

**Aluminato de Lítio: Síntese e Caracterização
Morfológica, Textural e Estrutural**

Aurellis Carvalho Nascimento

UFMG/ICEx/DQ. 898^a

T 392^a

Aurellis Carvalho Nascimento

**ALUMINATO DE LÍTIO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO
MORFOLÓGICA, TEXTURAL E ESTRUTURAL**

Tese apresentada ao
Departamento de Química do
Instituto de Ciências Exatas da
Universidade Federal de Minas
Gerais como requisito parcial
para a obtenção do grau de
Doutor em Ciências - Química.

Belo Horizonte

2012

Nascimento, Aurellis Carvalho
N244a Aluminato de lítio: síntese e caracterização
2012 morfológica, textural e estrutural / Aurellis Carvalho
T Nascimento. 2012.
xiii, 101 f. : il.

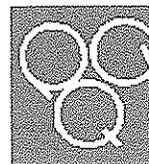
Orientadora: Nelcy Della Santana Mohallem.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.

Bibliografia: f. 97-101.

1. Físico-química - Teses 2. Precipitação (Química) - Teses 3. Síntese inorgânica - Teses 4. Microscopia eletrônica de varredura - Teses 5. Análise térmica - Teses I. Mohallem, Nelcy Della Santana, Orientadora II. Título.

CDU 043

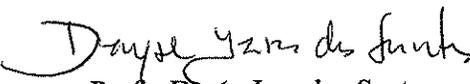


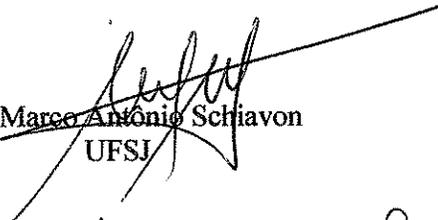
"Aluminato de Lítio: Síntese e Caracterização Morfológica, Textural e Estrutural"

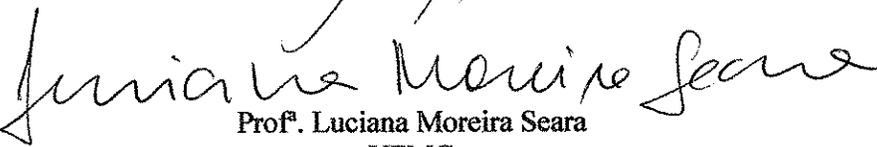
Aurellis Carvalho Nascimento

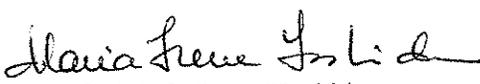
Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Profa. Nelcy Della Santina Mohallem - Orientadora
UFMG


Profa. Dayse Iara dos Santos
UNESP


Prof. Marco Antônio Schiavon
UFSJ


Prof.ª Luciana Moreira Seara
UFMG


Profa. Maria Irene Yoshida
UFMG

Belo Horizonte, 22 de março de 2012.

Este trabalho foi desenvolvido sob orientação
da Profa. Dra. Nelcy Della Santana Mohallem.

Porque Deus amou o mundo de tal maneira que deu o seu Filho unigênito,
para que todo aquele que nele crê não pereça, mas tenha a vida eterna.

João 3:16

À memória de meus queridos avós

Pedro José de Carvalho e Alzira Amaro de Carvalho

Nestor Cardoso do Nascimento e Loide Coelho do Nascimento

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, porém de forma particular:

Ao DEUS eterno e a seu filho JESUS, que me formou à sua semelhança, toda glória seja dada a ELE, porque sem ele nada sou e nada posso fazer.

Aos meus queridos avós Pedro José de Carvalho e Alzira Amaro de Carvalho pelo carinho e cuidados que tanto me ajudaram nos meus primeiros dias de vida.

À minha querida mãe, Élia Carvalho Nascimento, que sempre me incentivou a seguir esta carreira.

Ao meu pai, Ellis Coelho do Nascimento, por ter me ensinado a ter apreço pela leitura.

Ao meu irmão, Leandro Carvalho Nascimento, além de irmão, meu melhor amigo.

Aos meus tios Roberto Soares e Heloisa Marie Soares pela amizade durante todos esses anos.

A Dra. Nelcy Della Santina Mohallem pela orientação e paciência durante esses quatro anos de trabalho.

Ao meu amigo Guilherme pela amizade e ajuda.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento e Pesquisa (CNPq) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelas bolsas concedidas.

Ao Departamento de Química e ao Centro de Microscopia da UFMG pelo suporte dado a este trabalho.

A Petrobrás por apoiar este trabalho e possibilitar em grande parte os estudos aqui realizados.

Ao meu grande amigo e colaborador Luiz Carlos que tanto colaborou para que medidas de razão molar Al/Li fossem realizadas.

Ao Prof. Dr. Marco Antônio Schiavon, pela realização das medidas de DRX.

A Profa. Dra. Glaura Goulart Silva e Dra. Maria Irene Yoshida pelas medidas de Termogravimetria.

Ao Dr. Cleberson de Paula e Breno pelas medidas de MEV.

A Paulete, Kátia, Lílian e Raquel pela atenção e disponibilidade.

Aos meus colegas de laboratório Matheus, Marcelo, Fernando, Helen que também contribuíram para realização deste trabalho.

SUMÁRIO

1- Introdução.....	2
1.1 - Materiais cerâmicos.....	2
1.2 – Partículas primárias e secundárias – Uma breve revisão.....	2
1.3 - Nanociência e nanotecnologia.....	3
1.4 - Aluminato de Lítio	4
1.5 – Métodos de síntese do LiAlO_2	7
1.6 - Secagem controlada e liofilização.....	12
1.7 - Calcinação	14
1.8 – Objetivos.....	14
2 – METODOLOGIA E CARACTERIZAÇÃO	17
2.1 – Procedimentos de síntese de aluminato de lítio (LiAlO_2) via coprecipitação e método sol-gel.	17
2.1.1 - Síntese por coprecipitação.....	17
2.1.2 - Síntese pelo processo sol-gel.....	18
2.2 - Caracterização das amostras COPLi-1, COPLi-2, COPLi-3, COPLi-4 e SOLLi	20
2.2.1 - Difratomia de raios X (DRX).....	20
2.2.2 - Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	20
2.2.3 - Termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA).....	21
2.2.4 - Determinação da concentração de Al nas amostras COPLi-1, COPLi-2, COPLi-3, COPLi-4 e SOLLi por fluorescência de raios X (FRX)	21
2.2.5 - Determinação da concentração de Li nas amostras COPLi-1, COPLi-2, COPLi-3, COPLi-4 e SOLLi por espectroscopia de absorção atômica (EAA)	21
2.2.6 - Adsorção gasosa.....	22
2.2.7 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras COPLi-1, COPLi-2, COPLi-3, COPLi-4 e SOLLi	22
2.2.8 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	22

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
AMOSTRA SOLLi.....	25
3.1 - Difração de raios X (DRX)	25
3.2 - Espectroscopia na região do Infravermelho	27
3.3 - Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	29
3.4 - Determinação da razão molar Al/Li por espectroscopia de absorção atômica (Li) e fluorescência de raios X (Al).....	30
3.5 - Adsorção gasosa.....	30
3.6 – Esquema de formação de partículas primárias a partir de nanoflocos	34
3.6.1 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	34
AMOSTRA COPLi-1	39
3.7 - Difração de raios X (DRX)	39
3.8 - Espectroscopia na região do Infravermelho	42
3.9 - Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	44
3.10 - Determinação da razão molar Al/Li por espectroscopia de absorção atômica (Li) e fluorescência de raios X (Al).....	45
3.11 - Adsorção gasosa.....	46
3.12 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	48
AMOSTRA COPLi-2	53
3.13 - Difração de raios X (DRX)	53
3.14 - Espectroscopia na região do Infravermelho	55
3.15 - Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	57
3.16 - Determinação da razão molar Al/Li por espectroscopia de absorção atômica (Li) e fluorescência de raios X (Al).....	58
3.17 - Adsorção gasosa.....	59
3.18 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	61

AMOSTRA COPLi-3	66
3.19 - Difração de raios X (DRX)	66
3.20 - Espectroscopia na região do Infravermelho	69
3.21 - Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	71
3.22 - Determinação da razão molar Al/Li por espectroscopia de absorção atômica (Li) e fluorescência de raios X (Al).....	72
3.23 - Adsorção gasosa.....	73
3.24 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	75
AMOSTRA COPLi-4	80
3.25 - Difração de raios X (DRX)	80
3.26 - Espectroscopia na região do Infravermelho	82
3.27 - Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	85
3.28 - Determinação da razão molar Al/Li por espectroscopia de absorção atômica (Li) e fluorescência de raios X (Al).....	86
3.29 - Adsorção gasosa.....	87
3.30 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	90
4 - CONCLUSÕES	96
5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Poro formado pelas paredes de partículas esféricas mais empacotadas (a), poros formados por partículas em forma de lâminas (b) e poro formado por partículas esféricas menos empacotadas (c).....	3
Figura 2. Interação entre um ânion AlO_2^- e um cátion Li^+	4
Figura 3. Geometrias de células unitárias para três sistemas cristalinos [1]	5
Figura 4. Modelo de bolas de uma célula unitária da fase $\alpha\text{-LiAlO}_2$ [14].	5
Figura 5. Modelo de bolas de uma célula unitária referente à fase $\gamma\text{-LiAlO}_2$ [14].....	6
Figura 6. Princípio de funcionamento de uma célula a combustível de carbonato fundido [21].....	7
Figura 7. Esquema bidimensional mostrando a passagem de um sol para um gel [32]..	9
Figura 8. Mecanismo de reação de um alcóxido M-OR com a água [31].....	9
Figura 9. Mecanismo de oxolação com formação de ligações do tipo -M-O-M-. [31].	10
Figura 10. Reação de oxolação com formação do álcool correspondente (dealcolização) [31].	10
Figura 11. Reação de oxolação com formação de água (desidratação) [31].....	10
Figura 12. (a) Estufa e (b) forno mufla empregados em processos de secagem controlada [37].....	13
Figura 13. Liofilizador empregado em processos de secagem por liofilização [38].....	13
Figura 14. Difrátogramas de raios X da amostra SOLLi calcinada a 550 (a), 750 (b), 950 (c) e 1150 °C (d). Os símbolos α , γ e Δ correspondem as fases $\alpha\text{-LiAlO}_2$, $\gamma\text{-LiAlO}_2$ e LiAl_5O_8 , respectivamente.	26
Figura 15. Espectros vibracionais na região do infravermelho obtidos para a amostra SOLLi secada a 110 °C (a) e calcinada a 550 (b), 750 (c), 950 (d) e 1150 °C (e). Os símbolos η , Δ , α e γ correspondem as fases NaNO_3 , LiAl_5O_8 , $\alpha\text{-LiAlO}_2$ e $\gamma\text{-LiAlO}_2$. Bandas marcadas pelo (*) estão relacionadas a vibrações do grupo $\text{C}(\text{CH}_3)_2$	28
Figura 16. Curvas TG e DTA obtidas para a amostra SOLLi.	29
Figura 17. Isotermas de adsorção-dessorção obtidas para a amostra SOLLi calcinada a 550 (a), 750 (b) e 950 °C (c).	31
Figura 18. Esquema mostrando a formação de partículas secundárias a partir de nanoflocos.	

Figura 19. Imagens obtidas por MET (a) e (b) e por MEV (c), (d) e (e) da amostra SOLLi calcinada a 550 °C. Em (f) e (g) são vistas imagens obtidas por MET e em (h), (i) e (j) imagens de MEV da mesma amostra calcinada a 750 °C.	35
Figura 20. Imagens obtidas por MET (a) e (b) e por MEV (c) e (d) da amostra SOLLi calcinada a 950 °C. Em (e) e (f) são vistas imagens obtidas por MET e em (g) e (h) imagens obtidas por MEV da mesma amostra calcinada a 1150 °C.....	37
Figura 21. Difratogramas de raios X da amostra COPLi-1 calcinada a 550 (a), 750 (b), 950 (c) e 1150 °C (d). Os símbolos +, π , Δ , α , β e γ correspondem as fases $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, LiAl_5O_8 , $\alpha\text{-LiAlO}_2$, $\beta\text{-LiAlO}_2$ e $\gamma\text{-LiAlO}_2$, respectivamente..	40
Figura 22. Espectros vibracionais na região do infravermelho obtidos para a amostra COPLi-1 secada a 110 °C (a) e calcinada a 550 (b), 750 (c), 950 (d) e 1150 °C (e). O símbolo η corresponde à presença do ânion NO_3^- e os símbolos +, Δ , α , β e γ correspondem às fases $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, LiAl_5O_8 , $\alpha\text{-LiAlO}_2$, $\beta\text{-LiAlO}_2$ e $\gamma\text{-LiAlO}_2$, respectivamente..	43
Figura 23. Curvas TG e DTA obtidas para a amostra COPLi-1.	44
Figura 24. Isotermas de adsorção-dessorção obtidas para a amostra COPLi-1 calcinada a 550 (a), 750 (b), 950 (c) e 1150 °C (d).	46
Figura 25. Imagens obtidas por MET (a) e (b) e por MEV (c) e (d) da amostra COPLi-1 calcinada a 550 °C. Em (e), (f) e (g) são vistas imagens de MET e em (h) e (i) imagens de MEV da amostra calcinada a 750 °C.	49
Figura 26. Imagens obtidas por MET (a), (b) e (c) e por MEV (d) e (e) da amostra COPLi-1 calcinada a 950 °C. Em (f), (g) e (h) são vistas imagens de MET e em (i) e (j) imagens de MEV, da amostra calcinada a 1150 °C.....	51
Figura 27. Difratogramas de raios X da amostra COPLi-2 calcinada a 550 (a), 750 (b), 950 (c) e 1150 °C (d). Os símbolos η , +, π , Δ , α , β e γ correspondem as fases NaNO_3 , $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, LiAl_5O_8 , $\alpha\text{-LiAlO}_2$, $\beta\text{-LiAlO}_2$ e $\gamma\text{-LiAlO}_2$, respectivamente.	54
Figura 28. Espectros vibracionais na região do infravermelho da amostra COPLi-2 secada a 110 °C (a) e posteriormente calcinada a 550 (b), 750 (c), 950 (d) e 1150 °C (e). O símbolo η corresponde à presença do ânion NO_3^- , e os símbolos +, Δ , α , β e γ correspondem às fases $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, LiAl_5O_8 , $\alpha\text{-LiAlO}_2$, $\beta\text{-LiAlO}_2$ e $\gamma\text{-LiAlO}_2$, respectivamente..	56
Figura 29. Curvas TG e DTA obtidas para a amostra COPLi-2.	57

Figura 30. Isotermas de adsorção-dessorção obtidas para a amostra COPLi-2 calcinada a 550 (a), 750 (b) e 950 °C (c).	60
Figura 31. Imagens obtidas por MET (a), (b) e (c) e por MEV (d) e (e) da amostra COPLi-2 calcinada a 550 °C. Em (f) e (g) são vistas imagens obtidas por MET e em (h) e (i) imagens obtidas por MEV da amostra calcinada a 750 °C.	62
Figura 32. Imagens obtidas por MET (a) e (b) e por MEV (c) e (d) da amostra COPLi-2 calcinada a 950 °C. Imagens de MET da amostra calcinada a 1150 °C são vistas em (e) e (f) e obtidas por MEV em (g) e (h).	64
Figura 33. Difrátogramas de raios X da amostra COPLi-3 calcinada a 550 (a), 750 (b), 950 (c) e 1150 °C (d). Os símbolos η , $+$, π , α e γ correspondem as fases NaNO_3 , $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-LiAlO}_2$ e $\gamma\text{-LiAlO}_2$, respectivamente.	67
Figura 34. Espectros vibracionais na região do infravermelho obtidos para a amostra COPLi-3 liofilizada (a) e calcinada a 550 (b), 750 (c) 950 (d) e 1150 °C (e). O símbolo η corresponde à presença do ânion NO_3^- e os símbolos $+$, π , Δ , α e γ correspondem às fases $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, LiAl_5O_8 , $\alpha\text{-LiAlO}_2$ e $\gamma\text{-LiAlO}_2$, respectivamente.	70
Figura 35. Curvas TG e DTA obtidas para a amostra COPLi-3.	71
Figura 36. Isotermas de adsorção-dessorção obtidas para a amostra COPLi-3 calcinada a 550 (a), 750 (b), 950 (c) e 1150 °C (d).	74
Figura 37. Imagens obtidas por MET (a), (b) e (c) e por MEV (d) e (e) para a amostra COPLi-3 calcinada a 550 °C. Em (f), (g) e (h) são vistas imagens de MET e em (i) e (j) imagens obtidas por MEV para a amostra calcinada a 750 °C.	76
Figura 38. Imagens obtidas por MET (a), (b) e (c) e por MEV (d) e (e) para a amostra COPLi-3 calcinada a 950 °C. Em (f), (g) e (h) são vistas imagens de MET e em (i), (j) e (k) imagens obtidas por MEV, para esta mesma amostra calcinada a 1150 °C.	78
Figura 39. Difrátogramas de raios X da amostra COPLi-4 calcinada a 550 (a), 750 (b), 950 (c) e 1150 °C (d). Os símbolos η , $+$, α e γ correspondem às fases NaNO_3 , $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-LiAlO}_2$ e $\gamma\text{-LiAlO}_2$, respectivamente. Picos marcados com ω correspondem a fases indeterminadas.	81
Figura 40. Espectros vibracionais na região do infravermelho obtidos para a amostra COPLi-4 liofilizada (a) e calcinada a 550 (b), 750 (c), 950 (d) e 1150 °C (e). O símbolo η corresponde à presença do ânion NO_3^- e os símbolos $+$, Δ , α e γ correspondem às fases $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, LiAl_5O_8 , $\alpha\text{-LiAlO}_2$ e $\gamma\text{-LiAlO}_2$, respectivamente.	83
Figura 41. Curvas TG e DTA obtidas para a amostra COPLi-4.	85

Figura 42. Isotermas de adsorção-dessorção obtidas para a amostra COPLi-4 calcinada a 550 (a) e 750 (b), 950 (c) e 1150 °C (d).....	88
Figura 43. Imagens obtidas por MET (a), (b) e (c) e por MEV (d) e (e) para a amostra COPLi-4 calcinada a 550 °C. Em (f), (g) e (h) são vistas imagens de MET e em (i) e (j) imagens obtidas por MEV para a amostra calcinada a 750 °C.	91
Figura 44. Imagens obtidas por MET (a), (b) e (c) e por MEV (d) e (e) para a amostra COPLi-4 calcinada a 950 °C. Em (f), (g) e (h) são vistas imagens de MET e em (i) e (j) imagens obtidas por MEV para a amostra calcinada a 1150 °C.	92
Figura 45. Sequência de imagens mostrando a desintegração de bastões por um feixe de elétrons gerados em um microscópio eletrônico de transmissão com formação de nanoflocos.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Proporções molares e processos de secagem empregados na síntese das amostras COPLi-1, COPLi-2, COPLi-3 e COPLi-4.	18
Tabela 2. Reagentes utilizados na síntese das amostras COPLi-1, COPLi-2, COPLi-3, COPLi-4 e SOLLi.....	19
Tabela 3. Fases cristalinas identificadas na amostra SOLLi em diferentes temperaturas de calcinação.....	26
Tabela 4. Resultados de razão molar Al/Li na amostra SOLLi.....	30
Tabela 5. Valores de área superficial específica (A_{BET}), área superficial externa (A_e), área superficial interna (A_i), volume dos microporos (V_m) e valores de constante C encontrados para a amostra SOLLi.	32
Tabela 6. Fases cristalinas identificadas na amostra COPLi-1 em diferentes temperaturas de calcinação.....	41
Tabela 7. Resultados de razão molar Al/Li na amostra COPLi-1.	45
Tabela 8. Valores de área superficial específica (A_{BET}), área superficial externa (A_e), área superficial interna (A_i), volume dos microporos (V_m) e valores de constante C obtidos para a amostra COPLi-1.	47
Tabela 9. Fases cristalinas identificadas na amostra COPLi-2 em diferentes temperaturas de calcinação.....	55
Tabela 10. Resultados de razão molar Al/Li na amostra COPLi-2.	59
Tabela 11. Valores de área superficial específica (A_{BET}), área superficial externa (A_e), área superficial interna (A_i), volume dos microporos (V_m) e valores de constante C obtidos para a amostra COPLi-2.	61
Tabela 12. Fases cristalinas identificadas na amostra COPLi-3 em diferentes temperaturas de calcinação.....	68
Tabela 13. Resultados de razão molar Al/Li na amostra COPLi-3.	73
Tabela 14. Valores de área superficial específica (A_{BET}), área superficial externa (A_e), área superficial interna (A_i), volume dos microporos (V_m) e valores de constante C obtidos para a amostra COPLi-3.	75
Tabela 15. Fases cristalinas identificadas na amostra COPLi-4 em diferentes temperaturas de calcinação.....	82
Tabela 16. Resultados de razão molar Al/Li na amostra COPLi-4.	87

Tabela 17. Valores de área superficial específica (A_{BET}), área superficial externa (A_e), área superficial interna (A_i), volume dos microporos (V_m) e valores de constante C obtidos para a amostra COPLi-4. 89

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados pós de LiAlO_2 por dois métodos distintos: sol-gel e coprecipitação, variando-se a concentração de reagentes e processo de secagem.

Na síntese sol-gel foi empregada uma razão molar Al/Li igual a 1:1 com secagem controlada do material (amostra SOLLi). Nas amostras sintetizadas por coprecipitação foram empregadas proporções molares de Al/Li iguais a 1:1, 1:4 e 1:7. Os materiais foram secados tanto por secagem controlada (amostras COPLi-1 e COPLi-2) quanto por liofilização (amostras COPLi-3 e COPLi-4). Após a secagem, todas as amostras foram calcinadas em diferentes temperaturas e posteriormente caracterizadas estruturalmente, texturalmente e morfológicamente.

Na caracterização estrutural observou-se que as fases $\alpha\text{-LiAlO}_2$ e $\gamma\text{-LiAlO}_2$ foram obtidas nos dois processos de síntese, sendo a fase $\beta\text{-LiAlO}_2$ observada somente para COPLi-1 e COPLi-2. A fase NaNO_3 foi verificada por difração de raios X em COPLi-2, COPLi-3 e COPLi-4 a 550 °C, devido ao excesso de LiNO_3 empregado nos respectivos processos de síntese. As fases $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foram observadas somente para as amostras obtidas por coprecipitação. A fase LiAl_5O_8 não foi detectada por DRX em COPLi-3 e COPLi-4, no entanto análises de FTIR indicaram a presença da mesma em ambas as amostras.

Resultados de análise térmica mostraram eventos associados à perda de moléculas de água, decomposição das fases $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 e $\gamma\text{-LiAlO}_2$, além da cristalização da fase $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ para as amostras sintetizadas por coprecipitação. Na amostra SOLLi houve eventos associados à perda de moléculas de água, pirólise de resíduos orgânicos e formação da fase LiAl_5O_8 .

Valores de razão molar Al/Li foram próximos ao estequiométrico para a amostra SOLLi, calcinada a 550 e 750 °C. No entanto, a 550 °C somente picos da fase $\alpha\text{-LiAlO}_2$ foram observados por DRX e a 750 °C uma mistura das fases $\alpha\text{-LiAlO}_2$ e $\gamma\text{-LiAlO}_2$ foi obtida. Valores próximos ao estequiométrico também foram obtidos na amostra COPLi-4 calcinada a 950 e 1150 °C, onde a perda de Li é mais crítica. Em ambas as temperaturas a fase $\gamma\text{-LiAlO}_2$ foi detectada com elevada pureza indicando a viabilidade do método em obter tal fase.

Na caracterização textural foram obtidos valores de área superficial específica comparáveis aos relatados na literatura, exceto para as amostras SOLLi e COPLi-2

calcinadas a 1150 °C onde houve elevada compactação das partículas impossibilitando a realização de análise de adsorção gasosa.

A caracterização morfológica das amostras revelou morfologias como: nanoflocos, microfolhas e bastões. Os nanoflocos foram considerados como as partículas primárias formadoras das microfolhas e bastões (consideradas partículas secundárias). Também foram observadas partículas secundárias denominadas aglomerados ou agregados de nanoflocos além de aglomerados de microfolhas.

ABSTRACT

In this work LiAlO_2 powders have been synthesized by two different methods: sol-gel and coprecipitation, changing the concentration of reactants and drying process.

In the sol-gel process was employed a Al/Li molar ratio equal to 1:1 with controlled drying of the material (SOLLi sample). In the samples synthesized by coprecipitation were employed Al/Li molar ratios equal to 1:1, 1:4 and 1:7. The precipitate were dried (COPLi-1 and COPLi-2 samples) and freeze-dried (COPLi-3 and COPLi-4 samples). After drying all samples were calcined at different temperatures and characterized structurally, texturally and morphologically.

On the structural characterization of the samples, it was noted that the α - LiAlO_2 and γ - LiAlO_2 phases were obtained in the two synthesis processes. The β - LiAlO_2 phase was observed only for COPLi-1 and COPLi-2 samples. The NaNO_3 phase was detected in COPLi-2, COPLi-3 and COPLi-4 samples at 550 °C by X-ray diffraction due to the LiNO_3 excess employed in the synthesis. The $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ phases were observed only to samples synthesized by coprecipitation and the LiAl_5O_8 phase was not detected by DRX in the COPLi-3 and COPLi-4 samples. However, FTIR analysis indicated the presence of this phase in both samples.

Thermal analysis results indicated events associated with loss of water molecules, $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 and γ - LiAlO_2 decomposition in addition to $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ phase crystallization for samples synthesized by coprecipitation. For SOLLi sample, there was events associated to loss of water molecules, pyrolysis of organic waste and LiAl_5O_8 phase formation.

Results of Al/Li molar ratio were close to the stoichiometric for SOLLi sample calcined at 550 and 750 °C. However, at 550 °C only peaks of α - LiAlO_2 phase were observed by DRX and at 750 °C a mixture of α - LiAlO_2 and γ - LiAlO_2 phases was obtained. Values closer to the stoichiometric were also observed in the COPLi-4 sample calcined at 950 and 1150 °C where the Li loss is more critical. In both temperatures the γ - LiAlO_2 phase was observed with high purity indicating the feasibility of the method to obtain such phase.

In the textural characterization, it was obtained values of specific surface area comparable to those reported in the literature except for SOLLi and COPLi-2 samples calcined at 1150 °C where there was high compression of the particles preventing gas adsorption analysis.

The morphological characterization of the samples revealed morphologies such as: nanoflakes, microsheets and rods. The nanoflakes were considered as primary particles forming microsheets and rods (secondary particles). It was also observed secondary particles called agglomerate or aggregates of nanoflakes in addition to agglomerates of microsheets.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1- Introdução

1.1 - Materiais cerâmicos

Materiais cerâmicos são formados por elementos metálicos e não-metálicos cujas ligações são predominantemente iônicas ou com alguma natureza covalente formando principalmente óxidos, nitretos, carbetos, sulfetos e fluoretos. São materiais tipicamente isolantes à passagem de eletricidade e calor sendo mais resistentes a altas temperaturas e ambientes rudes que metais e polímeros [1,2].

O termo “cerâmica” vem da palavra grega *keramikos*, que significa "matéria-prima queimada", indicando que as propriedades desejáveis desses materiais são obtidas por tratamento térmico. Dentre os materiais cerâmicos, os mais popularmente conhecidos são as chamadas "cerâmicas tradicionais" (porcelana, tijolos, telhas, ladrilhos, azulejos, manilhas, materiais refratários, entre outros), para as quais a matéria-prima básica é a argila.

Significativos progressos têm sido feitos no entendimento das propriedades desses compostos e de sua estrutura. Conseqüentemente, uma nova geração foi desenvolvida e o termo “cerâmica” tem sido tomado com um significado muito mais amplo [1]. Esses avanços têm possibilitado o uso desses materiais como dispositivos eletrônicos, biomateriais, abrasivos, etc [3].

Como a ligação atômica nesses materiais é parcialmente ou totalmente iônica, a maioria das estruturas cerâmicas pode ser pensada como sendo composta de íons eletricamente carregados em vez de átomos. Como eles são formados por pelo menos dois elementos, às vezes mais, suas estruturas cristalinas são geralmente mais complexas que as dos metais [3].

1.2 – Partículas primárias e secundárias – Uma breve revisão

Partículas finamente pulverizadas, denominadas partículas primárias, são mantidas unidas sob a ação de forças de superfície formando partículas secundárias [4].

Se essas partículas estiverem fracamente ligadas são denominadas de aglomerados, se estiverem fortemente unidas são denominadas de agregados [5]. Aglomerados são, portanto um conjunto de partículas ligadas por forças físicas fracas (forças de Van der Walls) e agregados por interações químicas ou de sinterização [6,7].

Quase todas as formas são possíveis para partículas primárias, no entanto para partículas secundárias são observadas com maior frequência duas formas particulares: forma esférica e forma laminar (plate) [4].

As paredes internas dos poros, em aglomerados ou agregados, podem ser formadas pela superfície de suas respectivas partículas formando interstícios que contribuem para um aumento da área superficial do material. Com a elevação da temperatura esses interstícios vão diminuindo ou mesmo se fechando reduzindo a área superficial. A forma dos poros depende da distribuição de tamanho das partículas e de seu empacotamento [4].

A Figura 1 ilustra a forma dos poros em função da forma das partículas.

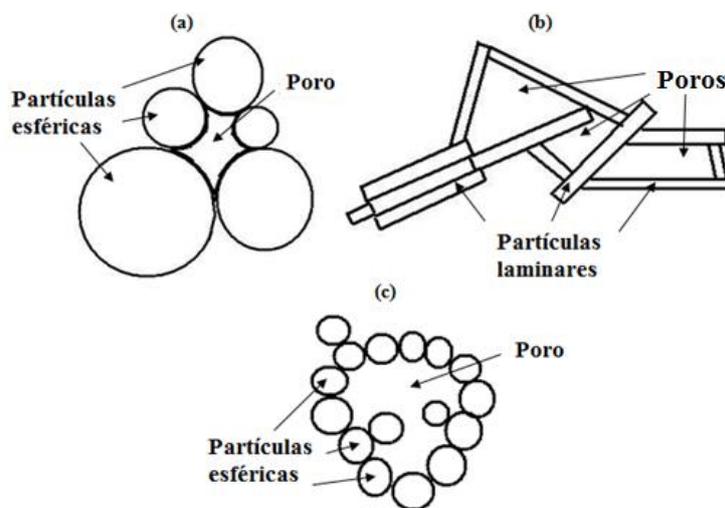


Figura 1. Poro formado pelas paredes de partículas esféricas mais empacotadas (a), poros formados por partículas em forma de lâminas (b) e poro formado por partículas esféricas menos empacotadas (c).

1.3 - Nanociência e nanotecnologia

Os termos nanociência e nanotecnologia têm sido muito difundidos por intermédio dos principais meios de comunicação como televisão e internet. A

nanociência está relacionada à manipulação da matéria com dimensões nanométricas, visando a criação de novos materiais, substâncias e produtos.

A nanotecnologia define qualquer tecnologia baseada em materiais com dimensões nanométricas, estando intimamente relacionada à síntese, caracterização e exploração de materiais nanoestruturados. Tais materiais são caracterizados por pelo menos uma dimensão em escala nanométrica. Nanoestruturas individuais incluem principalmente clusters, nanocristais, nanofios e nanotubos. Desta forma, a nanotecnologia está emergindo como a próxima revolução tecnológica, com eventuais efeitos sobre muitos aspectos de nossa vida cotidiana [8].

Tal tecnologia tem impactado profundamente nossa sociedade, podendo ser comparada ao aparecimento da tecnologia da informação ou da biologia celular e molecular no início do século 20. A pesquisa científica e tecnológica nesse campo tem proporcionado avanços importantes em áreas como a de materiais (entre eles os cerâmicos), medicina, energia, biotecnologia, segurança nacional, entre outras [8].

Nesse contexto, a nanociência representa uma das áreas mais promissoras no desenvolvimento de materiais nanométricos como as cerâmicas nanoestruturadas, nanocompósitos, nanopartículas, nanotubos, etc [9].

1.4 - Aluminato de Lítio

O aluminato de lítio (LiAlO_2) é formado por interações eletrostáticas entre ânions aluminato (AlO_2^-) e cátions Li^+ , como mostrado na Figura 2. Nela pode ser observado o caráter covalente das ligações Al/O e o caráter iônico da ligação cátion/ânion.



Figura 2. Interação entre um ânion AlO_2^- e um cátion Li^+ .

Esse material apresenta três formas alotrópicas principais: α - LiAlO_2 , β - LiAlO_2 e γ - LiAlO_2 com estruturas hexagonal, monoclínica e tetragonal, respectivamente. A Figura 3 mostra a geometria dessas estruturas.

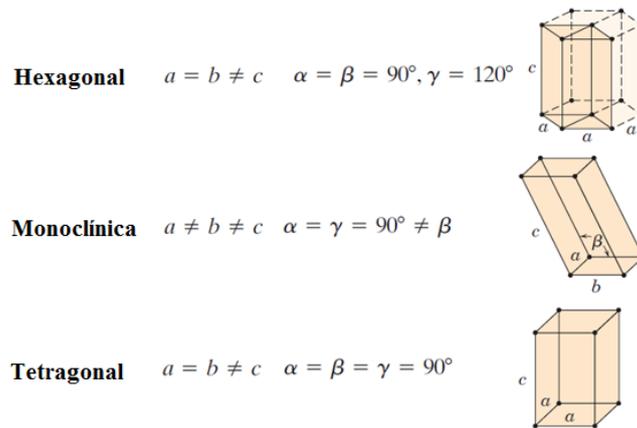


Figura 3. Geometrias de células unitárias para três sistemas cristalinos [1].

