

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais



DISSERTAÇÃO

**Obtenção de alumina porosa por meio de
réplica de fibras orgânicas**

Tiago Delbrücke

Pelotas, 2012

Tiago Delbrücke

***Obtenção de alumina porosa por meio de
réplica de fibras orgânicas***

Pelotas – RS

Abril / 2012

Tiago Delbrücke

***Obtenção de alumina porosa por meio de
réplica de fibras orgânicas***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (área de concentração: Materiais Nanoestruturados)

Orientador:

Prof. Dr. Sergio da Silva Cava

MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Pelotas – RS

Abril / 2012

Dissertação de Mestrado sob o título “*Obtenção de alumina porosa por meio de réplica de fibras orgânicas*”, defendida por Tiago Delbrücke e aprovada em 20 de Abril de 2012, em Pelotas, Rio Grande do Sul, pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Sergio da Silva Cava
Centro de Desenvolvimento Tecnológico - UFPEL
Orientador

Prof. Dr. Evandro Piva
Faculdade de Odontologia - UFPEL

Prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani
Departamento de Química - UEPG

A dúvida é o principio da sabedoria.

Aristóteles

Agradecimentos

Dedico meus sinceros agradecimentos para:

– o professor doutor, Sergio da Silva Cava, por ser antes de orientador, amigo. Pela confiança, orientação e incentivo;

– a equipe do Laboratório de Engenharia de Materiais do Centro de Desenvolvimento Tecnológico da UFPEL, em especial ao colega, aluno de iniciação científica, Rogério Gouvêa, pela ajuda e sempre disponibilidade durante toda a execução deste trabalho;

– o coordenador do curso de Graduação em Engenharia de Materiais, professor doutor Neftalí Lenin Villarreal Carreño, pelo apoio sempre manifestado;

– aos professores doutores César Antonio Oropesa Avellaneda, Fabrício Aulo Ogliari e Margarete Regina Freitas Gonçalves pelo apoio e incentivo sempre demonstrados;

– o professor doutor , Ricardo Alberto Neto Ferreira e à equipe do CDTN - Belo Horizonte pelo auxílio nas medidas e análises térmicas;

– a Cristiane Wienke Raubach Ratmann pelo auxílio e interpretação das caracterizações;

– a minha companheira, Ana Cândida, pelo apoio e pelo grande incentivo;

– aos meus pais, Celso Delbrücke e Ana Noely Delbrücke, que com muita luta e perseverança, criaram e educaram os três filhos. Eles foram, são e sempre serão a minha referência;

– a Agência Espacial Brasileira, CAPES e CNPq pelo suporte financeiro;

– todos os colegas do Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais da UFPEL.

Resumo

Este trabalho tem como objetivo a sintetizar materiais cerâmicos porosos constituídos de Al_2O_3 por meio do método de solução precursora de cátions replicados em matriz orgânica fibrosa de algodão. Os corpos porosos à verde, resultantes da mistura entre a solução precursora e algodão, foram queimados a temperaturas na faixa de 100-1600°C. Como resultado, obteve-se a evolução do processo de formação do corpo poroso e a eliminação de orgânicos das fibras e solução precursora por meio de MEV e TG. Observou-se uma estrutura constituída de poros abertos e grãos nanométricos conectados entre si. Apesar da baixa porosidade calculada geometricamente, em torno de 40%, por meio de fisissorção de nitrogênio determinou-se uma área superficial específica de $14 \text{ m}^2/\text{g}$, resultado de uma boa sinterização do corpo poroso. Métodos analíticos (EDX e DRX) confirmaram a presença majoritária de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nas amostras sinterizadas. As propriedades térmicas das amostras sinterizadas foram obtidas pelo método Laser Flash. Desta forma, determinou-se um resultado de condutividade térmica $K=1,63 \text{ K W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Coerente com os resultados, pode-se constatar que a fibra Al_2O_3 possui potencial para aplicações como material isolante.

Abstract

This work aims the synthesis of porous ceramic materials consisting of Al_2O_3 by the method of solution precursor cations replicated in the organic matrix of fibrous cotton. The porous green bodies, the mixing between the precursor solution and cotton were fired at temperatures in the range of 100-1600°C. As a result it was we obtained the evolution of the process of forming the porous body and disposal as organic fibers and precursor solution by SEM and TG. It was showed a structure consisting of open pores and grains nanometric interconnected. Despite the low porosity calculated geometrically around 40% by nitrogen physisorption determined whether a specific surface area of 14 m^2/g , which shows a good sintering the porous body. Analytical methods (EDX and XRD) showed the predominant presence of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in the sintered samples. Thermal properties of the sintered samples were obtained by the Laser Flash. Thus, it was determined if a result of thermal conductivity $K=1,63 \text{ K W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Showing thereby the fiber Al_2O_3 has potential uses as insulating material.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Lista de símbolos e abreviações	p. 12
1 Introdução	p. 13
1.1 Cerâmicas	p. 14
1.2 Materiais isolantes térmicos	p. 15
1.2.1 Classificação dos refratários	p. 16
1.2.2 Aplicações de refratários	p. 17
1.2.3 Aplicação aeroespacial	p. 18
1.3 Alumina como material refratário	p. 18
1.3.1 α -Al ₂ O ₃	p. 19
1.3.2 γ -Al ₂ O ₃	p. 19
1.3.3 Transição de fases da Al ₂ O ₃	p. 20
1.4 <i>Biotemplate</i> - Modelos naturais de réplica	p. 22
1.5 Objetivos	p. 24
2 Metodologia	p. 25
2.1 Métodos de síntese química	p. 25
2.1.1 Preparação da solução precursora	p. 25
2.2 Método da réplica em matriz orgânica fibrosa	p. 26

2.2.1	Impregnação da solução precursora cerâmica de $\text{Al}(\text{OH})_3$ em matriz orgânica	p. 27
2.3	Tratamentos térmicos	p. 27
2.3.1	Queima de material orgânico	p. 27
2.3.2	Calcinação	p. 27
2.3.3	Sinterização	p. 27
2.4	Caracterização	p. 28
2.4.1	Espectrometria de Fluorescência de Raios X	p. 28
2.4.2	Difração de Raios X	p. 29
2.4.3	Área de Superfície Específica	p. 29
2.4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	p. 29
2.4.5	Determinação da porosidade	p. 29
2.4.6	Medidas térmicas	p. 30
3	Resultados e discussão	p. 31
3.1	Caracterização dos corpos porosos de Al_2O_3	p. 31
3.1.1	Espectrometria de Fluorescência de Raios X	p. 31
3.1.2	Difração de Raios X	p. 31
3.1.3	Análise Termogravimétrica	p. 31
3.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	p. 31
3.1.5	Área de Superfície Específica	p. 34
3.1.6	Determinação da porosidade	p. 34
3.1.7	Propriedades Termofísicas	p. 37
3.2	Discussão	p. 37
4	Conclusões	p. 40
5	Sugestões para trabalhos futuros	p. 41

Referências Bibliográficas

p. 42

Anexos

47

Lista de Figuras

1.1	Estrutura cristalina da α -Al ₂ O ₃ (MARCOS, 2011).	p. 20
1.2	Estrutura cristalina da γ -Al ₂ O ₃ (CAVA, 2003).	p. 21
1.3	Ilustração esquemática do fenômeno de crescimento da α -Al ₂ O ₃ e cristálitos da α -Al ₂ O ₃ , e da transformação de fase γ - a α -Al ₂ O ₃ (CHANG et al., 2001).	p. 22
1.4	Imagem de MEV de algodão comercial.	p. 23
1.5	Esquema da metodologia adotada, conhecida como réplica em matriz orgânica fibrosa (STUDART et al., 2006).	p. 24
2.1	Fluxograma dos métodos de rota de processamento utilizados para a produção dos corpos porosos de Al ₂ O ₃	p. 26
3.1	Difratograma de Raios X do corpo poroso de Al ₂ O ₃	p. 32
3.2	Análise Termogravimétrica do corpo poroso.	p. 32
3.3	Imagens de MEV (a) algodão comercial e dos corpos porosos de Al ₂ O ₃ nas temperaturas de (b)100°C, (c)200°C, (d)400°C, (e)700°C e (f)1000°C no aumento de 500x.	p. 33
3.4	Imagens de MEV (a) Corpo poroso de Al ₂ O ₃ sinterizado no aumento de 500x, (b)Corpo poroso de Al ₂ O ₃ sinterizado no aumento de 8000x.	p. 35
3.5	Imagens de MEV (a) Corpo poroso de Al ₂ O ₃ sinterizado no aumento de 8000x, (b)Distribuição e tamanho de poros analisados pelo software Quantikov do corpos poroso de Al ₂ O ₃	p. 36
3.6	Análise da área superficial do corpo poroso de Al ₂ O ₃	p. 37

Lista de Tabelas

2.1	Reagentes utilizados na obtenção dos corpos coporosos de Al_2O_3 . . .	p. 26
3.1	Propriedades físico-geométricas do corpo poroso de Al_2O_3	p. 34
3.2	Análise de condutividade térmica pelo Método Flash Laser do corpo poroso de Al_2O_3	p. 37

Lista de símbolos e abreviações

B.E.T.	Método de Brunauer, Emmett e Teller
B.J.H.	Barret-Joyner-Halenda
TG	Termogravimetria
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
DRX	Difração de Raios X
EDX	Espectrometria de Fluorescência de Raios X
Al₂O₃	Óxido de Alumínio - Alumina
α-Al₂O₃	Alumina alfa - coríndon
γ-Al₂O₃	Alumina gama

1 *Introdução*

Materiais porosos apresentam propriedades especiais e funções que normalmente não podem ser alcançadas por seus homólogos convencionais densos. Portanto, encontram-se muitas aplicações para materiais porosos na forma de produtos finais e em vários processos tecnológicos. Materiais macroporosos são utilizados em diversas formas e composições na vida cotidiana, incluindo, por exemplo, espumas poliméricas para embalagens, estruturas leves de alumínio em edifícios e aeronaves, bem como cerâmica porosa para purificação de água (STUDART et al., 2006; SHACKELFORD, 2008).

Um número crescente de aplicações que exigem o desenvolvimento de cerâmicas avançadas têm aparecido nas últimas décadas, especialmente em ambientes onde às temperaturas elevadas, o desgaste extenso e meios corrosivos estão presentes. Tais aplicações incluem, por exemplo, a filtração de metais fundidos, isolamento térmico de alta temperatura, suporte para reações catalíticas (ZIVCOVA et al., 2009; COLOMBO, 2008; FIERRO; PAWELEC, 2011), filtração de partículas dos gases de escape de motores diesel, e filtração de gases quentes corrosivos em diversos processos industriais (WU; KUZNETSOV; JASPER, 2011; OKADA et al., 2009; DONG et al., 2007). As vantagens da utilização de cerâmica porosa nestas aplicações são geralmente o ponto de fusão elevado, propriedades eletrônicas adequadas, boas resistências à corrosão e ao desgaste, em combinação com as características adquiridas pela substituição do material sólido por vazios no componente. Tais características incluem baixa massa térmica, baixa condutividade térmica, permeabilidade controlada, alta área superficial, baixa densidade, alta resistência específica e baixa constante dielétrica (STUDART et al., 2006; SCHACHT, 2004). Essas propriedades podem ser adaptadas para cada aplicação específica, controlando a composição e a microestrutura da cerâmica porosa (DONG et al., 2007; CHRONAKIS, 2005).

O presente trabalho apresenta uma metodologia simples e versátil para a preparação de corpos porosos sinterizados obtidos por impregnação de fibras orgânicas. Os

corpos porosos de Al_2O_3 foram sintetizados através de método misto de síntese química (BÔAS; SALOMÃO; PANDOLFELLI, 2007; DAREZERESHKI et al., 2011; CAVA et al., 2007) e réplica em matriz orgânica (STUDART et al., 2006; SONG et al., 2010) visando a obtenção de corpos porosos sinterizados com propriedades térmicas adequadas para aplicações em materiais refratários.

1.1 Cerâmicas

As cerâmicas são altamente resistentes ao calor, a corrosão e ao desgaste, não se deformam sob esforço e são menos densas que os metais usados para aplicação a altas temperaturas. Algumas cerâmicas usadas, por exemplo, em aeronaves, mísseis e espaçonaves, pesam geralmente apenas 40% de peso dos componentes metálicos que elas substituem. Apesar de todas essas vantagens, o uso de cerâmicas como materiais de engenharia tem sido limitado porque elas são extremamente quebradiças. Enquanto um componente metálico pode sofrer pressão quando golpeado, uma peça de cerâmica normalmente estilhaça. Os componentes cerâmicos também são difíceis de serem fabricados sem defeitos, na realidade, altos custos de fabricação e a incerteza na confiabilidade do componente são barreiras que devem ser vencidas antes das cerâmicas serem utilizadas na substituição de metais e outros metais estruturais. Conseqüentemente, a atenção tem sido focalizada atualmente no processamento de materiais cerâmicos, bem como na formação de materiais cerâmicos compósitos e no desenvolvimento de revestimentos cerâmicos finos nas superfícies de metais convencionais (RÖDEL et al., 2009; ROSSNER, 2011).

As cerâmicas são comumente divididas em dois grandes grupos:

- Cerâmica tradicional: inclui cerâmica de revestimentos, de base argilosa, como ladrilhos, azulejos e também potes, vasos, tijolos e outros objetos que não tem requisitos tão elevados se comparados ao grupo seguinte (DUTRA et al., 2009; KRAKOWIAK; LOURENÇO; ULM, 2011);
- Avançada ou de engenharia: geralmente são materiais com especificações maiores e obtidos a partir de matéria prima mais pura, como ferramentas de corte para usinagem, tijolos refratários para fornos, entre muitos outros (RÖDEL et al., 2009; ASLANTAS; UCUN; CICEK, 2012; YANG et al., 2012).

Assim, as cerâmicas, principalmente os novos compósitos cerâmicos, são muito

utilizados na indústria de ferramentas de corte, circuitos integrados semicondutores, fabricação de ladrilhos cerâmicos para superfície do ônibus espacial. Alguns materiais cerâmicos apresentam propriedades piezoelétricos, o que significa que geram um potencial elétrico quando sujeitos a esforço mecânico, entre muitas outras aplicações (ASLANTAS; UCUN; CICEK, 2012; JEONG et al., 2012; SHACKELFORD, 2008; PRASAD et al., 2012).

Uma importante classe de cerâmicas que são utilizadas em larga escala são as cerâmicas refratárias. Esses materiais destacam-se por apresentar propriedades que incluem a capacidade de suportar altas temperaturas sem fusão ou decomposição e a capacidade de remanescer não reagidos e inertes quando expostos a ambientes severos. Em adição, a capacidade de proporcionar isolamento térmico é muitas vezes uma consideração importante. Naturalmente, o desempenho de uma cerâmica refratária, em um grande grau, depende de sua composição (YANG et al., 2012; JANA; GANESAN, 2011; BÔAS; SALOMÃO; PANDOLFELLI, 2007). Uma interessante aplicação, que leva em conta as propriedades térmicas das cerâmicas refratárias, é o seu uso na indústria aeroespacial, onde é utilizada em revestimentos como isolante térmico dos ônibus espaciais (SHACKELFORD, 2008; LI et al., 2012; ZAPLATVNSKY, 1972).

1.2 Materiais isolantes térmicos

Chama-se isolante térmico um material ou uma estrutura que dificulta a dissipação de calor, é usado na construção e tem como característica a resistência térmica. Por estabelecer uma barreira à passagem do calor entre dois meios que naturalmente tenderiam rapidamente a igualarem suas temperaturas (CABRERA, 2007).

O melhor isolante térmico é o vácuo, mas devido à grande dificuldade de obtenção e manter condições de vácuo, é empregado em muito poucas ocasiões, limitadas em escala. Na prática se utiliza ar, que graças a sua baixa condutividade térmica e um baixo coeficiente de absorção da radiação, constitui um elemento muito resistente à passagem de calor (CABRERA, 2007).

Por estas razões são utilizados como isolamento térmico materiais cerâmicos porosos ou fibrosos, capazes de imobilizar o ar seco e confiná-lo no interior de células mais ou menos estanques (SCHACHT, 2004; JANA; GANESAN, 2011).

