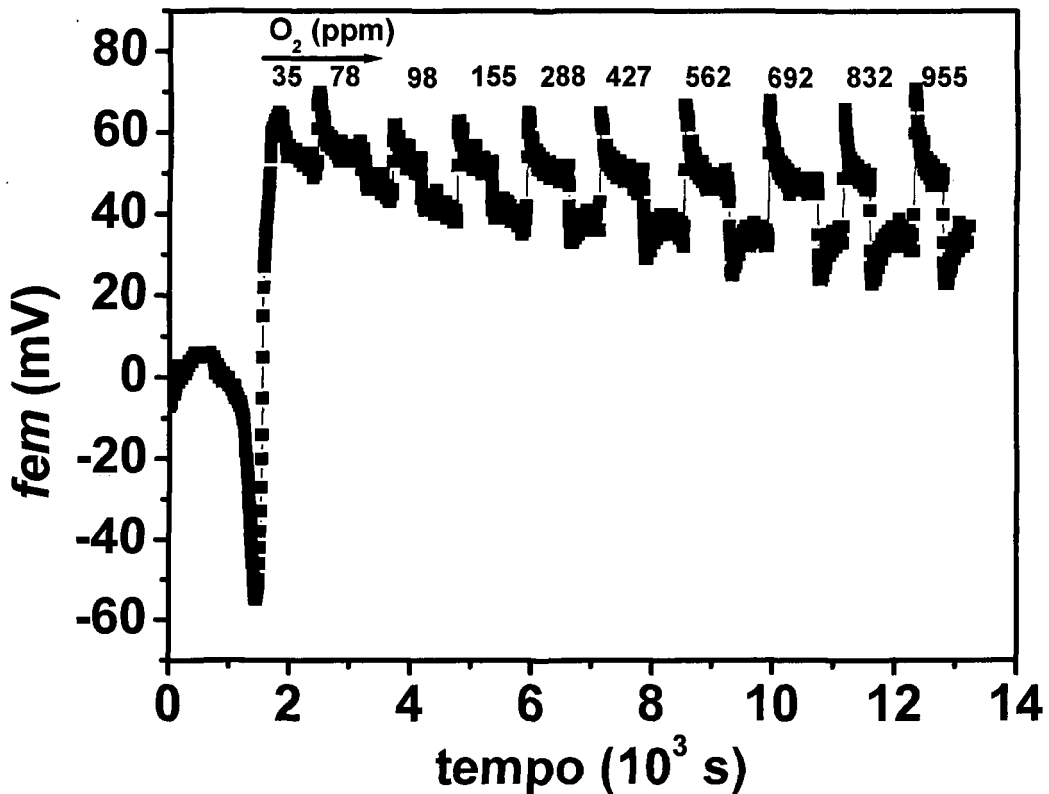


Fig. 38. Tempo de resposta do sensor à base de  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  em diferentes teores de oxigênio presente no gás vetor. Tempo de fluxo de oxigênio de 10 min.

Pode-se observar que o sensor respondeu a todas as quantidades de oxigênio adicionadas ao gás vetor, sendo que o tempo de resposta obtido foi de aproximadamente 27 s. Para efeito comparativo, estudos mostram que o tempo de resposta a 1600 °C do eletrólito sólido de zircônia:magnésia na forma de tubo, utilizando eletrodo de referência de  $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$  [17] e  $\text{Mo-MoO}_2$  [59], é de aproximadamente 6-10 s e 6 s. Portanto o tempo de resposta obtido neste trabalho deverá ser menor que 27 s com o aumento da temperatura de funcionamento do sensor de oxigênio.