Os cátions da fase α estão coordenados octaedricamente enquanto os cátions da fase γ apresentam coordenação tetraédrica. Sendo assim, a fase α possui densidade teórica maior que a fase γ ($d\alpha = 3,40 \text{ g cm}^{-3}$, $d\gamma = 2,61 \text{ g cm}^{-3}$) [10]. Segundo Khomane *et al.* [11], Kwon *et al.* [12] e Li *et al.* [13], estas diferentes formas alotrópicas podem ser observadas em diferentes temperaturas. Geralmente a fase α -LiAlO₂ ocorre em temperaturas menores que 400 °C, β -LiAlO₂ entre 400 e 800 °C e γ -LiAlO₂ em temperaturas superiores a 950 °C.

A fase α -LiAlO₂ pode se converter na fase gama em temperaturas acima de 600 °C [14].

A célula unitária desta estrutura é mostrada na Figura 4.

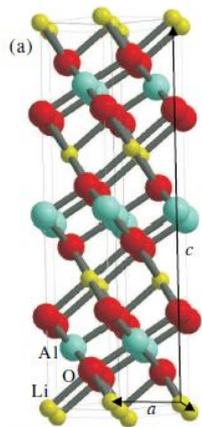


Figura 4. Modelo de bolas de uma célula unitária da fase α -LiAlO₂ [14].

De acordo com a Figura 4, o plano dos eixos a é ocupado somente por átomos de Li, O ou Al. Ao longo do eixo c camadas dos metais Al e Li estão separadas por átomos de oxigênio situados entre elas. Cada átomo de Al está coordenado a seis átomos de oxigênio, o mesmo ocorrendo com o lítio.

O modelo de bolas para estrutura tetragonal da fase γ -LiAlO₂ é mostrado na Figura 5.

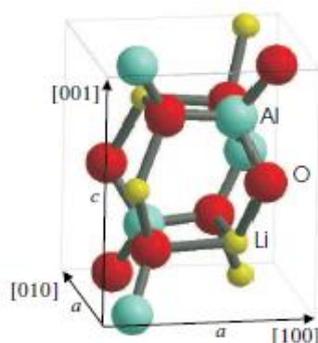


Figura 5. Modelo de bolas de uma célula unitária referente à fase γ -LiAlO₂ [14].

A célula unitária consiste de estruturas tetraédricas formadas por átomos de alumínio e de lítio coordenados a quatro átomos de oxigênio, respectivamente.

Esta fase é a que apresenta propriedades físicas e químicas mais desejadas, devido sua elevada estabilidade térmica e química a temperaturas elevadas [11], podendo ser aplicada em reatores de fusão nuclear como produtor de trítio, células a combustível de carbonato fundido (MCFC) [15-17] e em baterias de íon-lítio, aumentando a condutividade iônica. Nela cátions Li⁺ e Al³⁺ estão coordenados tetraedricamente a quatro átomos de oxigênio, respectivamente [18,19].

A fase γ -LiAlO₂ tem sido a mais utilizada nas aplicações citadas. No entanto, as fases α e β -LiAlO também podem ser utilizadas em diversos dispositivos. Tang *et al.* [20] citam em seu artigo a aplicação da fase α -LiAlO₂ mesoporosa, como aditivo em eletrólitos poliméricos de baterias a base de lítio, visando um aumento de condutividade iônica.

A Figura 6 ilustra o princípio de funcionamento de uma célula à combustível de carbonato fundido, como exemplo de uma das aplicações desse material.

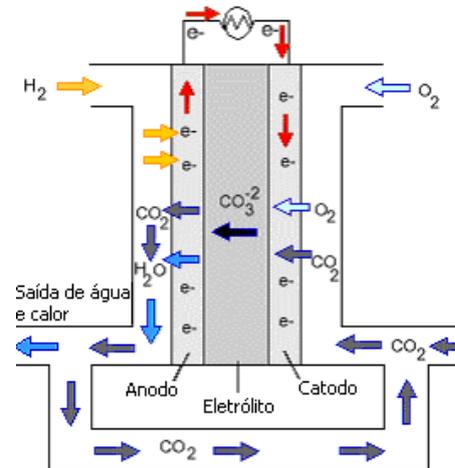
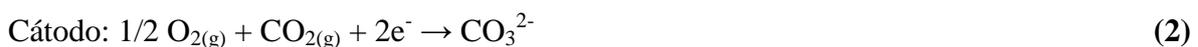
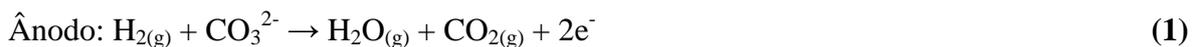


Figura 6. Princípio de funcionamento de uma célula a combustível de carbonato fundido [21].

A célula a combustível de carbonato fundido utiliza como eletrólito uma combinação de carbonatos alcalinos estabilizados num suporte de LiAlO_2 . A temperatura de operação destas células varia entre 600 e 700 °C, possibilitando que íons CO_3^{2-} sejam conduzidos através do eletrólito. Em temperaturas elevadas, pode-se utilizar o níquel como catalisador no ânodo e óxido de níquel no cátodo, não sendo necessária a utilização de metais nobres.

As reações que ocorrem nos eletrodos destas células são listadas abaixo [22].



1.5 – Métodos de síntese do LiAlO_2

As propriedades estruturais, texturais e morfológicas de compostos cerâmicos como o LiAlO_2 dependem do método de síntese, emprego de surfactantes, tipo de precursores, pureza dos reagentes, solventes utilizados, processo de secagem entre outros. Os métodos de síntese mais comumente relatados na literatura para esse material são: síntese hidrotérmica [23], síntese por combustão [13], reação no estado sólido [24] e método sol-gel [25].

O método sol-gel [25] ocorre a baixas temperaturas de síntese, emprega reagentes de alta pureza (geralmente alcóxidos de lítio e alumínio ou ainda um alcóxido de

alumínio e um sal solúvel de lítio), além de permitir uma maior homogeneidade dos mesmos durante a reação [12]. No entanto, este processo apresenta dificuldades como: solubilidade limitada dos alcóxidos, alto custo dos reagentes, dificuldades na remoção de resíduos orgânicos, elevados períodos de reação e toxicidade das soluções [12].

Os alcóxidos metálicos são membros da família dos compostos metalorgânicos, os quais possuem ligantes orgânicos ligados a átomos de metais. Dentre esses compostos podemos destacar aqueles que são mais conhecidos, ou seja, os que contêm os elementos silício, alumínio, zircônio e titânio. Os alcóxidos de silício são os mais empregados e estudados cuja complexa policondensação hidrolítica leva a uma série de reações que ocorrem simultaneamente, com mecanismos ainda não esclarecidos na sua totalidade [26].

Durante a síntese há transição de um sistema sol (dispersão estável de partículas coloidais em um líquido) para um sistema gel (estrutura rígida de partículas coloidais impregnadas por uma fase líquida). O precursor é misturado com álcool, água e catalisadores, que são mantidos sob agitação. O tipo de catalisador utilizado, o pH da solução, as concentrações dos reagentes e a temperatura, são fatores que influenciam na gelificação da solução. Após a mistura, iniciam-se as reações de hidrólise e policondensação dando origem a uma rede tridimensional de partículas coloidais, que se formam durante o processo de transição do sol para o gel [27-29].

Logo após a estas reações, ocorre a gelificação da solução (formação de um “esqueleto” de partículas, devido à agregação das mesmas através de ligações químicas) formando ligações do tipo -M-O-M- (metal-oxigênio-metal).

A Figura 7 representa esquematicamente a formação de um gel a partir de um sol.

O processo sol-gel envolve o uso de reagentes líquidos de baixa viscosidade e/ ou sólidos solúveis, portanto uma boa homogeneização da solução pode ser alcançada. Desta forma, a mistura bem sucedida dos reagentes na solução implica em uma considerável homogeneidade a nível molecular quando sóis e géis são formados.

No desenvolvimento de materiais porosos e nanoparticulados, o processo sol-gel se destaca por apresentar várias vantagens, produzindo material com alta pureza, controle microestrutural e baixa temperatura de preparação [30,31]. No entanto, este processo apresenta algumas desvantagens como as citadas anteriormente.

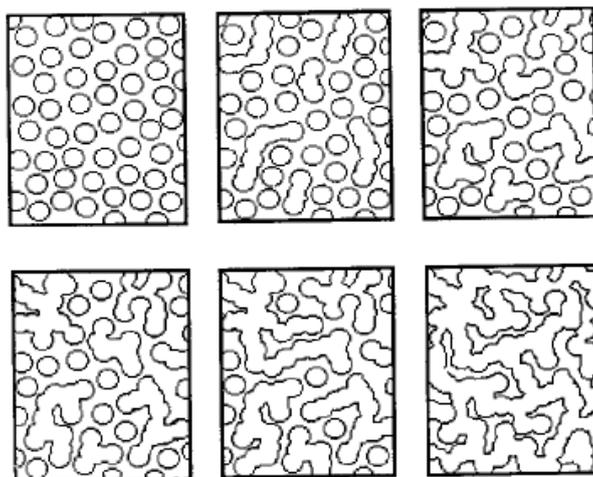


Figura 7. Esquema bidimensional mostrando a passagem de um sol para um gel [32].

A transformação de uma solução contendo um alcóxido em um gel polimérico envolve dois tipos de reações principais: hidrólise do alcóxido e condensação das espécies hidrolisadas. Tanto o processo de hidrólise quanto o de condensação ocorrem por mecanismos de substituição nucleofílica (SN) envolvendo adição nucleofílica (AN), seguida da transferência de prótons do nucleófilo para o alcóxido metálico $[M(OR)_x]$ ou ligante hidróxido (-OH). Isso ocorre com formação do álcool correspondente ou água [31,32].

O mecanismo de hidrólise é mostrado na Figura 8.

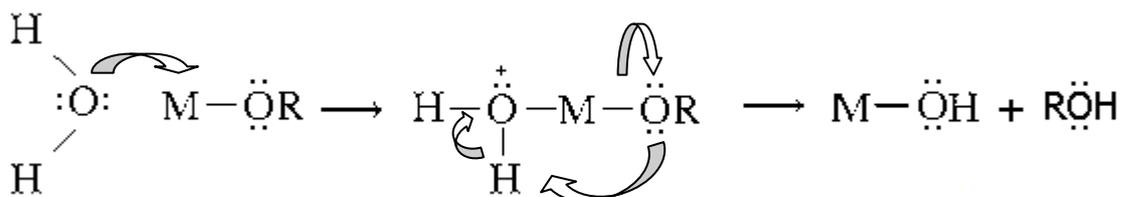


Figura 8. Mecanismo de reação de um alcóxido M-OR com a água [31].

Ao mesmo tempo em que o processo de hidrólise está ocorrendo, ocorre a condensação por oxolação, entre as espécies hidrolisadas.

A oxolação é uma reação de condensação em que uma ponte *oxo* é formada entre dois centros metálicos de acordo com os mecanismos ilustrados na Figura 9 (a) e (b).

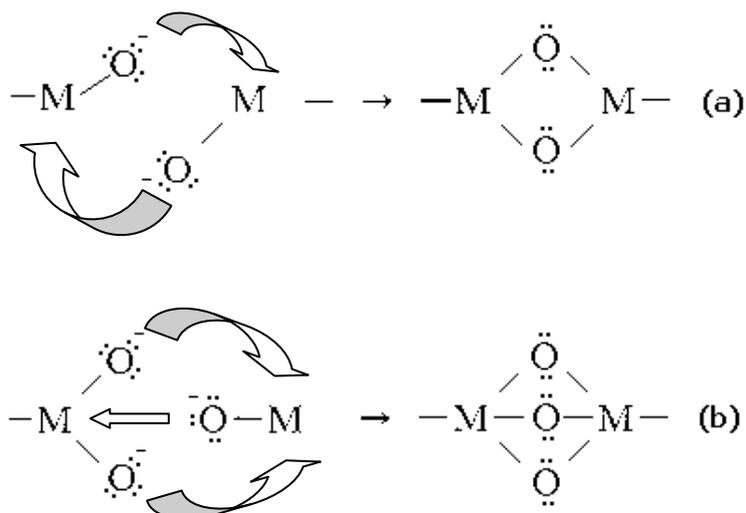


Figura 9. Mecanismo de oxolação com formação de ligações do tipo -M-O-M- [31].

As Figuras 10 e 11 ilustram os processo de condensação e polimerização com formação da ligação -M-O-M- via dealcolização ou desidratação.

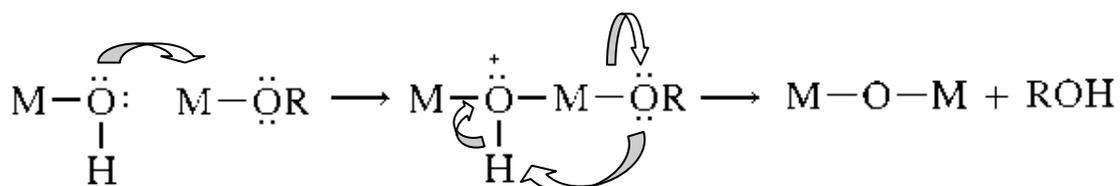


Figura 10. Reação de oxolação com formação do álcool correspondente (dealcolização) [31].

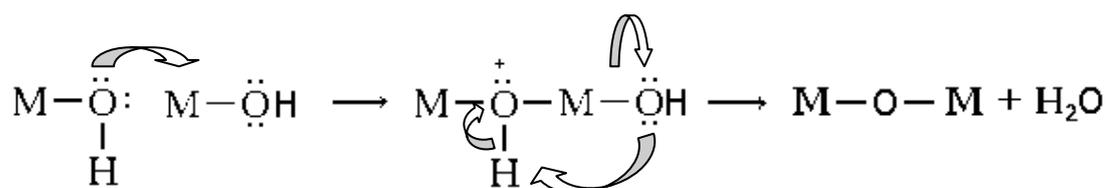


Figura 11. Reação de oxolação com formação de água (desidratação) [31].

As cadeias de óxidos são progressivamente construídas de acordo com as ilustrações acima.

Após a obtenção do gel, procede-se a etapa de secagem. As condições que envolvem tanto esse processo quanto o de calcinação do material estão diretamente

relacionadas às propriedades físicas requeridas ao produto final sendo etapas primordiais no processo de síntese do material cerâmico.

Outro processo de síntese que tem se mostrado promissor é a coprecipitação. Isto ocorre devido principalmente ao seu baixo custo, elevada solubilidade de reagentes em meio aquoso, uso de água como solvente, baixas temperaturas requeridas, tempo e custo de síntese menor que para o processo sol-gel.

Ele consiste em precipitar simultaneamente, a partir de uma solução, substâncias insolúveis na forma de hidróxidos, sulfetos, cloretos, entre outros. Após completa homogeneização, um reagente apropriado é adicionado à solução contendo quantidades estequiométricas de sais solúveis em água (cloretos, nitratos, acetatos, entre outros) com a finalidade de formar um ou mais precipitados, com somente um ou alguns dos íons presentes [33]. No entanto quando este processo é usado na síntese de LiAlO_2 tem sido observada a perda de lítio durante a lavagem do precipitado e calcinação do pó a altas temperaturas (superiores a $900\text{ }^\circ\text{C}$), impedindo que a proporção molar Al/Li seja próxima ou igual a 1 (valor estequiométrico) [10].

Dentre os agentes precipitantes mais utilizados pode-se citar o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de amônio (NH_4OH) [34]. Após a adição desses reagentes, procedem-se as etapas de separação (filtração ou centrifugação) e lavagem do precipitado. A fim de se obter o máximo de separação, o precipitado deve ser facilmente filtrável e isento da presença de contaminantes [33].

Após centrifugação ou filtração os materiais obtidos por coprecipitação são submetidos a processos de secagem e posteriormente calcinados. A calcinação é uma etapa muito importante, pois elimina as impurezas e promove uma melhor cristalização do material [33].

Valenzuela *et al.* [34] sintetizaram LiAlO_2 pelo método sol-gel usando sec-butóxido de alumínio dissolvido em diferentes alcoóis e LiOH . A fase $\gamma\text{-LiAlO}_2$ foi obtida a $800\text{ }^\circ\text{C}$ junto com outras fases cristalinas empregando álcool isopropílico e n-butílico como solvente para o alcóxido. Oksuzomer *et al.* [35] demonstraram que a cristalinidade e pureza do LiAlO_2 preparado pelo método sol-gel depende do solvente empregado. Quantidades equimolares de metóxido de lítio/sec-butóxido de alumínio foram utilizadas como precursores e i-propanol, i-butanol e t-butanol como solventes. $\gamma\text{-LiAlO}_2$ com maior cristalinidade foi obtido para o sistema precursores/t-butanol. Ribeiro e Mohallem [10] sintetizaram LiAlO_2 por coprecipitação usando

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e LiNO_3 , obtendo uma mistura das fases LiAl_5O_8 (predominante) e $\gamma\text{-LiAlO}_2$, a 950 e 1150 °C. Esses mesmos pesquisadores empregaram isopropóxido de alumínio e LiNO_3 no processo sol-gel obtendo-se fase $\gamma\text{-LiAlO}_2$ com elevada pureza nessas temperaturas. Kwon e colaboradores [25], prepararam LiAlO_2 pelo método sol-gel e reação em estado sólido. Foram empregadas diversas combinações de precursores em ambos os casos, com o objetivo de estudar os efeitos dos mesmos sobre a cristalinidade do material. Pelo método sol-gel, quando butóxido de lítio-butóxido de alumínio foram os precursores, obteve-se $\gamma\text{-LiAlO}_2$ a 850 e 1000 °C, sendo este o sistema mais favorável a obtenção desta fase pura. Pelo sistema sal de lítio-butóxido de alumínio, $\gamma\text{-LiAlO}_2$ de alta pureza também foi obtido, mas temperaturas de calcinação mais elevadas foram necessárias. A fase gama foi precedida pelas fases alfa ou beta em sistemas sal de lítio-alumina e hidróxido de lítio-alumina, no entanto esta fase foi diretamente formada em sistemas alcóxido-alcóxido e sal de lítio-alcóxido de alumínio [25]. Khomane *et al.* [11] sintetizaram LiAlO_2 por coprecipitação na ausência de surfactantes e pelo método sol-gel obtendo-se fase gama em ambos os processos, para o material calcinado a 950 °C. Pelo método sol-gel foi obtida fase gama de alta pureza, no entanto na síntese por coprecipitação na ausência de surfactantes, a fase LiAl_5O_8 também foi observada.

1.6 - Secagem controlada e liofilização

A secagem controlada é a mais empregada na preparação do LiAlO_2 pulverizado [10,11] sendo realizada em estufas ou fornos mufla, com temperatura e taxa de aquecimento controladas. Neste processo a eliminação do solvente ocorre de forma lenta com redução de volume do precipitado.

A Figura 12 mostra uma estufa e um forno que podem ser empregados em secagens deste tipo.

A liofilização de uma substância é outro processo de secagem onde a maior parte de água congelada é removida por sublimação. O material é mantido congelado do início ao fim do processo, conservando os constituintes originais e a forma estrutural inicial. O liofilizado tem aparência porosa, ou de um pó muito fino, podendo ser reconstituído imediatamente à forma original, pela adição de água [36].

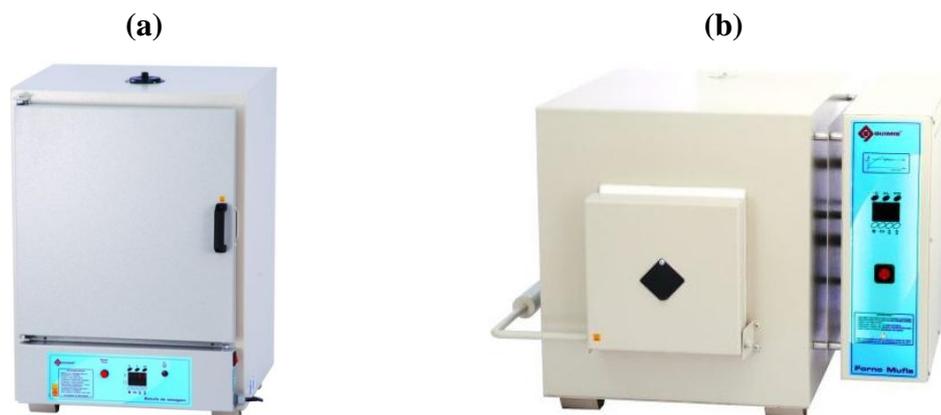


Figura 12. (a) Estufa e (b) forno mufla empregados em processos de secagem controlada [37].

Este processo que ocorre em um equipamento denominado de liofilizador como mostrado na Figura 13.



Figura 13. Liofilizador empregado em processos de secagem por liofilização [38].

O primeiro produto a ser liofilizado foi o vírus da raiva, em 1911. Durante a segunda guerra mundial a liofilização passou a ser utilizada industrialmente. Além disso, a tecnologia também avançou com o desenvolvimento dos projetos espaciais, quando liofilizou-se alimentos para astronautas da NASA [36].

Atualmente muitos compostos são liofilizados incluindo alimentos, antibióticos, anticoagulantes, enzimas, hormônios, entre outros. Na indústria farmacêutica, a utilização mais direta está relacionada à produção de injetáveis. Em biotecnologia liofiliza-se, por exemplo, proteínas e até mesmo microrganismos como bactérias e vírus possibilitando seu armazenamento por longos períodos [36].

Este processo envolve três etapas: (a) etapa de congelamento, (b) etapa de secagem primária e (c) etapa de secagem secundária. Na etapa de congelamento o alimento, mistura ou solução é resfriado a uma temperatura em que todo material esteja congelado. Na etapa de secagem primária, o solvente congelado é removido por sublimação; isto requer que a pressão do sistema (liofilizador) seja inferior ou próxima da pressão de vapor do solvente congelado, no equilíbrio sólido-vapor. Se, por exemplo, água pura congelada (gelo) é processada, então a sublimação ocorrerá próximo de 0 °C a uma pressão absoluta de 4,58 mmHg (aproximadamente $6,03 \cdot 10^{-3}$ atm). A etapa de secagem secundária envolve a remoção de solvente (água) que não congelou. Esta etapa se inicia no final da etapa primária e o vapor de água dessorvida é transportado através de poros do material que está sendo secado [36].

O emprego da secagem por liofilização na preparação de aluminatos de lítio constitui uma inovação no seu processo de síntese, visto que a literatura não mostra trabalhos onde a mesma é utilizada com este intuito.

1.7 - Calcinação

Um dos objetivos da calcinação é converter um precipitado em um composto de composição conhecida. Por exemplo, o Fe^{3+} precipita-se como $\text{FeOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, com composição variável. A calcinação converte-o em Fe_2O_3 [39]. Este procedimento é feito em laboratório com uso de estufa ou forno mufla (ver Figura 12).

No caso do material estudado, o processo é muito importante, pois através dele pôde-se converter precursores como $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ em aluminatos de lítio com formas alotrópicas diferentes ($\alpha\text{-LiAlO}_2$, $\beta\text{-LiAlO}_2$ e $\gamma\text{-LiAlO}_2$), dependendo da temperatura empregada. Ribeiro e Mohallem [10] sintetizaram LiAlO_2 por coprecipitação calcinando o precipitado entre 550 e 1150 °C. A fase $\alpha\text{-LiAlO}_2$ foi obtida a 550 °C e a fase $\gamma\text{-LiAlO}_2$ a 950 e 1150 °C. Em todas as temperaturas outras fases também foram observadas. Kwon e colaboradores [25], prepararam LiAlO_2 pelo método sol-gel obtendo-se $\gamma\text{-LiAlO}_2$ a 850 e 1000 °C. Resultados como esses mostram como o estudo das fases alotrópicas obtidas, em função da temperatura de calcinação, é importante para caracterização estrutural do material.

1.8 - Objetivos

O principal objetivo deste trabalho consiste na caracterização estrutural, textural e morfológica de aluminato de lítio (LiAlO_2) sintetizado via coprecipitação, usando diferentes proporções de reagentes e empregado como técnicas de secagem a secagem controlada e a liofilização. Alguns objetivos específicos podem ser destacados:

1. Otimizar a preparação de gama aluminato de lítio ($\gamma\text{-LiAlO}_2$) via coprecipitação, empregando sais solúveis de Li e Al (nitrato de lítio (LiNO_3) e nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$));
2. Sintetizar $\gamma\text{-LiAlO}_2$ via processo sol-gel empregando uma combinação sal/alcóxido [nitrato de lítio (LiNO_3) e isopropóxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$)] apenas para fins de comparação de resultados;
3. Secar os materiais sintetizados por coprecipitação usando secagem controlada e liofilização;
4. Calcinar o material em diversas temperaturas (150, 250, 350, 450, 550, 750, 950 e 1150 °C) obtendo LiAlO_2 pulverizado;
5. Caracterização estrutural, textural e morfológica do material obtido levando em consideração o processo de síntese, tipo de secagem e temperatura de calcinação.

CAPÍTULO 2 – METODOLOGIA E CARACTERIZAÇÃO

2 – METODOLOGIA E CARACTERIZAÇÃO

2.1 – Procedimentos de síntese de aluminato de lítio (LiAlO₂) via coprecipitação e método sol-gel.

A seguir serão descritos os métodos de preparação das amostras COPLi-1, COPLi-2, COPLi-3 e COPLi-4 por coprecipitação, empregando nitratos de Li e Al na ausência de surfactantes. As amostras foram secadas tanto por secagem controlada quanto por liofilização. O material também foi sintetizado via processo sol-gel usando isopropóxido de alumínio e LiNO₃ a uma razão molar de 1:1 (amostra SOLLi).

2.1.1 - Síntese por coprecipitação

A síntese do aluminato de lítio por coprecipitação (amostras COPLi-1, COPLi-2, COPLi-3 e COPLi-4) foi realizada a partir da mistura de soluções aquosas de nitrato de alumínio nonaidratado Al(NO)₃.9H₂O e nitrato de lítio (LiNO₃). A mistura foi mantida sob agitação por 1 hora à temperatura de 80 °C. Em seguida foi adicionada uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) à mistura, com obtenção imediata de um precipitado. O que diferenciou a obtenção de cada uma das amostras foi a proporção molar Al:Li:OH utilizada e o processo de secagem, como mostrado na Tabela 1. A amostra COPLi-1 foi sintetizada usando procedimento de síntese semelhante ao de Ribeiro e Mohallem [10]. Nas amostras COPLi-2 e COPLi-3 foram usadas razões molares Li:Al próximas às empregadas por Sokolov e colaboradores [40]. Diferenças marcantes são a não utilização de moldes (templates) como polimetilmetacrilato usado por esses pesquisadores, além da secagem das amostras COPLi-3 e COPLi-4 por liofilização. A amostra COPLi-4 é uma inovação deste trabalho tanto pela proporção molar de reagentes quanto pelo processo de secagem empregado.

CAPÍTULO 2 – METODOLOGIA E CARACTERIZAÇÃO

Tabela 1. Proporções molares e processos de secagem empregados na síntese das amostras COPLi-1, COPLi-2, COPLi-3 e COPLi-4.

Amostra	Proporção molar Al:Li:OH	Processo de secagem
COPLi-1	1:1:4	Secagem controlada
COPLi-2	1:4:4	Secagem controlada
COPLi-3	1:4:4	Liofilização
COPLi-4	1:7:4	Liofilização

Após a precipitação, as amostras COPLi-1 e COPLi-2 foram lavadas por três vezes, sendo as duas primeiras lavagens usando água destilada e a última etanol (C_2H_5OH). Em cada uma delas o precipitado foi centrifugado por 30 minutos a uma velocidade de 10000 rpm e o sobrenadante descartado depois de cada centrifugação.

Após o processo de lavagem, o precipitado foi secado em uma estufa QUIMIS Q-31 a 110 °C por 8 h na presença de ar com formação de um pó branco. Em seguida o material pulverizado foi dividido em oito alíquotas calcinadas separadamente em um forno NABERTHERM L08/14 a 150, 250, 350, 450, 550, 750, 950 e 1150 °C por 3 horas, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} [10]. Todos esses procedimentos foram empregados para as amostras COPLi-1 e COPLi-2.

As amostras COPLi-3 e COPLi-4 foram secadas por liofilização (ver Tabela 1). Neste procedimento, o precipitado foi centrifugado por 30 minutos e o sobrenadante descartado para reduzir o excesso de água. Em seguida o mesmo foi mergulhado em nitrogênio líquido e introduzido em um liofilizador (Labconco Freezone 1L) sendo liofilizado por 72 h. A temperatura do condensador foi de aproximadamente -50 °C, e a pressão na câmara de armazenamento de aproximadamente 5 microns de Hg (aproximadamente $1,3 \cdot 10^{-6}$ atm), produzindo um pó branco muito fino. Em seguida o material pulverizado foi calcinado nas mesmas condições já citadas para as amostras COPLi-1 e COPLi-2.

2.1.2 - Síntese pelo processo sol-gel

Na síntese utilizando o processo sol-gel (amostra SOLLi), água destilada foi adicionada ao isopropóxido de alumínio $Al(OC_3H_7)_3$ e a mistura mantida sob agitação à

CAPÍTULO 2 – METODOLOGIA E CARACTERIZAÇÃO

temperatura de 80 °C até a hidrólise total. O final do processo de hidrólise foi identificado pelo fim da liberação de vapor de álcool isopropílico, cerca de 40 minutos após o aquecimento da amostra. Completado o processo de hidrólise, ácido nítrico (HNO₃) concentrado foi adicionado à mistura tornando-a uma solução translúcida. A proporção molar Al(OC₃H₇)₃:H₂O:HNO₃ utilizada foi de 1:100:0,4 [29]. Em seguida, LiNO₃ pulverizado foi acrescentado na proporção molar Al/Li 1:1 [10] com formação de um gel opaco. Posteriormente o gel foi seco em estufa a 110 °C por cerca de 12 horas.

A Tabela 2 informa quais reagentes foram utilizados na síntese das amostras COPLi e SOLLi, suas respectivas fórmulas químicas, fabricantes e teores de pureza.

Tabela 2. Reagentes utilizados na síntese das amostras COPLi-1, COPLi-2, COPLi-3, COPLi-4 e SOLLi.

Amostras	Reagentes	Fórmulas	Fabricante	Teor de pureza (%)
COPLi-1 COPLi-2 e COPLi-3	Nitrato de alumínio nonaidratado	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Synth	98,0
	Nitrato de lítio	LiNO ₃	Nuclear	-
	Hidróxido de sódio	NaOH	Vetec	99,0
	Álcool etílico*	C ₂ H ₅ OH	Synth	99,5
COPLi-4	Nitrato de alumínio nonaidratado	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Synth	98,0
	Nitrato de lítio	LiNO ₃	Vetec	95,0
	Hidróxido de sódio	NaOH	Synth	97,0
SOLLi	Isopropóxido de alumínio	Al(OC ₃ H ₇) ₃	Merck	97,0
	Nitrato de lítio	LiNO ₃	Nuclear	-
	Ácido nítrico	HNO ₃	F. Maia	65,0

* Reagente não utilizado na síntese da amostra COPLi-3 / - Teor de pureza não fornecido no rótulo do reagente.

O processo de calcinação empregado na síntese da amostra SOLLi é idêntico ao utilizado na síntese por coprecipitação, ou seja, calcinação a 150, 250, 350, 450, 550, 750, 950 e 1150 °C por 3 horas a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

2.2 - Caracterização das amostras COPLi-1, COPLi-2, COPLi-3, COPLi-4 e SOLLi

2.2.1 - Difratometria de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi utilizada na determinação das fases cristalinas presentes no material. As amostras SOLLi, COPLi-1 e COPLi-2 foram analisadas em um difratômetro RIGAKU, modelo GEIGERFLEX-3034 sob tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e tubo de Co a uma rotina de 4^o 2θ/min. A amostra COPLi-3 foi analisada neste mesmo equipamento sob as mesmas condições, no entanto o tubo usado foi de Cu. A amostra COPLi-4 foi analisada em um difratômetro Shimadzu XRD 6000 utilizando tubo de Cu sob as mesmas condições citadas para as amostras anteriores.

Os picos de difração presentes nos difratogramas foram identificados utilizando arquivos de difração de raios X do software Search-Match [41]. As fichas cristalográficas de todas as fases caracterizadas neste trabalho podem ser verificadas nos anexos (págs. 8 a 15).

2.2.2 - Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de transmissão na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi empregada com objetivo de observar mudanças estruturais que ocorreram nas amostras SOLLi, COPLi-1, COPLi-2, COPLi-3 e COPLi-4 após secagem e calcinação a 550, 750, 950 e 1150 °C. Os espectros foram obtidos em um espectrômetro PERKIN-ELMER, Modelo BX. As amostras foram incorporadas em pastilhas de KBr anidro e analisadas na região de 4000 a 400 cm⁻¹, embora somente a faixa de 1500 a 400 cm⁻¹ seja mostrada nesse trabalho, por ser a faixa de maior interesse. Nos anexos (pág. 16) pode ser observado o espectro para a pastilha de KBr prensada sem amostra.

2.2.3 - Termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA)

As amostras COPLi-1, COPLi-2, COPLi-3 e SOLLi foram submetidas a análises TG e DTA em uma termobalança TA INSTRUMENTS, modelo SDT 2960 sob atmosfera dinâmica de N₂, a uma vazão de 110 mL/min usando um cadinho de alumina como referência. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 1200 °C a uma razão de aquecimento de 10 °C/min. A amostra COPLi-4 foi submetida a estas mesmas análises em um equipamento SHIMADZU DTG-60H sob as mesmas condições citadas anteriormente.