1.2.1 Classificação dos refratários

O desempenho de uma cerâmica refratária depende de sua composição. Neste contexto existem várias classificações, quais sejam, refratários ácidos, neutros, básicos e especiais (SCHACHT, 2004; GARCIA; CRUZ; BRAGANCA, 2009; CANNIO; HANUSKOVA, 2009; JANA; GANESAN, 2011; MOON et al., 2012; HU; WANG; HUANG, 2011).

Refratários ácidos

O principal ingrediente para os refratários de sílica, às vezes denominados refratários ácidos, é sílica. Estes materiais são bem conhecidos por suportar carga a alta temperatura. A presença de concentrações mesmo pequenas de alumina tem uma influência adversa no desempenho destes refratários. Estes materiais refratários são também resistentes a escórias que sejam ricas em sílica (denominadas escórias ácidas) e são às vezes usados como vasos de contenção (armazenamento) para elas. Por outro lado, eles são prontamente atacados por escórias compostas de uma alta proporção de CaO e/ou MgO (escórias básicas) e contato com estes materiais óxidos deveria ser evitado (SCHACHT, 2004; CANNIO; HANUSKOVA, 2009).

Refratários neutros

Os refratários neutros, chamados refratários sílico-aluminosos, possuem como principais ingredientes misturas de argilas sílico-aluminosas de alta pureza, alumina e sílica, usualmente contendo entre 25 e 45% em peso de alumina (SCHACHT, 2004; GARCIA; CRUZ; BRAGANCA, 2009).

Refratários básicos

Os refratários que são ricos em periclásio, ou magnésia (MgO), são denominados básicos, podem conter também compostos de cálcio, cromo e ferro. A presença de sílica é deletéria ao seu desempenho em alta temperatura. Refratários básicos são especialmente resistentes ao ataque por escórias contendo altas concentrações de MgO e CaO (SCHACHT, 2004; CANNIO; HANUSKOVA, 2009).

Refratários especiais

Materiais cerâmicos refratários são usados para aplicações refratárias bastante especializadas. Alguns desses são materiais óxidos de relativamente alta pureza, muitos dos quais podem ser produzidos com pouca porosidade. Incluídos nesse grupo estão alumina, sílica, magnésia, berília (BeO), zircônia (ZrO_2) e mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$). Outros incluem compostos de carbetos, em adição ao carbono e grafita (SCHACHT, 2004; JANA; GANESAN, 2011; MOON et al., 2012; HU; WANG; HUANG, 2011).

1.2.2 Aplicações de refratários

A escolha de determinado tipo de refratário depende da aplicação do mesmo. Algumas aplicações requerem materiais refratários especiais. Zircônia é usado quando o material deve suportar temperaturas extremamente altas. O carbeto de silício e o carbono são outros materiais refratários usados em condições severas de temperatura, mas eles não podem ser usados em contato com o oxigênio, uma vez que eles oxidam. Os óxidos de alumínio, silício e magnésio são os materiais mais usados na produção de refratários por possuírem alta estabilidade térmica e baixa condutividade térmica. Outro óxido normalmente encontrado é o óxido de cálcio. Os materiais refratários devem ser estáveis química e fisicamente a altas temperaturas. Dependendo da aplicação, devem possuir alta resistência ao choque térmico, ser quimicamente inertes e possuir faixas específicas de expansão térmica (SHACKELFORD, 2008; SCHACHT, 2004; MOON et al., 2012; ZAPLATVNSKY, 1972; BASU; BALANI, 2011).

Principais aplicações de materiais refratários

- Indústria do petróleo: usados no revestimento interno de equipamentos, tais como: fornos de aquecimento de carga, fornalhas de geradores a vapor, chaminés, dutos e em conversores de unidades de craqueamento catalítico fluido (LIMA; TENÓRIO, 2011);
- Nas usinas siderúrgicas: busca do aumento da produtividade, na redução de custos e na melhoria da limpidez do aço, sem comprometer a segurança operacional. O desgaste do revestimento refratário do cadinho é o principal motivo de encerramento da campanha dos Altos Fornos (SAKO et al., 2010a, 2010b);
- Em fornos, caldeiras, dutos, chaminés, veículos espaciais: usa refratários do tipo

silício-aluminoso ou aluminoso (SAKO et al., 2010b; ZAPLATVNSKY, 1972; LI et al., 2012).

1.2.3 Aplicação aeroespacial

Devido as elevadas temperaturas a que ficam sujeitas as partes frontais de veículos espaciais, em torno de 1500°C, é necessário um material cuja temperatura de fusão seja muito alta e que além disso se comporte como um isolante térmico, impedindo que o calor se propague para dentro do veículo. Os materiais cerâmicos juntamente com os compósitos de cerâmica e polímeros têm se mostrado promissores para aplicação aeroespacial principalmente pelo fato de apresentarem resistência a altas temperaturas, resistência ao choque térmico, estabilidade dimensional a altas temperaturas e boa resistência mecânica. Um obstáculo, entretanto, a ser superado é a densidade dos materiais cerâmicos que aumenta tanto o custo de produção quanto de operação em sistemas que devem ser colocados em movimento. O isolante térmico pode ser construído com placas cerâmicas refratárias, à base de silício ou alumina. A maior dificuldade de usar esse material é que não é flexível, sendo necessário confeccionar placa a placa (de cerca de 30 cm²) com a forma exata para o local onde será colocada manualmente. Além disso, fibras de carbono são utilizadas nas partes frontais (“bico” e asas) (ZAPLATVNSKY, 1972; LI et al., 2012; FROES, 1989)

1.3 Alumina como material refratário

O óxido de alumínio, é um dos óxidos mais importantes na indústria cerâmica, sendo utilizado principalmente na forma de alumina sinterizada. Dentre as principais propriedades do óxido de alumínio pode-se citar: alta estabilidade térmica (o ponto de fusão da alumina é 2050°C), baixa condutividade térmica, alta resistividade elétrica e alta resistência química, sendo estas propriedades dependentes da pureza química, distribuição do tamanho de partículas, densidade, estrutura do pó e distribuição do tamanho dos poros no material. No entanto, a alumina apresenta baixa resistência ao choque térmico, tanto quanto ao aspecto de início de nucleação de trincas, quanto à resistência ao dano por choque térmico (MOON et al., 2012; KRITIKAKI; TSETSEKOU, 2009; YANG et al., 2012; CHINELATTO; TOMASI, 2009).

A alumina, Al₂O₃, vem sendo um dos óxidos mais utilizados mundialmente em cerâmicas refratárias, devido a alguns fatores como o baixo custo de obtenção e ao

conjunto de propriedades que apresentam, como o elevado ponto de fusão e baixa condutividade térmica (STUDART et al., 2006). Acredita-se que existam mais de 15 fases cristalográficas de alumina, sendo as mais conhecidas as fases α - Al_2O_3 e γ - Al_2O_3 (MA; MA; CHEN, 2010).

1.3.1 α - Al_2O_3

A alumina-alfa, cuja estrutura cristalina é ilustrada na Figura 1.1, devido a sua pequena ocorrência natural, é obtida principalmente pela sinterização do hidróxido de alumínio [$\text{Al}(\text{OH})_3$] (MARCOS, 2011). Ela cristaliza no sistema hexagonal-romboédrico, com grupo espacial D63d ou R3C. Diversos óxidos metálicos de fórmula genérica M_2O_3 apresentam esse tipo de estrutura que, em cristalografia, é denominada “estrutura tipo corundum”. Essa estrutura pode ser entendida como sendo formada por um empacotamento hexagonal compacto de íons oxigênio, com íons alumínio ocupando interstícios octaédricos, com número de coordenação igual a seis. Como a valência do alumínio é três, cada íon oxigênio tem quatro íons alumínio adjacentes, ou seja, apenas dois terços dos interstícios octaédricos são ocupados por íons alumínio, com as camadas subseqüentes sendo empilhadas de modo a manter o maior distanciamento possível entre os íons alumínio. As camadas de alumínio podem ser arranjadas de três modos diferentes com relação às camadas da estrutura hexagonal compacta de íons oxigênio. A célula unitária é, então, formada por duas fórmulas unitárias ($2\text{Al}_2\text{O}_3$). A densidade teórica da alumina-alfa, calculada com os parâmetros da rede é de $3,9851 \text{ g.cm}^{-3}$ (MA; MA; CHEN, 2010).

Conforme a temperatura aumenta, levando à sinterização, o controle da morfologia e tamanho de partícula na α - Al_2O_3 só é possível por meio da redução das temperaturas de transformações de fases. Óxidos metálicos de alta área superficial contendo íons de metais de transição são materiais versáteis que possuem uma ampla faixa de aplicações técnicas, como sensores químicos, condutores iônicos ou catálise heterogênea (CAVA et al., 2007; BÔAS; SALOMÃO; PANDOLFELLI, 2007; KARAGEDOV; MYZ, 2012).

1.3.2 γ - Al_2O_3

A maioria das estruturas metaestáveis, denominadas de “aluminas de transição”, ainda não estão bem compreendidas (XU et al., 2012; BOUMAZA et al., 2009). Uma

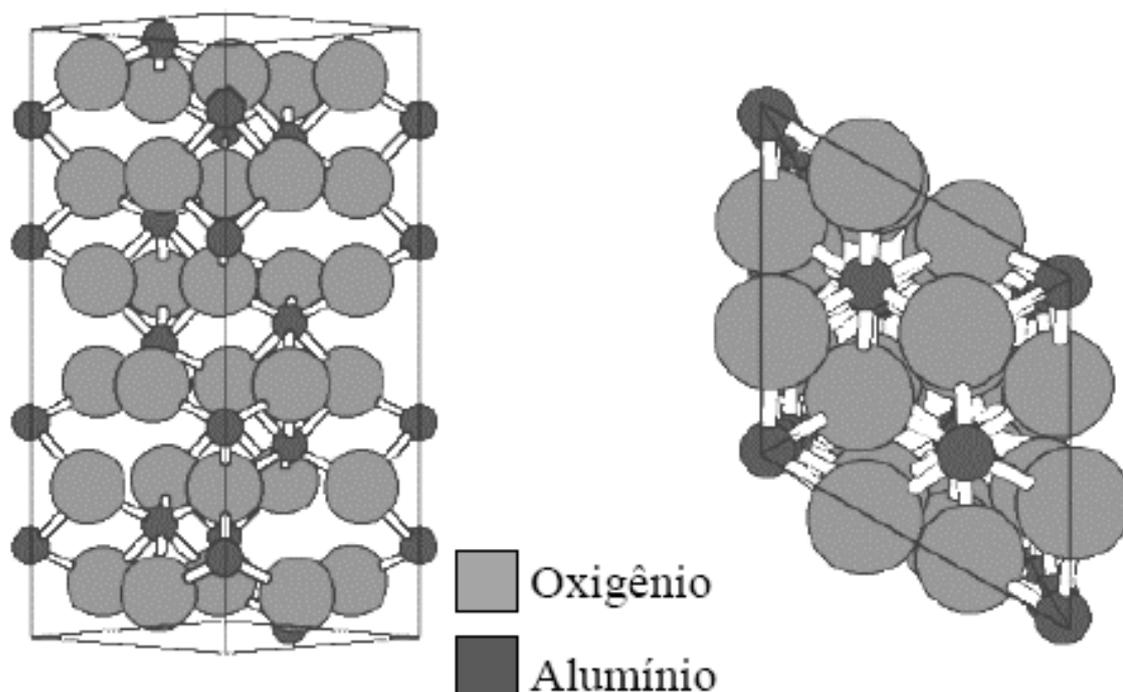


Figura 1.1: Estrutura cristalina da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (MARCOS, 2011).

delas é a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, cuja estrutura cristalina é representada na Figura 1.2 (CAVA, 2003). Devido às suas propriedades características de alta área superficial e resistência mecânica, ela vêm sendo muito utilizada em catálise e como suporte catalítico (BOTA et al., 2010; RAJU et al., 2011; PARIDA et al., 2009).

Para satisfazer a estequiometria Al_2O_3 , deve-se introduzir uma média de $2\frac{2}{3}$ vacâncias de cátions por célula. Um número inteiro de átomos de Al é obtido aumentando a célula unitária por um fator de 3, resultando em uma célula contendo 160 átomos, sendo 96 O, 64 Al e 8 vacâncias de cátions (WELLS, 1975).

Atualmente, há um debate para determinar se estas vacâncias ocupam sítios catiônicos octaédricos ou tetraédricos, e em quais proporções. De acordo com resultados recentes, estas vacâncias estão localizadas em sítios octaédricos, em posições o mais afastado possível uma da outra (GUTIÉRREZ; TAGA; JOHANSSON, 2001).

1.3.3 Transição de fases da Al_2O_3

Considera-se que a transformação de fase de γ - a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ocorre por meio de um processo de nucleação e crescimento (BOUMAZA et al., 2009; XU et al., 2012; CAVA et al., 2007).

Estudos recentes (CAVA et al., 2007; CAVA, 2003) sobre pós de alumina nanomé-

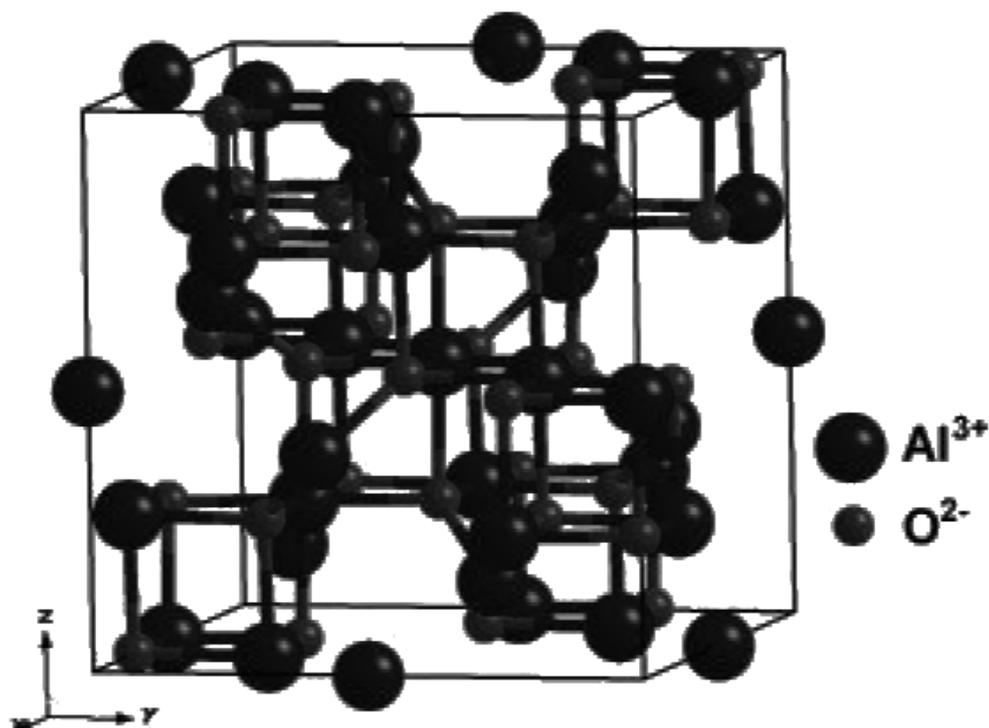


Figura 1.2: Estrutura cristalina da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CAVA, 2003).

trica determinaram que durante o processo de transformação de fases deve haver um tamanho crítico para a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no estágio de nucleação, onde, inicia-se a formação do núcleo da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, e um tamanho primário para a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ formada no estágio de crescimento. Durante este processo, o tamanho dos γ -cristalitos aumenta de 10nm para aproximadamente 22nm (tamanho crítico, d_c^γ , calculado por meio da Equação de Scherrer-DRX (CULLITY; STOCK, 1972), demonstrada na Equação 2.2 e permanece como cristalitos monodispersos antes de sua transformação para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os núcleos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ assim formados apresentam tamanho de 17 nm (tamanho crítico, d_c^α) que cresce drasticamente para 50-55 nm (tamanho primário, d_p) ou mais, antes que as partículas policristalinas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sejam formadas. Além disso, a formação dos núcleos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ocorrem a partir da conversão dos cristalitos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para cristalitos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. E os cristalitos primários são formados por coalescência dos α -núcleos.

