

Estudo da influência da razão combustível/oxidante e da potência do micro-ondas na formação da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ via reação de combustão

(Study of the influence of fuel/oxidizer ratio and microwave power in the formation of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ via combustion reaction)

R. L. B. A. Medeiros¹, A. A. S. Oliveira², V. R. M. Melo³, H. P. Macedo¹,
A. F. M. Carvalho¹, D. M. A. Melo^{1,3}, M. A. F. Melo^{1,4}

¹Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais;

²Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo;

³Instituto de Química;

⁴Departamento de Engenharia Química,

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN 59078-970

rodolfoluiz.eng@gmail.com, angelo_quimica@hotmail.com, rodrigomelo2@hotmail.com,
helo.pimenta@hotmail.com, alexfontes@hotmail.com, daraujomelo@gmail.com, mafm.ufrn@gmail.com

Resumo

Os óxidos de alumínio (Al_2O_3) nanoestruturados vêm recebendo apreciável atenção nos últimos anos em diversas áreas. Em especial, a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ que é uma fase estável, se destaca por sua estabilidade térmica e química em diversas aplicações. Entre as técnicas de síntese da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, o processo de combustão assistida por micro-ondas tem recebido notável importância por se tratar de um método rápido, com facilidade de processamento e baixo custo, que possibilita a obtenção de pós cerâmicos com boas características estruturais. Apesar da sua simplicidade em termos de processamento, vários parâmetros podem influenciar nas propriedades finais dos pós cerâmicos. Neste sentido, o objetivo deste estudo foi avaliar a influência da razão combustível/oxidante (R_{co}) e da potência do micro-ondas (P_{mic}) na quantidade de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ formada, no tamanho de cristalito e na cristalinidade dos pós formados. Para isso, foram utilizados três R_{co} (1:1, 2,5:1 e 5:1) e três P_{mic} (450, 675 e 900 W) para realizar as reações de combustão. Os materiais obtidos foram calcinados a 900 °C por 2 h para verificar a influência dos parâmetros na formação da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para avaliar melhor a influência dos parâmetros da síntese foi utilizado o planejamento fatorial 2^2 com quatro pontos centrais. As técnicas de difração de raios X e de microscopia eletrônica por varredura foram utilizadas para investigar a estrutura cristalina e a morfologia dos pós formados. Os resultados mostraram que tamanhos de cristalitos de 10 a 13 nm foram obtidos utilizando mistura pobre em combustível (R_{co} de 1:1), independente da potência utilizada. A influência dos parâmetros de síntese também foi observada na morfologia, onde espécies de carbonatos de alumínio foram observadas após a reação de combustão quando o experimento foi realizado usando mistura rica em combustível.

Palavras-chave: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, combustão, micro-ondas, planejamento fatorial.

Abstract

Nanostructured aluminum oxides (Al_2O_3) have received considerable attention in recent years in several areas. In particular, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ is a stable phase that stands out for its thermal and chemical stability in various applications. Among the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ synthesis techniques, the microwave combustion process has received considerable importance because it is a fast, easy to process and low cost method that allows obtaining ceramic powders with good structural characteristics. Despite its simplicity in terms of processing, several parameters can influence the final properties of the ceramic powder. The aim of this study was to evaluate the influence of the fuel/oxidizer ratio (R_{co}) and the microwave power (P_{mic}) on the amount of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ formed, the crystallite size and crystallinity of the obtained powders. Three different values of R_{co} (1:1, 2.5:1 and 5:1) and P_{mic} (450, 675 and 900 W) were used to carry out the combustion reactions. The materials obtained were calcined at 900 °C for 2 h to verify the influence of parameters on the formation of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. To better evaluate the influence of synthesis parameters, a 2^2 factorial design with four central points was used. The techniques of X-ray diffraction and scanning electron microscopy were used to investigate the crystal structure and morphology of the powders, respectively. The results showed that crystallite sizes of 10 to 13 nm were obtained using poor fuel mixture (R_{co} of 1:1), regardless the microwave power used. The influence of synthesis parameters was also observed in the morphology, where aluminum carbonate species were observed after combustion reaction when the experiment was conducted using rich fuel mixture.

Keywords: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, combustion, microwave, factorial design.

INTRODUÇÃO

Os óxidos de alumínio (Al_2O_3) nanoestruturados vêm

recebendo apreciável atenção nos últimos anos em diversas áreas, tais como suportes catalíticos, materiais elétricos, biomateriais, abrasivos, revestimentos, isolantes e aplicações

estruturais [1-5]. Os óxidos de alumínio podem ser agrupados em duas classes: óxidos com a composição Al_2O_3 e óxidos com outras estequiometrias [6]. Além do Al_2O_3 amorfo, existem pelo menos outras cinco variedades de Al_2O_3 cristalino; alguns exemplos são: θ , δ , κ , γ , χ e α - Al_2O_3 [6]. Dentre essas variedades, a fase alfa do óxido de alumínio (α - Al_2O_3) é a mais estável e a mais cristalina. Normalmente, a α - Al_2O_3 é formada a partir da γ - Al_2O_3 através uma série de transformações polimórficas durante o aquecimento, em temperaturas acima de 1000 °C [5-7]. Enquanto a α - Al_2O_3 é uma fase termodinamicamente estável, as outras variações são consideradas como fases metaestáveis do óxido de alumínio [6]. Entretanto, dependendo da aplicação, cada fase apresenta as suas vantagens e desvantagens. Como suporte catalítico, a α - Al_2O_3 confere ao catalisador uma estabilidade térmica e química maior que a fase γ - Al_2O_3 , que por sua vez apresenta área específica maior que a α - Al_2O_3 , podendo ser vantajoso quando se deseja um maior grau de dispersão da fase ativa no suporte [2, 8].