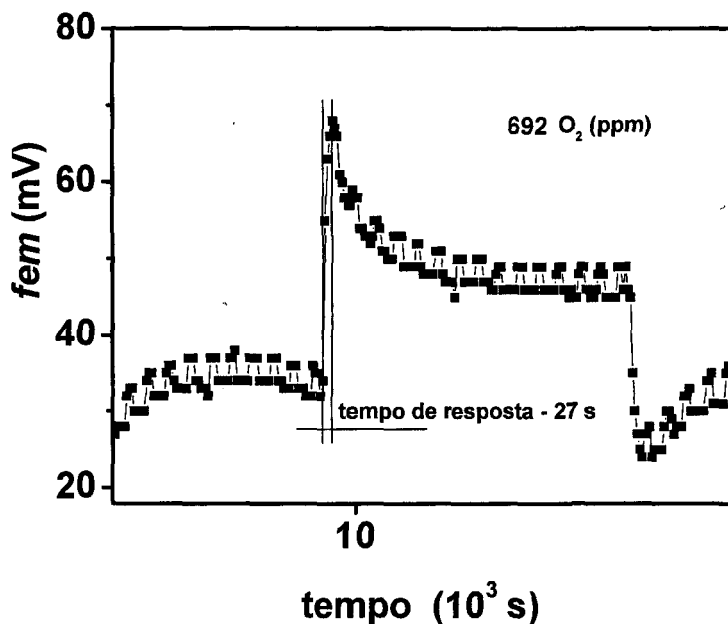


Fig. 39. Tempo de resposta do sensor à base de  $La\beta-Al_2O_3$  com teor de 692 ppm de oxigênio presente no gás vetor. Tempo de fluxo de oxigênio de 10 min.

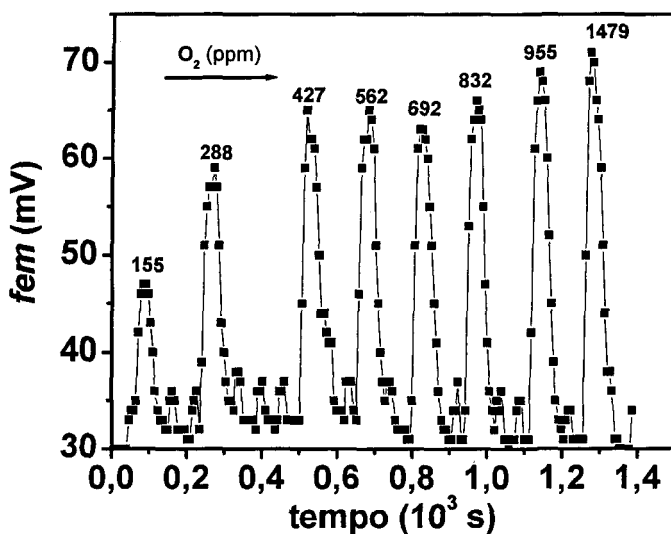
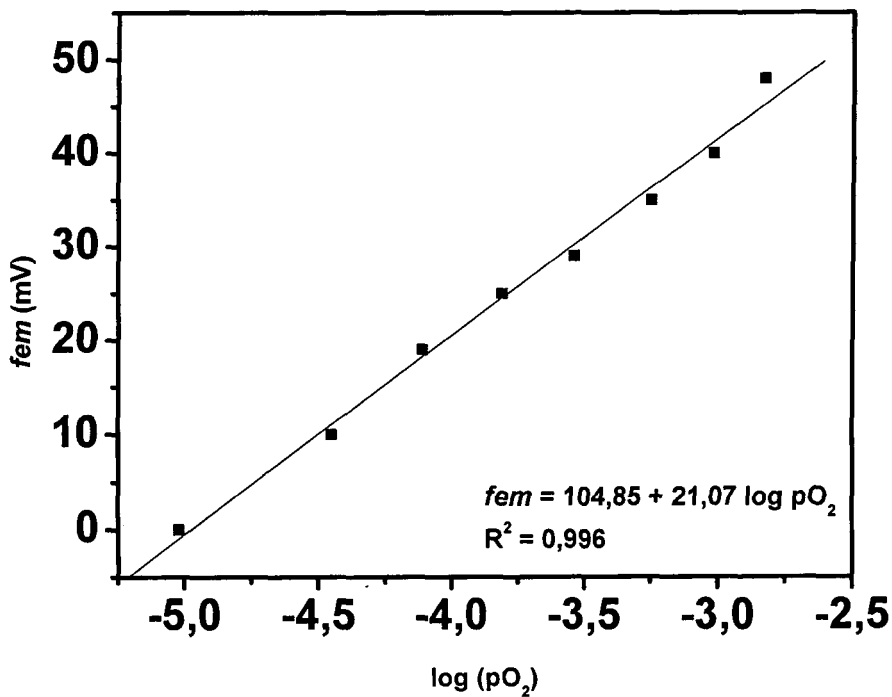


Fig. 40. Tempo de resposta do sensor à base de  $La\beta-Al_2O_3$  com diferentes teores de oxigênio presente no gás vetor. Tempo de fluxo de oxigênio de 30 s.

Teoricamente, quando os eletrodos do sensor estão em equilíbrio com o gás, a força eletromotriz  $E$  do sensor é dada pela lei de Nernst (equação 4). Se a pressão  $p_{ref}$  e temperatura são mantidas constantes, então a tensão  $E$  do sensor é proporcional a pressão parcial de oxigênio  $pO_2$ .