Os α -núcleos formados coalescem para formar cristalitos primários com d_p de tamanho ~ 50 nm. E a força motriz para o crescimento também foi proposta por uma descrição (CAVA et al., 2007) de nucleação tradicional, porém, a presença de d_p foi atribuída ao início da energia de deformação induzida pela coalescência dos núcleos d_c^α . A investigação direta na reação entre nanopartículas pode encontrar dificuldade significativa que torna o resultado obtido ineficaz. Porém, deve haver alguns outros

fenômenos baseados na lógica comum dos mecanismos de crescimento que proverão evidência adicional, mostrado na Figura 1.3 (CHANG et al., 2001; CAVA, 2003).

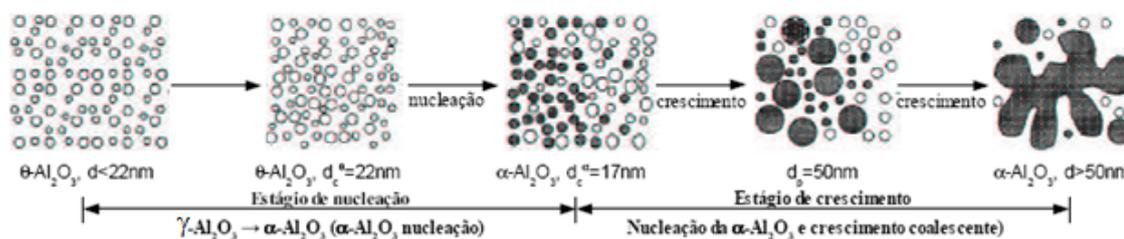


Figura 1.3: Ilustração esquemática do fenômeno de crescimento da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e cristallitos da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, e da transformação de fase γ - a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CHANG et al., 2001).

1.4 *Biotemplate* - Modelos naturais de réplica

Biotemplate são substratos de estruturas celulares, que são utilizadas para a síntese de materiais cerâmicos (FAN et al., 2005). Muitas estruturas celulares podem ser usadas como modelos para fabricar cerâmicas macroporosas pela técnica da réplica em matriz orgânica (FAN et al., 2005; STUDART et al., 2006; SU et al., 2009; SUN et al., 2005). Materiais naturais, como algodão, juta, bambu, são baratos, abundantes e renováveis, em contraste com os sintéticos. Apresentam uma anatomia multiescala e estabilidade, devido ao desenvolvimento e otimização do processo através de um processo de evolução natural. Ao selecionar uma bioestrutura de espécies diferentes, como *template* (modelo de réplica), pode-se fabricar materiais desejados, mantendo a micromorfologia dos seus homólogos originais (FAN et al., 2005; STUDART et al., 2006; SU et al., 2009; SUN et al., 2005).

O método de réplica em matriz orgânica fibrosa é baseado na impregnação de uma estrutura celular com uma suspensão cerâmica ou solução precursora cerâmica para produzir uma cerâmica macroporosa que apresenta a mesma morfologia como o material original poroso, algodão, visualizado nas imagens de MEV da Figura 1.4.

Um dos fatores determinantes para que um material cerâmico tenha aplicação refratária são questões ligadas à estrutura porosa formada, tais como: a fração de poros, sua forma, seu tamanho e distribuição. A estrutura porosa é determinada pela escolha do *biotemplate* a ser utilizado no método da réplica em matriz orgânica fibrosa (STUDART et al., 2006), conforme descrita no item . O algodão tem sido largamente utilizado como matriz orgânica fibrosa para a síntese de materiais cerâmicos refratários. A escolha se deve ao fato de o algodão conservar a morfologia inicial, conforme

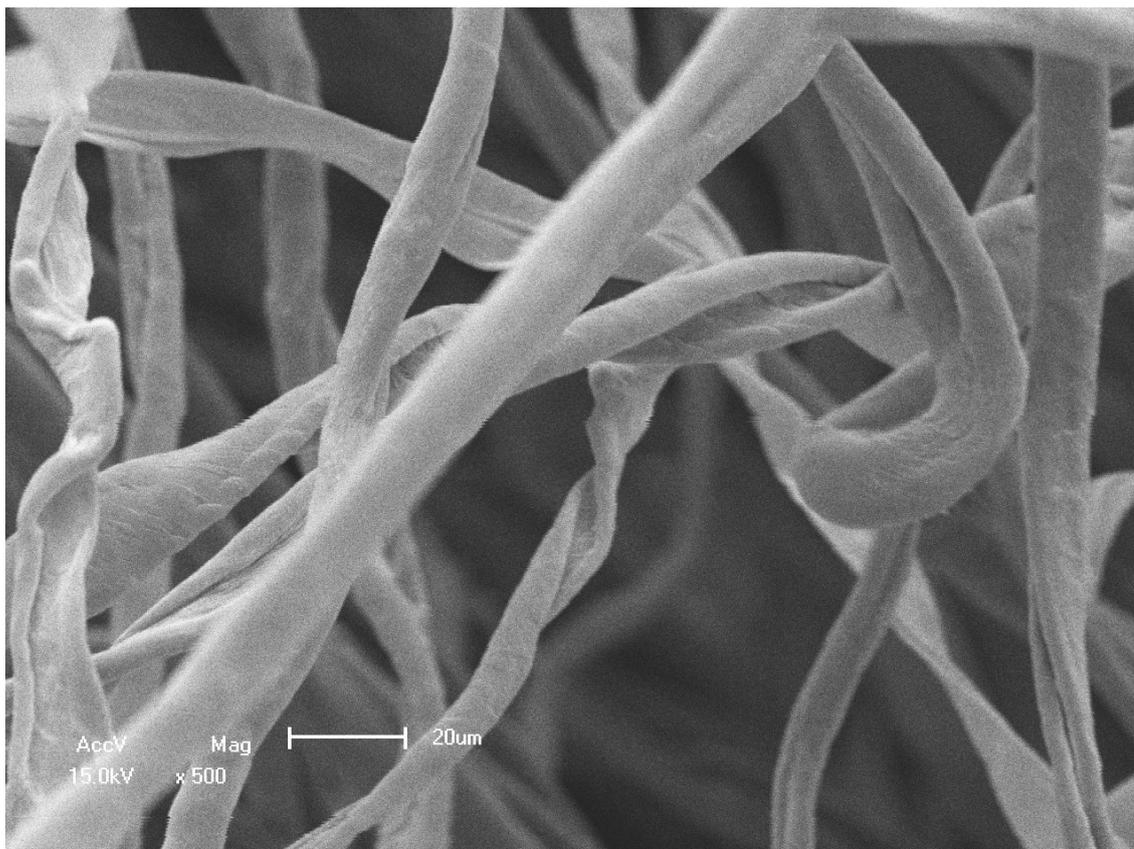


Figura 1.4: Imagem de MEV de algodão comercial.

ilustra a Figura 1.4 e assim proporcionar um corpo fibroso com morfologia semelhante ao seu original (FAN et al., 2005; SU et al., 2009; SUN et al., 2005).

O processo de fabricação de fibras cerâmicas utilizando algodão como *template* através do método da réplica em matriz orgânica (FAN et al., 2005), pode ser dividido em duas etapas: a formação morfológica das fibras de Al_2O_3 e a remoção do algodão utilizado como *template*.

Após a escolha da fibra natural, inicia-se o processo de síntese do material a ser replicado, conforme a Figura 1.5. O processo consiste na impregnação das fibras em suspensão cerâmica seguida de tratamento térmico, que permite a queima da parte orgânica e a sinterização do material cerâmico, resultando na réplica da fibra original. A otimização das etapas do processo (escolha da fibra, preparação da suspensão cerâmica, impregnação, secagem e tratamento térmico) permite o desenvolvimento de materiais com características desejáveis para aplicações específicas (STUDART et al., 2006; SU et al., 2009).

A técnica tornou-se mais popular por produzir cerâmicas macroporosas e hoje é largamente utilizada na indústria de preparação de filtros cerâmicos para filtração de



Figura 1.5: Esquema da metodologia adotada, conhecida como réplica em matriz orgânica fibrosa (STUDART et al., 2006).

metal fundido e produção de refratários. Este sucesso é atribuído principalmente a simplicidade e flexibilidade do método (STUDART et al., 2006).

1.5 Objetivos

O presente trabalho apresenta uma metodologia simples e versátil para a preparação de corpos porosos sinterizados obtidos por impregnação de fibras orgânicas. Os corpos porosos de Al_2O_3 foram sintetizados através do método misto de síntese química (BÔAS; SALOMÃO; PANDOLFELLI, 2007; DAREZERESHKI et al., 2011; CAVA et al., 2007) e réplica em matriz orgânica (STUDART et al., 2006; SONG et al., 2010) visando a obtenção de corpos porosos sinterizados com propriedades térmicas adequadas para aplicações em materiais refratários.

1. Desenvolver um metodologia simples e versátil para a preparação de corpos porosos sinterizados obtidos por impregnação de fibras orgânicas
2. Aplicação de corpos porosos sinterizados para produção de isolantes térmicos.

2 Metodologia

2.1 Métodos de síntese química

Para a realização deste trabalho foram utilizados dois métodos:

1. Síntese química de cátions precursores
2. Réplica em matriz orgânica fibrosa *biotemplate*

Os métodos de rota de processamento utilizados para a produção de fibras cerâmicas descritos neste capítulo estão demonstrados no fluxograma na Figura 2.1. Conforme o item 2.1.1, a preparação das soluções precursoras ocorre através de uma reação de neutralização, conforme a Equação 2.1, resultado em hidróxido de alumina. O item 2.2 descreve a maneira de como a solução precursora de hidróxido de alumina foi impregnada no *biotemplate* de algodão pelo método da réplica em matriz orgânica fibrosa. O tratamento térmico é descrito no item 2.3, onde há transições de fases do hidróxido de alumina, resultando em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, conforme descrito no item 1.3.3 e eliminação da matéria orgânica originada pelo *template*. O item 2.3.3 descreve o processo de sinterização, onde há a formação do corpo poroso. A caracterização, descrita no item 2.4, descreve as técnicas utilizadas para a caracterização dos corpos porosos de Al_2O_3 .

2.1.1 Preparação da solução precursora

Os reagentes utilizados para síntese dos corpos porosos de Al_2O_3 são de grau P.A., conforme Tabela 2.1.

Para a síntese da solução utilizando a alumina como metal precursor, inicialmente, nitrato de alumínio foi diluído em água. Em seguida a solução foi aquecida em uma chapa de aquecimento a 80°C e após a completa diluição foi adicionado hidróxido

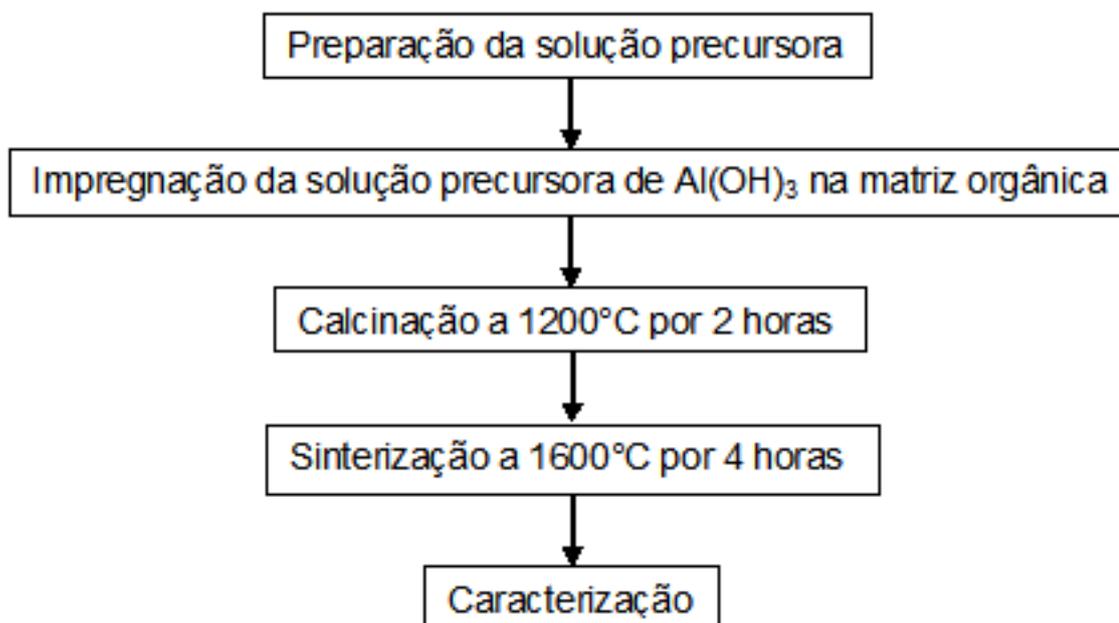
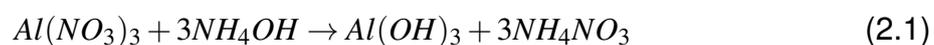


Figura 2.1: Fluxograma dos métodos de rota de processamento utilizados para a produção dos corpos porosos de Al_2O_3 .

Tabela 2.1: Reagentes utilizados na obtenção dos corpos coporosos de Al_2O_3 .

Reagente	Fórmula molecular	P.M. ($g \cdot mol^{-1}$)	Pureza (%)	Fabricante
Ácido cítrico anidro	$C_6H_8O_7$	192,13	99,5	Synth
Hidróxido de amônio	NH_4OH	35,04	99,7	Vetec
Nitrato de alumínio	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	375,13	98	Synth

de amônio até atingir o $pH=9$, mantendo uma relação $Al(NO_3)_3:NH_4OH$ em 1:6. Em seguida foram adicionados ácido cítrico anidro até atingir o $pH=1$, mantendo uma relação $Al(NO_3)_3:C_6H_8O_7$ em 3:1 ocasionando a precipitação de nitrato de alumínio em hidróxido de alumínio, segundo a Equação 2.1.



2.2 Método da réplica em matriz orgânica fibrosa

Nesta sessão é descrito o método da réplica em matriz fibrosa utilizando o algodão comercial, Jonhson & Jonhson como matriz orgânica. O processo se inicia pela impregnação da solução precursora cerâmica de $Al(OH)_3$ em matriz orgânica, descrito no Ítem 2.2.1, seguido de tratamentos térmicos como a calcinação para eliminação de matéria orgânica e sinterização para formação de estrutura cristalina, descrito no Ítem

2.3.

2.2.1 Impregnação da solução precursora cerâmica de $\text{Al}(\text{OH})_3$ em matriz orgânica

O processo de impregnação consiste em gotejar a solução precursora cerâmica sobre matrizes orgânicas, que neste trabalho foram chumaços de algodão comercial, Johnson & Johnson. A impregnação se deu por um gotejamento uniforme, com gotas espalhadas embebendo totalmente as amostras, deixando que a solução penetre vagarosamente nas matrizes utilizadas. O excesso da solução precursora cerâmica foi retirada da matriz orgânica por deposição deste sobre papel absorvente.

2.3 Tratamentos térmicos

2.3.1 Queima de material orgânico

O processo de queima de material orgânico consiste na calcinação das cerâmicas para a eliminação de matéria orgânica, seguida de sua compactação e sinterização.

2.3.2 Calcinação

A calcinação ocorreu em uma atmosfera de ar em um forno Pechini a 1200°C , a uma taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$, com tempo de permanência na temperatura máxima de 2 horas. Durante o processo ocorre a completa eliminação da matéria orgânica proveniente do modelo de *template* utilizado, descrito no item 2.2.1 e transição de fases do hidróxido de alumínio em alumina (BÔAS; SALOMÃO; PANDOLFELLI, 2007; DAREZERESHKI et al., 2011; CAVA et al., 2007).

2.3.3 Sinterização

Sinterização pode ser definida como um fenômeno, ativado termicamente, que transforma um corpo conformado, constituído por partículas cristalinas e/ou amorfas, em um corpo rígido devido a eventos de transporte de matéria (UPADHYAYA, 2011), que ocorrem frequentemente em escala atômica. Uma característica comum, observada em todos os tipos de sinterização, é a diminuição da área de superfície das

partículas (ou grãos) com simultâneo aumento de resistência do corpo conformado (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2010; ZHOU et al., 2004).