Em virtude de atender os requisitos tecnológicos cada vez mais exigentes, processos de produção cada vez mais elaborados têm sido demandados. Em particular, a síntese por combustão assistida por micro-ondas tem se tornado um método de produção de pós cerâmicos cada vez mais eficiente, no sentido de ser uma técnica rápida e prática, além de proporcionar a obtenção de uma estrutura com melhor definição, quando comparada ao método de síntese por combustão convencional ou outros métodos como a coprecipitação [9, 10]. No estudo desenvolvido em [1], o método de síntese por combustão assistida por micro-ondas promoveu a formação de α - Al_2O_3 com tamanhos de cristalito entre 18 e 20 nm, enquanto que o método por combustão convencional produziu o mesmo óxido com cristalitos na faixa de 50 a 90 nm.

Apesar da sua simplicidade em termos de processo, as características estruturais da cerâmica produzida pelo método de síntese por combustão assistida por micro-ondas são dependentes de vários parâmetros que podem influenciar na reação, tais como tipo de combustível, quantidade de água na solução precursora, potência do micro-ondas e razão combustível/oxidante [9-14]. No caso da síntese do Al_2O_3 , vários trabalhos já relataram o uso de diferentes tipos de combustíveis [15-17]. Em estudo anterior realizado na preparação do MgAl_2O_4 , observou-se que o excesso de combustível e a utilização de potência abaixo de 675 W resultaram na obtenção de tamanhos de cristalitos entre 10 e 20 nm [18]. Entretanto, ainda não foram estudadas as influências da potência do micro-ondas e da razão combustível-oxidante na formação e nas propriedades dos óxidos de alumínio. Neste aspecto, o objetivo desse estudo foi avaliar esses fatores na formação da estrutura cristalina e no tamanho de cristalito dos pós de Al_2O_3 sintetizados.

EXPERIMENTAL

Os óxidos de alumínio foram preparados em um forno micro-ondas adaptado para realizar a síntese por combustão.

A Fig. 1 exibe uma visão geral das etapas envolvidas na síntese. Primeiramente, o nitrato de alumínio e a ureia foram adicionados em um béquer contendo 10 mL de água destilada sob agitação em temperatura ambiente. As quantidades dos reagentes foram calculadas de acordo com a química dos propelentes e explosivos [19]. Após a solubilização dos reagentes, a solução foi colocada no forno micro-ondas, onde em aproximadamente 5 min ocorreu a reação de combustão. Em seguida, o pó resultante foi submetido ao tratamento de calcinação a 900 °C por 2 h, a fim de eliminar os voláteis e outros produtos resultantes da queima incompleta dos reagentes e evitar a completa transformação em α - Al_2O_3 . Nos experimentos, a potência do micro-ondas (P_{mic}) e a razão combustível/oxidante (R_{co}) foram estabelecidas de acordo com a matriz delineada no planejamento estatístico 2^2 . Os níveis utilizados para potência do micro-ondas foram: 450 W (nível inferior), 675 W (ponto central) e 900 W (nível superior). Já para a razão combustível/oxidante foram utilizados três tipos de misturas, sendo uma pobre em combustível (1:1, nível inferior), estequiométrica (2,5:1, ponto central) e rica em combustível (5,0:1, nível superior). No total foram realizados 8 experimentos, sendo 4 experimentos combinando os níveis superiores e inferiores, e 4 experimentos nas condições dos pontos centrais para obter uma análise da reprodutibilidade dos experimentos. A estrutura cristalina através de parâmetros como o grau de cristalinidade (Cris), tamanho de cristalito (Tc) e porcentagem de α - Al_2O_3 (P_{alfa}) foi investigada com o uso do planejamento estatístico.

Para realizar as medidas de difração de raios X (DRX), utilizou-se um difratômetro da Shimadzu, XRD-7000, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5409 \text{ \AA}$) operando a 1 °/min com passo de 0,01°. O grau de cristalinidade foi calculado

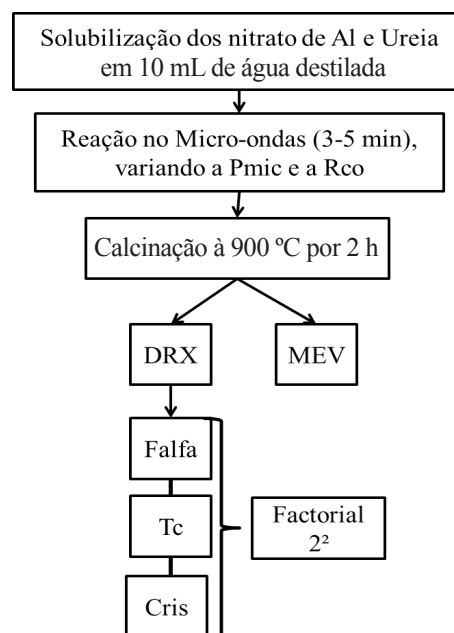


Figura 1: Etapas utilizadas na síntese dos óxidos de alumínio. [Figure 1: Steps used in the synthesis of aluminum oxides.]

utilizando o software XRD-7000. As porcentagens da fase α - Al_2O_3 bem como o tamanho de cristalito foram obtidos a partir do refinamento de Rietveld com auxílio do software Maud [20]. Ainda, a morfologia dos pós obtidos com maior e menor porcentagem de α - Al_2O_3 foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Shimadzu, SSX-550), utilizando filamento de tungstênio após os pós serem submetidos ao tratamento de metalização com uma fina camada de ouro de aproximadamente 70 nm para melhorar a condução dos elétrons durante a análise.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios X das aluminas calcinadas são apresentados nas Figs. 2 e 3. A Fig. 2 mostra os difratogramas dos experimentos de 1 a 4, em que foi variada a potência do micro-ondas (P_{mic}) e a razão combustível/oxidante (R_{co}). Os difratogramas revelam a presença basicamente de duas fases predominantes, θ - Al_2O_3 (JCPDS n° 01-086-1410) e α - Al_2O_3 (JCPDS n° 01-071-1127). A fase θ - Al_2O_3 , que é uma fase metaestável do óxido de alumínio e que possui estrutura cristalina monoclinica [21], foi observada em todos os experimentos, indicando que isso pode ser associado à temperatura e ao tempo de duração da chama durante a combustão, que não foi suficiente para a formação total