Com os resultados obtidos foi possível simular como resíduos orgânicos ou inorgânicos são liberados durante o processo de secagem ou calcinação e em que faixa de temperatura essas amostras alcançam a estabilidade térmica.

2.2.4 - Determinação da concentração de Al nas amostras COPLi-1, COPLi-2, COPLi-3, COPLi-4 e SOLLi por fluorescência de raios X (FRX)

As amostras calcinadas a 550, 750, 950 e 1150 °C foram analisadas por fluorescência de raios X em um espectrômetro SHIMADZU Modelo EDX-720 para determinação da concentração de alumínio (Al). Antes de ser analisado, o material pulverizado não passou por qualquer tratamento prévio. O Li não pôde ser determinado por esta técnica, pois a mesma só se aplica a determinações qualitativas e/ou quantitativas de elementos com número atômico superior ao do oxigênio (Z = 8) [42].

As análises foram realizadas com o objetivo de determinar a concentração de Al, visando calcular a proporção molar Al/Li nessas amostras.

2.2.5 - Determinação da concentração de Li nas amostras COPLi-1, COPLi-2, COPLi-3, COPLi-4 e SOLLi por espectroscopia de absorção atômica (EAA)

As amostras calcinadas a 550, 750, 950 e 1150 °C foram fundidas em um forno mufla com pirossulfato de potássio em cadinho de platina, a 650 °C por 30 minutos. Depois foram solubilizados em HCl 3 mol L⁻¹. Após esses procedimentos as análises foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica VARIAN Modelo 240FS

empregando chama de ar-acetileno. As amostras foram submetidas a esta técnica para determinação da concentração de Li e posterior cálculo da proporção molar Al/Li.

2.2.6 - Adsorção gasosa

O método de adsorção gasosa foi empregado com a finalidade de caracterizar texturalmente as amostras SOLLi, COPLi-1, COPLi-2, COPLi-3 e COPLi-4. O aparelho utilizado foi um Autosorb - Quantachrome que fornece dados de equilíbrio de adsorção e dessorção. As amostras foram desgaseificadas por 1 hora, a 200°C, e submetidas a um ciclo com 44 pontos, sendo 25 de adsorção e 19 de dessorção. O nitrogênio (N₂) foi o gás usado como adsorbato na realização das análises.

Valores de área superficial específica (A_{BET}), área superficial externa (A_e), área superficial interna (A_i), volume dos microporos (V_m) e de constante C foram obtidos pelo tratamento de dados das curvas de adsorção-desorção empregando o software Autosorb para tratamento dos dados [43].

2.2.7 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras COPLi-1, COPLi-2, COPLi-3, COPLi-4 e SOLLi

A técnica foi empregada com a função de determinar características morfológicas das amostras. O material pulverizado foi colocado em fitas de carbono aderidas a “stubs” e posteriormente colocado no microscópio para análise.

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura QUANTA 200 - FEG - FEI sob condições de baixo vácuo (pressão de 0,08 torr) e tensão de aceleração de 10 e 20 kV.

2.2.8 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A caracterização morfológica das amostras SOLLi, COPLi-1, COPLi-2, COPLi-3 e COPLi-4 também foi realizada usando MET.

As amostras foram ultrasonificadas por 30 minutos em isopropanol (C₃H₇OH) e parte do sobrenadante gotejado em grades de cobre. Após a evaporação do álcool, as

CAPÍTULO 2 – METODOLOGIA E CARACTERIZAÇÃO

grades foram acondicionadas em um microscópio FEI TECNAI G2 SPIRIT e analisadas sob tensão de aceleração de 120 kV, para realização das análises.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

AMOSTRA SOLLi

3.1 - Difração de raios X (DRX)

Na Figura 14 são mostrados difratogramas de raios X da amostra SOLLi calcinada a 550, 750, 950 e 1150 °C.

No difratograma (a) foram observados somente picos relacionados a fase α -LiAlO₂. A 750 °C [difratograma (b)] parte da fase α foi convertida diretamente (sem formação de fase β -LiAlO₂) em γ -LiAlO₂.

Em (c) são vistos picos das fases γ -LiAlO₂ e LiAl₅O₈. Veličkova e colaboradores [44] comprovaram a evaporação do Li como Li₂O tanto em cristais de LiAlO₂ quanto neste material fundido. A formação da fase LiAl₅O₈ é uma forma de compensar a variação da composição estequiométrica do material. Esses mesmos pesquisadores afirmam que este fenômeno é mais apreciável quando γ -LiAlO_{2(s)} é submetido a tratamentos térmicos acima de 900 °C, o que está de acordo com o resultado obtido. Li *et al.* [19] relatam a formação do LiAl₅O₈ de acordo com a equação química mostrada abaixo:



Em (d) também houve formação de LiAl₅O₈ devido a perda de Li por evaporação. No entanto, a concentração do mesmo é maior que a 950 °C devido ao aumento do número de picos relacionados a esta fase.

A Tabela 3 resume as principais fases cristalinas identificadas na amostra SOLLi calcinada entre 150 e 1150 °C. Difratogramas das amostras calcinadas entre 150 e 450 °C são mostrados nos anexos (ver pág. 2).

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO
AMOSTRA- SOLLi

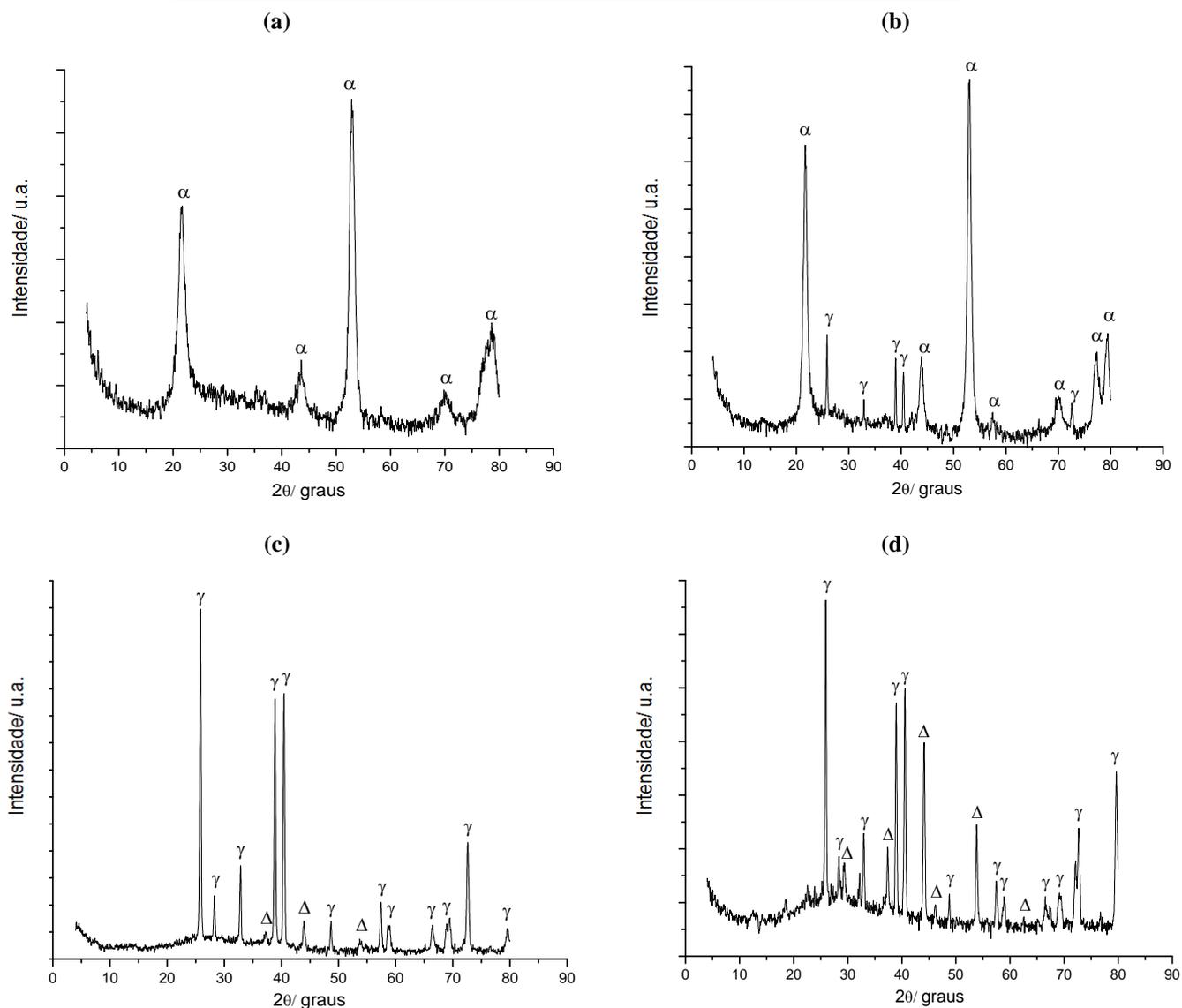


Figura 14. Difratogramas de raios X da amostra SOLLi calcinada a 550 (a), 750 (b), 950 (c) e 1150 °C (d). Os símbolos α , γ e Δ correspondem as fases α -LiAlO₂, γ -LiAlO₂ e LiAl₅O₈, respectivamente.

Tabela 3. Fases cristalinas identificadas na amostra SOLLi em diferentes temperaturas de calcinação.

Amostra	Temperaturas de calcinação (°C)			
	150	250	350	450
SOLLi	α -LiAlO ₂	α -LiAlO ₂	α -LiAlO ₂	α -LiAlO ₂
	Fases Indeterminadas	Fases Indeterminadas	Fases Indeterminadas	Fases Indeterminadas
	550	750	950	1150
	α -LiAlO ₂	α -LiAlO ₂ γ -LiAlO ₂	γ -LiAlO ₂ LiAl ₅ O ₈	γ -LiAlO ₂ LiAl ₅ O ₈

Entre 150 e 450 °C, foram identificados picos referentes à fase α -LiAlO₂ e picos cujas fases não puderam ser determinadas. A presença de linha base irregular está relacionada a fases amorfas presentes no material (como cadeias carbônicas oriundas do alcóxido de alumínio).

3.2 - Espectroscopia na região do Infravermelho

Espectros vibracionais na região do infravermelho, relativos à amostra SOLLi, são mostrados na Figura 15.

No espectro (a) é observada uma banda a 1383 cm⁻¹ associada ao íon nitrato [12] e referente à utilização de LiNO₃ e HNO₃, na síntese. Esta mesma banda é observada em todos os demais espectros, praticamente desaparecendo a 1150 °C. Ela pode ser também associada, à presença dos grupos -CH₃ no isopropóxido de alumínio Al(OC₃H₇)₃ [45]. Bandas a 1073, 944 e 827 cm⁻¹, assinaladas por (*), correspondem a vibrações ocorridas no grupo C(CH₃)₂ presente no alcóxido [45].

No espectro (b) [550 °C], duas bandas a 747 e 495 cm⁻¹ confirmam a presença da fase α -LiAlO₂ [35] atribuída ao estiramento AlO₆ e combinação de frequências LiO₆+AlO₆ [10], respectivamente corroborando o resultado de difração de raios X mostrado na Figura 14 (a).

A 750 °C também são vistas duas bandas referentes à fase α -LiAlO₂, uma a 523 e outra a 745 cm⁻¹ [10,35]. Bandas relacionadas à fase γ -LiAlO₂ não foram observadas nessa temperatura apesar de sua presença ser confirmada por difração de raios X [ver Figura 14 (b)].

Nos espectros (d) e (e) [950 e 1150 °C] são observadas bandas características da fase γ -LiAlO₂ [35] a aproximadamente 542, 653 e 809 cm⁻¹, atribuídas às vibrações da rede AlO₄-LiO₄ e estiramento de tetraedros AlO₄ [10]. Bandas características da fase LiAl₅O₈ [10,35] a aproximadamente 450 e 478 cm⁻¹ além de uma banda a 612 cm⁻¹ no espectro (e) são atribuídas às vibrações Al-O e Li-O e estiramento AlO₆ e AlO₄ [10]. A presença dessa fase confirma perda de Li por evaporação [44].

Os tipos de estiramentos citadas no texto acima, característicos das fases α -LiAlO₂, γ -LiAlO₂ e LiAl₅O₈, são também responsáveis pelo aparecimento de bandas referentes a essas mesmas fases nas amostras COPLi-1, COPLi-2, COPLi-3 e COPLi-4.

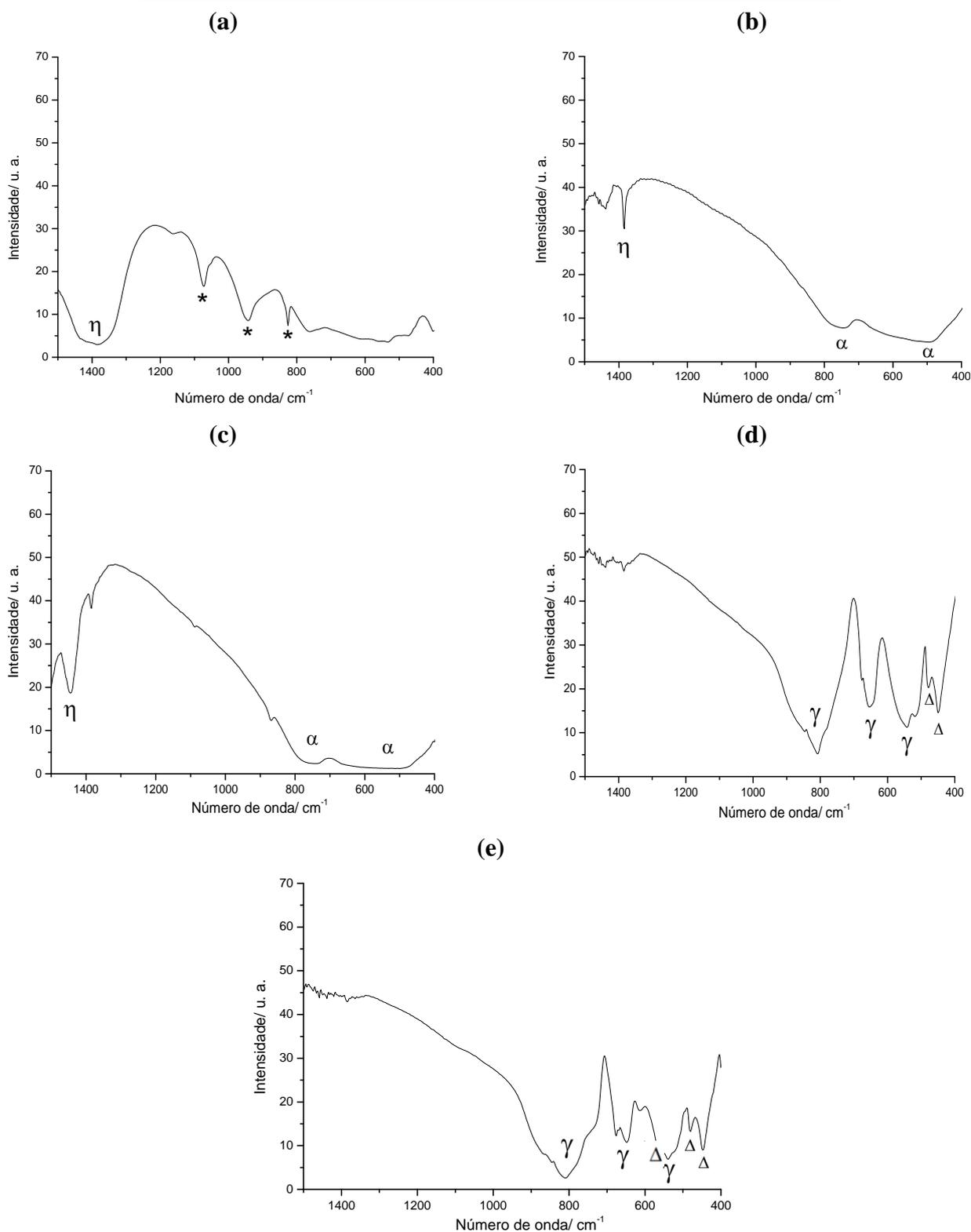


Figura 15. Espectros vibracionais na região do infravermelho obtidos para a amostra SOLLI secada a 110 °C (a) e calcinada a 550 (b), 750 (c), 950 (d) e 1150 °C (e). O símbolo η corresponde à resíduos de síntese e os símbolos Δ , α e γ às fases LiAl_5O_8 , $\alpha\text{-LiAlO}_2$ e $\gamma\text{-LiAlO}_2$, respectivamente. Bandas marcadas pelo (*) estão relacionadas a vibrações do grupo $\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

3.3 - Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

A amostra SOLLi foi submetida à análise de Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA). Assim, foi possível acompanhar as perdas de massa, bem como os fenômenos de absorção ou liberação de calor relacionados a essas perdas, conforme visto na Figura 16.

Pela curva DTA observa-se quatro eventos endotérmicos a aproximadamente 76, 225, 419 e 594 °C. A esses eventos está associada uma perda de massa total de cerca de 64% em um intervalo de temperatura que vai de 30 °C a aproximadamente 620 °C. Os mesmos são atribuídos à perda de moléculas de água adsorvida, água contida em poros e/ou interstícios entre partículas da amostra [20,11] e à pirólise de resíduos orgânicos [29]. Um ganho de massa de aproximadamente 0,5%, observado entre 600 e 1200 °C, pode ser associado a fenômenos de magnetização da balança visto que no difratograma de raios X do resíduo (ver Figura 6 da pag. 7 nos anexos) não houve formação de fases diferentes das já observadas no difratograma (d) da Figura 14 que justifiquem tal ganho. Um evento exotérmico observado entre 1000 e 1200 °C aproximadamente, pode ser associado à conversão da fase γ -LiAlO₂ em LiAl₅O₈, conforme observado no difratograma (d) da Figura 14.

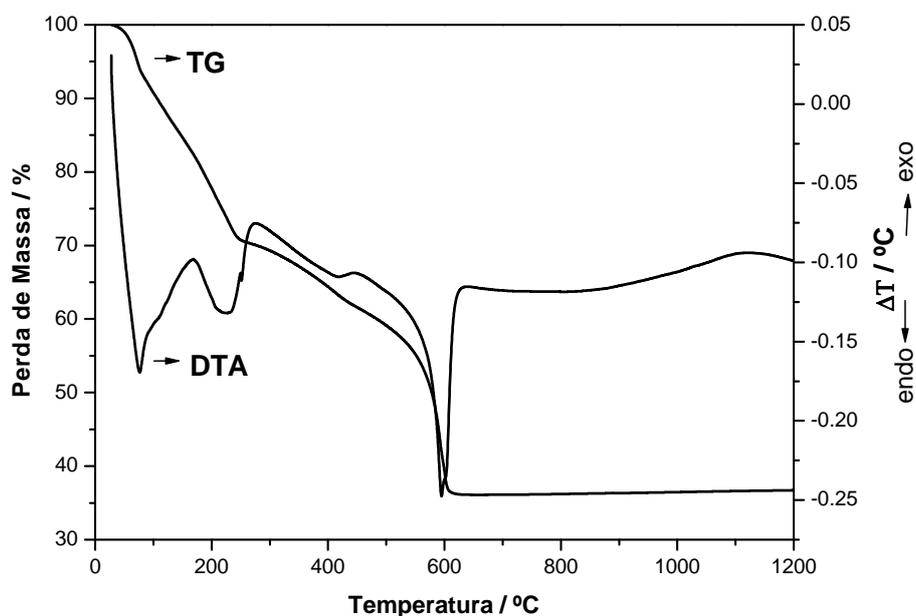


Figura 16. Curvas TG e DTA obtidas para a amostra SOLLi.

3.4 - Determinação da razão molar Al/Li por espectroscopia de absorção atômica (Li) e fluorescência de raios X (Al)

Os valores de razão molar Al/Li se aproximam do valor estequiométrico (razão molar Al/Li= 1) a 550 e 750 °C. A 950 e 1150 °C esses valores se afastam do valor estequiométrico indicando perda de Li devido à elevação da temperatura com formação de LiAl_5O_8 [19,44]. Nessas temperaturas, essa fase foi detectada tanto por difração de raios X [Figuras 14c e 14d] quanto por espectroscopia na região do infravermelho [Figuras 15d e 15e] corroborando os resultados obtidos.

A Tabela 4 mostra resultados de razão molar Al/Li no material.

Tabela 4. Resultados de razão molar Al/Li na amostra SOLLi.

Amostra	Temperatura de calcinação (°C)	Razão molar Al/Li
SOLLi	550	1,15
	750	1,08
	950	2,39
	1150	2,43

*Incerteza para todas as medidas: 2%

3.5 - Adsorção gasosa

Na Figura 17 são observadas isotermas de adsorção-dessorção da amostra SOLLi, calcinada entre 550 e 950 °C.

A 550 °C observa-se uma isoterma, que segundo a classificação da IUPAC é do Tipo IV devido à presença de histerese [46] sendo característica de materiais mesoporosos [46]. As isotermas (b) e (c) são consideradas mistas, ou seja, do Tipo I e II [4] características de materiais particulados contendo microporos. Segundo Lowel [46], isotermas do Tipo I são côncavas em relação ao eixo das pressões parciais. Este comportamento é observado na fisissorção e quimissorção de materiais microporosos, representando o preenchimento de microporos em baixas pressões devido ao seu elevado potencial de adsorção.

Um processo de compactação das partículas do material, com o aumento da temperatura de calcinação, pode ser verificado pela redução na quantidade máxima de gás adsorvido.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

AMOSTRA- SOLLI

A 1150 °C não foi possível obter isoterma de adsorção-dessorção da amostra. Isto ocorreu devido a uma compactação muito elevada das partículas, reduzindo de tal forma sua área superficial que a referida técnica não pôde ser aplicada.

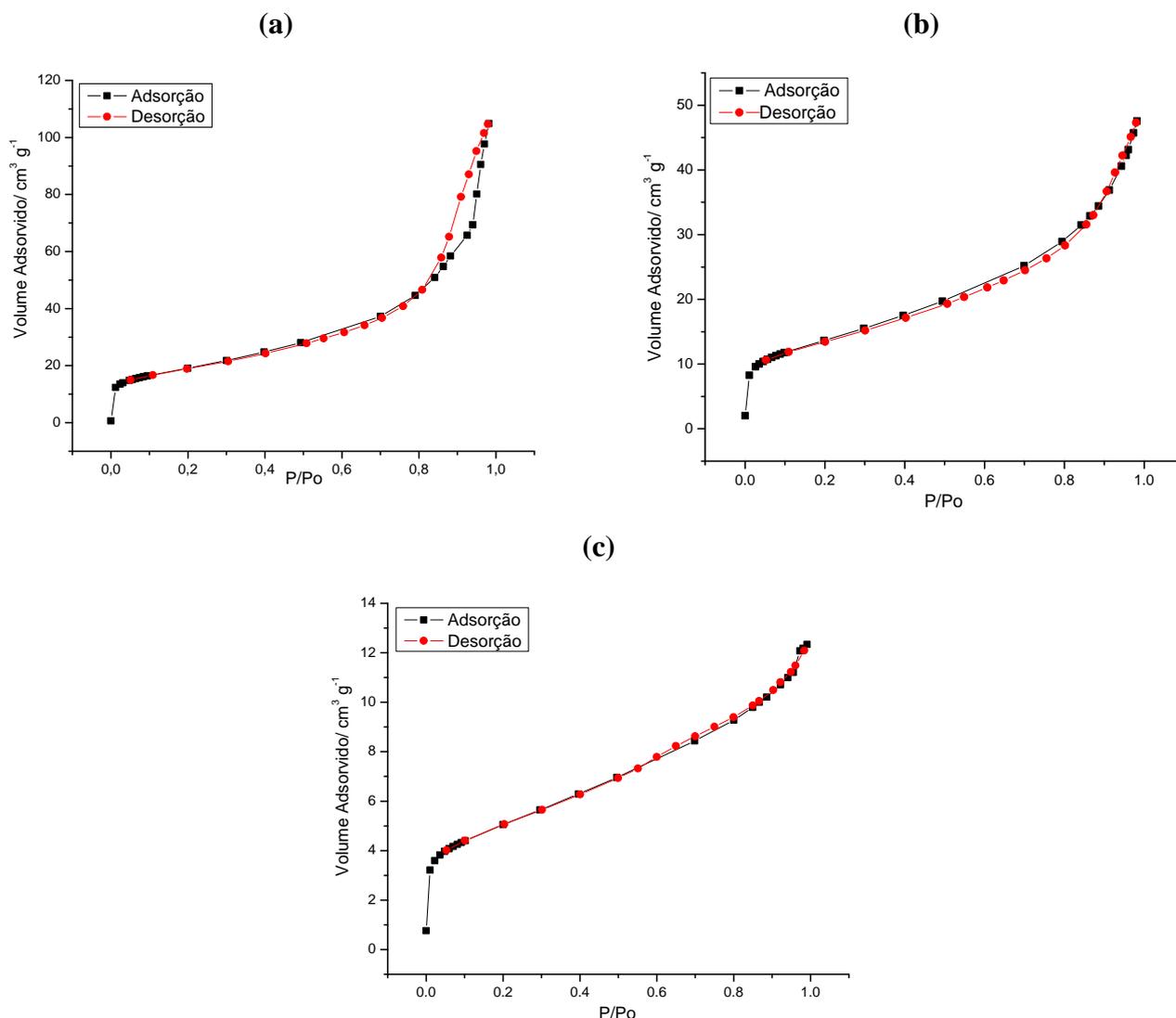


Figura 17. Isothermas de adsorção-dessorção obtidas para a amostra SOLLI calcinada a 550 (a), 750 (b) e 950 °C (c).

A Tabela 5 resume valores de diversas variáveis texturais da amostra SOLLI calcinada entre 550 e 950 °C.

Nela pode-se observar uma redução de área superficial específica (A_{BET}) e de área superficial externa (A_e) com a elevação da temperatura, confirmando a compactação das partículas do material. A área superficial externa é constituída pela superfície das partículas que formam o material. A área superficial interna é formada pelas paredes de

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO
AMOSTRA- SOLLi

poros e cavidades com profundidades maiores do que o comprimento como, por exemplo, microporos [47]. Desta forma, A_{BET} é a soma da área superficial externa e interna ($A_{BET} = A_e + A_i$).

Tabela 5. Valores de área superficial específica (A_{BET}), área superficial externa (A_e), área superficial interna (A_i), volume dos microporos (V_m) e valores de constante C encontrados para a amostra SOLLi.

Amostra	Temperatura (°C)	A_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	A_e ($m^2 g^{-1}$)	A_i ($m^2 g^{-1}$)	V_m ($10^{-3} cm^3 g^{-1}$)	C
SOLLi	550	67	67	-	-	212
	750	48	39	9	3,4	195
	950	17	9	8	3,4	401

Incerteza para todas as medidas: 5%

A 550 °C a amostra apresenta uma A_{BET} de $67 m^2 g^{-1}$ associada a sua área superficial externa, visto que nessa temperatura ela não apresenta microporosidade, ou seja, sua área superficial interna (A_i) é igual à zero. Assim, esta área superficial externa é atribuída à área da superfície das partículas que formam o material.

O valor da constante C [46] indica o grau de interação (química ou física) entre o adsorvente (amostra) e o adsorbato (gás). Para a maioria dos sólidos, quando se usa o nitrogênio como adsorbato, este valor ocorre entre 50 e 250 [46]. Assim, os valores obtidos a 550 e 750 °C estão dentro desta faixa.

Entre 750 e 950 °C houve redução tanto de área superficial específica quanto de área superficial externa devido à compactação de partículas do material com formação de microporos. Esses resultados corroboram o que foi comentado para as isotermas obtidas nessas temperaturas.

Valores de constante C superiores a 250, como observado a 950 °C indicam uma maior interação entre adsorvente e adsorbato sendo considerados um indício da presença de microporos.

Comparando os resultados de área superficial específica encontrados para a amostra SOLLi com valores relatados na literatura, pode-se avaliar melhor os resultados obtidos para esta propriedade textural.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO **AMOSTRA- SOLLi**

Bergaglio *et al.* [48] relatam ter encontrado pós de LiAlO_2 comerciais com área superficial de $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ porém, a temperatura de calcinação a que este material foi submetido bem como seu método de síntese não é relatado no artigo. Assim, com exceção da amostra SOLLi calcinada a $1150 \text{ }^\circ\text{C}$, todas as demais apresentaram área superficial específica superior.

Segundo Khomane *at al.* [11], amostras de aluminato de lítio sintetizadas a partir de reagentes como: cicloexano (fase oleosa), isooctilfenil éter [Triton X-100] (surfactante), n-hexanol (co-surfactante), LiNO_3 e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, com temperatura de calcinação não informada, atingiram áreas superficiais de $70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, próxima a observada para amostra SOLLi calcinada a $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Mesmo que as áreas superficiais obtidas a 750 e principalmente a $950 \text{ }^\circ\text{C}$, sejam inferiores a do artigo, deve-se levar em consideração que o método de síntese empregado é mais complexo e oneroso que o método sol-gel descrito neste trabalho. Foram realizadas também sínteses de LiAlO_2 utilizando o método de coprecipitação na presença de três surfactantes aquosos denominados de dodecil sulfato de sódio (SDS), brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), Monooleato de Sorbitan Etoxilado (Tween 80), LiNO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e NaOH , obtendo-se áreas superficiais de 25 , 31 e $42 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente [11]. Depois de secado o material foi calcinado a 550 , 750 , 950 e $1050 \text{ }^\circ\text{C}$. No entanto, a temperatura de calcinação em que essas áreas superficiais foram medidas, não foi relatada. A amostra SOLLi apresentou área superficial superior a esses valores quando calcinada entre 550 e $750 \text{ }^\circ\text{C}$.

Khomane *et al.* [11] também sintetizaram LiAlO_2 por coprecipitação na ausência de surfactantes e pela rota citrato empregando LiNO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, ácido cítrico e hidróxido de amônio (NH_4OH). As áreas superficiais encontradas foram de 23 e $17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. As amostras preparadas pela rota citrato foram calcinadas a $950 \text{ }^\circ\text{C}$. De acordo com os resultados obtidos, a amostra SOLLi calcinada a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ apresenta também uma área superficial específica de $17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com áreas superficiais bastante superiores a 550 e $750 \text{ }^\circ\text{C}$.

Kwon *et al* [12], usaram três métodos de síntese para obtenção do LiAlO_2 , tais como: rota citrato, processo Pechine e um processo, que segundo os autores, é semelhante ao processo citrato, porém com adição do álcool polivinílico. A área superficial de pós preparados pela calcinação dos precursores a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h foi de aproximadamente $15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Comparando este valor com os da Tabela 5, observa-se que

os resultados obtidos a 550 e 750 °C são superiores, sendo próximo ao valor encontrado a 950 °C.

Ribeiro e Mohallem [10] sintetizaram pós de LiAlO_2 pelo processo sol-gel usando o mesmo procedimento relatado neste trabalho. As áreas superficiais específicas obtidas a 550 e 1150 °C foram de 49 e 2 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente. De acordo com a Tabela 5 a amostra SOLLi apresentou uma área superficial específica bastante superior a 550 °C, entretanto a 1150 °C o resultado obtido pelos autores foi melhor.

3.6 – Esquema de formação de partículas primárias a partir de nanoflocos

As amostras caracterizadas neste trabalho por MET e MEV apresentaram partículas cuja morfologia Tang *et al.* [20] denominam de nanoflocos, além de partículas que Hu *et al.* [23] denominam de microfolhas. Bastões e aglomerados e/ou agregados de nanoflocos também foram observados.

O esquema da Figura 18 resume a formação de microfolhas, bastões, aglomerados e agregados a partir dos nanoflocos.

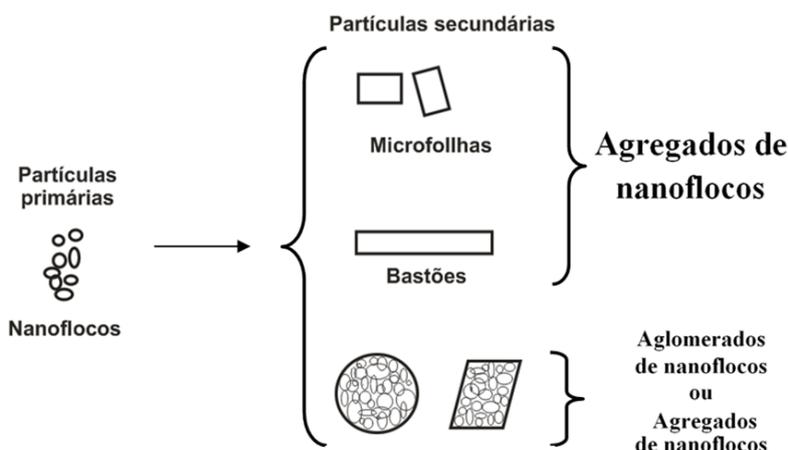


Figura 18. Esquema mostrando a formação de partículas secundárias a partir de nanoflocos.

Este esquema tem como objetivo auxiliar a compreensão dos resultados de caracterização morfológica, tanto para a amostra SOLLi quanto para as demais amostras obtidas por coprecipitação (COPLi-1, COPLi-2, COPLi-3 e COPLi-4).