Na etapa de sinterização são obtidas a fase e a microestrutura final, e é também nessa etapa que ocorre a densificação máxima do corpo cerâmico. O processo de sinterização é dividido em três estágios: inicial, intermediário e final. No estágio inicial ocorre a formação e crescimento dos pescoços (nos contatos interpartículas obtidos durante a compactação), quando se verifica a maior velocidade de densificação do corpo. O estágio intermediário consiste na densificação do compacto, acompanhado pelo decréscimo do diâmetro dos poros. O isolamento e a eliminação dos poros residuais ocorrem no estágio final da sinterização (ZHOU et al., 2011; RODRIGUEZ et al., 2011; SCHMIDT, 2010).

O processo de sinterização ocorreu em uma atmosfera de ar em um forno de alta temperatura a 1600°C, a uma taxa de aquecimento de 2°C/min, com tempo de permanência na temperatura máxima de 4 horas. Utilizou-se uma taxa de aquecimento de 2°C/min para um crescimento de grão mais homogêneo formando uma microestrutura final com a densificação máxima, sem comprometer as propriedades mecânicas dos corpos porosos.

2.4 Caracterização

Para a caracterização das fibras cerâmicas utilizou-se das seguintes técnicas: Espectrometria de Fluorescência de Raios X, Difração de Raios X, Área de Superfície Específica pelo Método BET, Microscopia Eletrônica de Varredura, Análise Termogravimétrica e determinação de propriedades termofísicas através do Método Flash Laser.

2.4.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios X

Pela análise de Espectrometria de Fluorescência de Raios X por energia dispersiva (EDX) é possível observar a composição química da fibra cerâmica. Foi utilizado o equipamento modelo EDX-720HS da Shimadzu¹.

¹ Este equipamento encontra-se instalado no Laboratório de Caracterização do Grupo de Pesquisa em Engenharia de Materiais da UFPel

2.4.2 Difração de Raios X

A determinação da fase cristalina foi obtida através da Difração de Raios X, utilizando um Difratorômetro de Raios X, modelo DRX-6000 da Shimadzu, com radiação $\text{CuK}\alpha$ a 40 kV e 40 mA a uma taxa de varredura de $4^\circ/\text{min}$, de 10 a 80° , em temperatura ambiente. O tamanho médio dos cristalitos da cerâmica porosa foi estimado através da Equação de Scherrer (CULLITY; STOCK, 1972), apresentada na Equação 2.2, onde: D_{hkl} = diâmetro médio das partículas, K = constante que depende da forma das partículas, λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética, θ = ângulo de difração e β = largura na metade da altura do pico de difração ².

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2.2)$$

2.4.3 Área de Superfície Específica

A determinação da área superficial do corpo poroso foi realizada em um instrumento Micromeritics, modelo Tristar II. As isotermas foram obtidas com a aquisição de 40 pontos de adsorção e dessorção e a área superficial foi determinada utilizando 5 pontos de referência ³.

2.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada em um microscópio modelo SSX-550 da Shimadzu, onde foi avaliada a morfologia e estrutura dos poros formada pela matriz dos óxidos metálicos ⁴. O tamanho dos grãos foi determinado através do tratamento das imagens de MEV no software Qualikov (PINTO, 1996).

2.4.5 Determinação da porosidade

A porosidade da fibra cerâmica foi calculada através da Equação 2.3 (SCHACHT, 2004), onde: P = porosidade, ρ_{real} = densidade real e $\rho_{teórica}$ = densidade teórica.

²Este equipamento encontra-se instalado no Laboratório de Caracterização do Grupo de Pesquisa em Engenharia de Materiais da UFPel

³Este equipamento encontra-se instalado no Laboratório de Química do Estado Sólido e Superfícies-LSS da UFRGS

⁴Este equipamento encontra-se instalado no Laboratório de Caracterização do Grupo de Pesquisa em Engenharia de Materiais da UFPel

$$P = 1 - \frac{\rho_{real}}{\rho_{teorica}} \quad (2.3)$$

2.4.6 Medidas térmicas

Análise Termogravimétrica

Foram executadas Análise Termogravimétrica (TG) do corpo poroso de alumina em um analisador térmico NETZSCH TG 209 F1 aquecendo 5,9 mg de amostra até 900°C em ar a uma taxa de 10°C/min⁵.

Propriedades Termofísicas

Compactação das amostras : para a realização das medidas das propriedades termofísicas pelo método Flash Laser, foi necessário compactar a amostra do corpo poroso de Al₂O₃ com uma força de compactação de 5 toneladas no formato de 8mm de diâmetro e 2,5 mm de espessura, atendendo requisitos do equipamento.

A determinação das propriedades termofísicas foi realizada por meio do Método Laser Flash (PARKER et al., 1961; TAYLOR, 1979; FERREIRA et al., 2002). Este método possibilita a determinação da difusividade térmica e do calor específico. A densidade foi determinada geometricamente para então se calcular a condutividade térmica por meio da Equação 2.4, onde: K = condutividade térmica, α = difusividade térmica, ρ = densidade e C_p = calor específico⁶.

$$K = \alpha \cdot \rho \cdot C_p \quad (2.4)$$

A difusividade térmica e o calor específico são determinados a partir do registro da elevação de temperatura na face oposta de uma amostra do material com a forma de um pequeno disco, cuja a face frontal é submetida a um flash intenso de energia fornecido ou por um laser ou uma lâmpada flash.

⁵Este equipamento encontra-se instalado no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica-LIEC da UFSCAR

⁶Este equipamento encontra-se instalado no Laboratório de Medição de Propriedades Termofísicas do CDTN/Belo Horizonte

3 Resultados e discussão

3.1 Caracterização dos corpos porosos de Al₂O₃.

3.1.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios X

A análise quantitativa de EDX apresentou 98,9% em massa de alumina no corpo poroso de Al₂O₃ o que indica um elevado grau de pureza de Al₂O₃.

3.1.2 Difração de Raios X

Foram observados os picos relativos a α -Al₂O₃, tendo seus picos cristalinos identificados no Difratoograma de Raios X apresentado na Figura 3.1. Por meio da Equação de Scherrer (CULLITY; STOCK, 1972), o tamanho médio de cristalito é de ~ 350 nm.

3.1.3 Análise Termogravimétrica

A Figura 3.2 ilustra um termograma obtido por Análise Termogravimétrica. Além da curva de perda de massa em função da temperatura, estão ilustradas imagens fotográficas da amostra em algumas temperaturas selecionadas. Deste modo, foi possível observar o processo de formação do corpo poroso até atingir a temperatura de 900°C. Pode-se observar uma perda gradual de massa durante o processo. Como resultado, houve uma perda de massa total de 82.5% até 650°C, onde termina a decomposição da massa carbonácea. Aos 650°C o processo de perda de massa foi estabilizado.

3.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Através da Figura 3.3 é possível observar o perfil morfológico do corpo poroso de Al₂O₃ com aumento de 500x.

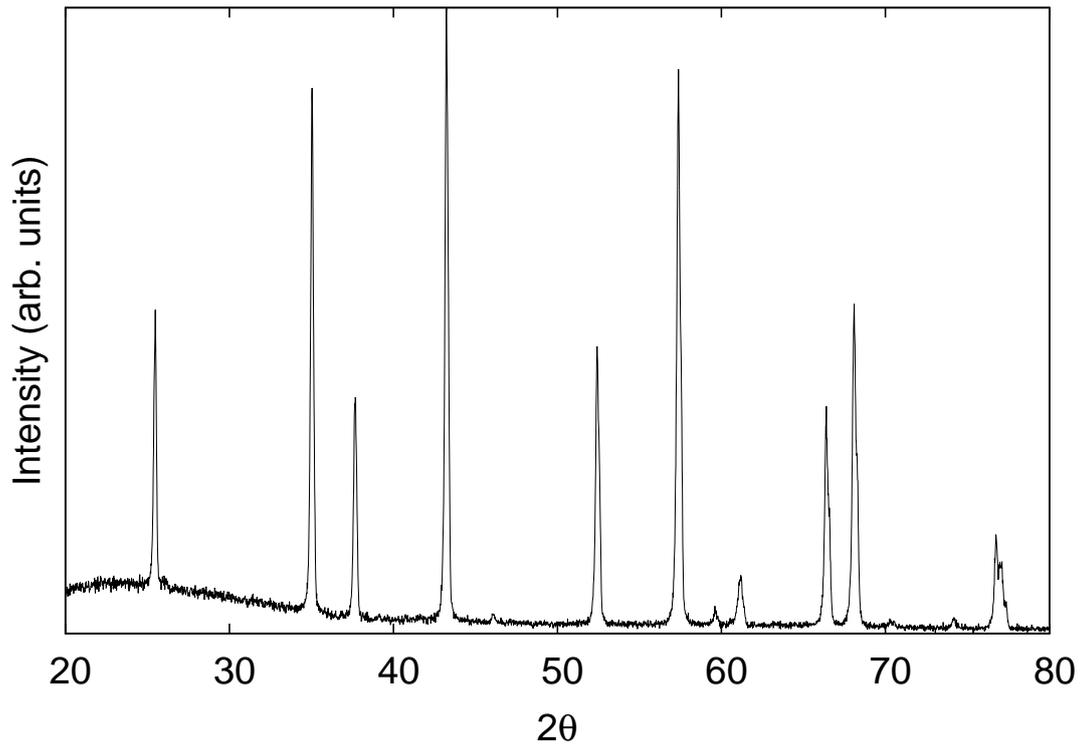


Figura 3.1: Difratoograma de Raios X do corpo poroso de Al_2O_3 .

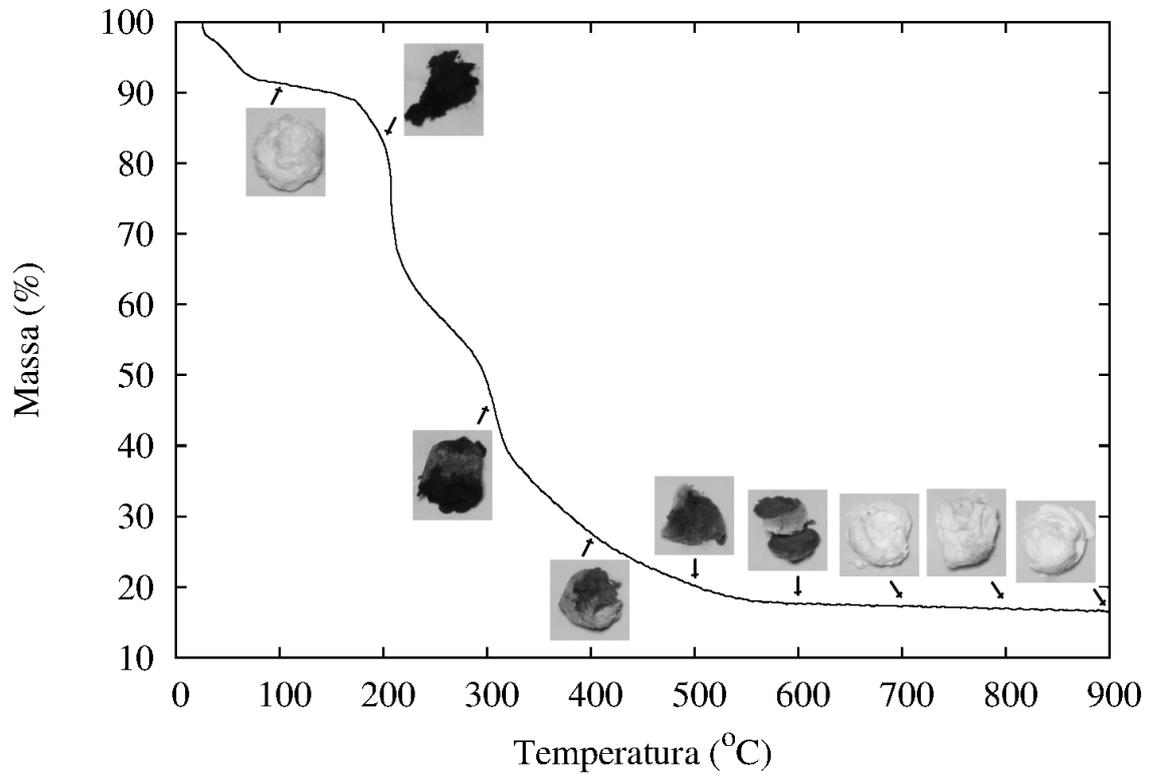


Figura 3.2: Análise Termogravimétrica do corpo poroso.

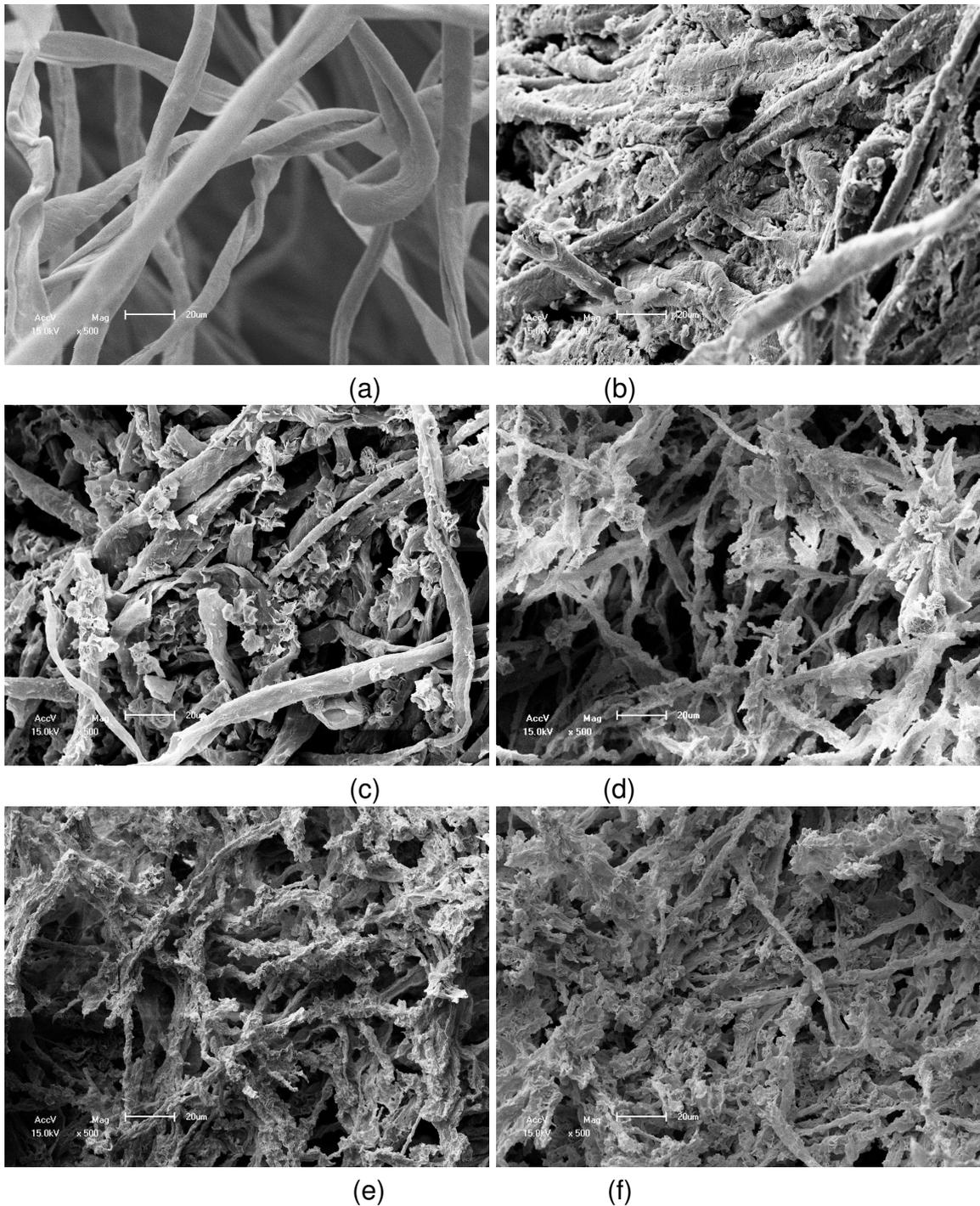


Figura 3.3: Imagens de MEV (a) algodão comercial e dos corpos porosos de Al_2O_3 nas temperaturas de (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 400°C, (e) 700°C e (f) 1000°C no aumento de 500x.