da fase α . Nesse sentido, a R_{co} influenciou fortemente na quantidade de fase α formada, visto que a quantidade em excesso de combustível promoveu uma reação de combustão com chamas em temperaturas mais altas e mais prolongadas, quando comparada aos experimentos com menores quantidades de combustível. Entre os experimentos, o 3° ($P_{\text{mic}}=450$ W, $R_{\text{co}}=5,0:1$) e o 4° ($P_{\text{mic}}=900$ W, $R_{\text{co}}=5,0:1$), ambos realizados utilizando misturas ricas em combustível, apresentaram melhores rendimentos para a obtenção da fase α - Al_2O_3 , visto que uma maior quantidade de combustível favoreceu a combustão completa dos reagentes. Em contrapartida, nos experimentos 1 ($P_{\text{mic}}=450$ W, $R_{\text{co}}=1:1$) e 2 ($P_{\text{mic}}=900$ W, $R_{\text{co}}=1:1$), ambos realizados com misturas pobres em combustível, foi observada predominantemente a formação do óxido de alumínio amorfo, podendo associar este fato a combustão incompleta não promover uma temperatura adequada à formação da fase α - Al_2O_3 . Os experimentos do ponto central (PC), do 5° ao 8° ($P_{\text{mic}}=675$ W, $R_{\text{co}}=1:1$), cujos difratogramas são mostrados na Fig. 3, foram realizados nas condições intermediárias entre os níveis determinados e esses experimentos tiveram como objetivo avaliar a reprodutibilidade da síntese [22, 23]. Quando comparados os resultados dos pontos centrais com os resultados obtidos nos experimentos 1 e 2, observou-se um ligeiro aumento na porcentagem de formação dos óxidos

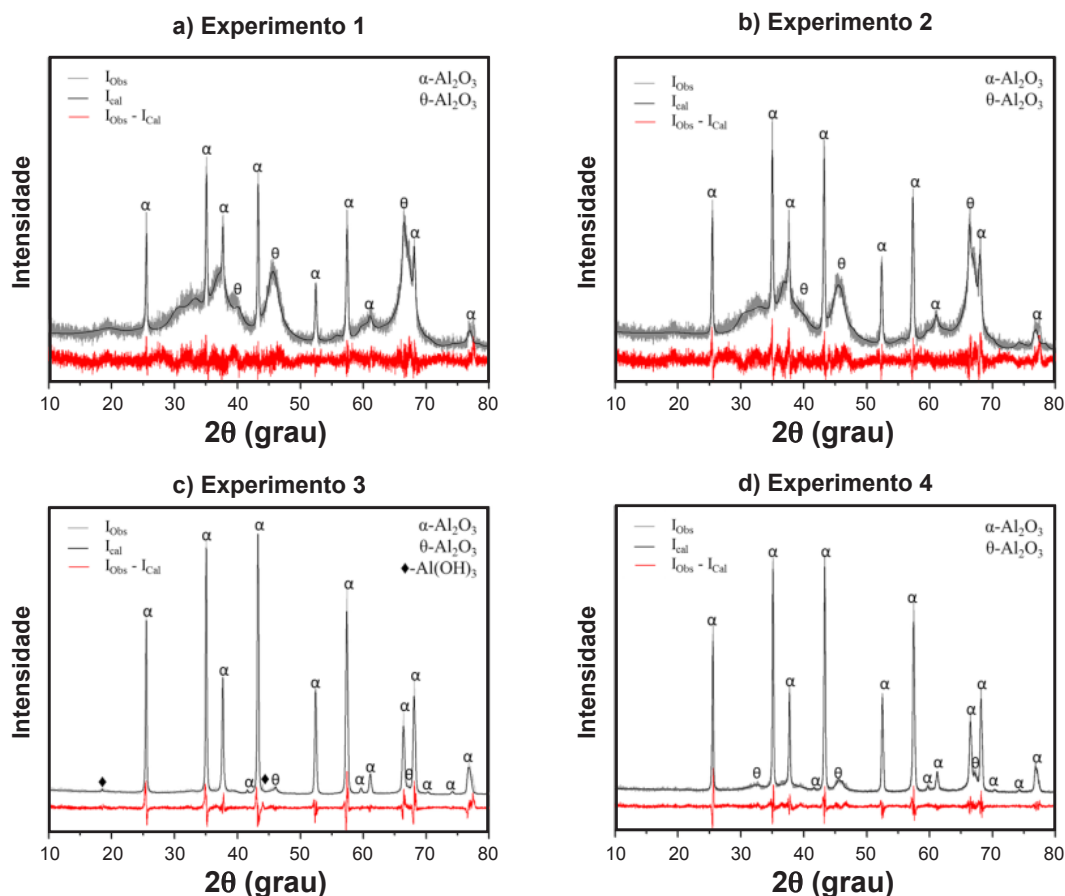


Figura 2: Difratogramas de raios X dos óxidos de alumínio formados nos experimentos 1 a 4.
[Figure 2: X-ray diffraction patterns of aluminum oxides formed from experiments 1 to 4.]