3.6.1 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO
AMOSTRA- SOLLI

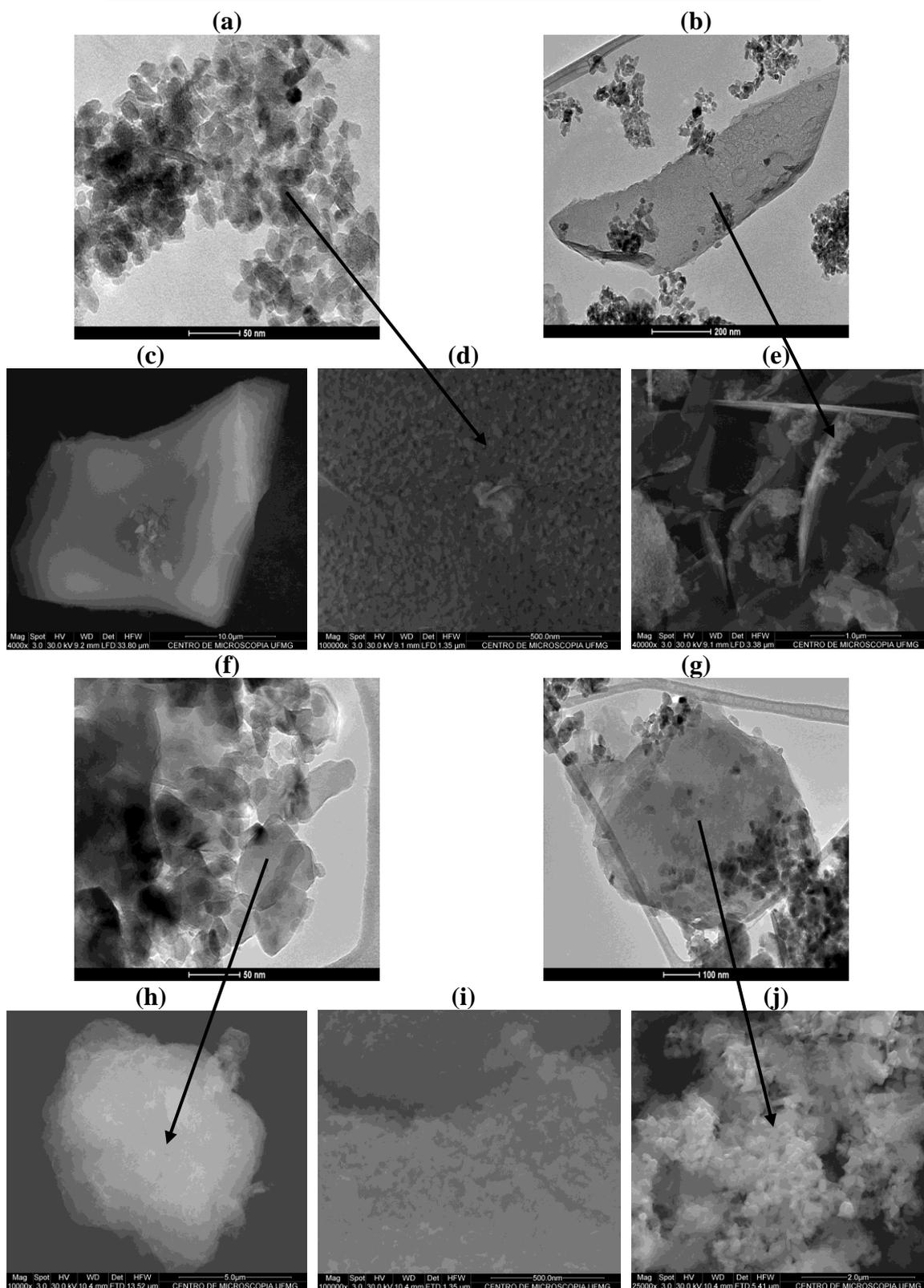


Figura 19. Imagens obtidas por MET (a) e (b) e por MEV (c), (d) e (e) da amostra SOLLI calcinada a 550 °C. Em (f) e (g) são vistas imagens obtidas por MET e em (h), (i) e (j) imagens de MEV da mesma amostra calcinada a 750 °C.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO ***AMOSTRA- SOLLi***

Resultados obtidos por MEV e MET foram comentados juntos, com o objetivo de proporcionar um melhor entendimento da morfologia do LiAlO_2 , visto que, o uso de apenas uma dessas técnicas seria insuficiente para caracterização morfológica do material.

A Figura 19 mostra imagens obtidas para amostra SOLLi calcinada a 550 e 750 °C. As imagens obtidas por MET foram importantes na elucidação de como as partículas observadas por MEV são formadas. As imagens de MEV comprovaram que o material é formado principalmente de partículas secundárias (microfolhas e aglomerados ou agregados de nanoflocos) podendo ser caracterizado como particulado, corroborando o que foi comentado para as isotermas vistas na Figura 17.

Nas imagens (a) e (f) são observados aglomerados de nanopartículas denominadas nanoflocos. Em (b) e (g) podem ser vistas partículas submicrométricas denominadas de microfolhas.

Tang *et al.* [20] e Hu *et al.* [23] encontraram morfologias semelhantes a estas quando empregaram a síntese hidrotérmica na preparação de LiAlO_2 com secagem controlada do precursor, indicando que tais morfologias não dependem de método de síntese, sendo características do material. Valenzuela *et al* [49] obtiveram imagens de MEV onde são vistas partículas de LiAlO_2 preparadas pelo método sol-gel, as quais denomina de pequenos flocos. Segundo o esquema da Figura 18, as microfolhas são denominadas de partículas secundárias, constituídas pela agregação de nanoflocos (partículas primárias). Segundo as imagens de MET, entre 550 e 750 °C a morfologia da amostra não se alterou. Entretanto, houve um crescimento dos nanoflocos devido à elevação da temperatura. Isto pode ser constatado comparando-se as imagens (a) e (f), ambas na mesma escala. Possivelmente esta seja a razão, junto da compactação de partículas do material, para redução tanto de área superficial específica quanto de área superficial externa observada na Tabela 5 entre essas temperaturas.

As partículas secundárias vistas em (c) e (h), denominadas de aglomerados de nanoflocos, são formadas por nanoflocos como os vistos em (a) e (f). As setas que ligam estas imagens têm por objetivo evidenciar as partículas primárias formadoras desses aglomerados. As imagens (d) e (i) correspondem a ampliações da superfície desses aglomerados evidenciando a presença dos nanoflocos. Na imagem (d) é possível observar poros entre eles.

Em (e) e (j) são observados grandes aglomerados de microfolhas semelhantes às vistas em (b) e (g), como indicam as setas.

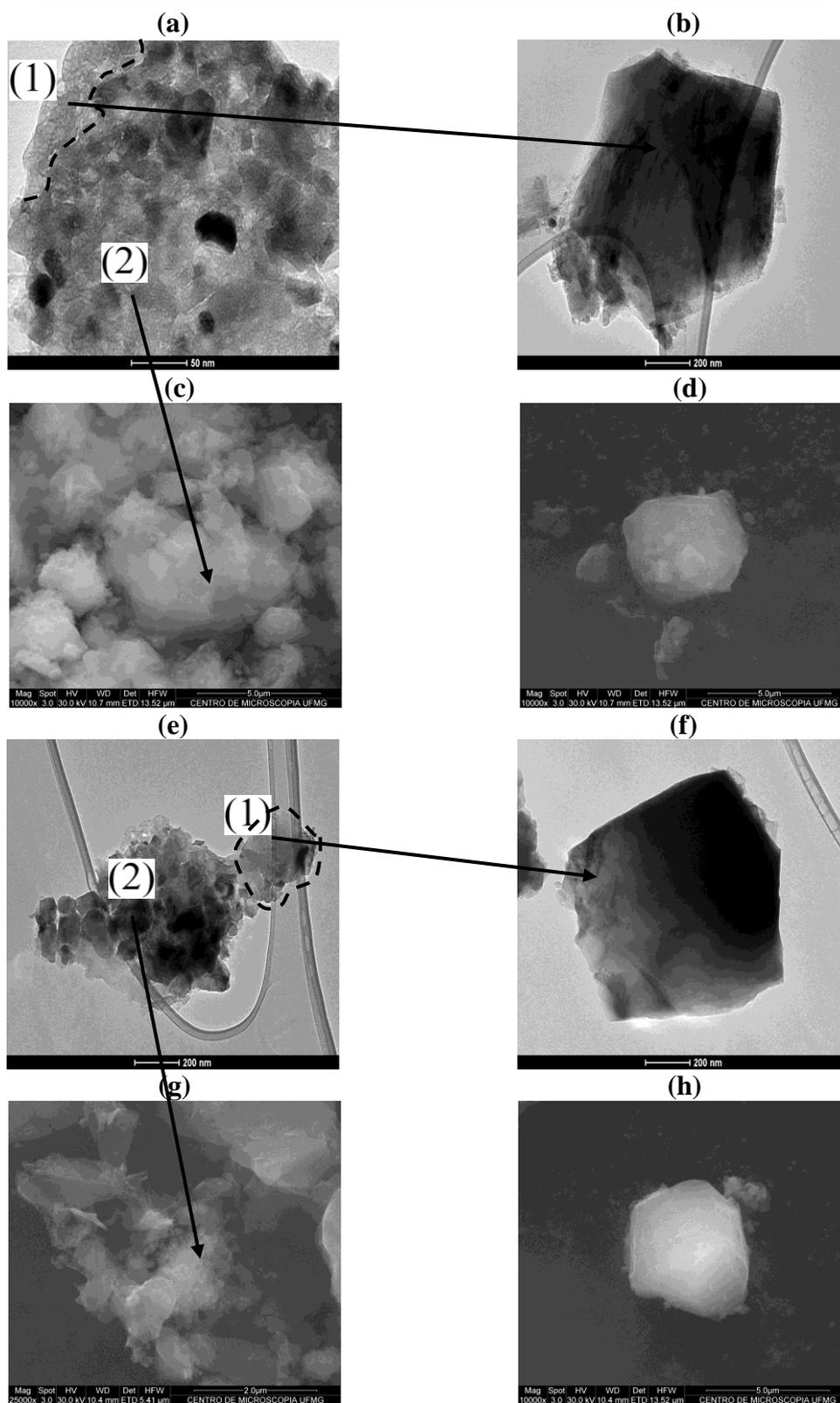


Figura 20. Imagens obtidas por MET (a) e (b) e por MEV (c) e (d) da amostra SOLLI calcinada a 950 °C. Em (e) e (f) são vistas imagens obtidas por MET e em (g) e (h) imagens obtidas por MEV da mesma amostra calcinada a 1150 °C.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO ***AMOSTRA- SOLLI***

A aparente diferença entre os tamanhos das microfolhas em (e) e (j) esta relacionado a diferentes magnificações dessas imagens. Tanto os aglomerados de nanoflocos quanto aglomerados de microfolhas se desfizeram durante a ultrasonificação do pó (ver item 2.2.8), permitindo-se fazer imagens destas partículas isoladas ou menos aglomeradas, como as obtidas por MET.

Poros como os vistos na imagem (d) e interstícios existentes entre microfolhas como as da imagem (e) são responsáveis pela elevada área superficial específica obtida a 550 °C [ver Tabela 5].

A Figura 20 mostra imagens obtidas por MET e MEV para a amostra SOLLi calcinada a 950 e 1150 °C.

As imagens (a) e (e) correspondem à nanoflocos, porém em um estado de agregação maior que os observados nas imagens (a) e (f) da Figura 19.

As regiões delimitadas por linhas tracejadas nessas imagens sugerem a formação de microfolhas, com as vistas em (b) e (f), pela agregação de nanoflocos. Isto é indicado pelas setas de número (1) nas imagens (a) e (e), corroborando o esquema mostrado na Figura 18.

Assim, comparando-se a morfologia dos nanoflocos e microfolhas das Figuras 19 e 21, pode-se contatar uma maior compactação das partículas do material a 950 e 1150 °C, corroborando resultados da Tabela 5, onde entre 750 e 950 °C houve redução tanto de A_{BET} quanto de A_e . A 1150 °C não foram obtidos dados de adsorção gasosa para o material.

Em (c) e (g) são observados agregados formados por nanoflocos, como indicam as setas de número (2) nas imagens (a) e (e). As imagens (d) e (h) mostram dois desses agregados vistos isolados.

AMOSTRA COPLi-1

3.7 - Difração de raios X (DRX)

Na Figura 21 são mostrados difratogramas da amostra COPLi-1 sintetizada por coprecipitação e calcinada a 550, 750, 950 e 1150 °C.

O difratograma (a) exibe uma linha base irregular provavelmente relacionada à presença de fases amorfas. As fases predominantes a 550 °C são o α -LiAlO₂, β -LiAlO₂ e LiAl₂(OH)₇.2H₂O [10]. Na síntese por coprecipitação, a formação das fases α e β -LiAlO₂ está relacionada a decomposição térmica do LiAl₂(OH)₇.2H₂O, visto que a concentração deste hidróxido diminuiu com elevação da temperatura.

A 750 °C a fase Li₂Al₂O₄.xH₂O originou-se do LiAl₂(OH)₇.2H₂O por decomposição térmica. As fases α e β , vistas no difratograma (a), continuam sendo observadas nessa temperatura. A não formação de fase gama nessa temperatura, como visto para a amostra SOLLi, pode estar relacionada a formação da fase beta.

No difratograma (c) apenas traços do Li₂Al₂O₄.xH₂O são observados devido à elevada temperatura de calcinação. Através deste difratograma pode ser visto que a 950 °C já ocorreram transformações $\alpha \rightarrow \gamma$ -LiAlO₂ e $\beta \rightarrow \gamma$ -LiAlO₂ além da formação da fase LiAl₅O₈. Como já comentado para a amostra SOLLi, a presença desta fase indica perda de Li por evaporação [44].

Em (d) têm-se as mesmas fases observadas a 950 °C, com exceção do Li₂Al₂O₄.xH₂O, devido à temperatura de calcinação a qual o material foi submetido. O aparecimento de um pico relacionado à fase LiAl₅O₈ [ver seta], não observado no difratograma (c), indica que o processo de perda de lítio foi maior nessa temperatura. Os demais também foram observado em (c).

Ao se comparar difratogramas obtidos para a amostra SOLLi [ver Figura 14] com aqueles obtidos para a amostra COPLi-1, algumas diferenças marcantes podem ser observadas.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO AMOSTRA- COPLI-1

1. Somente a fase α -LiAlO₂ é observada a 550 °C [Figura 14 (a)], ao contrário dos resultados obtidos na síntese por coprecipitação, onde pelo menos três fases foram caracterizadas [Figura 21 (a)];

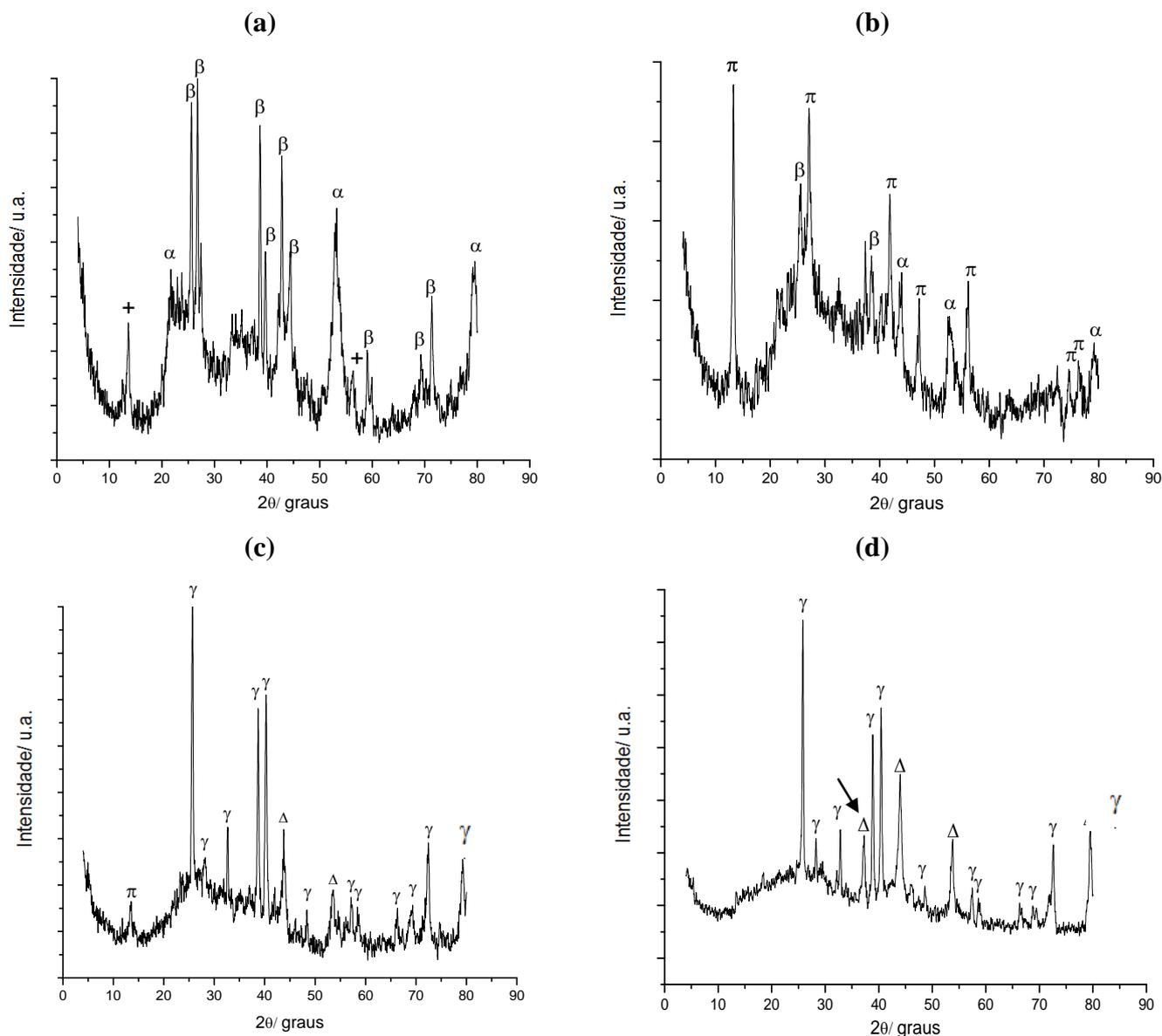


Figura 21. Difratomogramas de raios X da amostra COPLI-1 calcinada a 550 (a), 750 (b), 950 (c) e 1150 °C (d). Os símbolos +, π , Δ , α , β e γ correspondem as fases LiAl₂(OH)₇.2H₂O, Li₂Al₂O₄.xH₂O, LiAl₅O₈, α -LiAlO₂, β -LiAlO₂ e γ -LiAlO₂, respectivamente.

2. Conversão da fase α -LiAlO₂ diretamente em γ -LiAlO₂ a 750 °C para a amostra SOLLi, sendo esta fase observada somente a 950 °C na Figura 21;

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO
AMOSTRA- COPLi-1

3. Em nenhum dos difratogramas obtidos para a amostra SOLLi foram detectadas as fases $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e NaNO_3 devido a utilização de precursores diferentes daqueles empregados na coprecipitação;

4. A fase $\beta\text{-LiAlO}_2$ também não foi detectada. A explicação deste fenômeno pode ser um pouco mais complexa, no entanto o mesmo pode estar relacionado ao processo de secagem e/ou síntese do material;

A Tabela 6 resume as principais fases cristalinas identificadas na amostra COPLi-1 calcinada entre 150 e 1150 °C.

O $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, encontrado entre 150 e 750 °C, é formado durante o processo de coprecipitação pela reação entre a OH^- , oriunda do agente precipitante, e cátions Li^+ e Al^{3+} provenientes dos sais de Li e Al, além de moléculas de H_2O . O NaNO_3 , produto da reação entre os ânions NO_3^- (provenientes do LiNO_3 e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e cátions Na^+ (originados do NaOH), é encontrado somente até 450 °C.

Além disto, as fases $\alpha\text{-LiAlO}_2$ e $\beta\text{-LiAlO}_2$ já podem ser observadas a partir de 350 °C, mostrando a que o método de síntese é eficiente na formação das mesmas a baixas temperaturas.

Tabela 6. Fases cristalinas identificadas na amostra COPLi-1 em diferentes temperaturas de calcinação.

Amostra	Temperaturas de calcinação (°C)			
	150	250	350	450
COPLi-1	$\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3	$\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3	$\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 , $\alpha\text{-LiAl}_2\text{O}_2$, $\beta\text{-LiAl}_2\text{O}_2$	$\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 , $\alpha\text{-LiAl}_2\text{O}_2$, $\beta\text{-LiAl}_2\text{O}_2$
	550	750	950	1150
	$\alpha\text{-LiAlO}_2$ $\beta\text{-LiAlO}_2$ $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-LiAlO}_2$ $\beta\text{-LiAlO}_2$ $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\gamma\text{-LiAlO}_2$ LiAl_5O_8 $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\gamma\text{-LiAlO}_2$ LiAl_5O_8

Segundo resultados mostrados nos difratogramas da Figura 21 e na Tabela 6, pode-se observar que a calcinação é de vital importância para obtenção das fases α , β e $\gamma\text{-LiAlO}_2$. Difratogramas de raios X da amostra COPLi-1 calcinada entre 150 e 450 °C são mostrados nos anexos (pag. 3).

3.8 - Espectroscopia na região do Infravermelho

Espectros vibracionais na região do infravermelho, relativos às amostras COPLi-1 são mostrados na Figura 22.

No espectro (a) pode ser vista uma banda relacionada à presença do íon nitrato (NO_3^-) [12,50], além de bandas da fase $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [10]. Ambas as fases foram caracterizadas por difração de raios X.

A única banda em comum entre os espectros (a) das Figuras 15 e 22 é a que corresponde ao NO_3^- , devido à utilização de precursores diferentes.

A 550 °C [espectro (b)], bandas referentes ao NO_3^- continuam presentes. Com a elevação da temperatura de calcinação, esta banda torna-se mais fraca, conforme observado por Pan e colaboradores [50]. Isto ocorreu devido à diminuição da concentração deste íon durante o aquecimento da amostra.

Neste mesmo espectro não há bandas apreciáveis associadas à presença da fase $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ determinada por difração de raios X, como mostrado na Figura 21 (a) [10]. Bandas características da fase $\alpha\text{-LiAlO}_2$, ocorrem a aproximadamente 520 cm^{-1} segundo Ribeiro e Mohallem [10]. Assim uma banda ampla é atribuída a esta fase. As demais bandas estão relacionadas à fase $\beta\text{-LiAlO}_2$, não detectadas para a amostra SOLLi.

O espectro (c) é bastante semelhante ao seu antecessor. Nele, assim como nos demais, não são observadas bandas referentes à fase $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Uma banda ampla é novamente atribuída à fase $\alpha\text{-LiAlO}_2$ [10] e as demais bandas estão relacionadas à fase $\beta\text{-LiAlO}_2$.

Nos espectros (d) e (e) são vistas bandas características da fase $\gamma\text{-LiAlO}_2$. Segundo Ribeiro e Mohallem [51], bandas referentes a esta fase podem ocorrer a aproximadamente 550 cm^{-1} . Isto indica que houve conversão das fases α e $\beta\text{-LiAlO}_2$ em $\gamma\text{-LiAlO}_2$ entre 750 e 950 °C, confirmando resultados de difração de raios X.

Nestes mesmos espectros são observadas também bandas referentes à fase LiAl_5O_8 [10]. Tal resultado vem corroborar o fenômeno de evaporação do Li como LiO_2 , principalmente a temperaturas de calcinação superiores a 900 °C [44]. Estas mesmas fases foram caracterizadas para a amostra SOLLi, entretanto bandas de NO_3^- praticamente não são observadas.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO
AMOSTRA- COPLI-1

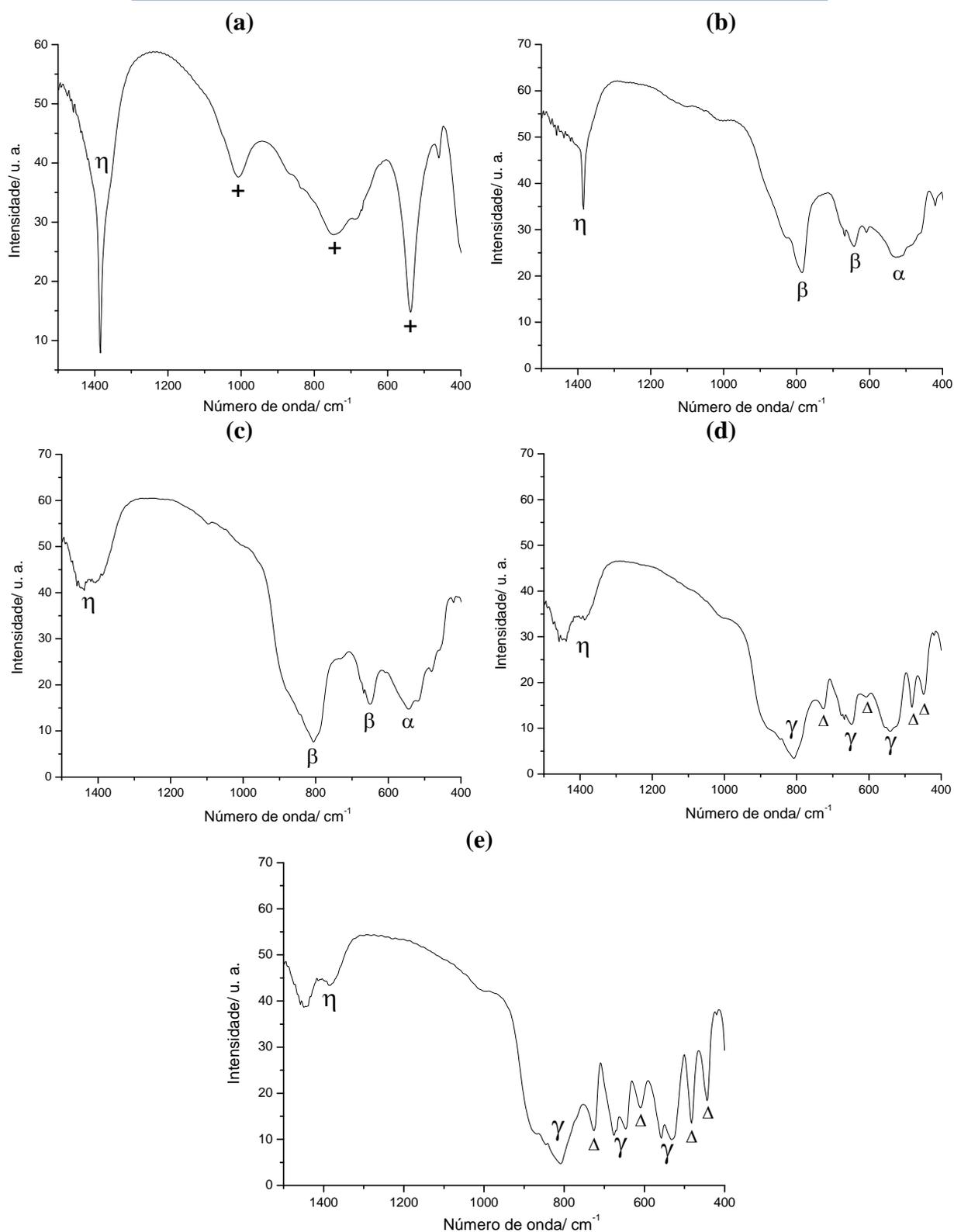


Figura 22. Espectros vibracionais na região do infravermelho obtidos para a amostra COPLI-1 secada a 110 °C (a) e calcinada a 550 (b), 750 (c), 950 (d) e 1150 °C (e). O símbolo η corresponde à presença do ânion NO_3^- e os símbolos $+$, Δ , α , β e γ correspondem às fases $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, LiAl_5O_8 , $\alpha\text{-LiAlO}_2$, $\beta\text{-LiAlO}_2$ e $\gamma\text{-LiAlO}_2$, respectivamente.

3.9 - Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As curvas TG/DTA obtidas para a amostra COPLi-1 são mostradas na Figura 23.

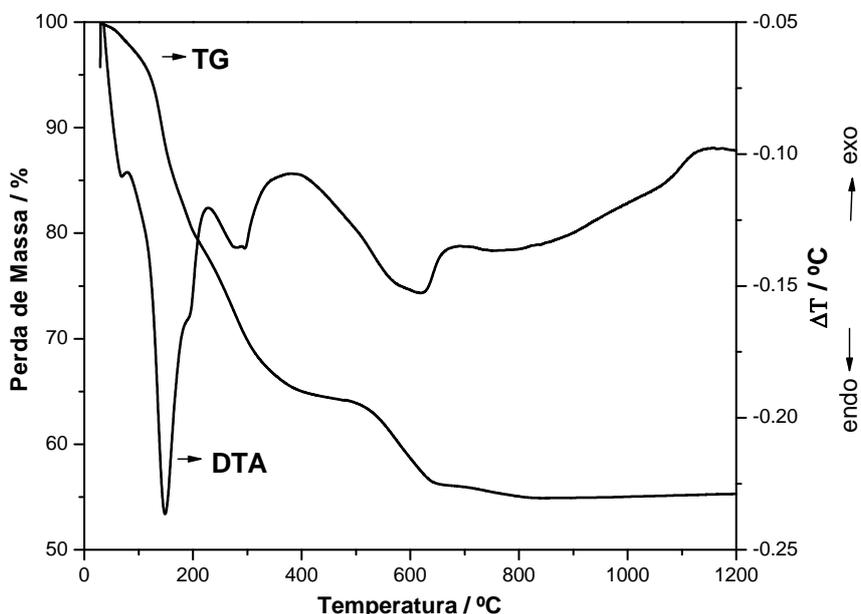


Figura 23. Curvas TG e DTA obtidas para a amostra COPLi-1.

Pela curva DTA observa-se quatro eventos endotérmicos a aproximadamente 68, 148, 284 e 619 °C, respectivamente.

A esses eventos está associada uma perda de massa total de aproximadamente 45%, em um intervalo de temperatura que vai de 30 °C a aproximadamente 800 °C. Uma perda de massa total de 64% foi observada para a amostra SOLLi, indicando uma maior quantidade de resíduos de síntese gerados quando o processo sol-gel foi empregado.

Os dois primeiros eventos estão relacionados à perda de moléculas de água adsorvidas na superfície da amostra e em canais de poros, como visto na amostra anterior [20,11].

O evento a 284 °C pode também estar relacionado a fenômenos térmicos de decomposição do $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formando as fases α e β - LiAlO_2 . Resultados de difração de raios X mostram que há formação dessas fases entre 250 e 350 °C (ver Tabela 6).

Um evento a 619 °C, com uma perda de massa de aproximadamente 10%, pode ser relacionado à continuação dos processos de decomposição do $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO **AMOSTRA- COPLi-1**

com formação da fase $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, que pela Tabela 6 começa a se formar entre 550 e 750 °C. A decomposição do nitrato de sódio (NaNO_3) também pode ser associada a esse evento.

Um ganho de massa de aproximadamente 0,5% pode estar associado a erros sistemáticos, pois ao se comparar o difratograma de raios X do resíduo (ver difratograma (b) da Figura 6, nos anexos) com o difratograma Figura 21d observa-se que nenhuma fase diferente foi formada que pudesse explicar o ganho de massa observado. Entretanto, um pico exotérmico amplo entre 1100 e 1200 °C pode ser associado à decomposição da fase $\gamma\text{-LiAlO}_2$ com formação do LiAl_5O_8 . Resultados de difração de raios X mostram a presença dessa fase a 1150 °C (ver difratograma (d) da Figura 21).

3.10 - Determinação da razão molar Al/Li por espectroscopia de absorção atômica (Li) e fluorescência de raios X (Al)

A Tabela 7 mostra resultados de razão molar Al/Li obtidos para a amostra COPLi-1 em diferentes temperaturas de calcinação.

Tabela 7. Resultados de razão molar Al/Li na amostra COPLi-1.

Amostra	Temperatura de calcinação (°C)	Razão molar Al/Li
COPLi-1	550	2,95
	750	3,81
	950	4,13
	1150	4,41

*Incerteza para todas as medidas: 2%

Os resultados de razão molar Al/Li estão bastante afastados do valor desejado mesmo a 550 e 750 °C, diferente do observado para a amostra SOLLi.

Quando a síntese por coprecipitação é empregada, o Li é perdido tanto por lixiviação, durante a lavagem do precipitado, quanto por evaporação durante as etapas de calcinação, principalmente a 950 e 1150 °C. O processo de lavagem do precipitado não é empregado na síntese sol-gel, eliminando a possibilidade de lixiviação. Esta é a explicação para os melhores resultados obtidos para a amostra SOLLi mesmo em temperaturas mais elevadas.

3.11 - Adsorção gasosa

A Figura 24 mostra isotermas de adsorção-dessorção da amostra COPLi-1 calcinada entre 550 e 1150 °C.