As amostras apresentam características muito semelhantes ao *template* utilizado, Figura 3.3a. Assim, pode-se verificar a evolução da morfologia original da matriz orgânica em função da temperatura.

Através da imagem da Figura 3.4a, podemos visualizar a completa sinterização do corpo poroso de Al_2O_3 , processo que se deu pelo método da réplica em matriz orgânica fibrosa descrito passo a passo na Figura 3.3.

A Figura 3.4b apresenta um sucessivo aumento da imagem da Figura 3.4a (ver área delimitada), sendo de 8000x. Desta forma, fica mais nítida a visualização dos tamanhos de grãos. Alguns foram marcados, com tamanhos de 586nm e 682nm.

A Figura 3.5a é a mesma imagem da Figura 3.4b, onde uma área foi selecionada (ver área delimitada) para efetuar um cálculo de distribuição de tamanhos de grãos, utilizando-se o software Quantikov (PINTO, 1996).

A Figura 3.5b apresenta o gráfico gerado pelo Quantikov, relacionando tamanho e distribuição dos nanogrãos em superfícies do corpo poroso de Al_2O_3 . Para fazer essa análise foi utilizada a área delimitada da Figura 3.4a como parâmetro de medida. Analisando o gráfico, observa-se um tamanho médio de grãos de 520 nm.

3.1.5 Área de Superfície Específica

A Tabela 3.1 ilustra as propriedades físico-geométricas do corpo poroso de Al_2O_3 . A área superficial obtida pelo Método BET foi de 14,3 m^2/g .

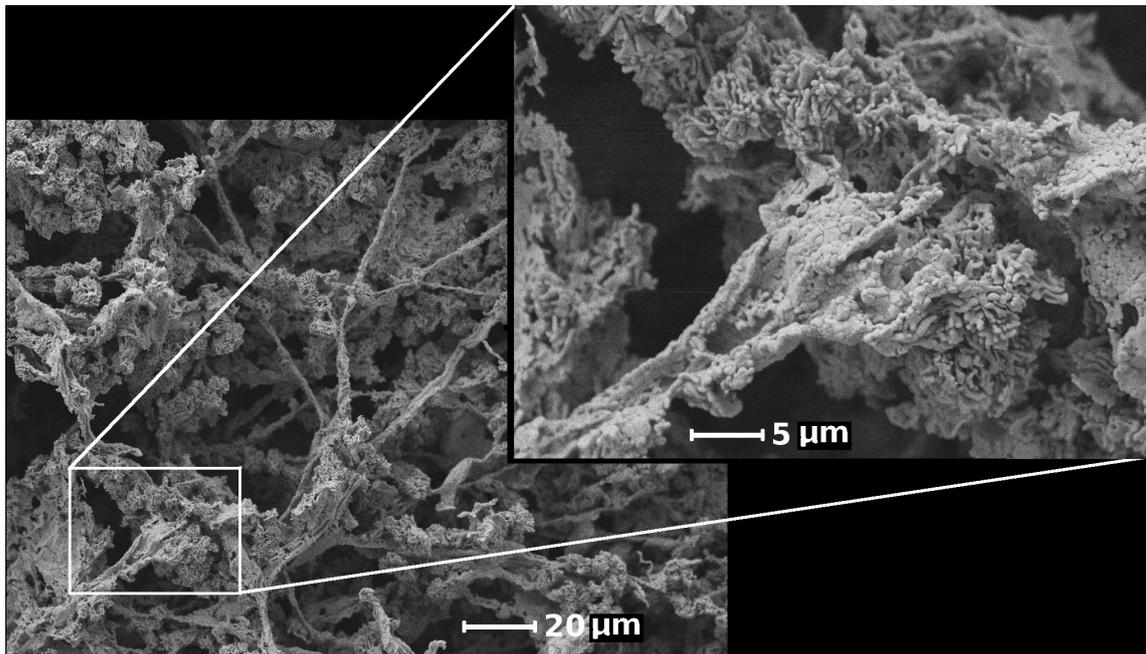
Tabela 3.1: Propriedades físico-geométricas do corpo poroso de Al_2O_3 .

Amostra	Área superficial (m^2/g)	Volume de poro (cm^3/g)	Diâmetro de poro (Å)
Al_2O_3	14,33	0,01	42,47

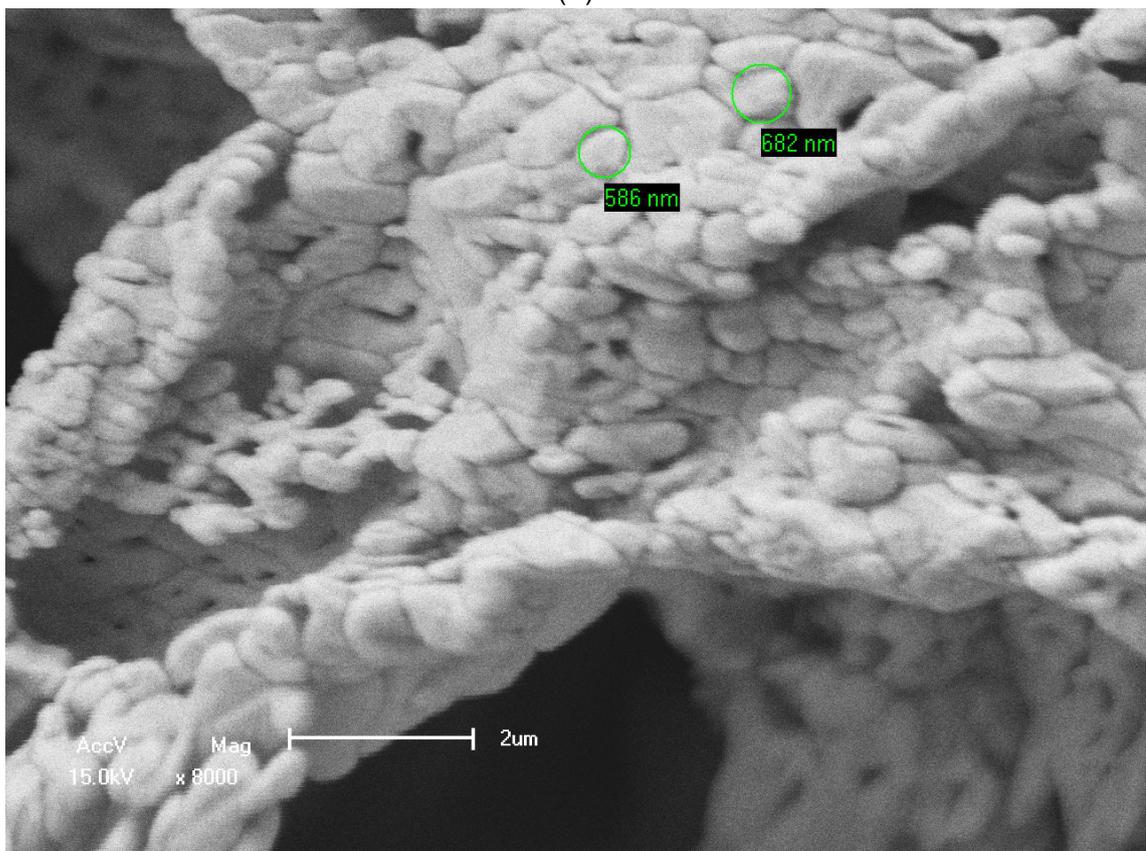
Na Figura 3.6 temos uma curva de distribuição de tamanho de poros segundo o método BJH que apresenta grande importância no estudo da estrutura porosa, por estar ligada à área total do sólido e sua homogeneidade (ATKINS; PAULA, 2004; CI-ESLA; SCHÜTH, 1999).

3.1.6 Determinação da porosidade

Para o cálculo de porosidade foi assumido o valor de densidade teórica da Al_2O_3 de 3940 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. A densidade real foi de 2336 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

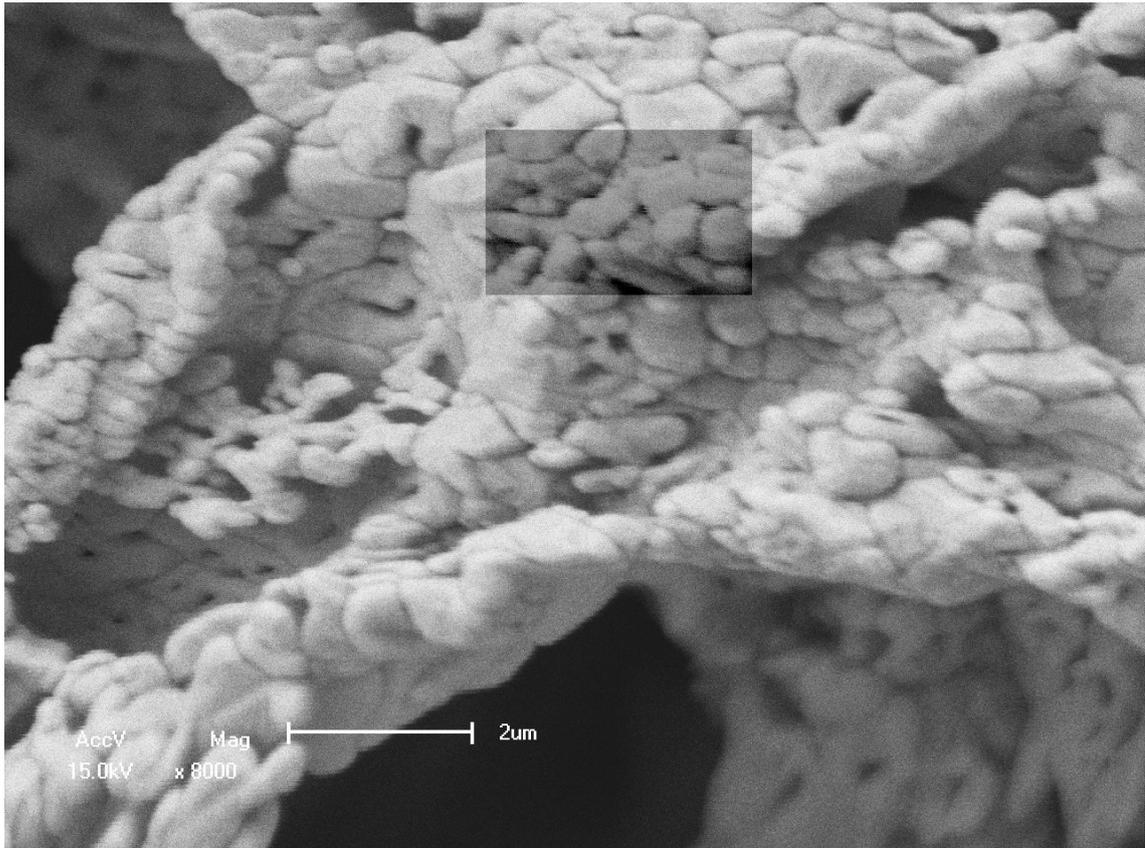


(a)

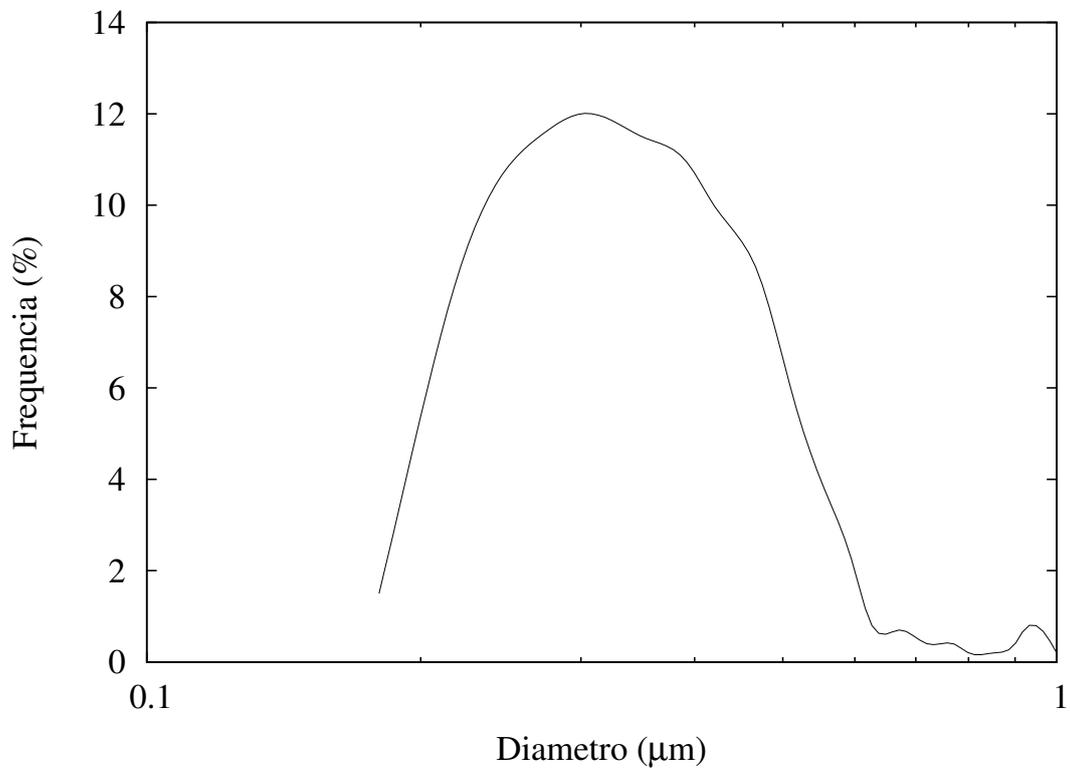


(b)

Figura 3.4: Imagens de MEV (a) Corpo poroso de Al_2O_3 sinterizado no aumento de 500x, (b) Corpo poroso de Al_2O_3 sinterizado no aumento de 8000x.



(a)



(b)

Figura 3.5: Imagens de MEV (a) Corpo poroso de Al_2O_3 sinterizado no aumento de 8000x, (b) Distribuição e tamanho de poros analisados pelo software Quantikov do corpos poroso de Al_2O_3 .

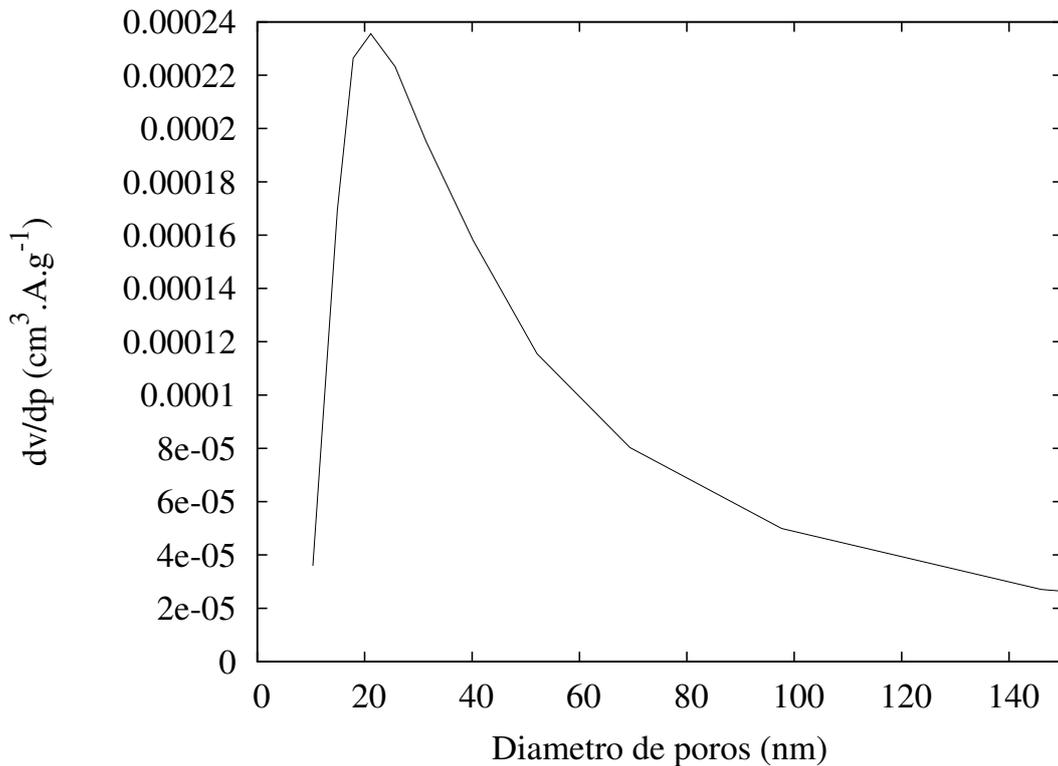


Figura 3.6: Análise da área superficial do corpo poroso de Al_2O_3 .