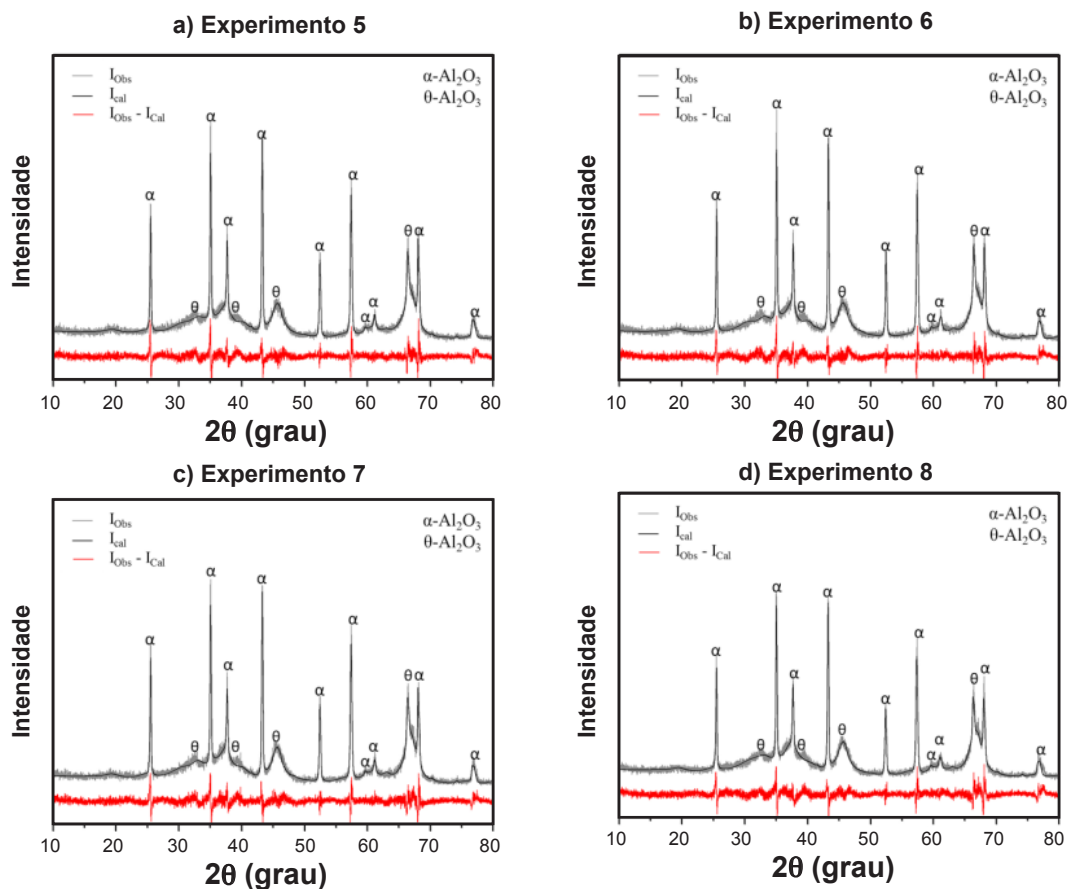


Figura 3: Difratogramas de raios X dos óxidos de alumínio formados nos experimentos 5 a 8 realizados nas condições do ponto central.
 [Figure 3: X-ray diffraction patterns of aluminum oxides formed from experiments 5 to 8 in central point conditions.]

Tabela I - Quantificação das fases cristalinas dos óxidos de alumínio formados e parâmetros de refinamento.
 [Table I - Quantification of the crystalline phases of aluminum oxides formed and refinement parameters.]

Experimento	Fases (% em massa)			Parâmetros de refinamento	
	α -Al ₂ O ₃	θ -Al ₂ O ₃	Al(OH) ₃	Sig	Rw (%)
1	18,25	81,75	-	1,210	12,36
2	25,38	74,62	-	1,299	13,74
3	82,72	17,28	0,38	1,775	19,07
4	61,88	38,12	-	1,414	15,87
5 (PC)	30,91	69,09	-	1,344	13,95
6 (PC)	33,48	66,52	-	1,352	13,90
7 (PC)	29,33	70,67	-	1,362	14,13
8 (PC)	23,34	76,66	-	1,378	14,49

de alumínio cristalinos.

Na quantificação das fases cristalinas dos óxidos de alumínio formados nos experimentos foi utilizado o método de Rietveld para refinar os difratogramas [24]. A Tabela I mostra os resultados da quantificação das fases cristalinas e dos parâmetros que indicam a qualidade do refinamento, Sig e Rw. Percebeu-se que tanto o parâmetro Sig como o Rw foram abaixo de 2 e 20, respectivamente, sugerindo que o tratamento de Rietveld foi dentro dos limites estabelecidos

[24]. Com relação à quantidade de fases presentes, com exceção dos experimentos 3 e 4, foi observada a fase θ -Al₂O₃ em maior presença, chegando a 81,75% no experimento que foi realizado na menor potência (450 W) e com a mistura pobre em combustível (experimento 1). A maior quantidade de α -Al₂O₃ formada foi identificada nos experimentos 3 e 4, onde a reação de combustão ocorreu com excesso de combustível ($R_{co}=5,0:1$). Isto se deve pelo fato do combustível em excesso favorecer a combustão completa

dos reagentes, além do que a formação da fase α -Al₂O₃ é favorecida por uma maior temperatura da chama, visto que, utilizando a ureia como combustível, a temperatura da chama tende a superar os 1000 °C, temperatura ideal para a formação da α -Al₂O₃. Neste caso, usando excesso de combustível e potência de 450 W, o experimento 3 promoveu a maior formação de α -Al₂O₃, mostrando que a utilização de uma potência menor produziu resultados melhores, além de demandar pouca energia para realizar a síntese.

Para estudar melhor a influência dos parâmetros da síntese na formação da estrutura do óxido de alumínio, os parâmetros quantidade de α -Al₂O₃ formada (F_{alfa}), tamanho de cristalito (Tc) e cristalinidade (Cris) foram avaliados utilizando o planejamento fatorial 2². As respostas (parâmetros avaliados) de cada experimento estão contidas na Tabela II. Primeiramente, os valores próximos nos experimentos realizados nos pontos centrais indicaram que a síntese por combustão assistida por micro-ondas apresentou boa reprodutibilidade [22, 23]. Com relação à resposta F_{alfa} , a Tabela III mostra os efeitos de cada parâmetro de síntese, que confirmaram os resultados observados na análise difração de raios X, pois a R_{co} exerceu maior influência do que a P_{mic} na resposta F_{alfa} , aumentando a quantidade de α -Al₂O₃ formada, uma vez que o efeito calculado foi positivo e o valor de p obtido foi menor que 0,05, considerando o nível de confiança de 95% [22]. Isso foi confirmado a partir da análise do gráfico de Pareto [22], Fig. 4, onde a R_{co} se destacou como o parâmetro que mais influenciou

a F_{alfa} . Com isso, o modelo matemático (Equação A) foi obtido considerando apenas os parâmetros estatisticamente significativos ($p \leq 0,05$) e validado pela análise de variância (ANOVA) [22], no qual o F calculado (F_{cal}) obtido de 9,325 foi maior que o F tabelado (F_{tab}) de 5,786, sugerindo que o modelo descreveu razoavelmente bem a influência dos parâmetros da síntese na F_{alfa} . A Fig. 5 relaciona a F_{alfa} com a P_{mic} e a R_{co} em uma superfície de resposta. Pôde-se observar que altas quantidades de α -Al₂O₃ foram obtidas usando misturas ricas em combustíveis comprovando que o excesso de combustível favorece o aumento da fase α .