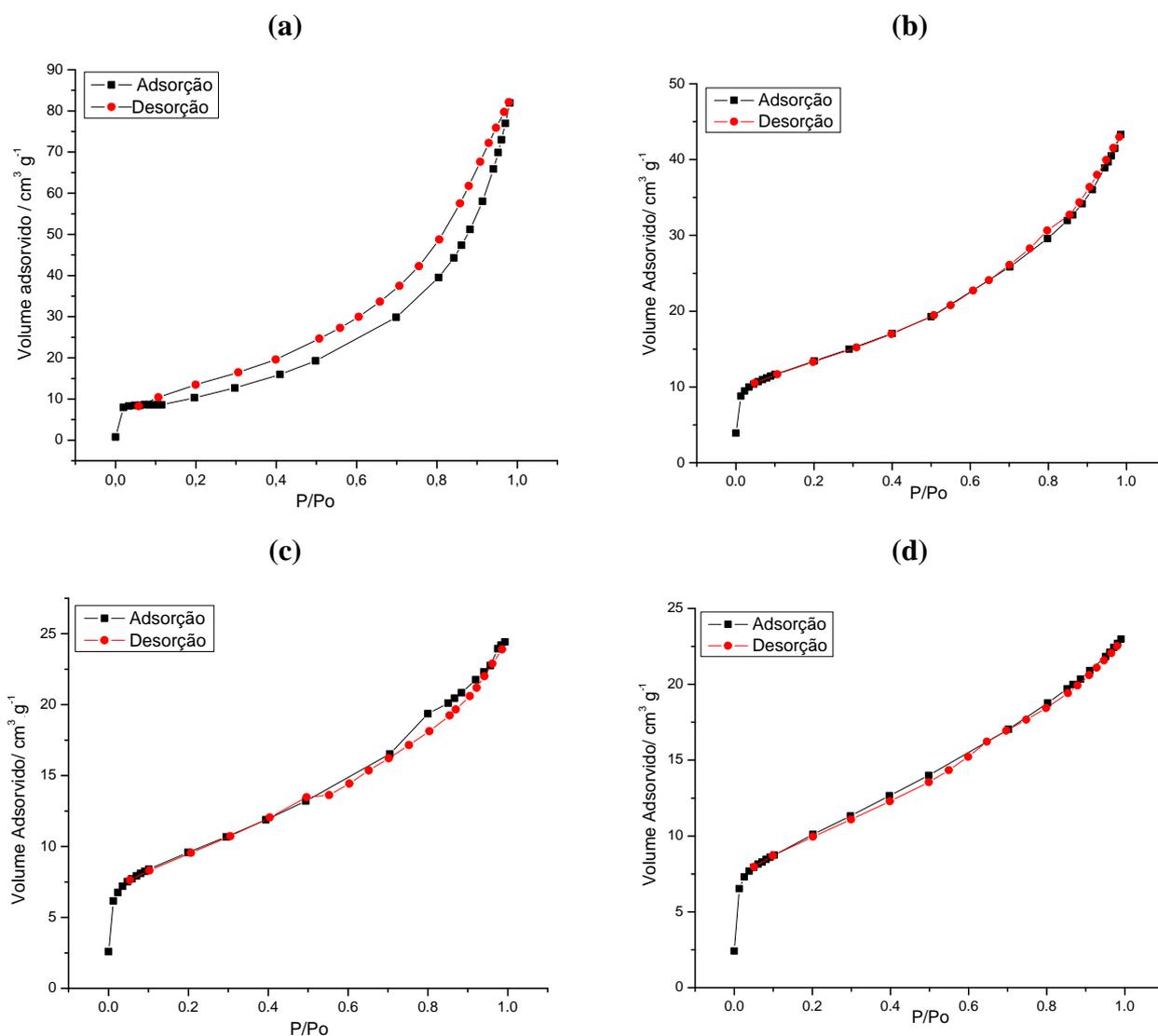


Figura 24. Isotermas de adsorção-dessorção obtidas para a amostra COPLi-1 calcinada a 550 (a), 750 (b), 950 (c) e 1150 °C (d).

A isoterma (a) é classificada como sendo do Tipo IV [4] característica de materiais mesoporosos. A histerese vista na curva indica condensação capilar do gás nos poros do material [4].

As demais isotermas são mistas, do Tipo I e II [4], características de materiais particulados contendo microporos. Isotermas semelhantes a estas foram observadas para a amostra SOLLi.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO **AMOSTRA- COPLi-1**

Uma redução na quantidade máxima de gás adsorvido, principalmente entre 550 e 750 °C indica compactação das partículas do material com a elevação da temperatura, o que pode ter provocado o fechamento dos mesoporos.

Na Tabela 8 podem ser vistos valores de diversas variáveis texturais obtidos para a amostra COPLi-1.

Nessa amostra, assim como visto para SOLLi, é observada uma redução de A_{BET} e de A_e com a elevação da temperatura indicando compactação das partículas. No entanto, a 750 °C houve um aumento de A_{BET} em relação à temperatura anterior. Este fenômeno pode ser explicado pela formação de microporos no material devido a saída de resíduos de síntese.

O valor da constante “C” a 550 °C está entre 50 a 250, comumente observado quando o N_2 é usado como adsorbato [46].

Tabela 8. Valores de área superficial específica (A_{BET}), área superficial externa (A_e), área superficial interna (A_i), volume dos microporos (V_m) e valores de constante C obtidos para a amostra COPLi-1.

Amostra	Temperatura (°C)	A_{BET} (m^2g^{-1})	A_e (m^2g^{-1})	A_i (m^2g^{-1})	V_m ($10^{-3} cm^3g^{-1}$)	C
COPLi-1	550	39	39	-	-	73
	750	47	36	11	5,0	268
	950	33	18	15	6,3	480
	1150	26	13	13	5,5	515

Incerteza para todas as medidas: 5%

Entre 750 e 1150 °C foi possível obter valores de A_i e V_m , ou seja, o material apresenta microporosidade neste intervalo de temperatura, de acordo com o comentado para as isotermas (b), (c) e (d). A formação desses microporos pode estar relacionada a uma redução do tamanho de interstícios com a elevação da temperatura. No intervalo de 750 e 950 °C há um aumento desses valores indicando formação de novos microporos. Entre 950 e 1150 °C esses valores diminuem devido ao fechamento de microporos indicando compactação de partículas.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO **AMOSTRA- COPLI-1**

Valores de constante C superiores a 250, como visto a 750, 950 e 1150 °C indicam uma maior interação entre adsorvente e adsorbato sendo considerados como um indício da presença de microporosidade no material [46].

Valores de A_{BET} encontrados para a amostra COPLi-1, sem o emprego de surfactantes ou processos complexos de síntese, foram satisfatórios quando comparados aos relatados por outros pesquisadores. Bergaglio *et al.* [48] relatam em seu artigo ter obtido A_{BET} de $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para pós comerciais de LiAlO_2 . Khomane *et al.* [11] obtiveram LiAlO_2 (por coprecipitação empregando surfactantes) cujos valores de A_{BET} foram iguais a 25, 31 e $42 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Na ausência de surfactantes a A_{BET} foi de $23 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Os valores de A_{BET} da Tabela 8 foram superiores ou próximos aos encontrados pelos dois pesquisadores.

Kwon *et al* [12], empregando três métodos de síntese bastante complexos, obtiveram pós de LiAlO_2 com A_{BET} de $15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ após calcinação dos precursores a 900 °C por 2 h. O valor de A_{BET} da amostra COPLi-1, mesmo calcinada a 950 °C, foi superior a este.

3.12 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 25 são mostradas imagens de MET e MEV para a amostra COPLi-1 calcinada a 550 e 750 °C.

Pelas imagens obtidas por MET é possível observar a presença de nanoflocos e microfolhas a 550 e 750 °C. No entanto, somente a 750 °C bastões foram observados.

A região delimitada pelo círculo na imagem (a) mostra um aglomerado de nanoflocos. Em (b) uma microfolha é delimitada pelas linhas tracejadas. A 750 °C são vistas partículas com estas mesmas morfologias. Em (e) é observado um aglomerado de nanoflocos e na imagem (f) uma microfolha [ver linha tracejada]. Nanobastões misturados a nanoflocos são vistos em (g). O diâmetro médio do nanobastão circundado pelo retângulo é de aproximadamente 24 nm.

Partículas como as vistas em (g) são denominadas por Hu *et al.* [23] de *nanobastões*, caracterizados por MET em pós de LiAlO_2 preparados por síntese hidrotérmica e calcinados a 773 K (~500 °C).

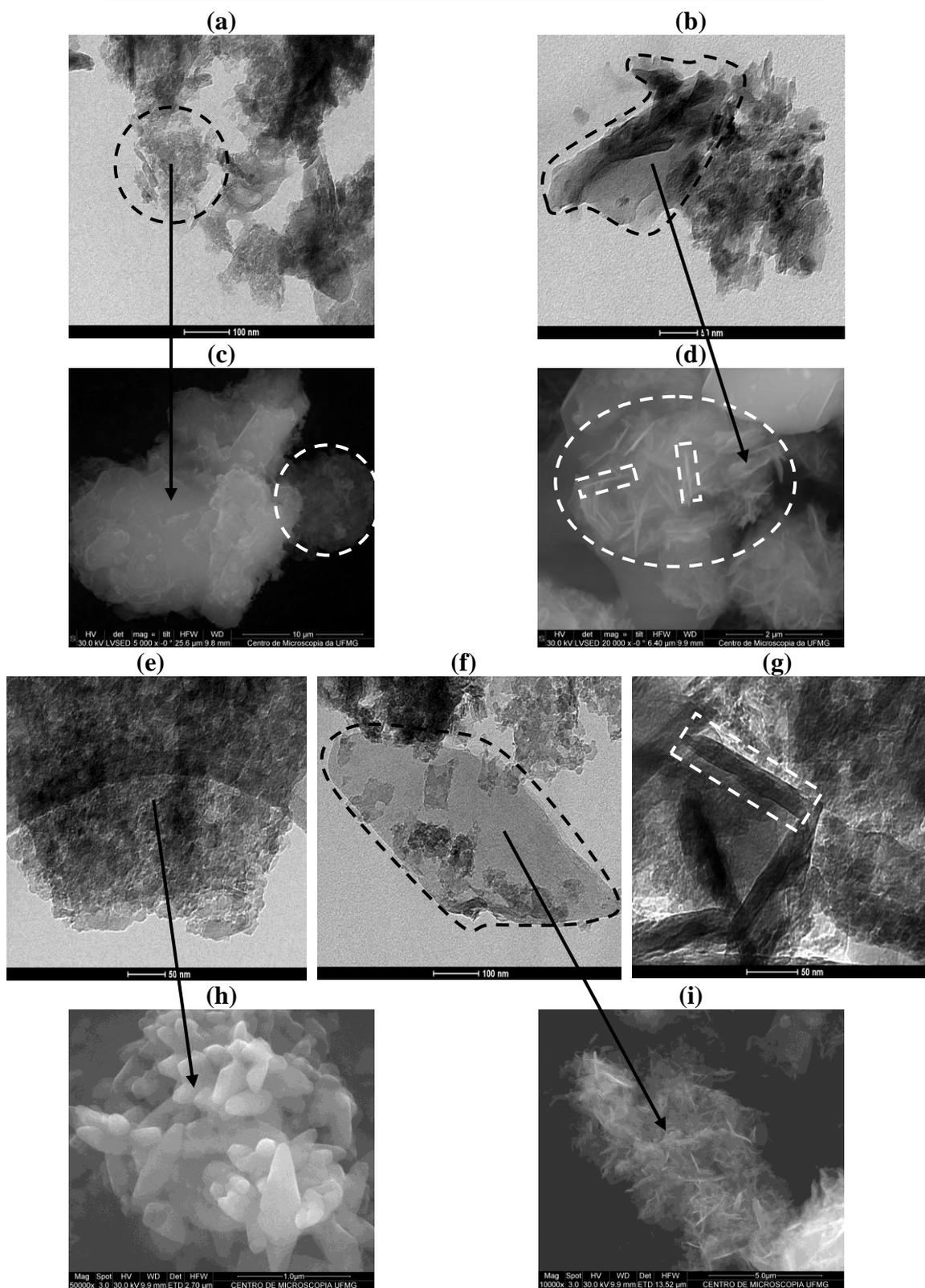


Figura 25. Imagens obtidas por MET (a) e (b) e por MEV (c) e (d) da amostra COPLi-1 calcinada a 550 °C. Em (e), (f) e (g) são vistas imagens de MET e em (h) e (i) imagens de MEV da amostra calcinada a 750 °C.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO **AMOSTRA- COPLI-1**

Isto pode indicar que esta morfologia independe do método de síntese. Joshi *et al.* [52] caracterizaram partículas com morfologia semelhantes as de (g) em LiAlO_2 preparados por síntese hidrotérmica, as quais também denominou de *nanobastões*.

Tanto nanoflocos quanto microfolhas também foram identificados para a amostra SOLLi conforme já comentado, confirmando que estas morfologias são características do LiAlO_2 . Nanobastões não foram encontrados para esta amostra. Segundo o esquema da Figura 18, as microfolhas e os nanobastões mostrados nas imagens, são partículas secundárias, resultantes da agregação de nanoflocos.

Os nanoflocos vistos em (a) são as partículas primárias formadoras de aglomerados como o mostrado em (c), conforme indica a seta entre estas imagens.

A região delimitada pela linha tracejada em (d) destaca um aglomerado de microfolhas dispostas randomicamente, formado por inúmeras microfolhas, como indica a seta entre (b) e (d). Os retângulos presentes nessa imagem circundam as bordas destas partículas, não devendo ser confundidas com os nanobastões caracterizados por MET. Interstícios presentes entre elas, em conjunto com os mesoporos, são responsáveis pela porosidade do material.

Em (h) e (i) são observados aglomerados de nanoflocos e microfolhas como, sugerem as setas.

Somente pela análise das imagens da Figura 25 não é possível comprovar um aumento de área superficial específica (A_{BET}) entre 550 e 750 °C, pela formação de microporosidade no material, apesar de aparentemente haver mais interstícios entre as microfolhas da imagem (i) que entre as microfolhas da imagem (d).

A Figura 26 mostra imagens obtidas por MET e MEV da amostra COPLi-1 calcinada a 950 e 1150 °C.

As imagens obtidas por MET da amostra COPLi-1 calcinada a 950 e 1150 °C resumem as três morfologias características do material obtido por coprecipitação: nanoflocos (a e f), microfolhas (b e g) e bastões (c e h). As setas (1) e (2) na imagem (a) apontam um pequeno aglomerado de nanoflocos e uma microfolha, respectivamente.

O bastão circundado pelo retângulo em (c) apresentou diâmetro médio de aproximadamente 231 nm e o visto em (h) de 226 nm com dimensões submicrométricas. As imagens (d) e (i) mostram aglomerados de nanoflocos indicados pelas setas que ligam as imagens (a-d) e (f-i). Em (e) e (j) são observados aglomerados de microfolhas indicados pelas setas entre as imagens (b-e) e (g-j).

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO
AMOSTRA- COPLI-1

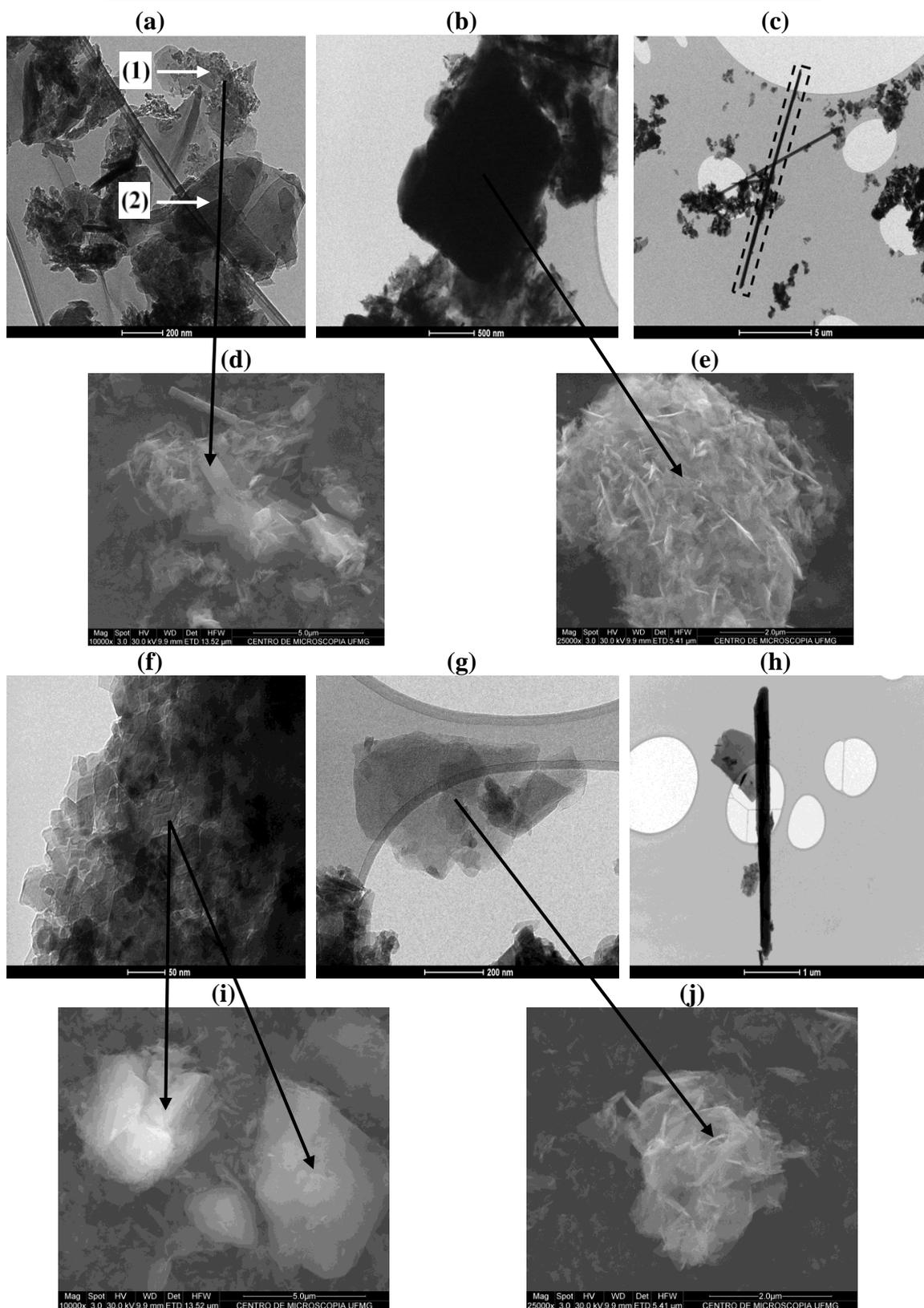


Figura 26. Imagens obtidas por MET (a), (b) e (c) e por MEV (d) e (e) da amostra COPLi-1 calcinada a 950 °C. Em (f), (g) e (h) são vistas imagens de MET e em (i) e (j) imagens de MEV, da amostra calcinada a 1150 °C.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO ***AMOSTRA- COPLI-1***

A 1150 °C pode ser verificado um aumento do tamanho dos *aglomerados de nanoflocos*, quando se comparam as imagens (d) e (i) e uma maior compactação de microfolhas, quando se comparam (e) e (j). Esses resultados corroboram os obtidos na Tabela 8, onde entre 950 e 1150 °C houve diminuição de A_{BET} , A_e , A_i e de V_m para a amostra.

AMOSTRA COPLi-2

De acordo com pelos resultados de difração de raios X, infravermelho e pelos valores de razão molar Al/Li da amostra COPLi-1, não foi possível a obtenção da fase γ -LiAlO₂ com elevada pureza empregando-se uma proporção molar 1:1 dos reagentes Al(NO₃)₃.9H₂O e LiNO₃, devido a perda de Li por lixiviação e evaporação. Com o objetivo de tentar melhorar esses resultados, uma razão molar 1:4 desses reagentes foi empregada na síntese da amostra COPLi-2. A discussão dos resultados segue nos itens subsequentes.

3.13 - Difração de raios X (DRX)

Na Figura 27 são mostrados difratogramas de raios X da amostra COPLi-2, calcinada a 550, 750, 950 e 1150 °C.

O difratograma (a) exibe uma linha de base muito irregular, provavelmente relacionada à presença de fases amorfas, como observado para a amostra COPLi-1.

Nessa temperatura identificou-se um pico referente à fase NaNO₃, caracterizada para a amostra COPLi-1 somente até 450 °C segundo a Tabela 6, não sendo detectado para a amostra SOLLi. A maior estabilidade térmica deste composto pode ser relacionada à maior concentração de LiNO₃ usada na síntese. As fases LiAl₂(OH)₇.2H₂O, α -LiAlO₂ e β -LiAlO₂ também foram observadas nessa temperatura. Resultado semelhante foi obtido na amostra COPLi-1. Porém, na amostra SOLLi, somente picos da fase α -LiAlO₂ foram encontrados. A ausência do LiAl₂(OH)₇.2H₂O é devida a utilização de precursores diferentes daqueles empregados na coprecipitação e a formação de β -LiAlO₂ pode estar relacionada ao processo de síntese.

No difratograma (b) estão presentes as mesmas fases vistas em (a), com exceção do NaNO₃. Uma redução da concentração de LiAl₂(OH)₇.2H₂O pode ser indicada pela ausência de picos relacionados a esta mesma fase e que só podem ser observados no difratograma anterior [ver setas]. É verificada também uma maior estabilidade térmica desta fase para a amostra COPLi-2, visto que no difratograma (b) da Figura 21 a mesma

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO AMOSTRA- COPLI-2

não é mais observada, mas sim a fase $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Uma diferença marcante entre a amostra COPLi-2 e SOLLi, ambas calcinadas a $750\text{ }^\circ\text{C}$, é a conversão parcial da fase α LiAlO_2 em $\gamma\text{-LiAlO}_2$, sem formação de fase β , conforme difratograma (b) da Figura 14.

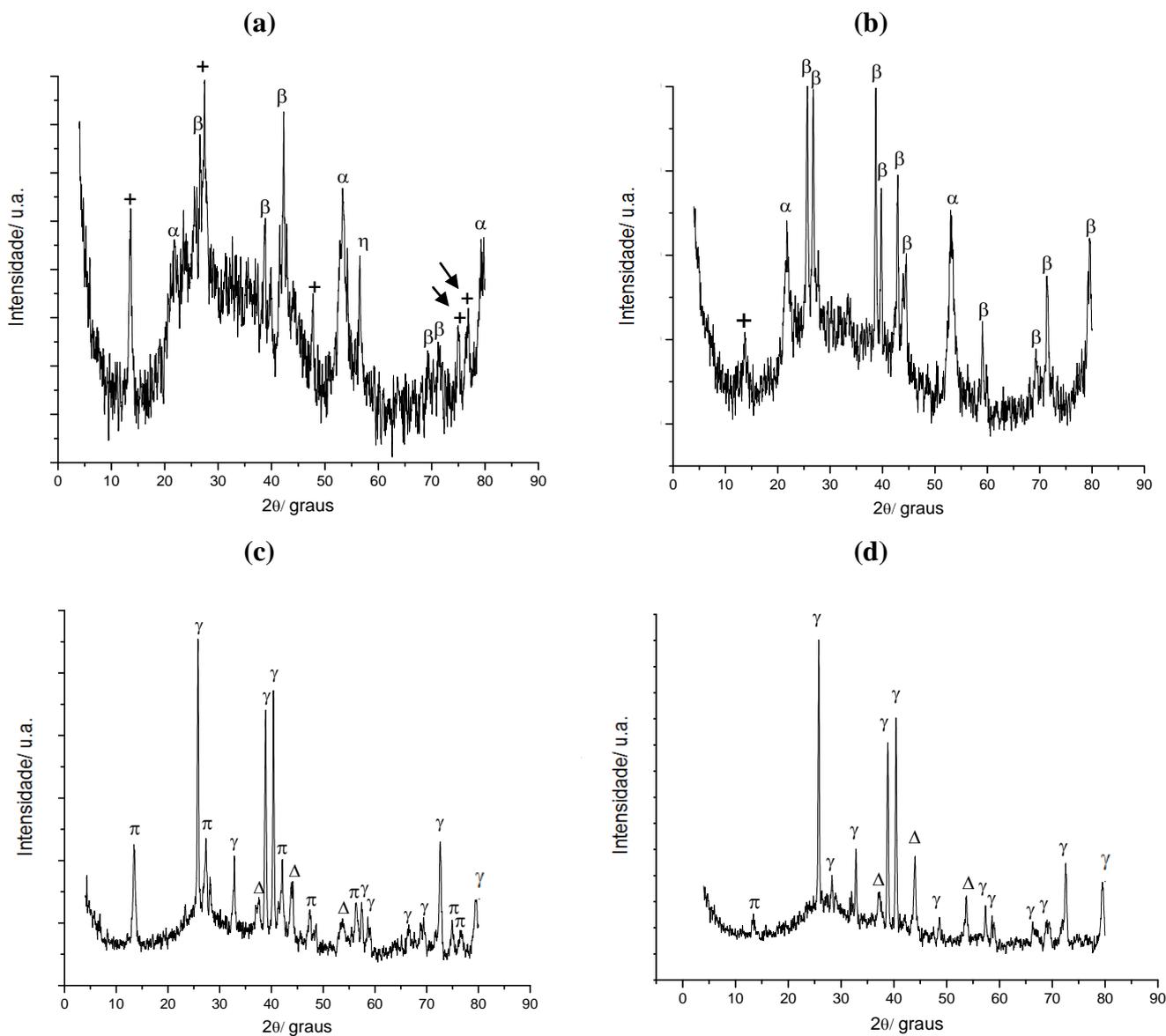


Figura 27. Difratogramas de raios X da amostra COPLi-2 calcinada a 550 (a), 750 (b), 950 (c) e $1150\text{ }^\circ\text{C}$ (d). Os símbolos η , $+$, π , Δ , α , β e γ correspondem as fases NaNO_3 , $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, LiAl_5O_8 , $\alpha\text{-LiAlO}_2$, $\beta\text{-LiAlO}_2$ e $\gamma\text{-LiAlO}_2$, respectivamente.

Em (c) foram detectados os mesmos picos encontrados na amostra COPLi-1 calcinada a $950\text{ }^\circ\text{C}$, com as fases α e $\beta\text{-LiAlO}_2$ sendo convertidas em $\gamma\text{-LiAlO}_2$. A presença de picos da fase LiAl_5O_8 indica evaporação do Li somente em temperaturas

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO
AMOSTRA- COPLi-2

superiores a 900 °C [44]. Para SOLLi, apenas picos de γ -LiAlO₂ e LiAl₅O₈, foram detectados nessa temperatura indicando um maior grau de pureza desta amostra. Em (d) são observadas as mesmas fases vistas em (c).

A Tabela 9 resume as principais fases cristalinas identificadas na amostra COPLi-2 calcinada em diversas temperaturas.

Tabela 9. Fases cristalinas identificadas na amostra COPLi-2 em diferentes temperaturas de calcinação.

Amostra	Temperaturas de calcinação (°C)			
	150	250	350	450
COPLi-2	LiAl ₂ (OH) ₇ .2H ₂ O, NaNO ₃ Fase indeterminada	LiAl ₂ (OH) ₇ .2H ₂ O, NaNO ₃	LiAl ₂ (OH) ₇ .2H ₂ O, NaNO ₃ , α -LiAl ₂ O ₂ , β -LiAl ₂ O ₂	LiAl ₂ (OH) ₇ .2H ₂ O, NaNO ₃ , α -LiAl ₂ O ₂ , β -LiAl ₂ O ₂
	550	750	950	1150
	α -LiAlO ₂ β -LiAlO ₂ LiAl ₂ (OH) ₇ .2H ₂ O NaNO ₃	α -LiAlO ₂ β -LiAlO ₂ LiAl ₂ (OH) ₇ .2H ₂ O	γ -LiAlO ₂ LiAl ₅ O ₈ Li ₂ Al ₂ O ₄ .xH ₂ O	γ -LiAlO ₂ LiAl ₅ O ₈ Li ₂ Al ₂ O ₄ .xH ₂ O

Pelos resultados mostrados na Tabela 9, pode-se verificar que as fases obtidas entre 150 e 450 °C são as mesmas para as amostras COPLi-1 e COPLi-2. No entanto, devido ao excesso estequiométrico de LiNO₃ usado na síntese, a fase NaNO₃ foi detectada até 550 °C nessa última. Os difratogramas de raios X dessa amostra calcinada entre 150 e 450 °C são mostrados na Figura 3 (ver pag. 4 nos anexos).

3.14 - Espectroscopia na região do Infravermelho

A Figura 28 mostra espectros vibracionais na região do infravermelho para a amostra COPLi-2.

O espectro (a) mostra uma banda a aproximadamente 1380 cm⁻¹, atribuída ao NO₃⁻, como visto nas amostras SOLLi e COPLi-1. Esta banda é observada em todos os demais espectros com redução de intensidade.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO
AMOSTRA- COPLI-2

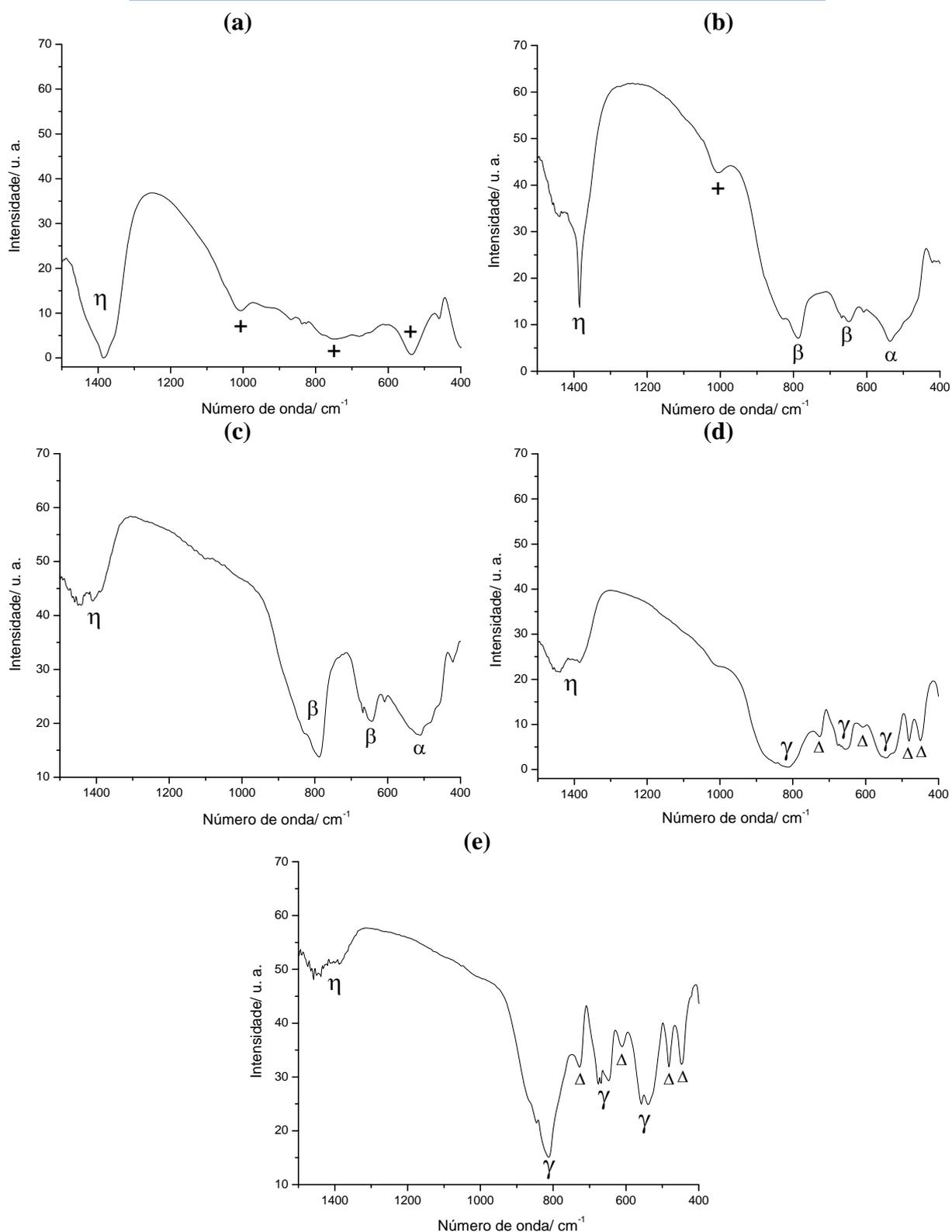


Figura 28. Espectros vibracionais na região do infravermelho da amostra COPLi-2 secada a 110 °C (a) e posteriormente calcinada a 550 (b), 750 (c), 950 (d) e 1150 °C (e). O símbolo η corresponde à presença do ânion NO_3^- , e os símbolos $+$, Δ , α , β e γ correspondem às fases $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, LiAl_5O_8 , $\alpha\text{-LiAlO}_2$, $\beta\text{-LiAlO}_2$ e $\gamma\text{-LiAlO}_2$, respectivamente.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO AMOSTRA- COPLI-2

Nessa temperatura também foram detectadas bandas associadas à fase $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [10], como para amostra COPLi-1. Bandas associadas à presença de resíduos orgânicos não foram detectadas, como para a amostra SOLLi, devido a não utilização de alcóxidos na síntese.

No espectro (b) a 1005 cm^{-1} foi detectada uma banda referente à fase $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, porém a presença desta única banda em relação ao primeiro espectro, mostra que houve decomposição da mesma entre 110 e 550 °C. As demais bandas foram também caracterizadas para COPLi-1. Uma banda característica da fase $\alpha\text{-LiAlO}_2$ foi observada nessa temperatura.

A 750 °C bandas atribuídas às fases α e $\beta\text{-LiAlO}_2$ também são observadas, conforme visto para a amostra COPLi-1. No entanto, somente bandas referentes à fase $\alpha\text{-LiAlO}_2$ foram detectadas na amostra SOLLi.

A 950 e 1150 °C [espectros (d) e (e)] são observadas bandas das fases $\gamma\text{-LiAlO}_2$ e LiAl_5O_8 confirmando perda de lítio por evaporação. Resultados semelhantes foram observados para as duas amostras anteriores.

3.15 - Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As curvas TG/DTA da amostra COPLi-2 são mostradas na Figura 29.