Com os valores das densidades teórica e real, foi utilizado a Equação 2.3, onde foi obtido um valor de porosidade de 40,71% para o corpo poroso de Al_2O_3 . O valor de porosidade influencia diretamente na condutividade térmica do corpo poroso.

3.1.7 Propriedades Termofísicas

Na tabela 3.2 estão apresentados os resultados das determinações de propriedades termofísicas do corpo poroso de Al_2O_3 .

Tabela 3.2: Análise de condutividade térmica pelo Método Flash Laser do corpo poroso de Al_2O_3 .

Amostra	α ($10^6 \text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	ρ (Kg.m^{-3})	C_p ($\text{J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	K ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
Al_2O_3	1,24	2336	561,8	1,63

3.2 Discussão

A imagens fotográficas que acompanham a Análise Termogravimétrica apresentadas na Figura 3.2 nos permitiram acompanhar o estado físico da amostra. Nas

mesmas temperaturas (variando de 100 a 900°C) em que a amostra das imagens foram obtidas, também foram observadas as evoluções microestruturais demonstradas na Figura 3.3a.

Relacionando os resultados de MEV com os de TG, podemos visualizar a evolução da amostra em função do aumento da temperatura. Na Imagem 3.3b, temos o corpo poroso calcinado a 100°C, tendo uma perda cumulativa de massa de 9%, que é atribuída à evaporação de solventes utilizados no processo de preparação da amostra. Na imagem da Figura 3.3c, temos o corpo poroso calcinado a 200°C, onde há uma perda cumulativa de massa de 17%, atribuída à evaporação de água presente na amostra e início da evaporação da matéria orgânica. Na Imagem 3.3d, temos o corpo poroso calcinado a 400°C, tendo uma perda cumulativa de massa de 72%, indicando a evaporação da matéria orgânica proveniente da fibra de algodão e início da formação do corpo poroso, conforme já estabelecido por dados de literatura (FAN et al., 2005; SU et al., 2009; SUN et al., 2005). Na imagem da Figura 3.3e, temos o corpo poroso calcinado a 700°C, em que há uma perda cumulativa de massa de 83%, indicando a evaporação total da matéria orgânica e formação definida do corpo poroso.

Assim, fibras de Al_2O_3 são formadas durante o processo de calcinação. Após a formação de Al_2O_3 , os modelos de algodão são removidos através da decomposição para obter as fibras de Al_2O_3 (FAN et al., 2005). Este processo de decomposição inicia-se abaixo de 300°C, e termina próximo dos 700°C.

A densificação e o crescimento de grãos são duas propriedades inversamente proporcionais durante o processo de sinterização. A elevada porosidade e a baixa densificação apresentadas nas imagens da Figura 3.4a e b do corpo poroso de Al_2O_3 estão relacionadas com a taxa de aquecimento de 2°C/min utilizada durante o processo de sinterização (ZHOU et al., 2004).

Por definição os materiais nanoestruturados apresentam, pelo menos, uma de suas dimensões em tamanho nanométrico, ou seja, valores que compreendem entre 1 nm e 1 μm (GALEMBECK; RIPPEL, 2004). Neste trabalho, mesmo com a macroporosidade apresentada pelo, quando observa-se o material em sucessivos aumentos no microscópio eletrônico, fica evidente a presença de grãos nanoestruturados, conforme demonstra as Figuras 3.4 e 3.5.

A baixa área superficial (14,3 m^2) do corpo poroso de Al_2O_3 contrastada pela alta porosidade ilustrada nas imagens de MEV, deve-se ao fato de o Método BET medir a área apenas na superfície das fibras, que neste caso apresentam baixa porosidade,

conforme Figura 3.6, devido a densificação dos nanogrãos, também observada em grandes aumentos no MEV (Figuras 3.5).

Isto vem de encontro com o valor de macroporosidade calculado pela equação 2.3 de 40%, o que demonstra a grande diferença de microestrutura multiescala das fibras cerâmicas produzidas pelo método de réplica.

A Al_2O_3 quando isenta de porosidade apresenta condutividade térmica de $30 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (BRAULIO et al., 2011). B. Nait-Ali e colaboradores (NAIT-ALI et al., 2007) faz um estudo relacionando condutividade térmica com porosidade, onde mostra para a Al_2O_3 uma condutividade térmica de $9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ com 40% de porosidade.

O corpo poroso de Al_2O_3 obteve uma condutividade térmica de $1.63 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ com uma porosidade de 40,71%. Relacionando estes valores com a literatura apresentada, pode-se observar que o corpo poroso de Al_2O_3 possui elevada propriedade refratária.

4 **Conclusões**

O corpos poroso de Al_2O_3 constituído de fibras cerâmicas foi obtido com sucesso através do método da réplica em matriz orgânica fibrosa, tendo o algodão como *template*.

Os resultados de MEV e TG representam todas as etapas do método de réplica, até a formação completa da fibra cerâmica.

A temperatura de sinterização, a baixa taxa de aquecimento e a matriz orgânica de algodão foram delimitantes da área superficial, tamanho e distribuição de poros das fibras sintetizadas.

O resultado de condutividade térmica quando comparado com dados da literatura, aponta um excelente resultado, mostrando ter influência direta escolha da matriz orgânica como *template*.

Os resultados obtidos nos mostram que o corpo poroso de Al_2O_3 é um bom isolante térmico, tendo aplicação em materiais refratários.

5 *Sugestões para trabalhos futuros*

- Avaliar a resistência mecânica do corpo poroso de Al_2O_3 ;
- Avaliar a adição de óxidos como a sílica e a zircônia com a finalidade de se obter um material com melhores propriedades térmicas;
- Realizar testes catalíticos, bem como os parâmetros elétricos, com o objetivo de se encontrar novas aplicabilidades para o corpo poroso de Al_2O_3 ;
- Avaliação da viabilidade comercial do material desenvolvido.

Referências Bibliográficas

- ASKELAND, D.; FULAY, P.; WRIGHT, W. *The science and engineering of materials*. [S.l.]: Thomson Engineering, 2010.
- ASLANTAS, K.; UCUN, I.; CICEK, A. Tool life and wear mechanism of coated and uncoated $Al_2O_3/TiCN$ mixed ceramic tools in turning hardened alloy steel. *Wear*, Elsevier, v. 274, p. 442–451, 2012.
- ATKINS, P.; PAULA, J. *Físico-química*. vol. 1, 2 e 3. *Rio de Janeiro: LTC*, 2004.
- BASU, B.; BALANI, K. *Advanced Structural Ceramics*. [S.l.]: Wiley Online Library, 2011.
- BÔAS, M. V.; SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. Cerâmicas porosas para aplicação em altas temperaturas. *Cerâmica*, v. 53, n. 328, p. 361–367, 2007.
- BOTA, R. et al. Superbase catalysts from thermally decomposed sodium azide supported on mesoporous gamma-alumina. *Catalysis today*, Elsevier, v. 152, n. 1-4, p. 99–103, 2010.
- BOUMAZA, A. et al. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An x-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 182, n. 5, p. 1171–1176, 2009.
- BRAULIO, M. et al. Review: Spinel-containing alumina-based refractory castables. *Ceramics International*, Elsevier, v. 37, p. 1705–1724, 2011.
- CABRERA, F. Aislamiento térmico y acústico. *Revista Frio y Calor*, v. 3, n. 82, p. 3–16, 2007.
- CANNIO, M.; HANUSKOVA, M. Os materiais refratários. *Cerâmica e Informação*, v. 63, p. 24–29, 2009.
- CAVA, S. *Síntese de Pigmentos Nanométricos de Al_2O_3 Dopado com Cobalto e Cromo*. [S.l.]: São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSCar, 2003.
- CAVA, S. et al. Structural characterization of phase transition of Al_2O_3 nanopowders obtained by polymeric precursor method. *Materials chemistry and physics*, Elsevier, v. 103, n. 2-3, p. 394–399, 2007.
- CHANG, P. et al. Examinations on the critical and primary crystallite sizes during θ -to α -phase transformation of ultrafine alumina powders. *Nano Letters*, ACS Publications, v. 1, n. 5, p. 253–261, 2001.

- CHINELATTO, A.; TOMASI, R. Influence of processing atmosphere on the microstructural evolution of submicron alumina powder during sintering. *Ceramics International*, Elsevier, v. 35, n. 7, p. 2915–2920, 2009.
- CHRONAKIS, I. Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process - a review. *Journal of materials processing technology*, Elsevier, v. 167, n. 2, p. 283–293, 2005.
- CIESLA, U.; SCHÜTH, F. Ordered mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, Elsevier, v. 27, n. 2-3, p. 131–149, 1999.
- COLOMBO, P. Engineering porosity in polymer-derived ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 28, n. 7, p. 1389–1395, 2008.
- CULLITY, B.; STOCK, S. *Elements of X-ray Diffraction*. [S.l.]: Prentice Hall, 1972.
- DAREZERESHKI, E. et al. A novel thermal decomposition method for the synthesis of zno nanoparticles from low concentration znso₄ solutions. *Applied Clay Science*, Elsevier, 2011.
- DONG, Q. et al. Synthesis of biomorphic zno interwoven microfibers using eggshell membrane as the biotemplate. *Materials Letters*, Elsevier, v. 61, n. 13, p. 2714–2717, 2007.
- DUTRA, R. et al. Estudo comparativo da queima rápida com a queima tradicional nas propriedades de materiais cerâmicos de base argilosa (comparative study of fast firing with traditional firing on the properties of ceramic clay raw materials). *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 55, p. 100–105, 2009.
- FAN, T. et al. Biomorphic al₂o₃ fibers synthesized using cotton as bio-templates. *Scripta materialia*, Elsevier, v. 53, n. 8, p. 893–897, 2005.
- FERREIRA, R. et al. Implantação no cdtn de laboratório de medição de propriedades termofísicas de combustíveis nucleares e materiais através do método flash laser. In: *2002 International Nuclear Atlantic Conference-INAC 2002*. [S.l.: s.n.], 2002. p. 11–16.
- FIERRO, J.; PAWELEC, B. Catalyst supports for energy conversion processes. *Advances in Science and Technology*, Trans Tech Publ, v. 65, p. 194–202, 2011.
- FROES, F. Aerospace materials for the twenty-first century. *Materials & Design*, Elsevier, v. 10, n. 3, p. 110–120, 1989.
- GALEMBECK, F.; RIPPEL, M. Nanotecnologia: estratégias institucionais e de empresas. *Campinas: instituto de Química da unicamp e instituto do Milênio de Materiais Complexos*, 2004.
- GARCIA, L.; CRUZ, R.; BRAGANCA, S. Uso do resíduo de catalisador de processo de craqueamento catalítico fluído de hidrocarbonetos em refratários silicoaluminosos (use of catalyst waste from hydrocarbon fluid catalytic cracking process in alumina-silica refractories). *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 55, p. 145–150, 2009.

- GUTIÉRREZ, G.; TAGA, A.; JOHANSSON, B. Theoretical structure determination of γ - Al_2O_3 . *Physical Review B*, APS, v. 65, n. 1, p. 012101, 2001.
- HU, L.; WANG, C.; HUANG, Y. Porous ysz ceramics with unidirectionally aligned pore channel structure: Lowering thermal conductivity by silica aerogels impregnation. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 31, p. 2915–2922, 2011.
- JANA, P.; GANESAN, V. Processing of low-density alumina foam. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 31, n. 1-2, p. 75–78, 2011.
- JEONG, S. et al. Properties of piezoelectric ceramic with textured structure for energy harvesting. *Ceramics International*, Elsevier, v. 38, p. 369–372, 2012.
- KARAGEDOV, G.; MYZ, A. Preparation and sintering pure nanocrystalline [alpha]-alumina powder. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 32, p. 219–225, 2012.
- KRAKOWIAK, K.; LOURENÇO, P.; ULM, F. Multitechnique investigation of extruded clay brick microstructure. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 94, p. 3012–3022, 2011.
- KRITIKAKI, A.; TSETSEKOU, A. Fabrication of porous alumina ceramics from powder mixtures with sol-gel derived nanometer alumina: Effect of mixing method. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 29, n. 9, p. 1603–1611, 2009.
- LI, C. et al. Mechanical properties and microstructure of 3d orthogonal quartz fiber reinforced silica composites fabricated by silicasol-infiltration-sintering. *Materials & Design*, Elsevier, v. 36, p. 289–295, 2012.
- LIMA, T.; TENÓRIO, J. Utilization of raw material agglomerated for silicon carbide production on a pilot scale. *Rem: Revista Escola de Minas*, SciELO Brasil, v. 64, n. 3, p. 341–345, 2011.
- MA, Q.; MA, Y.; CHEN, Z. Fabrication and characterization of nanoporous SiO_2 ceramics via pyrolysis of silicone resin filled with nanometer SiO_2 powders. *Ceramics International*, Elsevier, v. 36, n. 8, p. 2269–2272, 2010.
- MARCOS, K. *Área específica, morfologia e estrutura de aluminas obtidas a partir de alguns precursores*. [S.l.]: Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da USP, 2011.
- MOON, Y. et al. Porous alumina ceramics with highly aligned pores by heat-treating extruded alumina/camphene body at temperature near its solidification point. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 32, p. 1029–1034, 2012.
- NAIT-ALI, B. et al. Preparation and thermal conductivity characterisation of highly porous ceramics:: Comparison between experimental results, analytical calculations and numerical simulations. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 27, n. 2-3, p. 1345–1350, 2007.
- OKADA, K. et al. Capillary rise properties of porous mullite ceramics prepared by an extrusion method using organic fibers as the pore former. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 29, n. 12, p. 2491–2497, 2009.

- PARIDA, K. et al. Synthesis and characterization of nano-sized porous gamma-alumina by control precipitation method. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 113, n. 1, p. 244–248, 2009.
- PARKER, W. et al. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 32, n. 9, p. 1679–1684, 1961.
- PINTO, L. *Quantikov: um analisador microstructural para o ambiente Windows™*. [S.l.: s.n.], 1996.
- PRASAD, B. et al. Colossal dielectric constant in prfeo3 semiconductor ceramics. *Solid State Sciences*, Elsevier, v. 14, p. 225–228, 2012.
- RAJU, V. et al. Kf on gamma-alumina: An efficient catalyst for the aldol condensation to pseudoionones. *Catalysis Today*, Elsevier, v. 164, p. 139–142, 2011.
- RÖDEL, J. et al. Development of a roadmap for advanced ceramics: 2010-2025. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 29, n. 9, p. 1549–1560, 2009.
- RODRIGUEZ, J. et al. Thermodynamic aspects of liquid phase sintering b-containing p/m stainless steels. *Solid State Phenomena*, Trans Tech Publ, v. 172, p. 1164–1170, 2011.
- ROSSNER, W. Ceramic technologies for sustainability: Perspectives from siemens corporate technology. *Ceramic Society of Japan*, v. 18, p. 012003, 2011.
- SAKO, E. et al. Formação in-situ ou adição de espinélio pré-formado: o que é melhor para concretos refratários aluminosos? *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 56, n. 337, p. 23–27, 2010.
- SAKO, E. et al. In-situ formation or pre-formed spinel addition: which one is better for high alumina refractory castable? *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 56, n. 337, p. 23–27, 2010.
- SCHACHT, C. *Refractories handbook*. [S.l.]: CRC, 2004.
- SCHMIDT, I. Effective viscous sintering parameters for heterogeneous plate-like structures using numerical homogenisation. *PAMM*, Wiley Online Library, v. 10, n. 1, p. 421–422, 2010.
- SHACKELFORD, J. *Ciência dos materiais. 6ª edição*. Editora Prentice Hall, São Paulo, 2008.
- SONG, P. et al. Synthesis and gas sensing properties of biomorphic lafeo3 hollow fibers templated from cotton. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 147, n. 1, p. 248–254, 2010.
- STUDART, A. et al. Processing routes to macroporous ceramics: a review. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 89, n. 6, p. 1771–1789, 2006.
- SU, B. et al. Biomorph synthesis of long zno hollow fibers with porous walls. *Journal of Materials Processing Technology*, Elsevier, v. 209, n. 8, p. 4088–4092, 2009.