$$F_{\text{alfa}} = 25,24.R_{\text{co}} - 7.P_{\text{mic}}.R_{\text{co}} + 38,16 \quad (\text{A})$$

A segunda resposta avaliada através do planejamento fatorial foi o tamanho de cristalito (Tc). A Tabela IV e a Fig. 6 mostram que, semelhante ao que foi observada para a resposta F_{alfa} , a R_{co} exerceu forte influência no Tc. A Tabela IV ainda destaca que os parâmetros da síntese tiveram influência positiva no Tc, ou seja, o aumento da potência (P_{mic}) e da quantidade de combustível promoveu um aumento considerável no tamanho de cristalito. Entretanto, essa combinação de níveis não é interessante quando se deseja obter aluminas com tamanhos de cristalitos pequenos. A Equação B mostra o modelo matemático que representa a relação do Tc com os parâmetros de síntese. O valor F_{cal} de 6,658 obtido pela ANOVA, comparado com o F_{tab} de 6,591, mostrou que o modelo foi estatisticamente significativo

Tabela II - Matriz do planejamento fatorial 2² com os pontos centrais (PC), indicando as variáveis de entrada (parâmetros da síntese) e as respostas (parâmetros avaliados).

[Table II - Matrix of the 2² factorial design with central point (PC), indicating the input variables (synthesis parameters) and responses (evaluated parameters).]

Experimento	Parâmetros de síntese		Parâmetros avaliados		
	P_{mic} (W)	R_{co}	F_{alfa} (% em massa)	Tc (nm)	Cris (%)
1	450 (-1)	1:1	18,25	11,37	26,62
2	900 (+1)	1:1	25,38	12,80	30,86
3	450 (-1)	5,0:1	82,72	72,18	59,43
4	900 (+1)	5,0:1	61,88	97,22	53,97
5 (PC)	675 (0)	2,5:1	30,91	25,54	38,37
6 (PC)	675 (0)	2,5:1	33,48	28,51	36,93
7 (PC)	675 (0)	2,5:1	29,33	25,56	36,69
8 (PC)	675 (0)	2,5:1	23,34	20,69	36,24

Tabela III - Efeitos calculados para a resposta F_{alfa} , considerando o limite de confiança de 95%.

[Table III - Estimated effects for the α -Al₂O₃ formed (F_{alfa}) response, considering 95% confidence limit.]

	Efeito	Erro padrão	t(3)	p	Limite inferior	Limite superior
Média	38,16	1,52	25,07	0,000139	33,32	43,01
P_{mic} (1)	-6,86	4,31	-1,59	0,209619	-20,55	6,85
R_{co} (2)	50,48	4,31	11,72	0,001334	36,78	64,18
(1) com (2)	-13,99	4,31	-3,25	0,047570	-27,69	-0,28

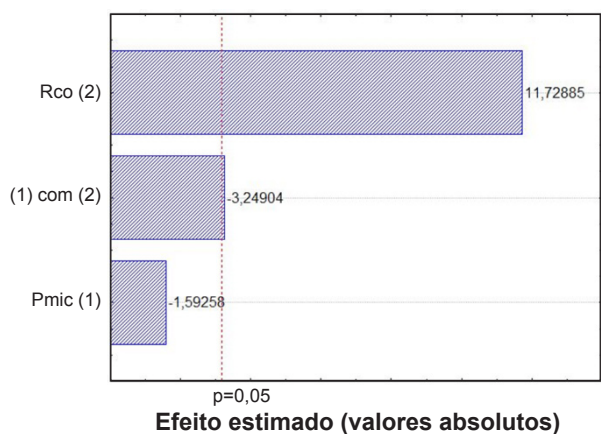


Figura 4: Estimativa dos efeitos dos parâmetros da síntese (gráfico de Pareto) para a resposta F_{alfa}.
 [Figure 4: Estimated effects of synthesis parameters (Pareto chart) for F_{alfa} response.]

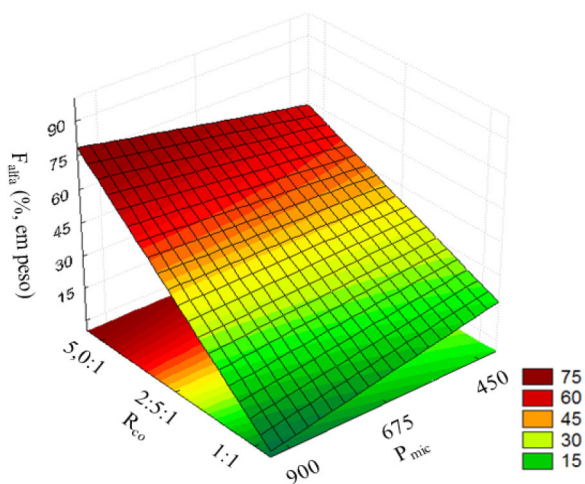


Figura 5: Superfície de resposta mostrando a influência da P_{mic} e do R_{co} na resposta F_{alfa}.
 [Figure 5: Response surface showing the influence of P_{mic} and R_{co} in F_{alfa} response.]