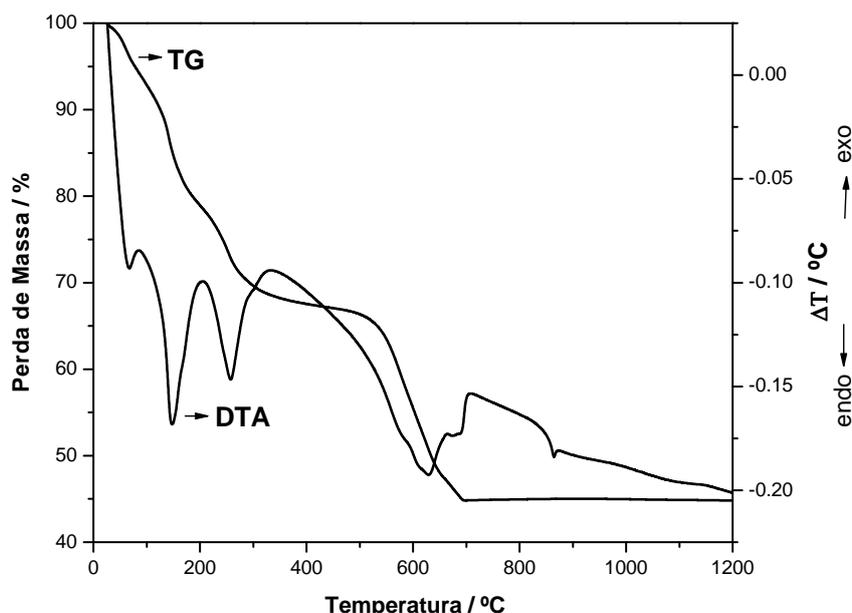


Figura 29. Curvas TG e DTA obtidas para a amostra COPLi-2.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

AMOSTRA- COPLI-2

A curva DTA exibe quatro eventos endotérmicos a aproximadamente 66, 148, 258 e 630 °C com perda de massa total de 55%, aproximadamente. Como as amostras COPLi-1 e COPLi-2 foram preparadas usando a mesma rota de síntese e secagem, variando-se apenas a concentração de LiNO₃, espera-se que os fenômenos de decomposição térmica sejam semelhantes, conforme descrito abaixo.

Os dois primeiros eventos são associados somente à perda de moléculas de água adsorvidas na superfície da amostra e em canais de poros [11]. De acordo com os resultados mostrados na Tabela 9, entre 150 e 250 °C, não há decomposição das fases LiAl₂(OH)₇.2H₂O e NaNO₃. O evento a 258 °C pode ser atribuído a decomposição da fase LiAl₂(OH)₇.2H₂O com formação das fases α-LiAlO₂ e β-LiAlO₂. De acordo com a Tabela 9 essas fases só são observadas a 350 °C. Um evento a 630 °C é atribuído à decomposição do NaNO₃ e à continuação da decomposição da fase LiAl₂(OH)₇.2H₂O com perda de massa de aproximadamente 22%.

A perda de massa associada ao evento a 630 °C é de aproximadamente 20% enquanto para a amostra COPLi-1 apenas 10%. Isto está relacionado a uma maior concentração de LiNO₃ usado na síntese. Tal afirmação pode ser comprovada, devido à presença do NaNO₃ no difratograma da amostra COPLi-2 calcinada a 550 °C (Figura 27 (a)), o que não ocorreu para a amostra COPLi-1.

Diferente do observado para as amostras anteriores, a amostra COPLi-2 não apresenta ganho de massa a partir de 650 °C, além disto quando o difratograma (d) da Figura 27 é comparado com o difratograma do resíduo das análise TG/DTA (difratograma (c) da Figura 6 nos anexos), observa-se que as fases são idênticas. Entretanto, um evento exotérmico entre 1100 e 1200 °C pode estar relacionado à formação da fase LiAl₅O₈ ou à cristalização da fase Li₂Al₂O₄.xH₂O entre 950 e 1150 °C (ver Tabela 6).

3.16 - Determinação da razão molar Al/Li por espectroscopia de absorção atômica (Li) e fluorescência de raios X (Al)

A Tabela 10 resume resultados de razão molar Al/Li na amostra COPLi-2.

De acordo com os dados, valores de razão molar Al/Li praticamente não variaram entre 550 e 750 °C. No entanto, se mantiveram distantes do valor estequiométrico mesmo com a utilização de excesso de LiNO₃, entre 950 e 1150 °C, confirmando

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO **AMOSTRA- COPLi-2**

resultados de DRX e infravermelho, onde a fase LiAl_5O_8 é observada nessas temperaturas.

Tabela 10. Resultados de razão molar Al/Li na amostra COPLi-2.

Amostra	Temperatura de calcinação (°C)	Razão molar Al/Li
COPLi-2	550	2,33
	750	2,69
	950	2,60
	1150	3,26

*Incerteza para todas as medidas: 2%

A amostra SOLLi apresentou melhores resultados em todas as temperaturas consideradas, ressaltando-se as duas primeiras devido não haver etapa de lavagem do precipitado. Em relação à amostra COPLi-1, pôde-se observar que independente da temperatura de calcinação, os valores de razão molar Al/Li foram menores, ou seja, mais próximos do estequiométrico. Este efeito é mais bem observado nas três últimas temperaturas, mostrando que o excesso de Li utilizado pode contribuir para minimizar os efeitos da lixiviação e da elevação de temperatura.

3.17 - Adsorção gasosa

Isotermas de adsorção-dessorção da amostra COPLi-2 calcinada entre 550 e 950 °C, são mostradas na Figura 30.

As isotermas obtidas para COPLi-2 a 550 e 750 °C são classificadas somente como do Tipo II, sendo características de materiais não-porosos [46] e particulados [4]. A isoterma (c) é classificada como mista do Tipo I e II devido à microporos presentes no material. Resultados semelhantes foram observados para a amostra SOLLi calcinada a 750 e 950 °C e COPLi-1 calcinada a 750, 950 e 1150 °C.

Um aumento na quantidade máxima de gás adsorvido entre 550 e 750 °C indica que neste intervalo de temperatura há uma maior liberação de resíduos de síntese desobstruindo interstícios presentes no material. Um pico relacionado ao NaNO_3 , observado no difratograma (a) da Figura 27, comprovaria esta observação. Resultados diferentes foram observados para SOLLi e COPLi-1 onde este aumento não foi verificado.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

AMOSTRA- COPLi-2

Entre 750 e 950 °C há redução na quantidade máxima de gás adsorvido devido a fenômenos de compactação das partículas do material, como visto para as amostras anteriores.

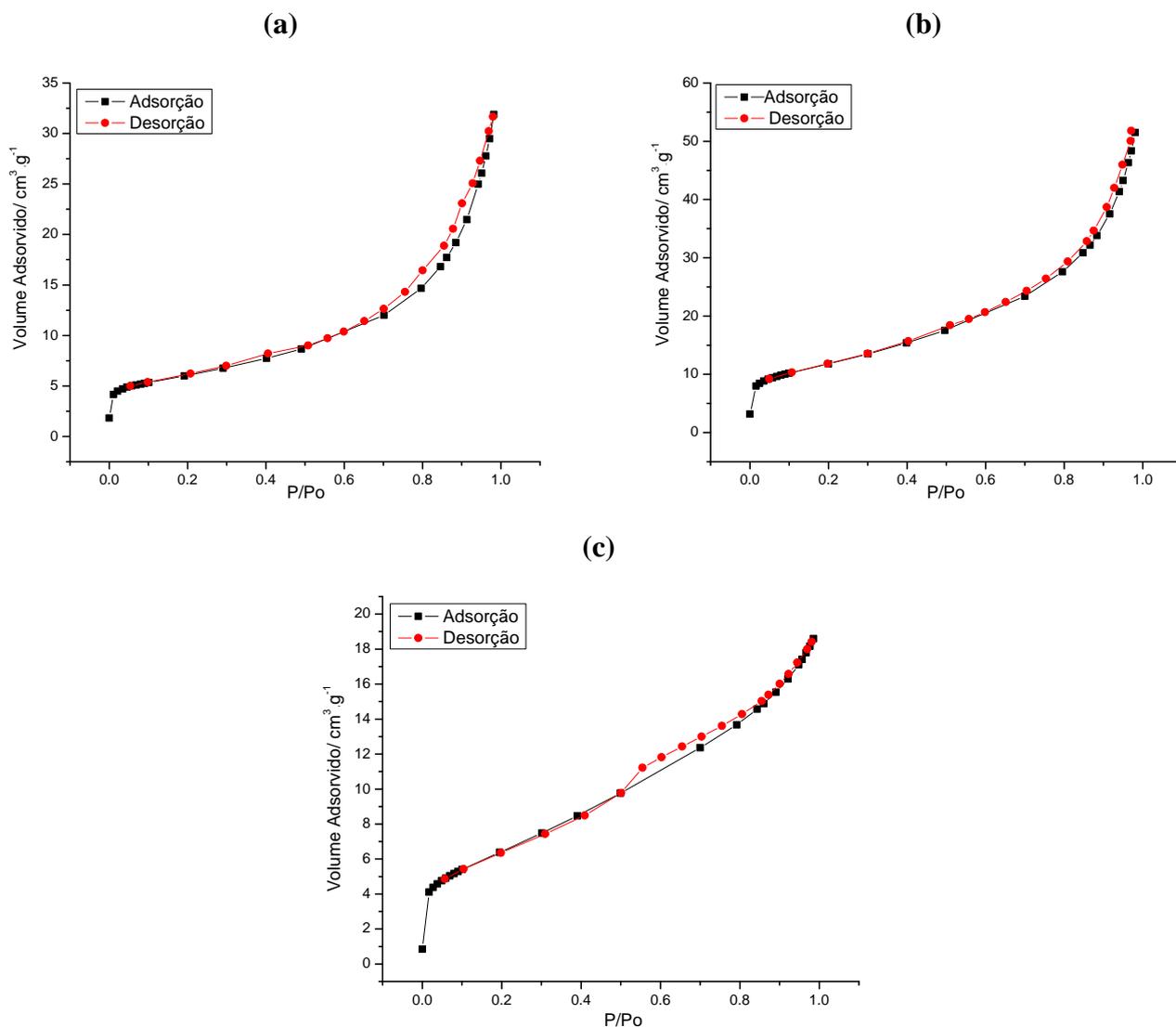


Figura 30. Isotermas de adsorção-dessorção obtidas para a amostra COPLi-2 calcinada a 550 (a), 750 (b) e 950 °C (c).

Na Tabela 11 podem ser observados valores de diversas variáveis texturais obtidos para a amostra COPLi-2.

Conforme visto para a amostra COPLi-1, para COPLi-2 há aumento de A_{BET} entre 550 e 750 °C, porém sem formação de microporos ($A_{\text{BET}} = A_c$). Enquanto este aumento é de aproximadamente $21 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ para a amostra COPLi-2, para COPLi-1 é de apenas $8 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, mostrando que uma maior concentração de resíduos de síntese são liberados entre

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO **AMOSTRA- COPLi-2**

estas temperaturas. Isto confirma o aumento do volume de gás adsorvido entre estas duas temperaturas

Tabela 11. Valores de área superficial específica (A_{BET}), área superficial externa (A_e), área superficial interna (A_i), volume dos microporos (V_m) e valores de constante C obtidos para a amostra COPLi-2.

Amostra	Temperatura (°C)	A_{BET} (m^2g^{-1})	A_e (m^2g^{-1})	A_i (m^2g^{-1})	V_m ($10^{-3} cm^3g^{-1}$)	C
COPLi-2	550	21	21	-	-	1042
	750	42	42	-	-	216
	950	29	19	10	4,1	155

Incerteza para todas as medidas: 5%

A 950 °C o comportamento é semelhante aos das amostras anteriores, com redução de A_{BET} , indicando processos de compactação das partículas. O valor de A_i nessa temperatura está associado à formação de microporos [47] cujo volume total é cerca de $4,1 \cdot 10^{-3} m^2g^{-1}$, corroborando o comentado para isoterma (c) da Figura 30.

Um elevado valor de constante C a 550 °C pode indicar uma interação muito forte entre o gás e a amostra. A 750 e 950 °C os valores de C estão dentro da faixa de 50 a 250 [46].

Como ocorrido para a amostra SOLLi, a 1150 °C não foi possível a realização de análise de adsorção gasosa no material.

Quando os valores de A_{BET} da Tabela 11 são confrontados com os da literatura, nota-se que todos são consideravelmente superiores ao relatado por Bergaglio *et al.* [48] e Kwon *et al* [12], independente da temperatura de calcinação, porém próximos aos determinados por Khomane e colaboradores [11].

3.18 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 31 são vistas imagens de MET e MEV para a amostra COPLi-2 calcinada a 550 e 750 °C.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO
AMOSTRA- COPLI-2

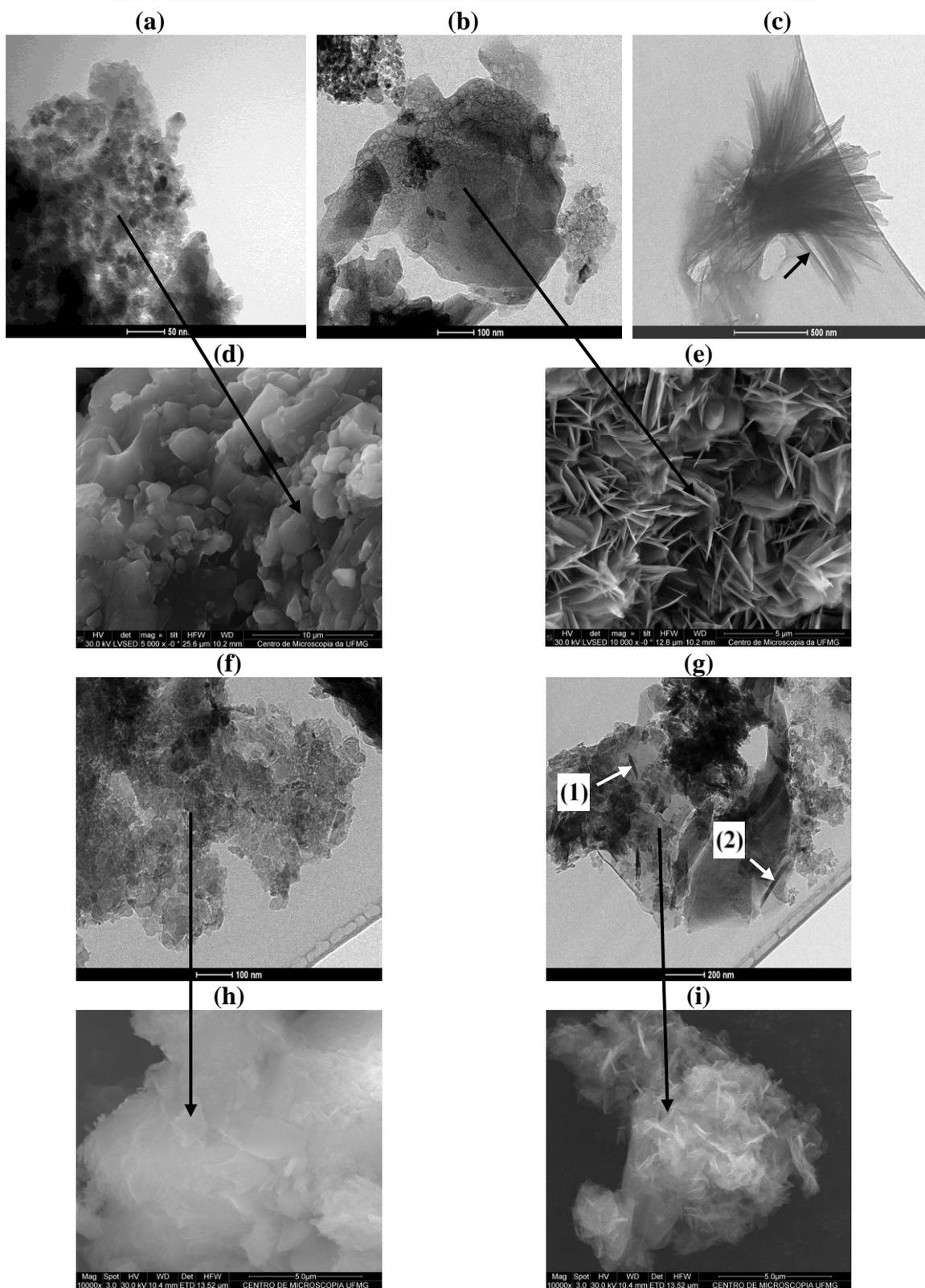


Figura 31. Imagens obtidas por MET (a), (b) e (c) e por MEV (d) e (e) da amostra COPLi-2 calcinada a 550 °C. Em (f) e (g) são vistas imagens obtidas por MET e em (h) e (i) imagens obtidas por MEV da amostra calcinada a 750 °C.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO **AMOSTRA- COPLi-2**

Imagens obtidas por MET para a amostra COPLi-2 calcinada a 550 e 750 °C mostram aglomerados de nanoflocos [20] vistos em (a) e (f) e partículas secundárias como as microfolhas [23] das imagens (b) e (g). Estas mesmas morfologias foram caracterizadas para as amostras SOLLi e COPLi-1.

Nanobastões são observados na imagem (c). No entanto, estão agregados formando uma espécie de *feixe de nanobastões*, diferente dos vistos para COPLi-1 calcinada a 750, 950 e 1150 °C, onde estas estruturas são vistas mais isoladas. O diâmetro médio do nanobastão indicado pela seta em (c) é de aproximadamente 30 nm e dos nanobastões indicados pelas setas (1) e (2) na imagem (g) de 17 e 21 nm, respectivamente.

As morfologias das partículas vistas nas imagens obtidas por MEV são semelhantes as das duas amostras anteriores, ambas calcinadas nas mesmas temperaturas. As partículas secundárias vistas em (d) e (h) são formadas por aglomerados de nanoflocos, como indicam as setas entre as imagens (a-d) e (f-h).

Nas imagens (e) e (i) são vistos aglomerados de microfolhas como sugerem as setas nas imagens (b-e) e (g-i). Uma observação importante é que o aumento da concentração de LiNO₃ aparentemente não fez variar a morfologia do material, principalmente em relação a COPLi-1.

Pelas imagens obtidas por MEV não foi possível correlacionar o aumento de A_{BET} verificado entre 550 e 750 °C [ver Tabela 11] com variações morfológicas das partículas do material.

Na Figura 32 são vistas imagens de MET e MEV para a amostra COPLi-2 calcinada a 950 e 1150 °C.

Nas imagens de MET para a amostra calcinada a 950 e 1150 °C foram observadas principalmente microfolhas como as vistas nas imagens (a), (b), (e) e (f). Nanoflocos e bastões não foram caracterizados nessas temperaturas ao contrário do observado para SOLLi e COPLi-1.

Em (c) e (g) podem ser observadas partículas semelhantes aos “*aglomerados de nanoflocos*”, indicando a presença de nanoflocos. Como não foram observados nanoflocos nas imagens de MET, estas partículas serão denominadas de *agregados de nanoflocos* como visto no diagrama da Figura 18. Conforme citado por Teleki *et al.* [6], agregados podem ser formados por interações fortes entre as partículas.

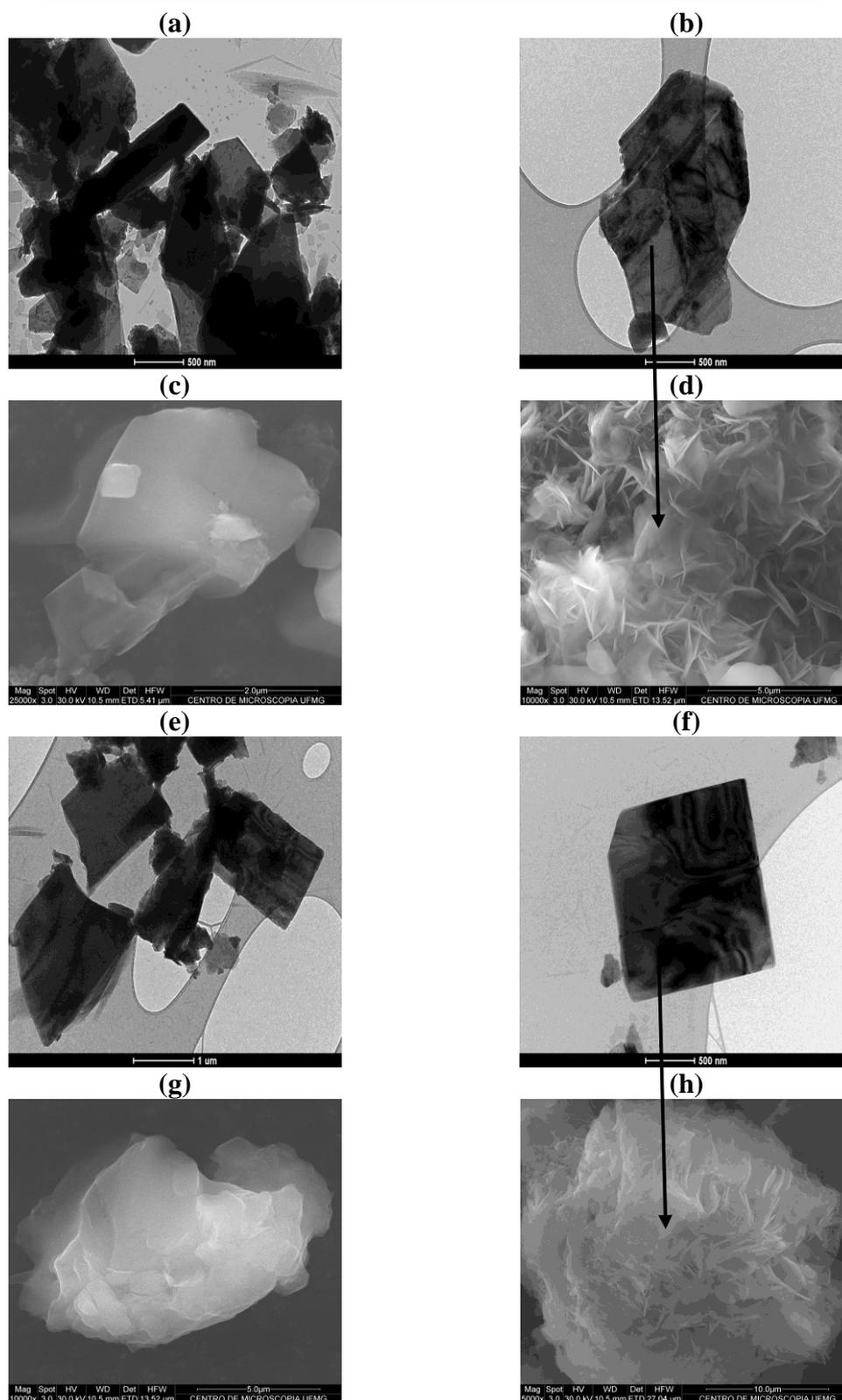


Figura 32. Imagens obtidas por MET (a) e (b) e por MEV (c) e (d) da amostra COPLi-2 calcinada a 950 °C. Imagens de MET da amostra calcinada a 1150 °C são vistas em (e) e (f) e obtidas por MEV em (g) e (h).

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO ***AMOSTRA- COPLI-2***

Provavelmente os nanoflocos constituintes destas partículas se agregaram durante a calcinação do pó impedindo que se desprendessem durante a ultrassonificação, corroborando a não obtenção de isoterma e resultados de variáveis texturais a 1150 °C [ver Tabela 11].

Em (d) e (h) são observados *aglomerados de microfollas* formados de microfolhas como as vistas em (b) e (f) como sugerem as setas. Um processo de compactação das partículas do material é constatado quando se comparam (d) e (h) onde pode-se observar que as microfolhas estão mais juntas na última imagem. Essa maior compactação pode ser a causa de não obtenção de dados de variáveis texturais e isoterma a 1150 °C.

AMOSTRA COPLi-3

Ao se comparar resultados obtidos na caracterização das amostras COPLi-1 e COPLi-2, foi possível verificar que a utilização de excesso de LiNO_3 tem influência benéfica sobre a coprecipitação, no sentido de compensar a perda de Li por lixiviação e tratamento térmico. No entanto, resultados de razão molar Al/Li da amostra COPLi-2 não foram satisfatórios.

Uma forma de melhorar este processo é a eliminação das etapas de lavagem do precipitado além de sua secagem por métodos que não empreguem aquecimento, como a liofilização. Assim, a amostra COPLi-3 foi sintetizada por coprecipitação e secada por esta técnica [ver item 2.1.1].

3.19 - Difração de raios X (DRX)

Na Figura 33 são mostrados difratogramas de raios X da amostra COPLi-3 sintetizada por coprecipitação e calcinada a 550, 750, 950 e 1150 °C.

Os difratogramas (a) e (b) exibem uma linha de base muito irregular indicando a presença de fases amorfas. Comportamento semelhante foi observado para as amostras COPLi-1 e COPLi-2.

Um pico relacionado à presença de NaNO_3 é observado a 550 °C, indicando que este comportamento é característico quando se utiliza excesso de LiNO_3 , como visto para a amostra COPLi-2 calcinada nessa mesma temperatura.

Semelhante ao observado nos difratogramas (a) das Figuras 21 e 27, o $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é observado junto com o $\alpha\text{-LiAlO}_2$, para a amostra COPLi-3. No entanto, uma diferença marcante pôde ser observada, a ausência de picos relacionados à fase $\beta\text{-LiAlO}_2$. Isto pode indicar que a formação desta fase está relacionada não à síntese por coprecipitação, mas ao processo de secagem empregado. Para a amostra SOLLi somente a fase alfa foi caracterizada nessa temperatura indicando, mais uma vez, a eficiência do processo sol-gel na obtenção de fases do LiAlO_2 mais puras.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO AMOSTRA- COPLi-3

A 750 °C parte da fase α -LiAlO₂ foi convertida em γ -LiAlO₂, como visto para a amostra SOLLi. Isto pode ser explicado pela não formação da fase beta, só observada nas amostras COPLi-1 e COPLi-2, fazendo com que a fase γ -LiAlO₂ seja obtida a temperaturas mais baixas. Houve também conversão da fase LiAl₂(OH)₇.2H₂O em Li₂Al₂O₄.xH₂O, entre 550 e 750 °C, como observado para COPLi-1. A fase NaNO₃ não foi observada nessa temperatura.

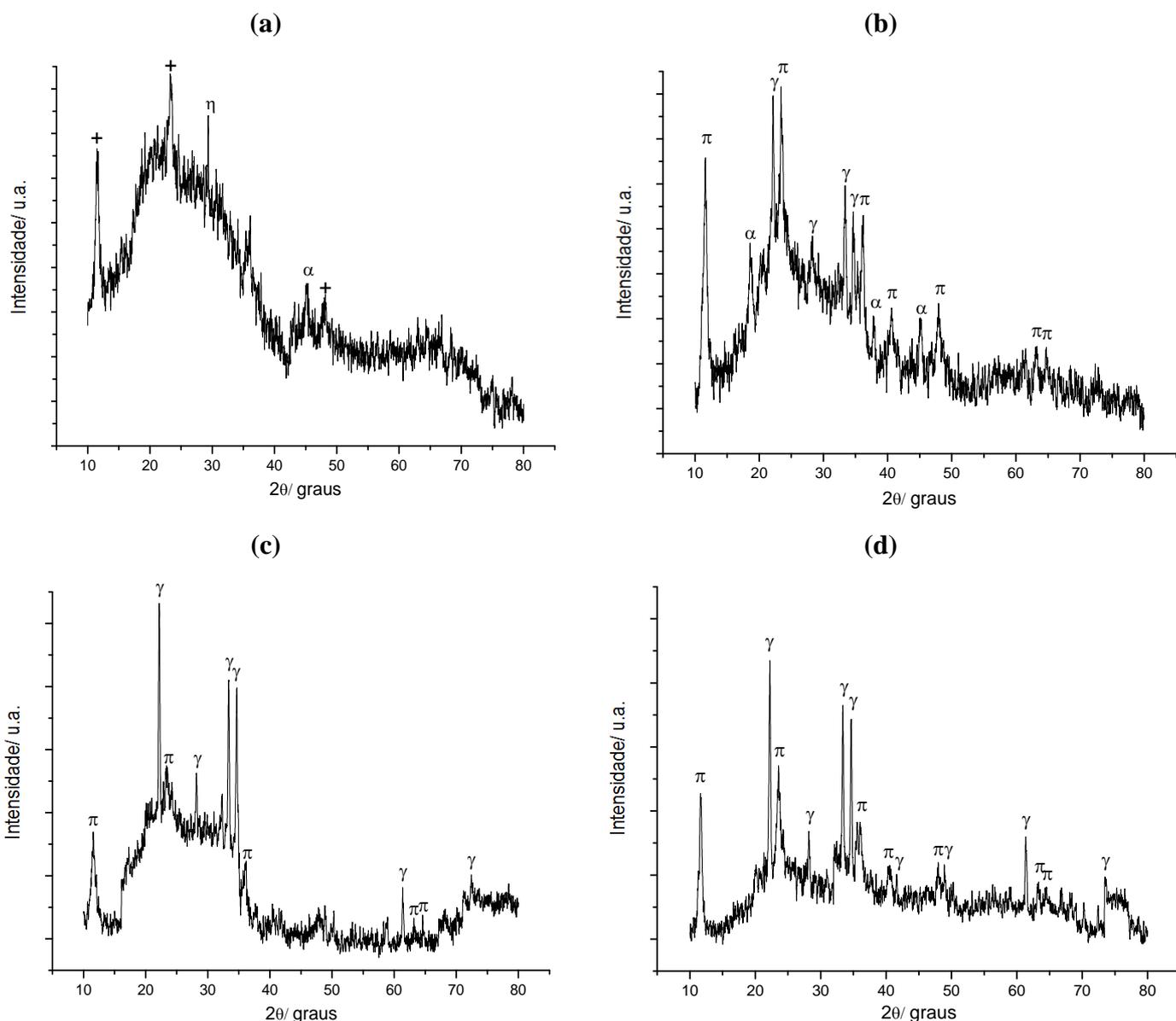


Figura 33. Difratomogramas de raios X da amostra COPLi-3 calcinada a 550 (a), 750 (b), 950 (c) e 1150 °C (d). Os símbolos η , $+$, π , α e γ correspondem as fases NaNO₃, LiAl₂(OH)₇.2H₂O, Li₂Al₂O₄.xH₂O, α -LiAlO₂ e γ -LiAlO₂, respectivamente.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO
AMOSTRA- COPLi-3

No difratograma (c) foram caracterizadas as fases γ -LiAlO₂ e Li₂Al₂O₄ xH₂O, conforme visto para as amostras COPLi-1 e COPLi-2 calcinadas a 950 °C. No entanto, pode-se notar uma diferença marcante entre a amostra COPLi-3 e as amostras anteriores. Nos difratogramas destas amostras, calcinadas nessa mesma temperatura, foram identificados picos referentes à fase LiAl₅O₈ ao que não ocorreu para COPLi-3. Tal resultado é desejado, pois a presença desta fase está relacionada à evaporação de Li.

A 1150 °C são observadas as mesmas fases vistas no difratograma anterior. Quando os difratogramas das amostras SOLLi, COPLi-1 e COPLi-2, calcinadas nessa temperatura, são comparados com a da COPLi-3, nota-se que há uma maior incidência de picos relacionados com a fase Li₂Al₂O₄.xH₂O para esta última amostra. Assim, se por um lado a ausência da fase LiAl₅O₈ é um bom resultado, em se tratando de uma menor perda de Li, a presença de diversos picos da fase Li₂Al₂O₄. xH₂O, indica uma maior estabilidade térmica da mesma na amostra COPLi-3, o que seria indesejável nessa temperatura.

A Tabela 12 resume as principais fases cristalinas identificadas na amostra COPLi-2 calcinada de 150 a 1150 °C.

Tabela 12. Fases cristalinas identificadas na amostra COPLi-3 em diferentes temperaturas de calcinação.

Amostra	Temperaturas de calcinação (°C)			
	150	250	350	450
COPLi-3	LiAl ₂ (OH) ₇ .2H ₂ O NaNO ₃ Fases indeterminadas	LiAl ₂ (OH) ₇ .2H ₂ O NaNO ₃ Fases indeterminadas	LiAl ₂ (OH) ₇ .2H ₂ O NaNO ₃ α -LiAlO ₂ Fases indeterminadas	LiAl ₂ (OH) ₇ .2H ₂ O, NaNO ₃ α -LiAlO ₂ Fases indeterminadas
	550	750	950	1150
	α -LiAlO ₂ LiAl ₂ (OH) ₇ .2H ₂ O NaNO ₃	α -LiAlO ₂ γ -LiAlO ₂ Li ₂ Al ₂ O ₄ .xH ₂ O	γ -LiAlO ₂ Li ₂ Al ₂ O ₄ .xH ₂ O	γ -LiAlO ₂ Li ₂ Al ₂ O ₄ .xH ₂ O

Os resultados da Tabela 12 mostram que foram caracterizados picos de LiAl₂(OH)₇.2H₂O e NaNO₃ entre 150 e 250 °C, além de outros relacionados à fases indeterminadas. Estas mesmas fases foram observadas entre 350 e 450 °C, no entanto é

possível observar a presença de α -LiAlO₂. A principal diferença entre a amostra COPLi-3 e COPLi-1 e COPLi-2 é a ausência de fase β -LiAlO₂. Isto mostra que a secagem por liofilização tem influência sobre as fases cristalinas formadas. Difrátogramas da amostra COPLi-3 calcinada entre 150 e 450 °C são mostrados na Figura 4 nos anexos.

3.20 - Espectroscopia na região do Infravermelho

A Figura 34 mostra espectros vibracionais na região do infravermelho obtidos para a amostra COPLi-3.