SUN, B. et al. Biomorphic synthesis of SnO_2 microtubules on cotton fibers. *Materials Letters*, Elsevier, v. 59, n. 18, p. 2325–2328, 2005.

TAYLOR, R. Heat-pulse thermal diffusivity measurements. *High Temp.- High Pressures*, v. 11, n. 1, p. 43–58, 1979.

UPADHYAYA, G. Future directions in sintering research. *Science of Sintering*, v. 43, n. 1, p. 3–8, 2011.

WELLS, A. *Structural inorganic chemistry*. [S.I.]: Clarendon Press Oxford, 1975.

WU, G.; KUZNETSOV, A.; JASPER, W. Distribution characteristics of exhaust gases and soot particles in a wall-flow ceramics filter. *Journal of Aerosol Science*, Elsevier, v. 42, p. 447–461, 2011.

XU, B. et al. Preparation and characterization of alumina nanofibers by gas-solid reaction method. *Advanced Materials Research*, Trans Tech Publ, v. 412, p. 215–218, 2012.

YANG, J. et al. Solid particle impact erosion of alumina-based refractories at elevated temperatures. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 32, p. 283–289, 2012.

ZAPLATVNSKY, I. *Devitrification and shrinkage behavior of silica fibers*. [S.I.], 1972.

ZHOU, W. et al. Compressive properties of porous metal fiber sintered sheet produced by solid-state sintering process. *Materials & Design*, Elsevier, v. 35, p. 414–418, 2011.

ZHOU, Y. et al. Densification and grain growth in pulse electric current sintering of alumina. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 24, n. 12, p. 3465–3470, 2004.

ZIVCOVA, Z. et al. Thermal conductivity of porous alumina ceramics prepared using starch as a pore-forming agent. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 29, n. 3, p. 347–353, 2009.

Anexos

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry

Towards an understanding sintering process of porous ceramic-based Al₂O₃ to excellent thermal insulator

--Manuscript Draft--

Manuscript Number:	
Full Title:	Towards an understanding sintering process of porous ceramic-based Al ₂ O ₃ to excellent thermal insulator
Article Type:	Original Research
Corresponding Author:	Sergio Cava, Ph.D. Federal University of Pelotas Pelotas, Rio Grande do Sul BRAZIL
Corresponding Author Secondary Information:	
Corresponding Author's Institution:	Federal University of Pelotas
Corresponding Author's Secondary Institution:	
First Author:	Tiago Delbrücke, M.Sc.
First Author Secondary Information:	
Order of Authors:	Tiago Delbrücke, M.Sc. Rogério Almeida Gouvêa, Eng. Mário Lúcio Moreira, Ph.D. Cristiane Wienke Raubach, M.Sc. José Arana Varela, Ph.D. Elson Longo, Ph.D. Sergio Cava, Ph.D.
Order of Authors Secondary Information:	
Abstract:	<p>In this research report, a sintering process of porous ceramic materials based on Al₂O₃ was employed using a method where a cation precursor solution is embedded in an organic fibrous cotton matrix. For porous green bodies, the precursor solution and cotton were annealed at temperatures in the range of 100° to 1600°C using scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric (TG) analysis to obtain a porous body formation and disposal process containing organic fibers and precursor solution. In a structure consisting of open pores and interconnected nanometric grains, despite the low porosity of around 40% (calculated geometrically), nitrogen physisorption determined a specific surface area of 14 m²/g, which shows much sintering of porous bodies. Energy dispersive X-ray (EDX) and X-ray diffraction (XRD) analytical methods revealed a predominant amount of α-Al₂O₃ in the sintered samples. Thermal properties of the sintered Al₂O₃ fibers were obtained by using the Laser Flash which resulted in the lower thermal conductivity obtained by α-Al₂O₃ and therefore improved its potential use as an insulating material.</p>
Suggested Reviewers:	Ravi Silva, Ph.D. Head of Nano-Electronics Centre, University of Surrey s.silva@surrey.ac.uk Jiangang Wang Chinese Academy of Sciences jgwang@mail.sic.ac.cn J Llopis Universidad Complutense de Madrid

Copyright Transfer Statement

Publisher: Akadémiai Kiadó Zrt., Budapest, Hungary

The signed Copyright Transfer Statement please return to:
<http://www.editorialmanager.com/jtac/>

Author

Name: TIAGO DELBRÜCKE
Address: R. FELIX DA SILVA, 809, PELOTAS, RS, BR, CEP: 96010-000
E-mail address: tiago.d@igmar.com

Article information

Title: TOWARDS AN UNDERSTANDING OF THE SINTERING PROCESS OF PEROVSKITE-BASED ALNOS TO EXCELLENT THERMAL INSULATOR
Journal title: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry
Co-authors: ROSEBIA ALMEIDA GONCALVES, MARIO WAID MOREIRA, CRISTIANE NICHKE RAUBACH, JOSE ARANA VARELA, ELSON LONGO, SERGIO CAIA

I. Transfer of copyright

By execution of the present Statement Author transfers copyright and assigns exclusively to Publisher all rights, title and interest that Author may have (for the extent transferable) in and to the Article and any revisions or versions thereof, including but not limited to the sole right to print, publish and sell the Article worldwide in all languages and media. Transfer of the above rights is referred to as those of the final and published version of the Article but does not restrict Author to self-archive the preprint version of his/her paper (see Section III).

II. Rights and obligations of Publisher

The Publisher's rights to the Article shall especially include, but shall not be limited to:

- ability to publish an electronic version of the Article via the website of the publisher Akadémiai Kiadó, www.akademai.com (in Hungary), as well as the co-publisher's website, www.springerlink.com (outside of Hungary) or any other electronic format or means of electronic distribution provided by or through Akadémiai Kiadó or Springer from time to time, selling the Article world-wide (through subscriptions, Pay-per-View, single archive sale, etc.)
- transforming to and selling the Article through any electronic format
- publishing the Article in the printed Journals as listed on the official Website of Publisher
- transferring the copyright and the right of use of the Article onto any third party
- translating the Article
- taking measures on behalf of the Author against infringement, inappropriate use of the Article, libel or plagiarism.

Publisher agrees to send the text of the Article to the e-mail address of Author indicated in the present Statement for preview before the first publishing either in paper and/or electronic format (Proof). Author shall return the corrected text of the Article within 2 days to the Publisher. Author shall, however, not make any change to the content of the Article during the First Proof preview.

III. Rights and obligations of Author

The Author declares and warrants that he/she is the exclusive author of the Article -- or has the right to represent all co-authors of the Article (see Section IV) -- and has not granted any exclusive or non-exclusive right to the Article to any third party prior to the execution of the present Statement and has the right therefore to enter into the present Statement and entitle the Publisher the use of the Article subject to the present Statement. By executing the present Statement Author confirms that the Article is free of plagiarism, and that Author has exercised reasonable care to ensure that it is accurate and, to the best of Author's knowledge, does not contain anything which is libelous, or obscene, or infringes on anyone's copyright, right of privacy, or other rights. The Author expressly acknowledges and accepts that he/she shall be entitled to no royalty (or any other fee) related to any use of the Article subject to the present Statement. The Author further accepts that he/she will not be entitled to dispose of the copyright of the final, published version of the Article or make use of this version of the Article in any manner after the execution of the present Statement. The Author is entitled, however, to self-archive the preprint version of his/her manuscript. The preprint version is the Author's manuscript or the galley proof or the Author's manuscript along with the corrections made in the course of the peer review process. The Author's right to self-archive is irrespective of the format of the preprint (.doc, .tex, .pdf) version and self-archiving includes the free circulation of this file via e-mail or publication of this preprint on the Author's webpage or on the Author's institutional repository with open or restricted access. When self-archiving a paper the Author should clearly declare that the archived file is not the final published version of the paper, he/she should quote the correct citation and enclose a link to the published paper (<http://dx.doi.org/DOI> of the Article without brackets).

IV. Use of third party content as part of the Article

When not indicating any co-authors in the present Statement Author confirms that he/she is the exclusive author of the Article. When indicating co-authors in the present Statement Author declares and warrants that all co-authors have been listed and Author has the exclusive and unlimited right to represent all the co-authors of the Article and to enter into the present Statement on their behalf and as a consequence all declarations made by Author in the present Statement are made in the name of the co-authors as well. Author also confirms that he/she shall hold Publisher harmless of all third-party claims in connection to non-authorized use of the Article by Publisher. Should Author wish to reuse material sourced from third parties such as other copyright holders, publishers, authors, etc. as part of the Article, Author bears responsibility for acquiring and clearing of the third party permissions for such use before submitting the Article to the Publisher for acceptance. Author shall hold Publisher harmless from all third party claims in connection to the unauthorized use of any material under legal protection forming a part of the Article.

V. Other provisions

Subject to the present Statement the Article shall be deemed as first published within the Area of the Hungarian Republic. Therefore the provisions of the Hungarian law, especially the provisions of Act LXXVI of 1999 on Copy Rights shall apply to the rights of the Parties with respect to the Article. For any disputes arising from or in connection with the present Statement Parties agree in the exclusive competence of the Central District Court of Pest or the Capital Court of Budapest respectively.

TIAGO DELBRÜCKE
Author

Tiago Delbrücke
Signature

16/11/12 - PELOTAS
Date and Place

Towards an understanding sintering process of porous ceramic-based Al_2O_3 to excelent thermal insulator

Tiago Delbrücke · Rogério Almeida Gouvêa · Mário Lúcio Moreira · Cristiane Wienke Raubach · José Arana Varela · Elson Longo · Sergio Cava

Received: date / Accepted: date

Abstract In this research report, a sintering process of porous ceramic materials based on Al_2O_3 was employed using a method where a cation precursor solution is embedded in an organic fibrous cotton matrix. For porous green bodies, the precursor solution and cotton were annealed at temperatures in the range of 100° to 1600°C using scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric (TG) analysis to obtain a porous body formation and disposal process containing organic fibers and precursor solution. In a structure consisting of open pores and interconnected nanometric grains, despite the low porosity of around 40% (calculated geometrically), nitrogen physisorption determined a specific surface area of $14 \text{ m}^2/\text{g}$, which shows much sintering of porous bodies. Energy dispersive X-ray (EDX) and X-ray diffraction (XRD) analytical methods revealed a pre-

dominant amount of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in the sintered samples. Thermal properties of the sintered Al_2O_3 fibers were obtained by using the Laser Flash which resulted in the lower thermal conductivity obtained by $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and therefore improved its potential use as an insulating material. Include keywords, PACS and mathematical subject classification numbers as needed.

Keywords sintered porous body · chemically synthesized · replica method in organic matrix · Al_2O_3 · thermal properties

1 Introduction

Certain porous materials have special properties and functions that cannot normally be obtained by conventional dense counterparts. Therefore, porous materials are now used in many applications such as final products and in various technological processes. Macroporous materials are used in various forms and compositions in everyday life; e.g. polymeric foams, packaging, lightweight aluminum structures in buildings, aircraft, and as a porous ceramic for water [1,2].

A growing number of applications that require advanced ceramics have appeared in recent decades, especially in environments where high temperatures, extended wear and corrosive environments are present. Such applications include the filtration of molten metals, high temperature insulation, support for catalytic reactions [3], filtration of particulates from exhaust gases of diesel engines and filtration of hot gases in various corrosive industrial processes, for example [4–6]. The advantages of using porous ceramic for these applications are generally a high melting point, suitable electronic properties, good corrosion resistance and wear resistance in combination with the characteristics acquired by the replacement of the solid material by voids in the component. Such characteristics include low thermal mass, low thermal

CAPES research grant

T. Delbrücke, R. A. Gouvêa and S. Cava
Graduate Program in Science and Materials Engineering, Technology Development Center, Federal University of Pelotas, 96010-900, Pelotas, RS, Brazil
Tel.: +55-53-32283705
Fax: +55-53-32283705
E-mail: tiagodt@gmail.com (T. Delbrücke)
E-mail: sergiocava@gmail.com (S. Cava)

M. L. Moreira, J. A. Varela and E. Longo
National Institute of Science and Technology of Materials in Nanotechnology, State University, 14801-907, Araraquara, SP, Brazil
Tel.: +55-16-33220015
Fax: +55-16-33220015
E-mail: mlucio3001@gmail.com (M. L. Moreira) E-mail: varela@iq.unesp.br (J. A. Varela) E-mail: elson@iq.unesp.br (E. Longo)

C. W. Raubach
Interdisciplinary Laboratory of Electrochemistry & Ceramics, Federal University of Sao Carlos, 18052-780, São Carlos, SP, Brazil
Tel.: +55-16-33615215
Fax: +55-16-33615215
E-mail: crica_wr@yahoo.com.br

conductivity, permeability control, high surface area, low density, high specific strength and a low dielectric constant [1,7]. These properties can be tailored for each specific application by controlling the composition and microstructure of the porous ceramic [6,8].

This paper demonstrates a simple and versatile method for the preparation of porous sintered bodies obtained by the impregnation of organic fibers. Porous Al_2O_3 bodies have been synthesized by a mixed method of chemical synthesis [9] and replica organic matrix [1] to obtain sintered porous bodies with thermal properties suitable for applications in refractory materials.

2 Methodology

α - Al_2O_3 was prepared from aluminum nitrate in an aqueous solution where organic fibers were dispersed, and cotton impregnated.

For the synthesis of aluminum hydroxide, the initial aluminum nitrate - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Synth) was diluted in water. Then the solution was heated on a hot plate at 80°C until a complete solution was obtained. Ammonium hydroxide - NH_4OH (Vetec) was added until pH = 9 was reached; a ratio of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3:\text{NH}_4\text{OH}$ 1:6 was maintained. Anhydrous citric acid - $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (Synth) was added until pH = 1 was reached. The ratio between $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$: citric acid was 3:1 which precipitated aluminum nitrate in aluminum hydroxide, according to Equation 1.



Then the process for the impregnation of aluminum hydroxide was initiated in organic fibers using the organic matrix embedding method [1]. The organic matrix was used for the cotton trade (Johnson & Johnson).

When the impregnation procedure for precursor solutions in the organic matrix was completed, the samples were placed in the electric oven, (Model FE-1300 INTI) for the removal of solvents and organic fibers followed by sintering at temperatures in the range of 100°C - 1600°C for two hours with a heating rate of $2^\circ\text{C}/\text{min}$. During this process, a phase transition [10] of aluminum hydroxide in α - Al_2O_3 occurred.

2.1 Characterization

For analysis, EDX reveals the chemical composition of porous ceramics using Shimadzu EDX-720HS Model equipment.

SEM was performed on a Shimadzu Model SSX-550 microscope where we evaluated the morphology and pore structure formed by the array of metal oxides.

The crystalline phase was determined by XRD using a diffractometer Shimadzu Model XRD-6000 with $\text{CuK}\alpha$ radiation at 40 kV and 40 mA at a scan rate of $4^\circ/\text{min}$, 10° - 80° , at room temperature. The average crystallite size of the porous ceramics was estimated by the Scherrer Equation [11] (see Equation 2) where D_{hkl} = the average particle diameter, K = constant depending on particle shapes, λ = the wavelength of the electromagnetic radiation, θ = the angle of diffraction and β = the full width half maximum (FWHM).

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2)$$

The determination of the surface area of the porous bodies and the pore diameter was estimated using Barret-Joyner-Halenda (BJH) method were performed on a Model AS-1 Quantachrome instrument. Adsorption and desorption isotherms were obtained with the acquisition of 40 points, and the surface area was determined using 5 reference points.