(F_{cal} > F_{tab}). A Fig. 7 mostra a representação gráfica da influência dos parâmetros de síntese através da superfície de resposta, na qual confirmou o fato da R_{co} ter maior influência no Tc. Praticamente, tamanhos de cristalito menores foram obtidos quando a mistura foi pobre em combustível, pois a combustão não produziu energia suficiente para promover tamanho de cristalito maior quando comparado aos óxidos de alumínio

obtidos a partir da utilização de excesso de combustível.

$$Tc = 6,62.P_{mic} + 36,31.R_{co} + 5,91.P_{mic}.R_{co} + 36,73 \quad (B)$$

Por fim, a resposta grau de cristalinidade (Cris) foi avaliada a fim de ter uma ideia do grau de organização da

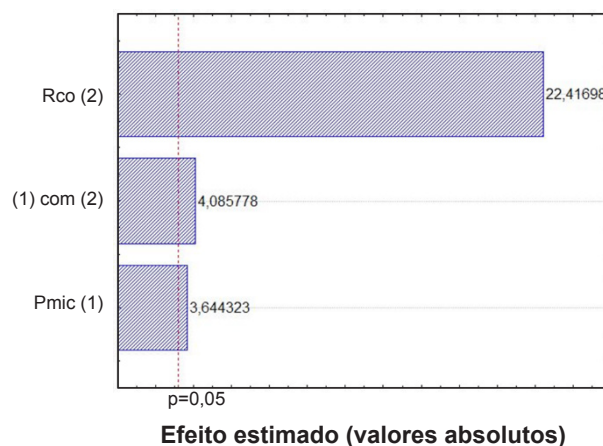


Figura 6: Estimativa dos efeitos dos parâmetros da síntese (gráfico de Pareto) para a resposta Tc.
 [Figure 6: Estimated effects of synthesis parameters (Pareto chart) for Tc response.]

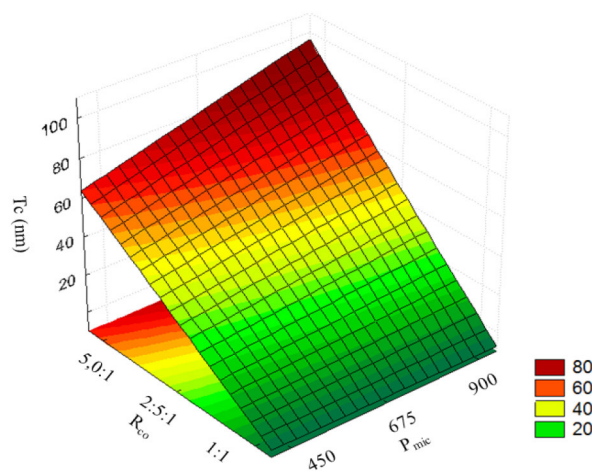


Figura 7: Superfície de resposta mostrando a influência da P_{mic} e do R_{co} na resposta Tc.
 [Figure 7: Response surface showing the influence of P_{mic} and R_{co} in Tc response.]

Tabela IV - Efeitos calculados para a resposta Tc, considerando o limite de confiança de 95%.
 [Table IV - Estimated effects for the crystallite size (Tc) response, considering 95% confidence limit.]

	Efeito	Erro padrão	t(3)	p	Limite inferior	Limite superior
Média	36,73	1,15	32,06	0,000067	33,09	40,38
P _{mic} (1)	13,24	3,24	4,084	0,026507	2,924	23,55
R _{co} (2)	72,62	3,24	22,41	0,000195	62,30	82,93
(1) com (2)	11,81	3,24	3,643	0,035662	1,493	22,12

estrutura formada. Assim, conforme foi observada para as outras respostas, a R_{co} foi o parâmetro que mais influenciou,

como mostrado na Tabela V e no gráfico de Pareto (Fig. 8). Isso ocorreu porque a mistura rica em combustível

Tabela V - Efeitos calculados para a resposta Cris, considerando o limite de confiança de 95%.
[Table V - Estimated effects for the crystallinity (Cris) response, considering 95% confidence limit.]

	Efeito	Erro padrão	t(3)	p	Limite inferior	Limite superior
Média	39,89	0,325	122,6	0,000001	38,85	40,92
P_{mic} (1)	-0,61	0,920	-0,663	0,554922	-3,54	2,32
R_{co} (2)	27,96	0,920	30,4	0,000078	25,03	30,89
(1) com (2)	-4,85	0,920	-5,27	0,013328	-7,78	-1,92

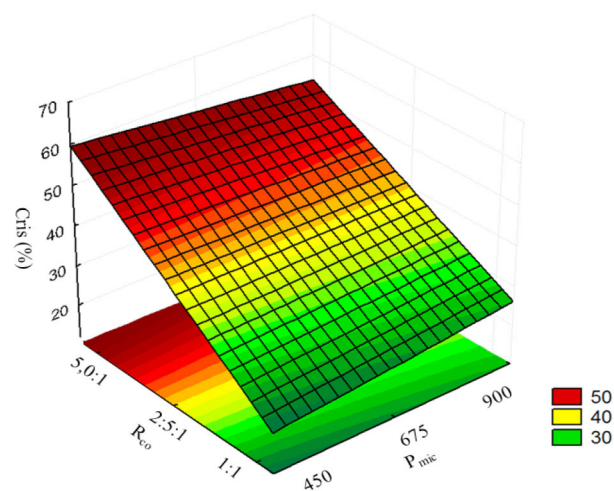
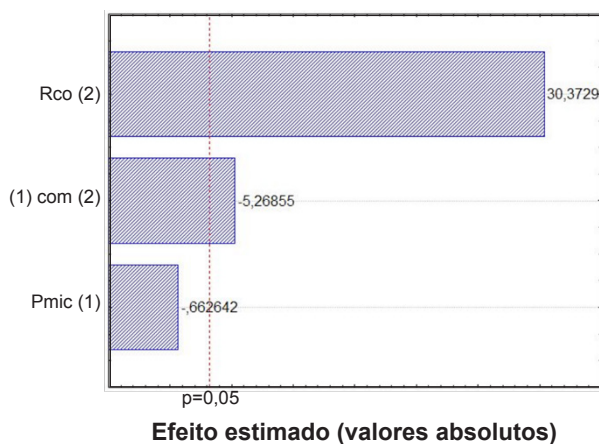


Figura 8: Estimativa dos efeitos dos parâmetros da síntese (gráfico de Pareto) para a resposta Cris.