A Figura 41 apresenta a força eletromotriz do sensor à base de  $La\beta-Al_2O_3$  em função da pressão parcial de oxigênio medida a  $1000\text{ }^\circ C$ . Pode-se observar que a curva  $E(\log pO_2)$  tem uma dependência linear com a pressão parcial de oxigênio, indicando um bom funcionamento do sensor nestas condições.



**Fig. 41.** Dependência da força eletromotriz ( $fem$ ) do sensor à base de  $La\beta-Al_2O_3$  com a pressão parcial de oxigênio (lei de Nernst). A reta e os parâmetros ajustados correspondem ao ajuste linear dos valores experimentais.

## 5 – CONCLUSÕES

- Foi desenvolvido um roteiro experimental para a preparação de pós cerâmicos nanométricos de  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  pelo método dos precursores poliméricos.
- Foi verificado que os pós não são sinterativos por causa da presença de carbonato, de aglomerados fortes e devido à morfologia de grãos, que não favorecem a densificação.
- Foi determinado o tempo de resposta relativo do sensor à base de  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  para diferentes teores de oxigênio: aproximadamente 27 s, considerado adequado para sensores metalúrgicos.
- Foi verificado que o sensor de oxigênio à base de  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  obedece a equação de Nernst.
- A análise do comportamento elétrico e os valores da força eletromotriz gerada sob diferentes teores de oxigênio na faixa 10 ppm - 1000 ppm a 1000 °C evidencia a possibilidade de uso do  $\text{La}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  na preparação de tubos cerâmicos para aplicação em sensores de oxigênio a altas temperaturas.

## REFERÊNCIAS

- [1] H. Rickert, *Electrochemistry of solids*, Springer-Verlag, New York, **7** (1982) 1-3.
- [2] R. M. Dell, A. Hoper, *Solid Electrolytes*, P. Hagenmuller and W. Van Gool, New York (1978) 291.
- [3] - E. C. Subbarao, *Solid electrolytes and their applications*, Plenum Press, New York (1980).
- [4] "Science and Technology of Zirconia I", in *Adv. Ceram.*, eds. A. H. Heuer, L. W. Hobbs, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, **3** (1981).
- [5] "Science and Technology of Zirconia II", in *Adv. Ceram.*, eds. N. Claussen, M. Rühle, A. H. Heuer, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio **12** (1984).
- [6] "Science and Technology of Zirconia III", in *Adv. Ceram.*, eds S. Somiya, N. Yamamoto, H. Yanagida, Am. Ceram. Soc., Westerville, Ohio, **24** (1988).
- [7] "Science and Technology of Zirconia V", eds. S. P. S. Badwal, M. J. Bannister, R. H. J. Hannick, Technomic, Lancaster, UK (1993).
- [8] R. Muccillo, N. H.Saito, E. N. S Muccillo, *Mater. Lett.* **25** (1995) 165.
- [9] C. W. Tanner, A. V. Virkar, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 1386.
- [10] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy - Emphasizing Solid Materials and Systems*, Wiley Interscience, New York (1987).
- [11] M. Iwase, A. Mclean, *Solid State Ionics* **5** (1981) 571.
- [12] S. Ovtchinnikov, S. Kasakov, D. Janke, *Ironmaking and Steelmaking* **30** (2003) 487.
- [13] D. J. Fray, *Solid State Ionics* **86-88** (1996) 1045.
- [14] J. Sun, C. Jin, L. Li, Y. Hong, *J. Univ. Sci. and Techn. Beijing* **8** (2001)137.
- [15] Q. Liu, *Solid State Ionics* **86-88** (1996) 1037.
- [16] M. Iwase, M. Yamamoto, M.Tanida, T. Mori, *Trans. ISIJ* **22** (1982) 349.
- [17] Q., Liu, S. An, W. Qiu, *Solid State Ionics* **121** (1999) 61.
- [18] C. Jin, L. Li, Y. Hong, *Solid State Ionics* **113-115** (1998) 521.
- [19] B. Ellis, M. J. Geselbracht, B. J. Johnson, G. C. Lisensky, W. R. Robinson, *Teaching General Chemistry*, American Chemical Society (1993).