The porosity of the fibers was calculated using Equation 3 [7], where P = porosity, ρ_{real} = true density and $\rho_{theoretical}$ = theoretical density.

$$P = 1 - \frac{\rho_{real}}{\rho_{theoretical}} \quad (3)$$

A TG analysis of the porous alumina body was performed in a NETZSCH TG 209 F1 thermal analyzer using 10 mg samples heated to 25° - 900°C in air at a rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

The thermophysical property determination was performed by the Laser Flash Method [12–14] which facilitates the determination of the thermal diffusivity and specific heat of the sample. The density was determined geometrically, and then the thermal conductivity was calculated using Equation 4 where K = thermal conductivity, α = thermal diffusivity, ρ = density and C_p = specific heat.

$$K = \alpha \cdot \rho \cdot C_p \quad (4)$$

The specific heat and thermal diffusivity are determined from the record of temperature rise on the opposite face of a sample of material in the form of a small disc, whose front face is subjected to an intense flash of energy supplied or by a laser or a flash lamp. Thermal conductivity is a specific characteristic of each material, and depends strongly on the temperature and the purity of the material (especially at low temperatures).

3 Results

An EDX analysis showed 98.9% by weight of alumina in the porous Al_2O_3 body which indicates a high purity Al_2O_3 .

Figure 1 shows the decomposition of organic fibers and aluminum hydroxide [15]. XRD patterns of samples in various temperatures suggest that phase changes occur at 200°C, 300°C, 400°C, 600°C, 700°C, 1100°C and 1600°C. The material phases agree with those phases obtained using the method of a solution precursor cation embedded in fibrous cotton organic matrix under high temperatures which profit from the reactive activity of decomposition and the reaction of fibers / aluminum hydroxide appears at 600°C but disappears at 700°C. At 700°C, the positions of all peaks agree with the positions of number 46-1212 of the JPCDS file (see Figure 1) which suggests that a completely crystallized Al_2O_3 product was obtained. A crystalline Al_2O_3 is obtained by the step-wise transition of $\text{Al}(\text{OH})_3$ + cotton fibers between 300°C and 700°C. The results indicate that Al_2O_3 is the rhombohedral space group R-3C (167). Peaks were observed relative to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, and its crystalline peaks are identified in the X-ray diffractogram shown in Figure 1 as determined by the Scherrer equation [11], the average crystallite size is ~ 350 nm at 1600°C.

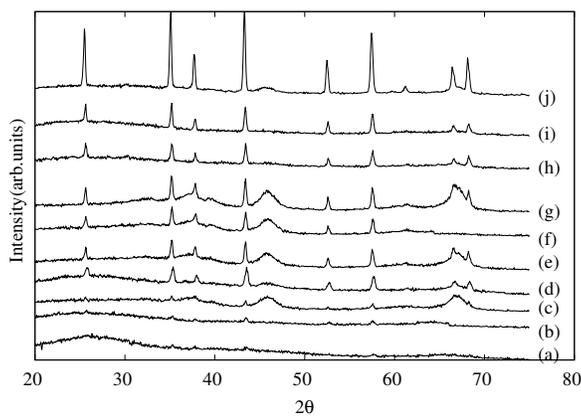


Fig. 1 X-ray diffractogram of the Al_2O_3 porous bodies at temperatures of (a)100°C, (b)200°C, (c)300°C, (d)400°C, (e)500°C, (f)600°C, (g)700°C, (h)900°C, (i)1100°C and (j)1600°C.

The method of embedding a cotton fiber in the organic matrix is based on the impregnation of a cellular structure with a ceramic suspension or solution precursor ceramic to produce a macroporous ceramic which has the same morphology as the original porous material (cotton) as illustrated in SEM images of Figure 3. Many cellular structures can be used as templates to produce macroporous ceramic embedding techniques for organic matrices 3.

The process of manufacturing ceramic fibers using cotton as a template by employing the embedding of the organic matrix [1] can be divided into two stages: the formation of the Al_2O_3 fiber morphology and the removal of the cotton used as a template.

The TG illustrated in Figure 2 shows the weight loss along with images of samples at temperatures occurring in the formation of pore bodies at a temperature of 900°C (their microstructure is shown in Figure 3); a gradual weight loss of weight is evident during the process. The sample weight loss was 82.5% up to 650°C where it terminated the decomposition of the carbonaceous mass with no significant loss of mass after the complete elimination of the carbonaceous mass.

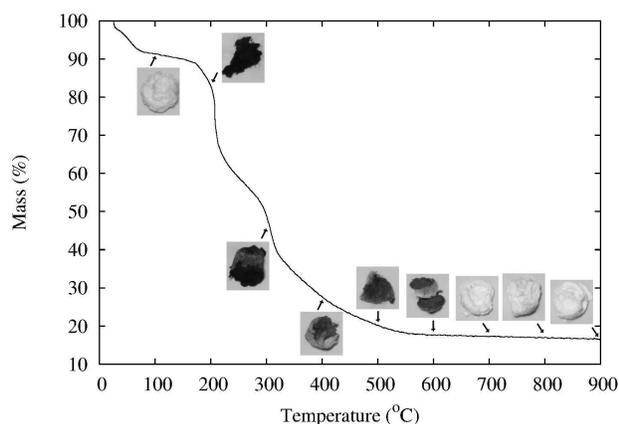


Fig. 2 Thermogravimetric analysis of the Al_2O_3 porous bodies.

Figure 3 shows the morphological profile of the Al_2O_3 porous body with an increase of 500x where the samples are very similar. This microstructural feature is expected in all samples due to the original morphology of the organic matrix (Figure 3).

Al_2O_3 fibers are formed during the calcination process. After the formation of Al_2O_3 fibers, cotton models are removed through the decomposition process (see Figure 2) [16] which begins below 300°C, and terminates close to 700°C.

Regarding the results of SEM and TG, we can view the sample development as a function of the increasing temperature. In the image 3b, the porous body sintered at 100°C has a weight loss of 9% which indicates that only evaporation solvents are used in the TG analysis. In the image 3c, the porous body is sintered at 200°C with a weight loss of 8% over a primary loss of 9% which indicates the evaporation of water in the sample and the beginning of the organic material evaporation. In the image 3d, the porous body is sintered at 400°C with an additional weight loss of 55% which indicates the organic matter evaporation from the cotton fiber which forms the porous body [16]. In the image 3e, the porous body sintered at 700°C has a mass loss of 11% and a final weight of 83% in relation to the green body which indicates the total organic matter evaporation and the formation of the defined porous body.

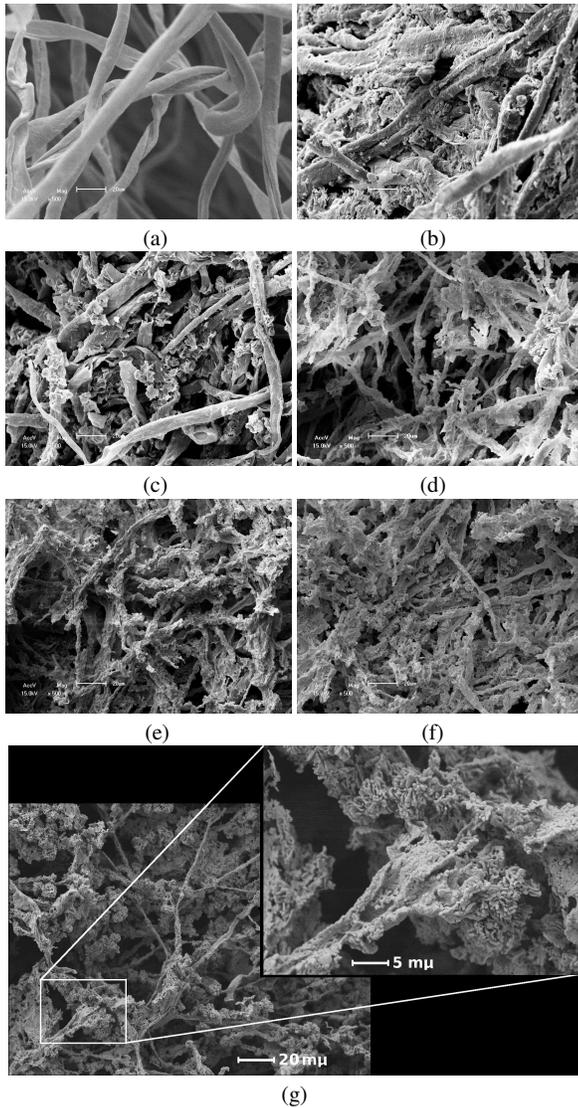


Fig. 3 SEM (a)commercial cotton and the Al_2O_3 porous bodies at temperatures of (b)100°C, (c)200°C, (d)400°C, (e)700°C, (f)1000°C and (g)1600°C at increased 500x.

Densification and grain growth are two inversely proportional properties during the sintering process. The high porosity and low densification shown in SEM images of the Al_2O_3 porous bodies relates to a heating rate of $2^\circ\text{C}/\text{min}$ which was used during the sintering process [17].

Table 1 illustrates physical and geometric properties of Al_2O_3 porous bodies. For the surface area obtained by the BET method, Al_2O_3 porous bodies were $14.3 \text{ m}^2/\text{g}$ as shown in the nitrogen physisorption graph of Figure 4. The low surface area of Al_2O_3 porous bodies is contrasted by high porosity appearing in SEM images because the BET method measures only the surface area of pores and not around the porous body [18–20].

Figure 4 have the pore distribution curve which has a high importance for the study of the porous structure, being

Table 1 Physical and geometrical properties of the Al_2O_3 porous bodies.

Sample	Surface area (m^2/g)	Pore Volume (cm^3/g)	Pore Diameter (\AA)	Porosity (%)
Al_2O_3	14.33	0.01	42.47	40.71

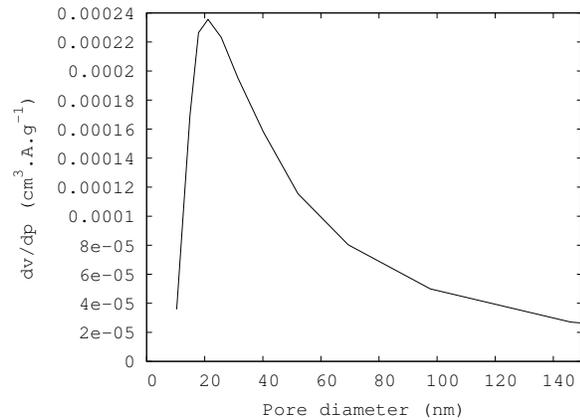


Fig. 4 Analysis of surface areas of the Al_2O_3 porous bodies.

connected to the total area of the solid and uniformity [18, 20]. The distribution curve of pore size according to the BJH method.

For the porosity calculation, the Al_2O_3 theoretical density value was assumed to be $3940 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$; the actual density was $2336 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. We employed Equation 3 for theoretical and actual density values; a porosity value of 40.71% was obtained for the Al_2O_3 porous. Porosity values directly influence the porous body thermal conductivity.

Table 2 shows the results of thermophysical property determinations of Al_2O_3 porous bodies.

Porosity-free Al_2O_3 has a thermal conductivity of $39 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [21] which is very high when compared to the results obtained for porous Al_2O_3 reported by B. Nait-Ali et al [22]. Nait-Ali and co-workers conducted a regarding Al_2O_3 thermal conductivity with a porosity of 40% which resulted in a thermal conductivity of $9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Numerous studies have been reported in the literature on the effect of porosity on the thermal conductivity of solids, especially the porosity of Al_2O_3 . In addition to its absolute value, the grain size and porous shape have a significant influence on the final thermal conductivity. The open porosity affects the interpretation of the results because most previous researchers consider the porosity as a mixture between open and closed porosity; open porosity favors a decrease in the thermal conductivity of ceramic bodies.

The obtained Al_2O_3 porous bodies have a thermal conductivity of $1.63 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ with a porosity of 40.71%. Correlating these values with literature values shows that Al_2O_3 porous bodies have high refractory properties when

Table 2 Analysis of thermal conductivity by laser flash method of the Al₂O₃ porous bodies.

Amostra	α (10 ⁶ m ² s ⁻¹)	ρ (Kg.m ⁻³)	C_p (J.Kg ⁻¹ .K ⁻¹)	K (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
Al ₂ O ₃	1.24	2336	561.8	1.63

compared to the thermal conductivity of alumina bodies analyzed at temperatures as high as 1000°C [23].

4 Conclusions

Al₂O₃ porous bodies composed of ceramic fibers were successfully obtained by the embedded fibrous organic matrix method with cotton as a template. SEM at different temperatures during heat treatment along with thermogravimetric analysis data indicates a step-by-step method for the complete formation of the ceramic fiber porous body. The sintering temperature, a low heating rate and the use of cotton as the organic matrix had a large effect on the surface area, the pore size and the distribution of synthesized fibers. Thermal conductivity data show excellent results when compared with literature data due to the direct influence of the organic matrix as a template. The results show that the Al₂O₃ porous body is an excellent thermal insulator with direct application for refractories.

Acknowledgements

This research was supported by the following Brazilian government funding agencies: AEB, CNPq, FINEP, FAPERGS and CAPES. We thank Ricardo Marques e Silva for obtaining SEM micrographs. Laser Flash measurements were provided by the Development Center of Nuclear Technology, Laboratory Measurement of Thermophysical Properties, Belo Horizonte, MG, Brazil.

References

1. A. Studart, U. Gonzenbach, E. Tervoort, L. Gauckler, Journal of the American Ceramic Society **89**(6), 1771 (2006)
2. J. Shackelford, 6^a edição. Editora Prentice Hall, São Paulo (2008)
3. Z. Zivcova, E. Gregorova, W. Pabst, D. Smith, A. Michot, C. Poulhier, Journal of the European Ceramic Society **29**(3), 347 (2009)
4. X. Bao, M. Nangrejo, M. Edirisinghe, Journal of materials science **35**(17), 4365 (2000)
5. K. Okada, S. Uchiyama, T. Isobe, Y. Kameshima, A. Nakajima, T. Kurata, Journal of the European Ceramic Society **29**(12), 2491 (2009)
6. Q. Dong, H. Su, J. Xu, D. Zhang, R. Wang, Materials Letters **61**(13), 2714 (2007)
7. C. Schacht, *Refractories handbook*, vol. 178 (CRC, 2004)
8. I. Chronakis, Journal of materials processing technology **167**(2), 283 (2005)
9. M. Villas Bôas, R. Salomão, V. Pandolfelli, Cerâmica **53**(328), 361 (2007)
10. S. Cava, S. Tebcherani, I. Souza, S. Pianaro, C. Paskocimas, E. Longo, J. Varela, Materials chemistry and physics **103**(2-3), 394 (2007)
11. B. Cullity, S. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*, vol. 170 (Prentice Hall, 1972)
12. W. Parker, R. Jenkins, C. Butler, G. Abbott, Journal of Applied Physics **32**(9), 1679 (1961)
13. R. Taylor, High Temp.- High Pressures **11**(1), 43 (1979)
14. R. Ferreira, O. Miranda, A. Dutra Neto, P. Grossi, G. Martins, S. Reis, D. Alencar, J. Soares Filho, C. Lopes, M. Pinho, in *2002 International Nuclear Atlantic Conference-INAC 2002* (2002), pp. 11-16
15. Z. Deng, T. Fukasawa, M. Ando, G. Zhang, T. Ohji, Journal of the American Ceramic Society **84**(3), 485 (2001)
16. T. Fan, B. Sun, J. Gu, D. Zhang, L. Lau, Scripta materialia **53**(8), 893 (2005)
17. Y. Zhou, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki, Journal of the European Ceramic Society **24**(12), 3465 (2004)
18. P. ATKINS, J. PAULA, Rio de Janeiro: LTC (2004)
19. K. Sing, S. Gregg, Adsorption, Surface Area and Porosity (1982)
20. U. Ciesla, F. Schüth, Microporous and Mesoporous Materials **27**(2-3), 131 (1999)
21. W. Callister, D. Rethwisch, *Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach* (Wiley, 2011)
22. B. Nait-Ali, K. Haberko, H. Vesteghem, J. Absi, D. Smith, Journal of the European Ceramic Society **27**(2-3), 1345 (2007)
23. R. Taylor, W. DOS SANTOS, High Temp.- High Pressures **25**, 89 (1993)