O espectro (a) mostra bandas semelhantes às aquelas observadas para as amostras COPLi-1, COPLi-2 e SOLLi, atribuídas ao íon NO₃⁻ [12,50]. Esta mesma banda foi caracterizada em todos os demais espectros. Bandas referentes à fase LiAl₂(OH)₇.2H₂O [10] são características da síntese por coprecipitação, pois não foram observadas para a amostra SOLLi.

A 550 °C observa-se uma banda a 1005 cm⁻¹ atribuída à fase LiAl₂(OH)₇.2H₂O e bandas a 795 e 535 cm⁻¹ atribuídas à fase α -LiAlO₂. Bandas relacionadas à fase β -LiAlO₂, vistas para as amostras COPLi-1 e COPLi-2, não foram detectadas, confirmando resultados de difração de raios X. Para SOLLi, bandas da fase LiAl₂(OH)₇.2H₂O não foram observadas nessa temperatura devido a utilização de precursores diferentes.

No espectro (c) [750 °C] foram observadas bandas referentes ao ânion NO₃⁻, e às fases LiAl₅O₈, α -LiAlO₂ e γ -LiAlO₂. Somente o ânion NO₃⁻ e a fase α -LiAlO₂ foram observados para as amostras COPLi-1 e COPLi-2, além disto para estas amostras foram observadas bandas referentes à fase β -LiAlO₂. Esses resultados confirmam que a fase beta não foi formada durante a calcinação do material, corroborando resultados de difração de raios X. A presença de bandas das fases *alfa* e *gama* nessa temperatura indicam que houve conversão $\alpha \rightarrow \gamma$ entre 550 e 750 °C, conforme resultados de difração de raios X. Para a amostra SOLLi, bandas da fase γ -LiAlO₂ não foram detectadas nessa temperatura, apesar de sua presença ser confirmada por difração de raios X.

A 950 °C não foi observada nenhuma banda referente à fase Li₂Al₂O₄.xH₂O ainda que sua presença seja confirmada por difração de raios X e uma banda desta fase seja vista em (e).

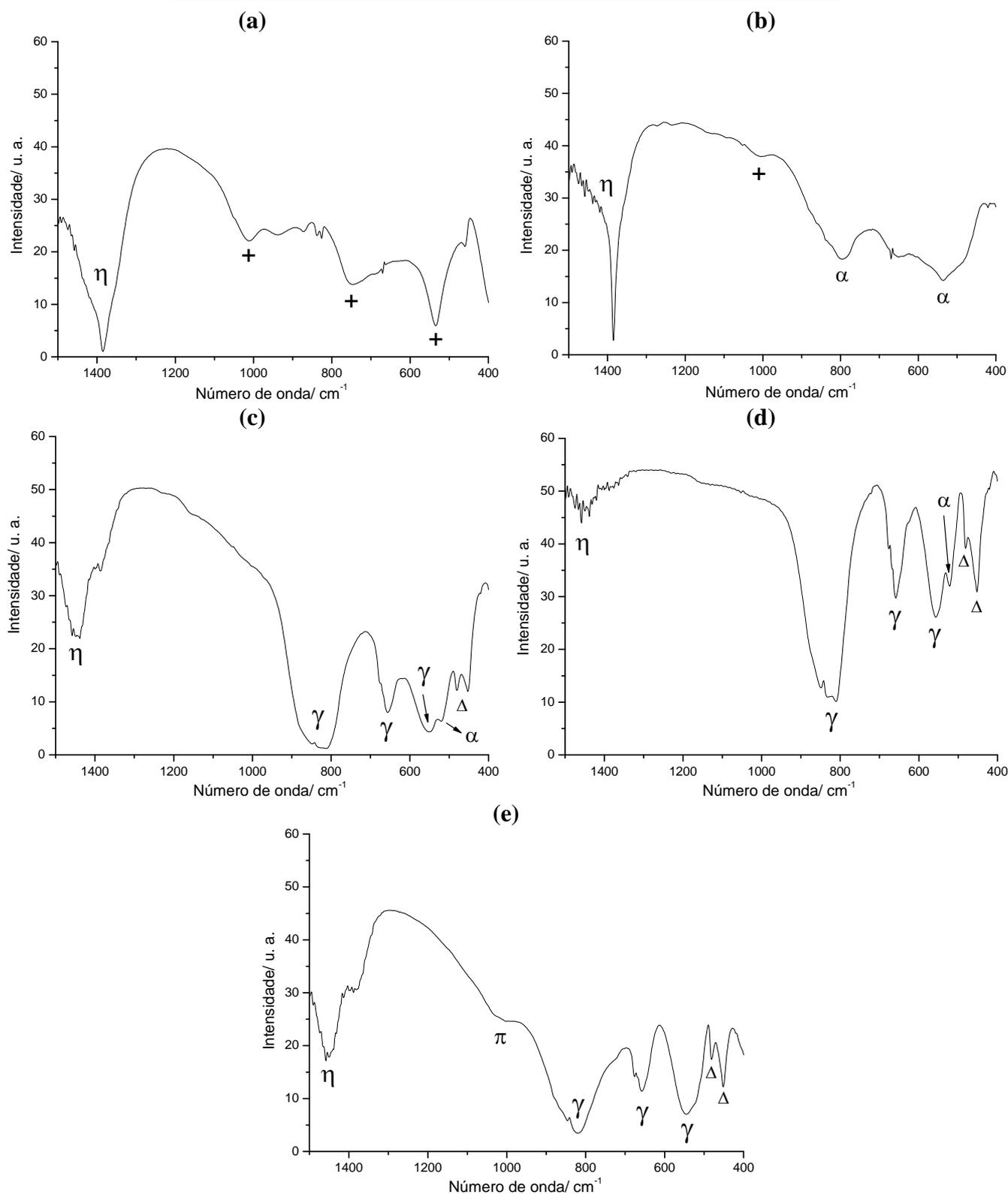


Figura 34. Espectros vibracionais na região do infravermelho obtidos para a amostra COPLI-3 liofilizada (a) e calcinada a 550 (b), 750 (c) 950 (d) e 1150 °C (e). O símbolo η corresponde à presença do ânion NO_3^- e os símbolos $+$, π , Δ , α e γ correspondem às fases $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 7.2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, LiAl_5O_8 , $\alpha\text{-LiAlO}_2$ e $\gamma\text{-LiAlO}_2$, respectivamente.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO AMOSTRA- COPLi-3

Uma banda referente à fase α -LiAlO₂, não observada para COPLi-1 e COPLi-2, foi detectada, mesmo que picos referentes a esta fase não tenham sido observados no difratograma de raios X da Figura 33 (c). Em (e) bandas de fase *alfa* não são observadas indicando sua total conversão em fase *gama*.

Em suma, os dois últimos espectros apresentam em comum bandas relacionadas à fase γ -LiAlO₂ [35] e à fase LiAl₅O₈ [10,35], respectivamente confirmando perda de Li nessas temperaturas. Bandas que indicam a presença destas fases foram detectadas em espectros das amostras SOLLi, COPLi-1 e COPLi-2.

3.21 - Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

A Figura 35 mostra curvas TG/DTA verificadas para a amostra COPLi-3.

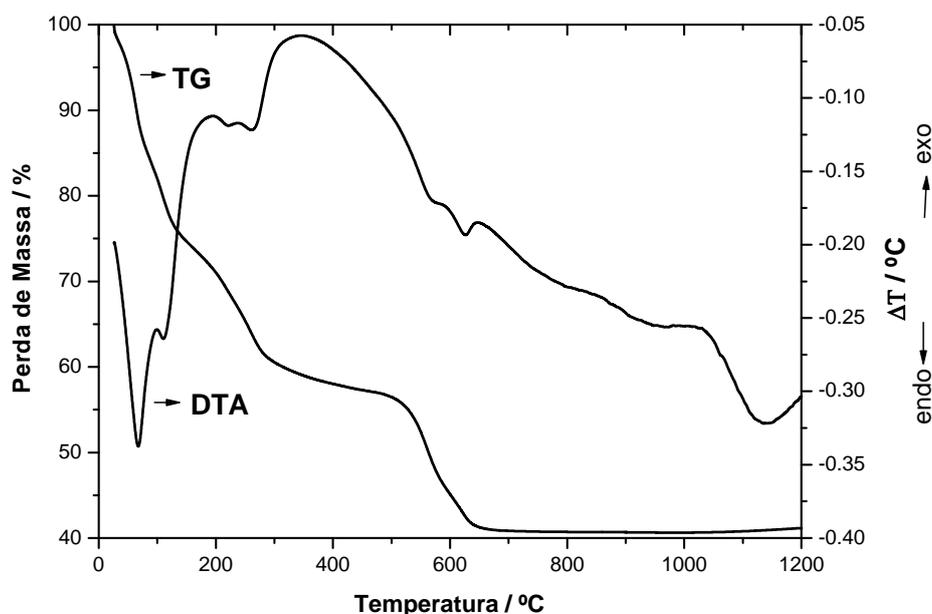


Figura 35. Curvas TG e DTA obtidas para a amostra COPLi-3.

Na curva DTA são vistos eventos endotérmicos a aproximadamente 67, 110, 260, e 624 °C, temperaturas próximas as encontradas nas amostras COPLi-1 e COPLi-2. A perda de massa total calculada para COPLi-3 foi de aproximadamente 60%. Valores mais próximos a este foram observados para as amostras SOLLi e COPLi-2, onde uma maior quantidade de resíduos de síntese foram gerados pela utilização de alcóxidos (SOLLi) e excesso de LiNO₃ (COPLi-2).

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

AMOSTRA- COPLI-3

Eventos a 66 e 110 °C são associados à perda de moléculas de água adsorvida na superfície da amostra e em orifícios de poros ou interstícios, visto que entre 150 e 250 °C não houve decomposição das fases $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e NaNO_3 (ver Tabela 12).

O evento a 260 °C pode ser atribuído à decomposição da fase $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Segundo resultados da Tabela 12 essa fase se decompõe entre 250 e 350 °C.

A 626 °C tem-se um evento relacionado à decomposição térmica das fases NaNO_3 e $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A perda de massa associada a este evento é de aproximadamente 17%, valor aproximado ao observado para a amostra COPLi-2 devido a maior concentração de LiNO_3 usado na síntese.

Um ganho de massa de aproximadamente 0,5 % observado acima de 700 °C pode estar associado a erros sistemáticos. Quando se compara o difratograma (d) da Figura 33 com aquele obtido para o resíduo das análises termogravimétricas (ver difratograma (d) da Figura 6 nos anexos), observa-se que as fases formadas são as mesmas, exceto para a fase $\alpha\text{-LiAlO}_2$. Sua presença pode estar relacionada ao fato de a amostra ser aquecida de forma dinâmica nas análises TG/DTA não havendo tempo para sua completa decomposição. Levando-se em consideração resultados de difração de raios X a 950 e 1150 °C [ver Figura 33 (c) e (d)], um evento exotérmico entre 950 e 1100 °C aproximadamente, pode ser associado a fenômenos de cristalização da fase $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Tal fase foi observada entre 750 e 1150 °C por difração de raios X (ver Tabela 12).

3.22 - Determinação da razão molar Al/Li por espectroscopia de absorção atômica (Li) e fluorescência de raios X (Al)

A Tabela 13 resume resultados de razão molar Al/Li para a amostra COPLi-3 em função das temperaturas de calcinação.

Entre 550 e 950 °C a amostra COPLi-3 apresentou comportamento distinto de todas as anteriores, pois apresenta redução, ainda que pequena, da razão molar Al/Li com a elevação da temperatura. Isto indica que durante a calcinação há perda de Li por evaporação diminuindo seu excesso no material, principalmente acima de 900 °C [44]. Esta redução é desejável, sendo relacionada à eliminação do processo de lavagem do precipitado, devido o emprego de secagem por liofilização, e ao excesso estequiométrico. Tais fatores contribuíram para manter grande parte do excesso de Li no

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO **AMOSTRA- COPLi-3**

material a ser calcinado, ainda que haja perda do mesmo no descarte do sobrenadante [ver item 2.1.1].

Tabela 13. Resultados de razão molar Al/Li na amostra COPLi-3.

Amostra	Temperatura de calcinação (°C)	Razão molar Al/Li
COPLi-3	550	2,64
	750	2,16
	950	2,01
	1150	1,98

*Incerteza para todas as medidas: 2%

De acordo com a incerteza das medidas, pode-se considerar que o valor desta razão se mantém estável entre 950 e 1150 °C. Os resultados de difração de raios X corroboram esta afirmação, pois as mesmas fases foram detectadas nos difratogramas (c) e (d) da Figura 33 sem picos referentes à fase LiAl_5O_8 . O fato de a mesma só ter sido identificada por infravermelho pode indicar que sua concentração nessas temperaturas é baixa.

3.23 - Adsorção gasosa

Isotermas de adsorção-dessorção da amostra COPLi-3 calcinada entre 550 e 1150 °C são vistas na Figura 36.

Todas as isotermas da Figura 36 são classificadas como do Tipo IV, sendo característica de materiais mesoporosos [4]. Isotermas deste tipo têm como característica a presença de histerese indicando condensação capilar do gás nos poros do material [4], conforme observado para a amostra COPLi-1, calcinada 550 °C.

A amostra SOLLi, COPLi-1 calcinada a 750, 950 e 1150 °C e COPLi-2 apresentaram comportamento diferente. Esta mudança provavelmente ocorreu devido a uma maior compactação das partículas do material formando mesoporos tabulares [4] onde há a condensação do adsorbato. Tais resultados mostram que variações no processo de síntese e secagem têm influência direta sobre propriedades texturais.

Quando se comparam as isotermas verifica-se que não há uma redução expressiva na quantidade máxima de gás adsorvido entre 550 e 750 °C e entre 950 e 1150 °C. No

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO AMOSTRA- COPLi-3

entanto, entre 750 e 950 °C há redução significativa deste valor, indicando que entre estas temperaturas houve uma maior compactação das partículas do material.

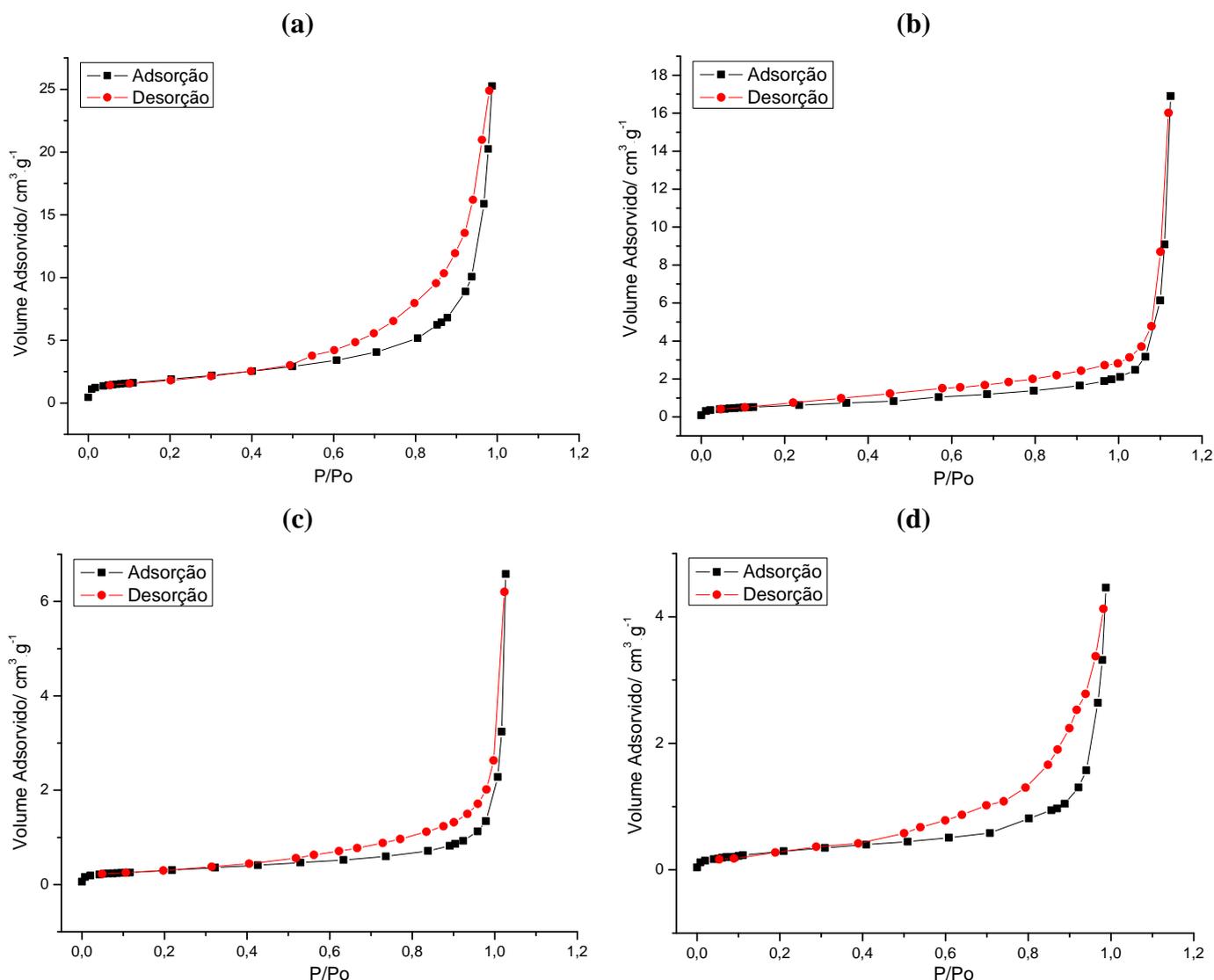


Figura 36. Isotermas de adsorção-dessorção obtidas para a amostra COPLi-3 calcinada a 550 (a), 750 (b), 950 (c) e 1150 °C (d).

A Tabela 14 resume valores de diversas variáveis texturais obtidos para a amostra COPLi-3. Nela pode ser observada uma redução de A_{BET} e A_e com a elevação da temperatura, sem formação de microporos, indicando compactação das partículas do material.

Em relação à literatura, valores de A_{BET} para COPLi-3 entre 550 e 750 °C, são maiores que os informados por Bergaglio *et al.* [48]. Todos os valores de A_{BET} são inferiores aos $70 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ informados por Khomane *et al.* [11]. Este mesmo autor informa

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO
AMOSTRA- COPLi-3

outros valores de A_{BET} iguais a 25, 31 e 42 m^2g^{-1} , para pós de LiAlO_2 sintetizados por coprecipitação empregando surfactantes.

Tabela 14. Valores de área superficial específica (A_{BET}), área superficial externa (A_e), área superficial interna (A_i), volume dos microporos (V_m) e valores de constante C obtidos para a amostra COPLi-3.

Amostra	Temperatura (°C)	A_{BET} (m^2g^{-1})	A_e (m^2g^{-1})	A_i (m^2g^{-1})	V_m ($10^{-3} \text{cm}^3\text{g}^{-1}$)	C
COPLi-3	550	41	41	-	-	102
	750	23	23	-	-	96
	950	11	11	-	-	119
	1150	9	9	-	-	32

Incerteza para todas as medidas: 5%

A 550 e 750 °C a amostra COPLi-3 mostrou uma A_{BET} comparável aos 42 e 25 m^2g^{-1} relatados no artigo. Valores de A_{BET} iguais a 23 e 17 m^2g^{-1} , para pós de LiAlO_2 sintetizados na ausência de surfactantes [11], são próximos aos observados entre 750 e 950 °C, na Tabela 14. A A_{BET} a 950 °C é comparável aos de 15 m^2g^{-1} informado por Kwon *et al* [12].

Áreas superficiais específicas iguais a 49 e 2 m^2g^{-1} foram relatados por Ribeiro e Mohallem [10] para LiAlO_2 calcinado a 550 e 1150 °C. O primeiro valor é próximo ao encontrado para a amostra COPLi-3 calcinada a 550 °C, no entanto a 1150 °C foi obtido um melhor resultado para esta mesma amostra.

A 550, 750 e 950 °C os valores de constante C estão dentro da faixa mais frequentemente observada quando o N_2 é usado como adsorbato [46]. No entanto um valor menor que 50 a 1150 °C indica que houve pouca interação entre o gás e amostra.

3.24 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 37 são observadas imagens de MET e MEV para a amostra COPLi-3 calcinada a 550 e 750 °C.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO
AMOSTRA- COPLI-3

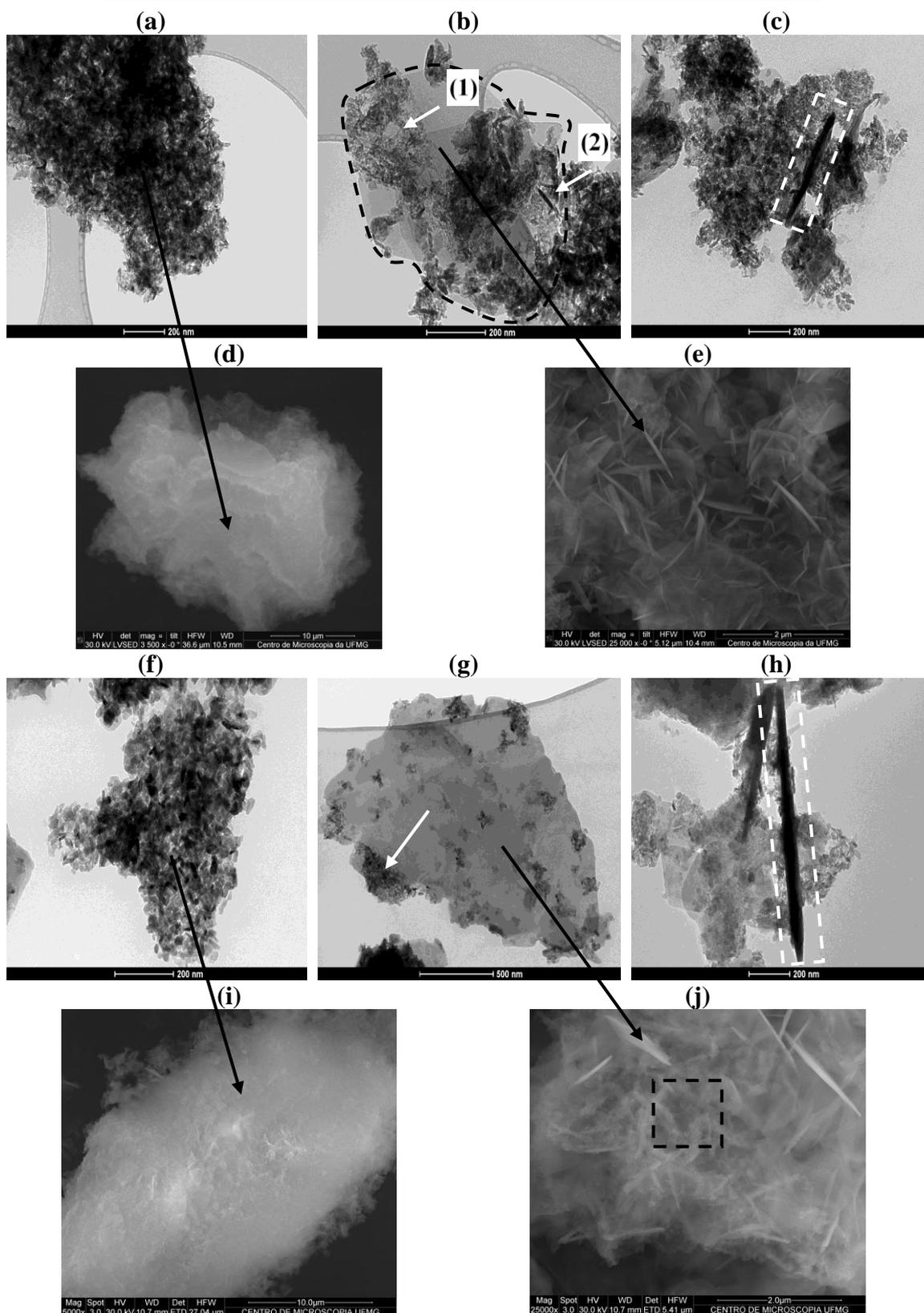


Figura 37. Imagens obtidas por MET (a), (b) e (c) e por MEV (d) e (e) para a amostra COPLi-3 calcinada a 550 °C. Em (f), (g) e (h) são vistas imagens de MET e em (i) e (j) imagens obtidas por MEV para a amostra calcinada a 750 °C.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO ***AMOSTRA- COPLI-3***

A amostra COPLi-3 apresenta as mesmas morfologias já caracterizadas para as demais amostras. Imagens de MET a 550 e 750 °C indicam a presença de nanoflocos (a e f), microfolhas (b e g) e bastões (c e h). Isto comprova que estas morfologias são características do material obtido por coprecipitação, independente do processo de secagem.

As setas (1) e (2) em (b) evidenciam nanoflocos e nanobastões observados juntos de uma microfolha circundada por linhas tracejadas. Em (g), nanoflocos também foram observados [ver seta branca]. Retângulos nas imagens (c) e (h) evidenciam bastões com diâmetros médios de aproximadamente 32 e 56 nm, respectivamente.

As imagens (d e i), obtidas por MEV, mostram *aglomerados de nanoflocos*, como indicam as setas que ligam as imagens (a e d) e (f e i). Em (e) e (j) são vistos aglomerados formados por inúmeras microfolhas, como indicado pelas setas.

Não foram observadas alterações morfológicas significativas nos *aglomerados de nanoflocos* e aglomerados de microfolhas que pudessem comprovar resultados de redução de A_{BET} e A_E vistos na Tabela 14 entre 550 e 750 °C.

A Figura 38 mostra imagens de MET e MEV para a amostra COPLi-3 calcinada a 950 e 1150 °C.

Nas imagens (a) e (f) desta Figura são observadas partículas primárias com morfologia semelhante aos nanoflocos, porém com dimensões na ordem de micrômetros, sendo denominadas de microflocos [ver linhas tracejadas em (a)]. Seus diâmetros médios são de 195, 150 e 129 nm e indicadas pelos números (1), (2) e (3), respectivamente. Provavelmente essas partículas foram formadas a partir dos nanoflocos vistos na Figura 37 devido à elevação da temperatura.

Reduções de A_{BET} observadas na Tabela 14, entre 750 e 1150 °C podem estar associadas à formação desses microflocos, pois à medida que o tamanho das partículas de um material aumenta, há redução de sua área superficial.

Nas imagens (b) e (g) são observadas microfolhas cuja morfologia foi caracterizada para todas as amostras anteriores.

Em (c) é observado um bastão cujo diâmetro médio é de aproximadamente 62 nm. Em (h) também são vistos bastões, no entanto ao se agregarem, formaram uma espécie de *feixe de nanobastões*. O diâmetro médio da região do nanobastão circundada pelo retângulo é de aproximadamente 15 nm.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO
AMOSTRA- COPLI-3

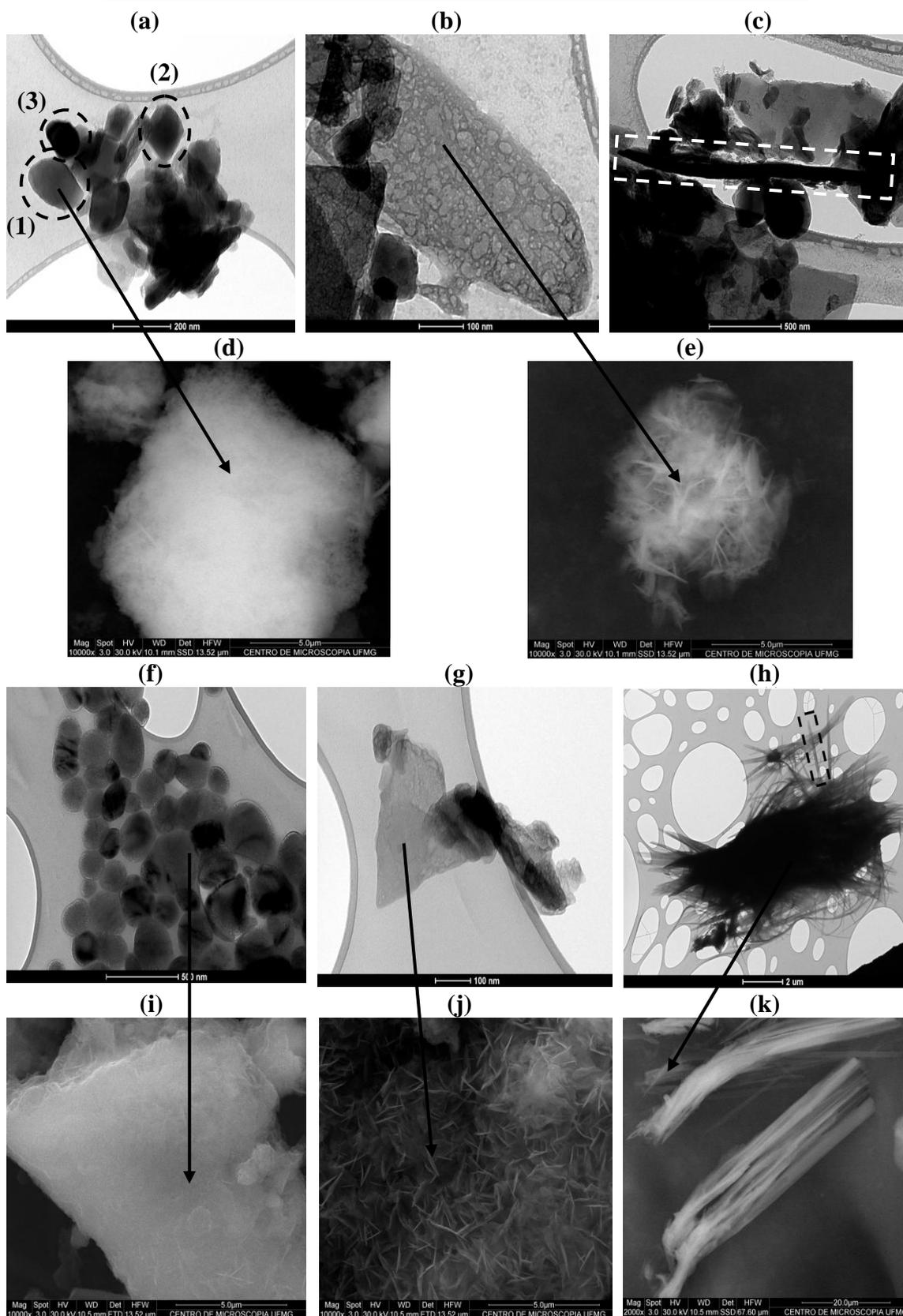


Figura 38. Imagens obtidas por MET (a), (b) e (c) e por MEV (d) e (e) para a amostra COPLi-3 calcinada a 950 °C. Em (f), (g) e (h) são vistas imagens de MET e em (i), (j) e (k) imagens obtidas por MEV, para esta mesma amostra calcinada a 1150 °C.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO ***AMOSTRA- COPLI-3***

A amostra COPLi-2 também apresentou um agregado de bastões em forma de feixe [ver Figura 31 (c)], indicando que esta disposição pode ser observada em LiAlO_2 obtido por coprecipitação, secado tanto por secagem controlada quanto por liofilização.

As imagens de MEV para a amostra calcinada a 950 e 1150 °C mostram *aglomerados de microflocos* [ver imagens (d) e (i)], formados pelos microflocos caracterizados por MET, como indicam as setas. Entretanto, comparando-se essas imagens, nota-se que a partícula vista em (i) é mais compactada, o que também pode ter contribuído para redução de A_{BET} entre estas temperaturas [ver Tabela 14].

Aglomerados de microfolhas podem ser observados em (e) e (j), formados por microfolhas como as vistas em (b) e (g) [ver setas]. Tanto os aglomerados de microfolhas como *aglomerados de nanoflocos* foram caracterizados para as amostras anteriores sendo morfologias características do material.

Em (k) são vistos grandes *feixes de bastões* com dimensões micrométricas. Esta morfologia não foi caracterizada por MEV em nenhuma outra amostra. Provavelmente, o *feixe de nanobastões* visto em (h) possa ser oriundo de feixes como os de (k) (como indica a seta), se desprendendo na ultrasonificação do material.

AMOSTRA COPLi-4

A amostra COPLi-3 apresentou melhores resultados de razão molar Al/Li que as amostras SOLLi, COPLi-1 e COPLi-2, principalmente a 950 e 1150 °C, onde a perda de Li é mais crítica. Além disto, a fase LiAl_5O_8 não foi detectada por difração de raios X acima de 900 °C. No entanto, em nenhum dos difratogramas obtidos para COPLi-3 a fase $\gamma\text{-LiAlO}_2$ pôde ser observada com elevada pureza.

A seguir serão discutidos resultados obtidos para a amostra COPLi-4, sintetizada por coprecipitação usando-se um excesso ainda maior de LiNO_3 e secada por liofilização [ver item 2.1.1]. Esta síntese teve como objetivo a obtenção de valores de razão molar ainda mais satisfatórios que os de COPLi-3 além da obtenção de fase gama mais pura.

3.25 - Difração de raios X (DRX)

Na Figura 39 são mostrados difratogramas de raios X da amostra COPLi-4, em diferentes temperaturas de calcinação.

No difratograma (a) pode-se observar uma linha base mais regular que as das outras amostras obtidas por coprecipitação e calcinadas a 550 °C, indicando a formação de um material mais cristalino.

Nesse difratograma podem ser observados picos relacionados ao NaNO_3 que aparecem em maior número do que para as amostras COPLi-2 e COPLi-3, devido o maior excesso de LiNO_3 usado na síntese. Além disto, picos referentes às fases $\alpha\text{-LiAlO}_2$ e $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ estão presentes nessa temperatura, conforme é característico de amostras sintetizadas por coprecipitação. Como visto para a amostra COPLi-3, não há picos referentes à fase $\beta\text{-LiAlO}_2$, indicando mais uma vez que sua ausência pode estar relacionada ao processo de secagem da amostra.