- [20] J. A. Varela, Apostila: Processos químicos para produção de pós cerâmicos, UNESP (1992).
- [21] W. Li, M. W. Zhuo, J. L. Shi, *Mater. Lett.* **58** (2004) 365.
- [22] L. Smart, E. Moore, *Solid State Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Ed., Chapman and Hall (1995).
- [23] R. E. Jones, *Microelectronic Engineer* **3** (1995) 123.
- [24] M. P. Pechini, U. S. Patent, 3330697 (1967).
- [25] N. Iyi, Z. Inoue, S. Takekawa, S. Kimura, *J. Solid St. Chem.* **54** (1984) 70.
- [26] M. Gasperin, M. C. Saine, *J. Solid St. Chem.* **54** (1984) 61.
- [27] X. H. Wang, A. M. Lejus, D. Viven, R. Collongues, *Mater. Res. Bull.* **23** (1988) 43.
- [28] Find It, Searches Inorganic Crystal Structure, NIST - National Institute of Standards and Technology, version 1.3.1, database - December 2003.
- [29] D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Ed., Oxford University Press, Oxford (1998) 757-762.
- [30] K. A. Berry, M. P. Harmer, *J. Am. Ceram. Soc.* **69** (1986) 143.
- [31] T. Sakuma, *Mater. Sci. Forum* **204-206** (1996) 109.
- [32] A. Szegvari, M. Yang, "Attritor Grinding and Dispersing Equipment", Seminar on "Dispersion of Pigments and Resins in Fluid Media", Kent State University, Kent, Ohio (1999) 8 pp.
- [33] User manual Granulometer 1064, Compagnie Industrielle des Lasers (1992).
- [34] P. A. Webb, C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics Instrument Corporation (1997).
- [35] Instruction Manual Multivolume Pycnometer Micromeritics 1305 (1987).
- [36] M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis*, Chapman and Hall, New York (1988).
- [37] E. Post, J. Blumm, *Netzsch Industrial Applications, Thermal Analysis for Ceramic Materials, DTA/DSC, TG, DIL, STA-MS, LFA*, 2<sup>nd</sup> Ed. (1997).
- [38] R. M. German, *Sintering Theory and Practice*, Wiley-Interscience, New York (1996) 26.
- [39] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2<sup>nd</sup> Ed., Addison-Wesley, Massachusetts (1978) 86.



- [40] J. I. Goldstein, H. Yakowitz, *Practical Scanning Electron Microscopy*, Plenum Press, New York (1975) 582.
- [41] A. F. Padilha, F. A. Filho, *Técnicas de Análise Microestrutural*, Hemus, S. Paulo, Brasil (1985) 94.
- [42] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordinate Compounds*, 4<sup>th</sup> Ed., Wiley-Interscience, New York (1986) 231.
- [43] D. Z. de Florio, *Estudos de sinterização e de envelhecimento térmico de cerâmicas de zircônia-ítria por espectroscopia de impedância*, dissertação de mestrado, IPEN-USP (1998) 38.
- [44] M. C. Steil, F. C. Fonseca, Y. V. França, J. F. Q. Rey, E. N. S. Muccillo, R. Muccillo, *Cerâmica* **48** (2002) 146.
- [45] V. C. Pandolfelli, J. H. C. Castro, J. R. Casarini, *Cerâmica* **29** (1983) 159.
- [46] B. Klingenberg, M. A. Vannice, *Chem. Mater.* **8** (1996) 2755.
- [47] D. Zhou, G. Huang, X. Chen, J. Xu, S. Gong, *Mater. Chem. Phys.* **84** (2004) 33.
- [48] M. T. Hernández, M. González, *J. Eur. Ceram. Soc.* **22** (2002) 2861.
- [49] B. Carrol, R. C. Ropp, *J. Am. Ceram. Soc.* **63**, 7-8 (1980) 416.
- [50] D. R. Vollet, D. A. Donatti, R. N. Domingos, H. C. Junior, *Ecl. Quím.* **21** (1996), 11.
- [51] K. Wefers, C. Misra, *Alcoa Technical Paper* 19 (1987).
- [52] JCPDS card n. 33-0699 (1998).
- [53] JCPDS card n. 85-1071 (1998).
- [54] JCPDS card n. 46-1212 (1997).
- [55] <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/lmgp-laugier-bochu/>
- [56] C. B. Solano, L. Esquivias, G. L. Messing, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 5 (1999) 1318.
- [57] J. E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids* **30** (1969) 2657.
- [58] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, Wiley - Interscience, New York (1976) 518.
- [59] K. Yamada, Y. Shinya, *Solid State Ionics* **3-4** (1981) 595.