[Figure 8: Estimated effects of synthesis parameters (Pareto chart) for Cris response.]

Figura 9: Superfície de resposta mostrando a influência da P_{mic} e do R_{co} na resposta Cris.

[Figure 9: Response surface showing the influence of P_{mic} and R_{co} in Cris response.]

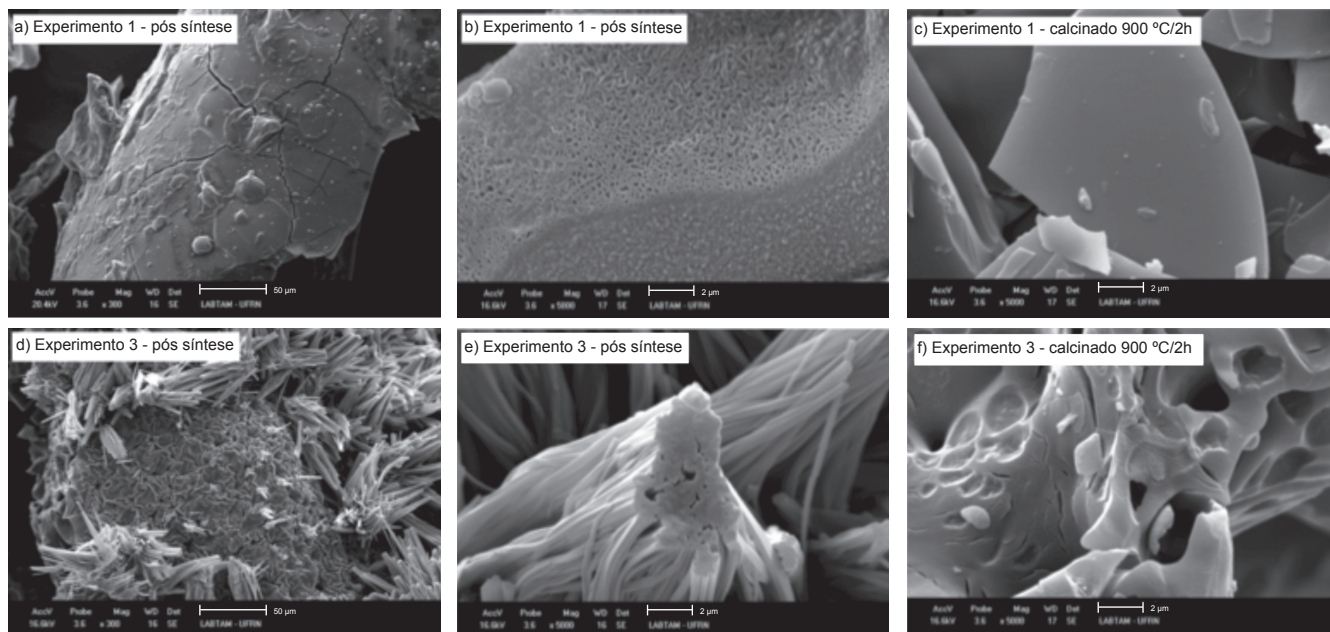


Figura 10: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós de óxidos de alumínio: a,b) experimento 1 - após síntese; c) experimento 1 - calcinado a 900 °C/2 h; d,e) experimento 3 - após síntese; f) experimento 3 - calcinado a 900 °C/2 h.

[Figure 10: SEM micrographs of the aluminum oxides powders: a,b) experiment 1 - after synthesis; c) experiment 1 - calcined at 900 °C/2 h; d,e) experiment 3 - after synthesis; f) experiment 3 - calcined at 900 °C/2 h.]

favoreceu o aumento da temperatura da combustão, proporcionando energia suficiente para que ocorresse o melhor grau de organização da estrutura. No caso, considerando apenas a influência da P_{mic} , o experimento 3 realizado com a potência menor (450 W) promoveu o maior grau de cristalinidade do óxido de alumínio. Esse comportamento foi similar ao observado para a resposta F_{alfa} , ou seja, a cristalinidade dependeu mais do excesso de combustível do que da potência utilizada. Dessa forma, o modelo matemático (Equação C) foi obtido considerando os parâmetros estatisticamente significativos ($p < 0,05$). A ANOVA mostrou que o modelo foi bem ajustado aos dados experimentais, pois o F_{cal} (30,029) foi maior que o F_{tab} (5,786). A superfície de resposta apresentada na Fig. 9 expõe a influência do R_{co} na cristalinidade (Cris) onde, a partir da proporção estequiométrica (2,5:1), foram obtidos os maiores valores.

$$Cris = 13,98.R_{co} - 2,43.P_{mic}.R_{co} + 39,89 \quad (C)$$

A morfologia dos pós de óxido de alumínio foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para esta análise foram selecionados os óxidos produzidos nos experimentos 1 e 3, visto que foram os que apresentaram a menor e a maior quantidade de $\alpha-Al_2O_3$ formada. A Fig. 10 relaciona as micrografias dos materiais após a síntese (após a reação de combustão) e após a calcinação. Pôde-se observar que a quantidade de combustível inserida na mistura afetou fortemente a morfologia dos óxidos produzidos, principalmente, antes da calcinação. A Fig. 10a revela uma morfologia na forma de placas [25], enquanto que a Fig. 10d mostra uma morfologia que pode ser associada a espécies de carbonato de alumínio, cujo formato possui aspecto fibroso [26, 27]. Isso pode ter ocorrido pelo fato do excesso de combustível fornecer a quantidade de carbono suficiente para formar o carbonato. Completando a análise, as Figs. 10b e 10e mostram mais detalhes das morfologias observadas. O tratamento de calcinação promoveu mudanças significativas, observadas nas Figs. 10c e 10f, onde mostram a morfologia na forma de placas. Neste caso, a maior quantidade de combustível favoreceu a formação de placas com aspecto poroso, que pode ter sido causado a partir da decomposição do carbonato de alumínio durante a calcinação.

CONCLUSÕES

A formação e a estrutura cristalina dos óxidos de alumínio foram diretamente afetadas pelos parâmetros potência do micro-ondas (P_{mic}) e razão combustível/oxidante (R_{co}) ora estudados. Em todos os parâmetros avaliados, a razão R_{co} afetou fortemente os resultados, ou seja, a quantidade de ureia utilizada em relação à quantidade de nitrato de alumínio determinou a quantidade da fase $\alpha-Al_2O_3$, tamanho de cristalito e grau de cristalinidade dos óxidos de alumínio. Tamanhos de cristalitos de 10 a 13 nm foram obtidos

utilizando mistura pobre em combustível (R_{co} de 1:1), independente da potência utilizada (experimentos 1, 450 W, e 2, 900 W). A influência da quantidade de combustível foi observada na morfologia dos pós obtidos, principalmente após a reação de combustão, onde espécies de carbonatos de alumínio foram visualizadas no experimento em que se utilizou excesso de combustível (experimento 3, R_{co} de 5:1). Quando calcinados, foi observada morfologia na forma de placas e no experimento 3 foram identificadas placas com aspecto poroso relacionadas à decomposição do carbonato de alumínio durante a calcinação. Ainda, a temperatura de 900 °C se mostrou acertada para evitar a completa formação da $\alpha-Al_2O_3$, permitindo estudar melhor os parâmetros da síntese.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Tecnologia Ambiental (LABTAM, UFRN), onde todos os ensaios foram realizados, e à CAPES e ao PPGCEM pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] K. Laishram, R. Mann, N. Malhan, *Ceram. Int.* **38** (2012) 1703-1706.
- [2] B.S. Barros, D.M.A. Melo, S. Libs, A. Kiennemann, *Appl. Catal., A: General* **378** (2010) 69-75.
- [3] M.M. Hossain, D. Lopez, J. Herrera, H.I. de Lasa, *Catal. Today* **143** (2009) 179-186.
- [4] J. Feizabadi, J. Vahdati Khaki, M. Haddad Sabzevar, M. Sharifitabar, S. Aliakbari Sani, *Mater. Des.* **84** (2015) 325-330.
- [5] T. Yan, X. Guo, X. Zhang, Z. Wang, J. Shi, *Mater. Res. Bull.* **73** (2016) 21-28.
- [6] H.A. Wriedt, *Bull. Alloy Phase Diagr.* **6** (1985) 548-553.
- [7] P.S. Santos, H.S. Santos, S.P. Toledo, *Mater. Res.* **3** (2000) 104-114.
- [8] M.L. Dieuzeide, V. Iannibelli, M. Jobbagy, N. Amadeo, *Int. J. Hydrogen Energy* **37** (2012) 14926-14930.
- [9] R. Rosa, P. Veronesi, C. Leonelli, *Chem. Eng. Process.: Process Intensification* **71** (2013) 2-18.
- [10] J.A.B.L.R. Alves, G.P. Figueredo, R.L.B.A. Medeiros, T.R. Costa, D.M.A. Melo, M.A.F. Melo, *Cerâmica* **62**, 361 (2016) 77-84.
- [11] J. Bai, J. Liu, C. Li, G. Li, Q. Du, *Adv. Powder Technol.* **22** (2011) 72-76.
- [12] R. Ianoş, I. Lazău, C. Păcurariu, P. Barvinschi, *Mater. Res. Bull.* **43** (2008) 3408-3415.
- [13] J.C. Toniolo, M.D. Lima, A.S. Takimi, C.P. Bergmann, *Mater. Res. Bull.* **40** (2005) 561-571.
- [14] V.D. Zhuravlev, V.G. Bamburov, A.R. Beketov, L.A. Perelyaeva, I.V. Baklanova, O.V. Sivtsova, V.G. Vasil'ev, E.V. Vladimirova, V.G. Shevchenko, I.G. Grigorov, *Ceram. Int.* **39** (2013) 1379-1384.
- [15] R.V.M.G. Ramesh, S. Ananthakumar, P. Manohar, *Int. J. Phys. Sci.* **8** (2013) 1729-1737.
- [16] S.T. Aruna, K.S. Rajam, *Materials Res. Bull.* **39** (2004)

157-167.

[17] O.P.M. Amit Sharma, Gourav K. Gupta, *Adv. Appl. Sci. Res.* **3** (2012) 3819-3824.

[18] R.L.B.A. Medeiros, H.P. Macedo, A.A.S. Oliveira, V.R.M. Melo, A.F.M. Carvalho, M.A.F. Melo, D.M.A. Melo, *Cerâmica* **62**, 362 (2016) 191-197.

[19] K.C. Adiga, S.R. Jain, *Combust. Flame* **40** (1981) 71-79.

[20] S.M.L. Lutterotti, H.R. Wenk, in *Proc. 12th Int. Conf. Textures Mater.*, Vol. 1, Ed. J. A. Szpunar, McGill University, Montreal (1999) 1599.

[21] L.A.B. I. Levin, D. G. Brandon, M. Ruhle, *Acta Mater.* **45** (1997) 3659-3669.

[22] G.E.P. Box, W.G. Hunter, J.S. Hunter, *Statistics for*

experiments: design, innovation and discovery, Wiley Intersci., New Jersey (2005).

[23] R.H. Myers, D.C. Montgomery, C.M. Anderson-Cook, *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*, Wiley, New Jersey (2009).

[24] G. Will, *Powder diffraction: the Rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data*, Springer, Berlin (2006).

[25] L.-H. Zhu, Q.-W. Huang, W. Liu, *Ceram. Int.* **34** (2008) 1729-1733.

[26] C.-T. Yu, W.-C. Chen, *Fuel* **122** (2014) 179-185.

[27] G.-C. Li, Y.-Q. Liu, L.-L. Guan, X.-F. Hu, C.-G. Liu, *Mater. Res. Bull.* **47** (2012) 1073-1079.

(*Rec. 03/03/2016, Rev. 11/08/2016, Ac. 06/11/2016*)