A 750 °C [difratograma (b)] são observados somente picos da fase $\gamma\text{-LiAlO}_2$. Tal fato é desejável, pois a uma baixa temperatura de calcinação pôde-se obter fase gama

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO AMOSTRA- COPLI-4

com elevada pureza, sendo sua formação, nessa temperatura, uma característica importante para amostras de LiAlO_2 liofilizadas.

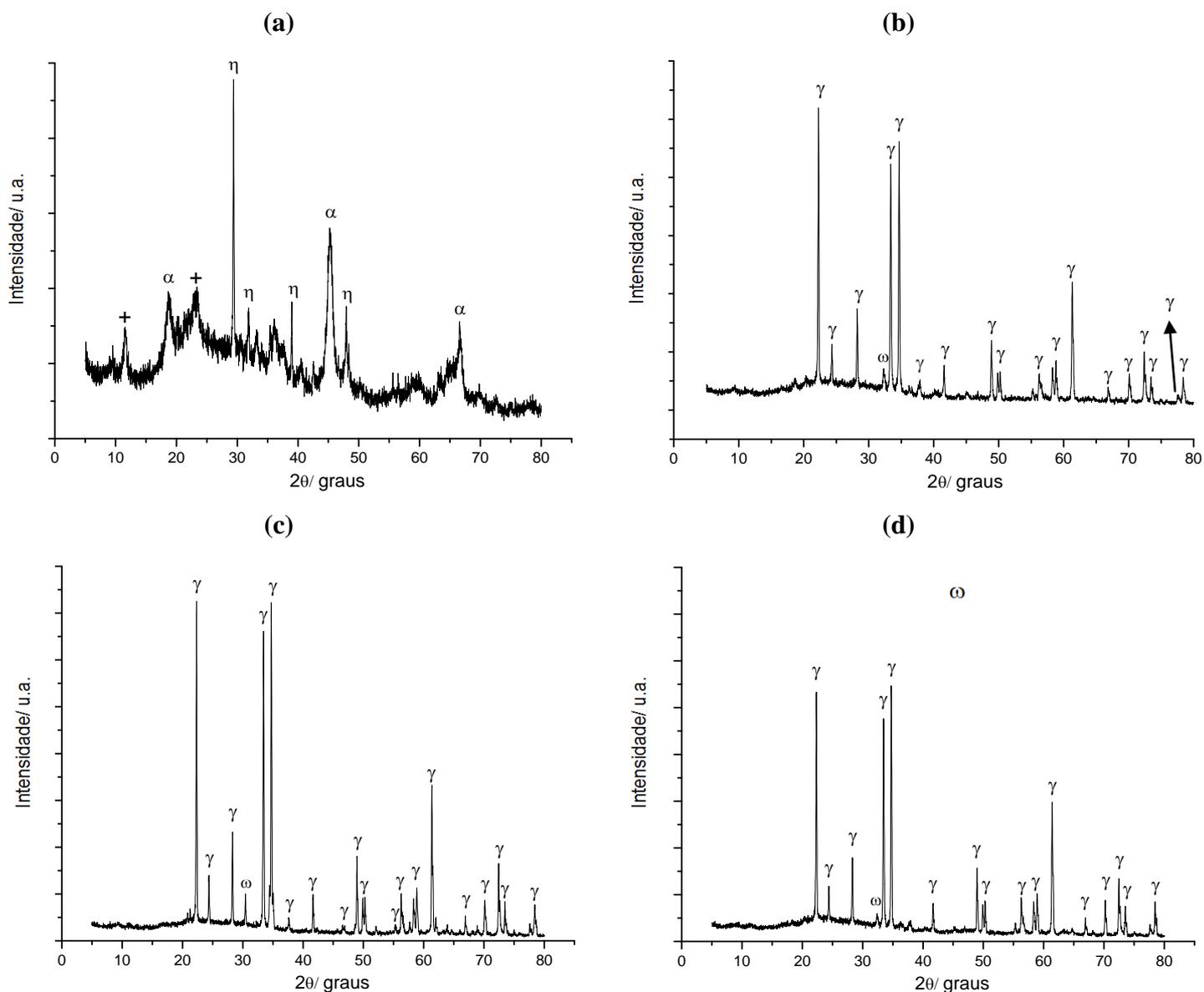


Figura 39. Difratomogramas de raios X da amostra COPLi-4 calcinada a 550 (a), 750 (b), 950 (c) e 1150 °C (d). Os símbolos η , $+$, α e γ correspondem às fases NaNO_3 , $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-LiAlO}_2$ e $\gamma\text{-LiAlO}_2$, respectivamente. Picos marcados com ω correspondem a fases indeterminadas.

Nenhuma das amostras anteriores, nem mesmo a amostra SOLLi, apresentou resultado tão favorável. Segundo Khomane *et al.* [11] esta fase é mais comumente obtida com pureza elevada a temperaturas superiores a 950 °C. Um pico referente a fases não identificadas também é observado nessa temperatura.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO
AMOSTRA- COPLI-4

A 950 e 1150 °C também são observados picos da *fase gama*. Tal resultado é muito relevante, pois além desta fase ter sido formada a 750 °C, a mesma apresentou elevada estabilidade térmica, devido a não detecção de picos da fase LiAl_5O_8 , observados nas amostras SOLLi, COPLi-1 e COPLi-2. Além disto, picos referentes ao $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, verificados nas amostras COPLi-1, COPLi-2 e COPLi-3 também não são vistos. No entanto, picos referentes a fases não identificadas foram observados em ambas as temperaturas.

A Tabela 15 resume as principais fases cristalinas identificadas na amostra COPLi-4 calcinada em diversas temperaturas.

Entre 150 e 550 °C foram caracterizadas as mesmas fases para as amostras COPLi-3 e COPLi-4, exceto a fase $\alpha\text{-LiAlO}_2$ a 250 °C. Entre 750 e 1150 °C a amostra COPLi-4 apresentou principalmente picos da fase $\gamma\text{-LiAlO}_2$ enquanto fases como a LiAl_5O_8 foram observadas para as demais amostras. Isto mostra a maior eficiência deste último processo de síntese em obter fase γ com elevada pureza.

Tabela 15. Fases cristalinas identificadas na amostra COPLi-4 em diferentes temperaturas de calcinação.

Amostra	Temperaturas de calcinação (°C)			
	150	250	350	450
COPLi-4	$\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NaNO ₃ Fases indeterminadas	$\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NaNO ₃ $\alpha\text{-LiAlO}_2$ Fases indeterminadas	$\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NaNO ₃ $\alpha\text{-LiAlO}_2$ Fases indeterminadas	$\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaNO ₃ $\alpha\text{-LiAlO}_2$ Fases indeterminadas
		550	750	950
	$\alpha\text{-LiAlO}_2$ $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NaNO ₃	$\gamma\text{-LiAlO}_2$ Fases indeterminadas	$\gamma\text{-LiAlO}_2$ Fases indeterminadas	$\gamma\text{-LiAlO}_2$ Fases indeterminadas

3.26 - Espectroscopia na região do Infravermelho

A Figura 40 mostra espectros vibracionais na região do infravermelho obtidos para a amostra COPLi-4.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO
AMOSTRA- COPLI-4

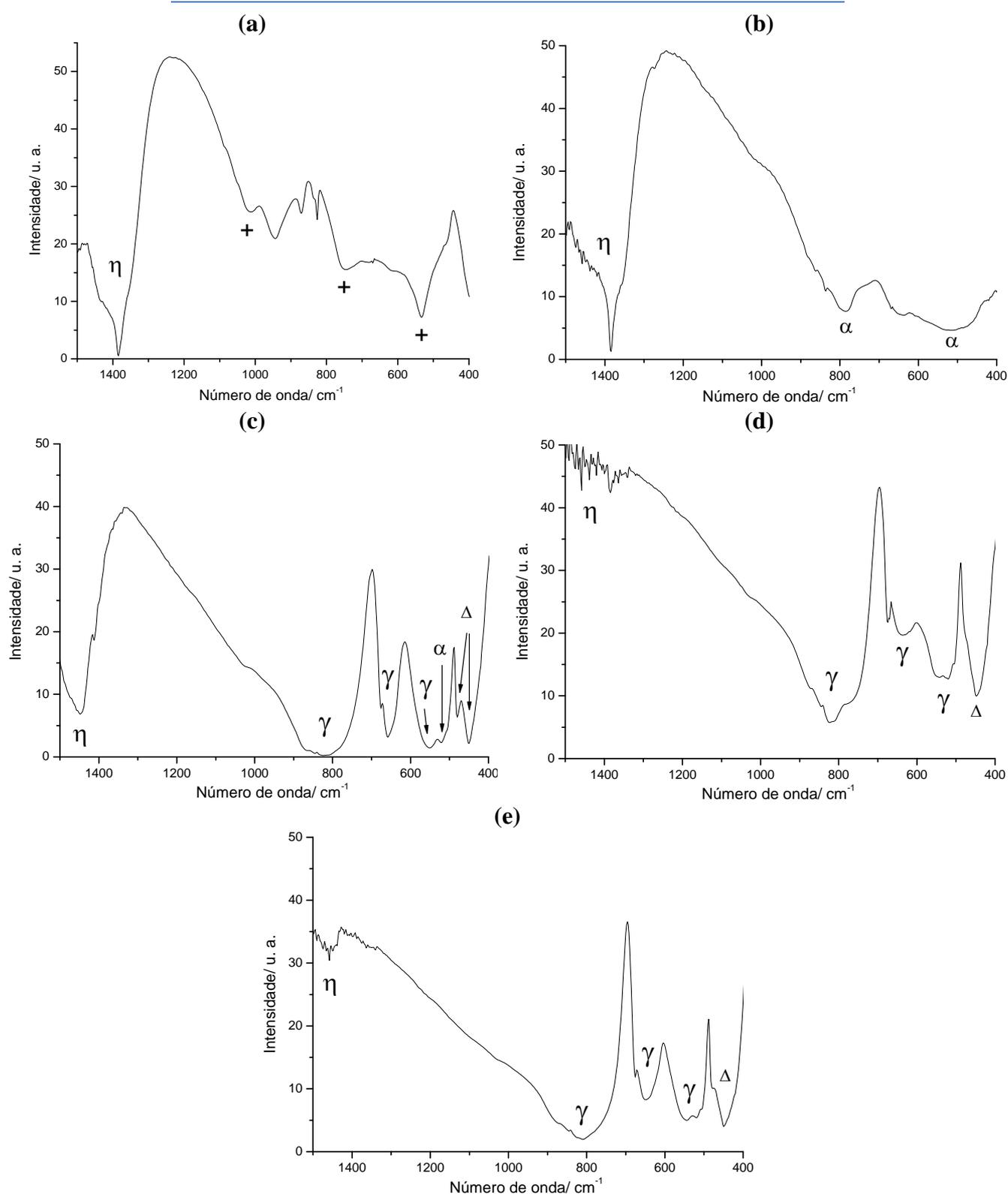


Figura 40. Espectros vibracionais na região do infravermelho obtidos para a amostra COPLI-4 liofilizada (a) e calcinada a 550 (b), 750 (c), 950 (d) e 1150 °C (e). O símbolo η corresponde à presença do ânion NO_3^- e os símbolos $+$, Δ , α e γ correspondem às fases $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, LiAl_5O_8 , $\alpha\text{-LiAlO}_2$ e $\gamma\text{-LiAlO}_2$, respectivamente.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO **AMOSTRA- COPLI-4**

O espectro (a) da Figura 40 exibe uma banda relacionada ao NO_3^- [12,50], semelhante às vistas para todas as amostras anteriores, e outras relacionadas à fase $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [10] como visto para as amostras COPLi-1, COPLi-2 e COPLi-3.

A 550 °C, uma banda atribuída ao NO_3^- [12,50] confirma a presença desse íon. Vários picos referentes à fase NaNO_3 são observados no difratograma (a) da Figura 39, corroborando este resultado. Estas bandas são observadas com mais intensidade somente até 750 °C. Bandas relacionadas à fase $\alpha\text{-LiAlO}_2$ são vistas no espectro confirmando os resultados de difração de raios X. Para a amostra COPLi-4, assim como para COPLi-3, não foram observadas bandas referentes à fase $\beta\text{-LiAlO}_2$, indicando mais uma vez que a secagem por liofilização impede a formação da mesma, produzindo resultados semelhantes àqueles obtidos via sol-gel.

Os espectros das amostras COPLi-4 e COPLi-3, calcinadas a 750 °C, são semelhantes por apresentar bandas relacionadas às mesmas fases. Nele pode ser vista uma banda atribuída à fase $\alpha\text{-LiAlO}_2$ [10], observada em espectros de todas as amostras anteriores calcinadas nessa temperatura. O fato desta fase não ter sido detectada no difratograma (b) da Figura 39, pode indicar que sua concentração na amostra é muito pequena sendo ela constituída principalmente de fase $\gamma\text{-LiAlO}_2$.

Este espectro se diferencia dos obtidos para COPLi-1 e COPLi-2 por não apresentar bandas associadas à fase $\beta\text{-LiAlO}_2$. As demais bandas são associadas à fase $\gamma\text{-LiAlO}_2$. Tal resultado é melhor que o obtido para a amostra SOLLi, calcinada nessa temperatura, pois no espectro (c) da Figura 13 não foram detectadas bandas da fase gama indicando que houve uma maior tendência em se formar esta fase na amostra COPLi-4.

A 950 e 1150 °C tem-se dois espectros semelhantes. Neles são observadas bandas das fases $\gamma\text{-LiAlO}_2$ [35] e LiAl_5O_8 [10,35], respectivamente. No entanto, quando se observa os difratogramas (c) e (d) da Figura 39, picos referentes à fase LiAl_5O_8 não são observados, o que pode indicar sua baixa concentração na amostra. Esses espectros são semelhantes aos vistos para a amostra SOLLi. Para COPLi-1 e COPLi-2 também foram caracterizadas as mesmas fases, no entanto pelo menos quatro bandas presentes nestes espectros são atribuídas ao LiAl_5O_8 indicando um maior desequilíbrio estequiométrico. Para COPLi-3 a presença de bandas referentes a fase alfa a 950 °C e $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a 1150 °C, indicam um material que contém uma maior concentração de impurezas que COPLi-4.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO AMOSTRA- COPLi-4

Essas comparações, em conjunto com os resultados obtidos, corroboram a afirmação de que a secagem por liofilização em conjunto com razões molares de reagentes adequadas, podem minimizar consideravelmente o desequilíbrio estequiométrico no material, mesmo a elevadas temperaturas.

3.27 - Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Na Figura 41 são observadas curvas TG/DTA para a amostra COPLi-4.

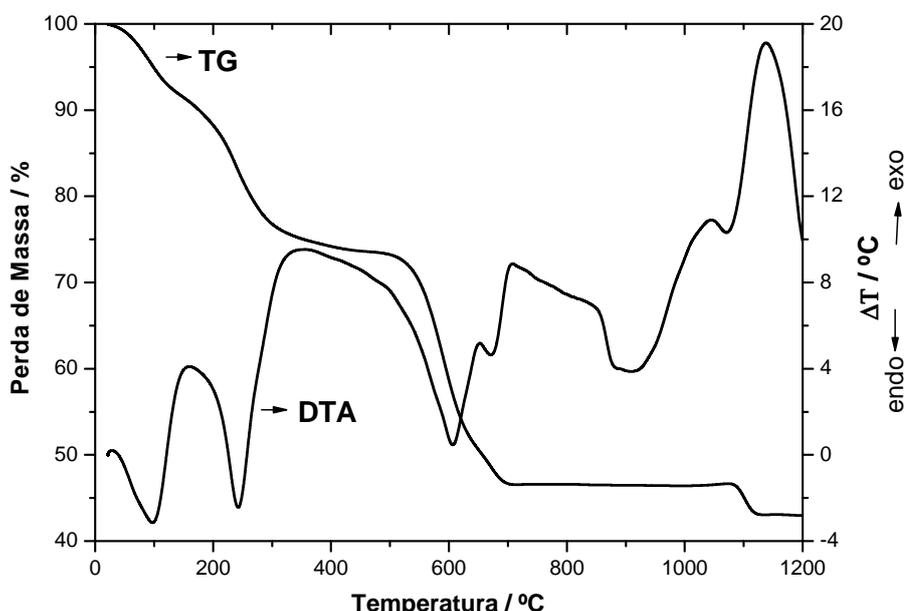


Figura 41. Curvas TG e DTA obtidas para a amostra COPLi-4.

Na curva DTA são observados cinco eventos endotérmicos a aproximadamente 98, 240, 600, 670 e 900 °C, além de um evento exotérmico a 1130 °C. O fato dessas temperaturas serem maiores que as observadas para as demais amostras pode estar relacionado ao excesso de LiNO_3 utilizado.

Uma perda de massa total de aproximadamente 57% está associada a esses eventos. Perdas de massa próximas a essa foram observadas para COPLi-2 e COPLi-3 onde também foram empregados excesso de reagente. Isto indica que parte do lítio em excesso permanece no material, mesmo em temperaturas elevadas, contribuindo para manter sua estequiometria, pois se fosse diferente, seria observada uma perda de massa superior para COPLi-4.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO **AMOSTRA- COPLi-4**

O primeiro evento está associado a processos de perda de água adsorvida contida em poros e/ou interstícios do material. O segundo, além da perda de água, pode ser relacionado à decomposição do $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com formação de fase $\alpha\text{-LiAlO}_2$, conforme indica a Tabela 15 onde esta fase é observada a 250 °C.

Eventos a 600, 670 e 900 °C, com perda de massa de aproximadamente 27%, podem ser relacionados a processos de decomposição do NaNO_3 e $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A perda de massa associada a esses eventos é maior que a de todas as amostras sintetizadas por coprecipitação devido ao excesso de LiNO_3 .

O evento exotérmico a 1130 °C pode ser associado a fenômenos de decomposição da fase $\gamma\text{-LiAlO}_2$ com formação da fase LiAl_5O_8 visto que essa fase foi observada entre 750 e 1150 °C nos espectros de infravermelho da amostra [Figura 40 (c), (d) e (e)].

O difratograma de raios X do resíduo (difratograma (e) da Figura 6 nos anexos) é semelhante àquele obtido para a amostra calcinada a 1150 °C. As únicas diferenças são picos de fases indeterminadas e de $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, indicando que as fases presentes em determinadas temperaturas dependem de como a amostra é aquecida.

Uma diferença entre a curva DTA da amostra COPLi-4 e das demais amostras está relacionada a escala valores de diferença de temperatura (ΔT). Isto pode estar relacionado à utilização de equipamentos distintos empregados na análise dessas amostras [ver item 2.2.3]. Segundo Yoshida e De Bellis [53] variações como: localização dos termopares, geometria do suporte da amostra além de variações de massa utilizada no experimento podem afetar a curva DTA.

3.28 - Determinação da razão molar Al/Li por espectroscopia de absorção atômica (Li) e fluorescência de raios X (Al)

A Tabela 16 resume resultados de razão molar Al/Li para a amostra COPLi-4 calcinada em diferentes temperaturas.

A amostra COPLi-4 apresentou comportamento parecido com o da COPLi-3, ambas secadas por liofilização. Há um decréscimo da razão molar Al/Li à medida que a temperatura tende de 550 para 1150 °C. No entanto, quando se comparam esses valores, na mesma temperatura em ambas as amostras, verifica-se que estas razões são sempre menores para COPLi-4.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO **AMOSTRA- COPLi-4**

Para a amostra SOLLi foram obtidos melhores resultados entre 550 e 750 °C com razões molares Al/Li mais próximas de um. No entanto, nessas temperaturas não foi detectada fase gama de elevada pureza.

Tabela 16. Resultados de razão molar Al/Li na amostra COPLi-4.

Amostra	Temperatura de calcinação (°C)	Razão molar Al/Li
COPLi-4	550	2,35
	750	1,93
	950	1,55
	1150	1,71

*Incerteza para todas as medidas: 2%

De todas as amostras consideradas neste trabalho, esta é a que apresenta os melhores resultados a 950 e 1150 °C, onde a perda de Li por evaporação é mais crítica. Este fato corrobora os resultados de difração de raios X onde, como ocorrido para a amostra COPL-3, eventos referentes à fase LiAl_5O_8 não são observados, ainda que a mesma tenha sido detectada em espectros de infravermelho nessas temperaturas.

3.29 - Adsorção gasosa

Na Figura 42 são mostradas isotermas de adsorção-dessorção da amostra COPLi-4 calcinada a 550 e 750 °C.

Devido à presença de histerese, as isotermas são classificadas como do Tipo IV [46], relacionadas a materiais mesoporosos [46], conforme observado anteriormente para a amostra COPLi-3 e para COPLi-1 calcinada a 550 °C.

Uma redução na quantidade máxima de gás adsorvido entre 550 e 1150 °C indica processo de compactação das partículas do material entre estas temperaturas.

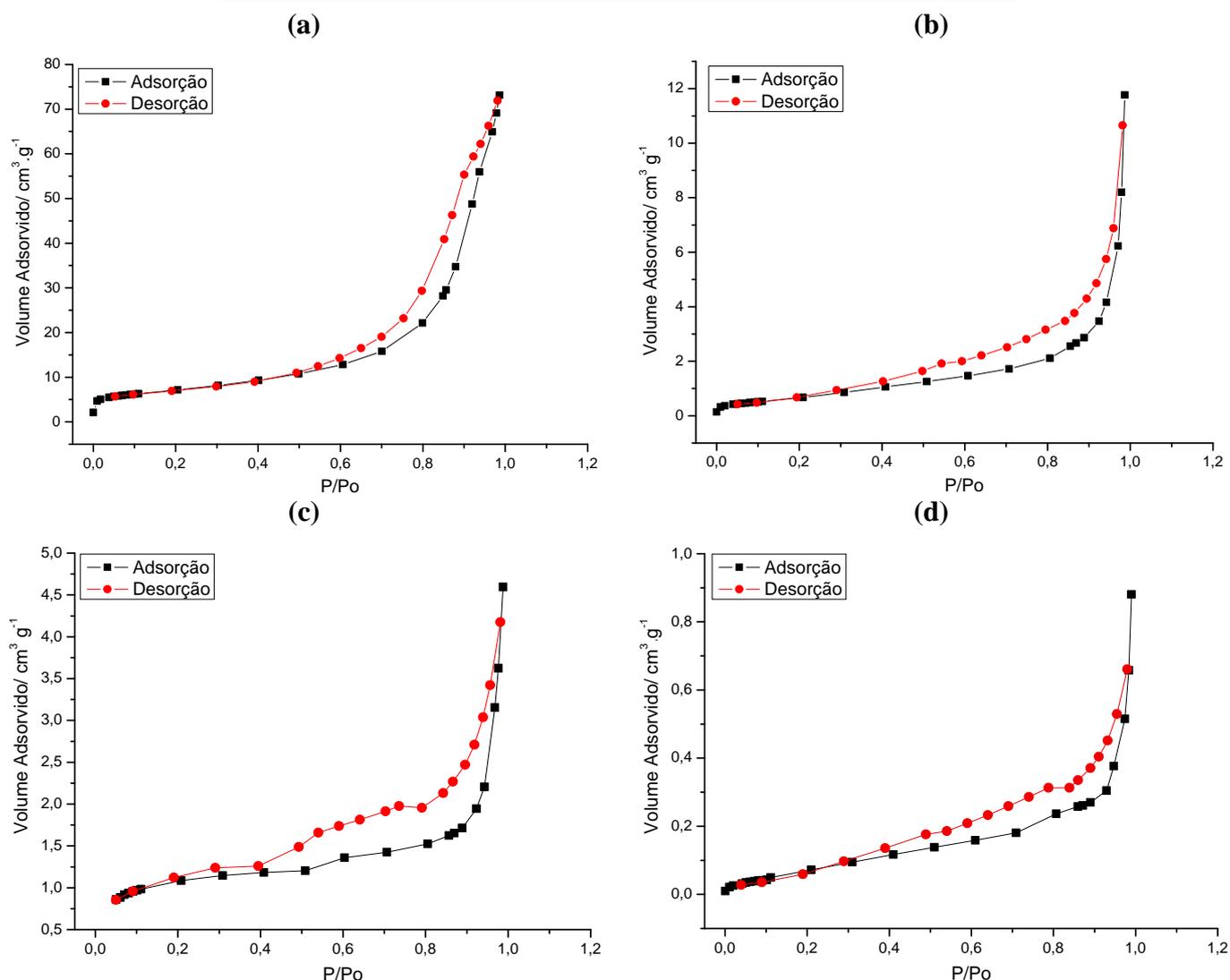


Figura 42. Isothermas de adsorção-dessorção obtidas para a amostra COPLi-4 calcinada a 550 (a), 750 (b), 950 (c) e 1150 °C (d).

A Tabela 17 resume valores de diversas variáveis texturais obtidos para a amostra COPLi-4.

Nessa Tabela pode ser visto que valores de A_{BET} e A_e praticamente não variaram entre 550 e 750 °C. No entanto entre 950 e 1150 °C houve redução significativa destas duas variáveis indicando compactação das partículas do material. Valores de constante C a 950 °C indicam uma boa interação entre o gás e a amostra, os demais estão fora da faixa de 50 a 250, mais comum quando se usa N_2 como adsorbato.

Entre 750 e 950 °C houve formação de microporos no material o que não ocorreu a 1150 °C, provavelmente pelo fechamento desses poros devido à elevada temperatura de calcinação.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO
AMOSTRA- COPLi-4

Tabela 17. Valores de área superficial específica (A_{BET}), área superficial externa (A_e), área superficial interna (A_i), volume dos microporos (V_m) e valores de constante C obtidos para a amostra COPLi-4.

Amostra	Temperatura (°C)	A_{BET} (m^2g^{-1})	A_e (m^2g^{-1})	A_i (m^2g^{-1})	V_m ($10^{-3} \text{cm}^3\text{g}^{-1}$)	C
COPLi-4	550	25	25	-	-	295
	750	27	27	-	-	29
	950	10	7	3	0,9	137
	1150	1	1	-	-	11

Incerteza para todas as medidas: 5%

Comparando os valores de A_{BET} de COPLi-4 com os relatados na literatura, observa-se que os mesmos são maiores e/ou iguais aos $10 \text{m}^2\text{g}^{-1}$ informados por Bergaglio *et al.* [48] entre 550 e 950 °C.

Esses valores são inferiores aos $70 \text{m}^2\text{g}^{-1}$ relatados por Khomane *at al.* [11] em pós de LiAlO_2 sintetizados com emprego de surfactantes. Este mesmo autor informa áreas superficiais de 25, 31 e $42 \text{m}^2\text{g}^{-1}$ para material calcinado a 550, 750, 950 e 1050 °C, sem que a temperatura de calcinação em que os valores de A_{BET} foram obtidos fosse relatada. Dentre eles, somente o primeiro valor é comparável ao vistos na Tabela 17.

Ainda segundo Khomane *at al.* [11], valores de A_{BET} iguais a 23 e $17 \text{m}^2\text{g}^{-1}$ foram obtidos para pós de LiAlO_2 sintetizados por coprecipitação na ausência de surfactantes, como é caso das amostras apresentadas neste trabalho. A amostra COPLi-4 apresentou um valor de A_{BET} comparável aos $23 \text{m}^2\text{g}^{-1}$ quando calcinada a 550 °C e superior aos $17 \text{m}^2\text{g}^{-1}$ quando calcinada entre 550 e 750 °C.

Kwon *et al* [12], relatam ter obtido pós de LiAlO_2 com A_{BET} de aproximadamente $15 \text{m}^2\text{g}^{-1}$ depois de calcinar os precursores a 900 °C. Comparando este valor com os da Tabela 17, observa-se que os resultados obtidos são superiores a este para a amostra calcinada a 550 e 750 °C.

Valores de A_{BET} iguais a 49 e $2 \text{m}^2\text{g}^{-1}$ foram informados por Ribeiro e Mohallem [10] para pós de LiAlO_2 obtidos pelo processo sol-gel e calcinados a 550 e 1150 °C. De acordo com a Tabela 17, a amostra COPLi-4 apresentou uma área superficial específica inferior a 550 °C.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO ***AMOSTRA- COPLI-4***

Após estas comparações é importante salientar que, de acordo com resultados de difração de raios X, a 750 e 950 °C foi obtida fase γ -LiAlO₂ de elevada pureza com área superficial de 27 e 10 m²g⁻¹, respectivamente sem que surfactantes ou moldes fossem empregados na síntese.

3.30 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 43 são observadas imagens de MET e MEV para a amostra COPLi-4 calcinada a 550 e 750 °C.

Imagens de MET da amostra calcinada a 550 e 750 °C indicam a presença das mesmas morfologias já caracterizadas em todas as amostras anteriores como: nanoflocos [imagens (a) e (f)] e microfolhas [imagens (b) e (g)] além de bastões [imagens (c) e (h)]. As setas (1) e (2) na imagem (b) indicam que nanoflocos e microbastões são observados junto à microfolha. Os diâmetros médios dos bastões mostrados em (c) e (h) são de 164 e 291 nm, respectivamente.

Nas imagens de MEV são observados aglomerados de nanoflocos [imagens (d) e (i)] formados por partículas como as vistas em (a) e (f), conforme indicam as setas. Em (e) e (j) são vistos aglomerados de microfolhas formados pela aglomeração de microfolhas semelhantes às vistas em (b) e (g) [ver setas].

Não foram notadas alterações morfológicas consideráveis entre as partículas da amostra calcinada entre 550 e 750 °C, o que pode estar relacionado a valores muito próximos de A_{BET} e A_e observados na Tabela 17.

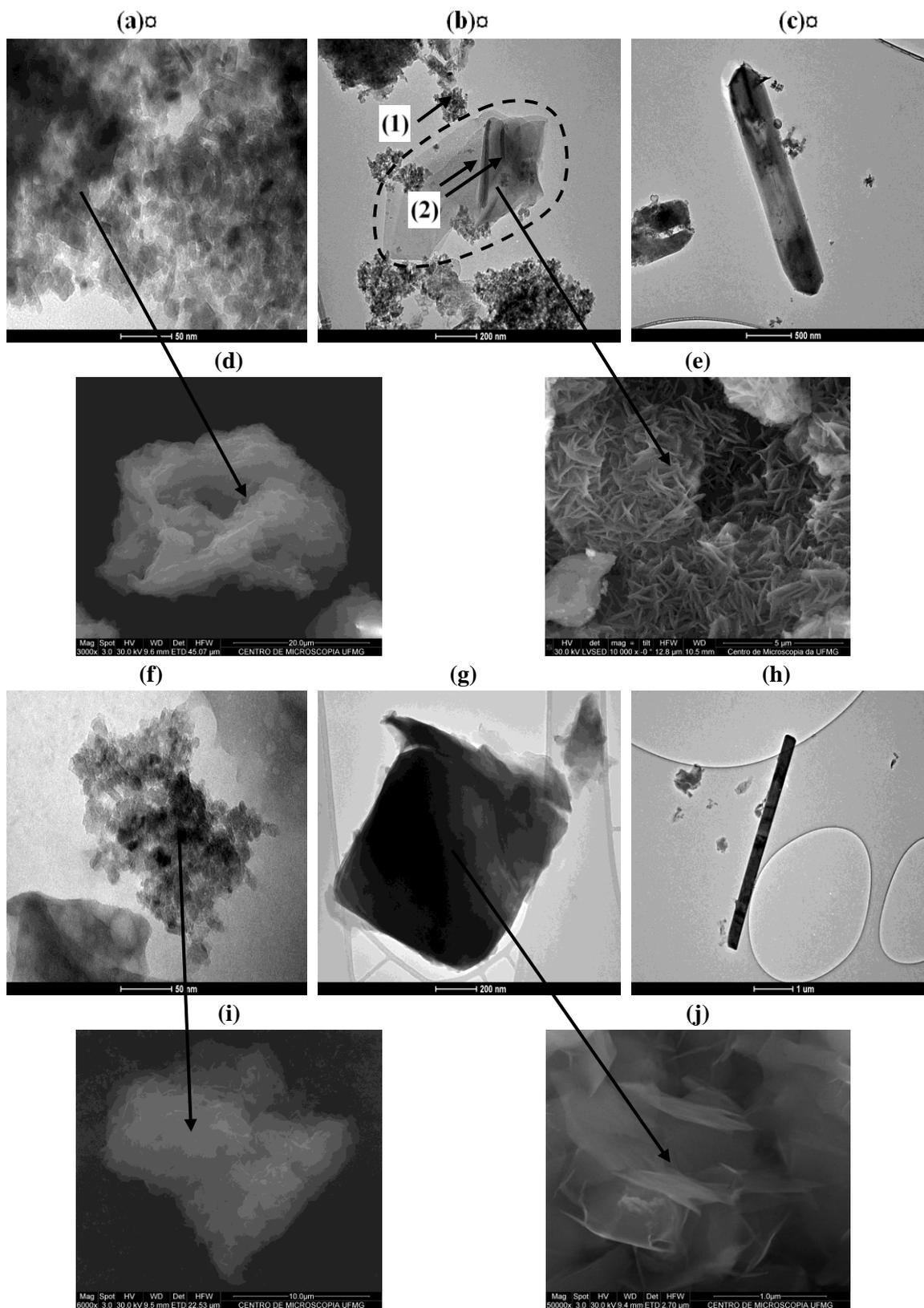


Figura 43. Imagens obtidas por MET (a), (b) e (c) e por MEV (d) e (e) para a amostra COPLi-4 calcinada a 550 °C. Em (f), (g) e (h) são vistas imagens de MET e em (i) e (j) imagens obtidas por MEV para a amostra calcinada a 750 °C.

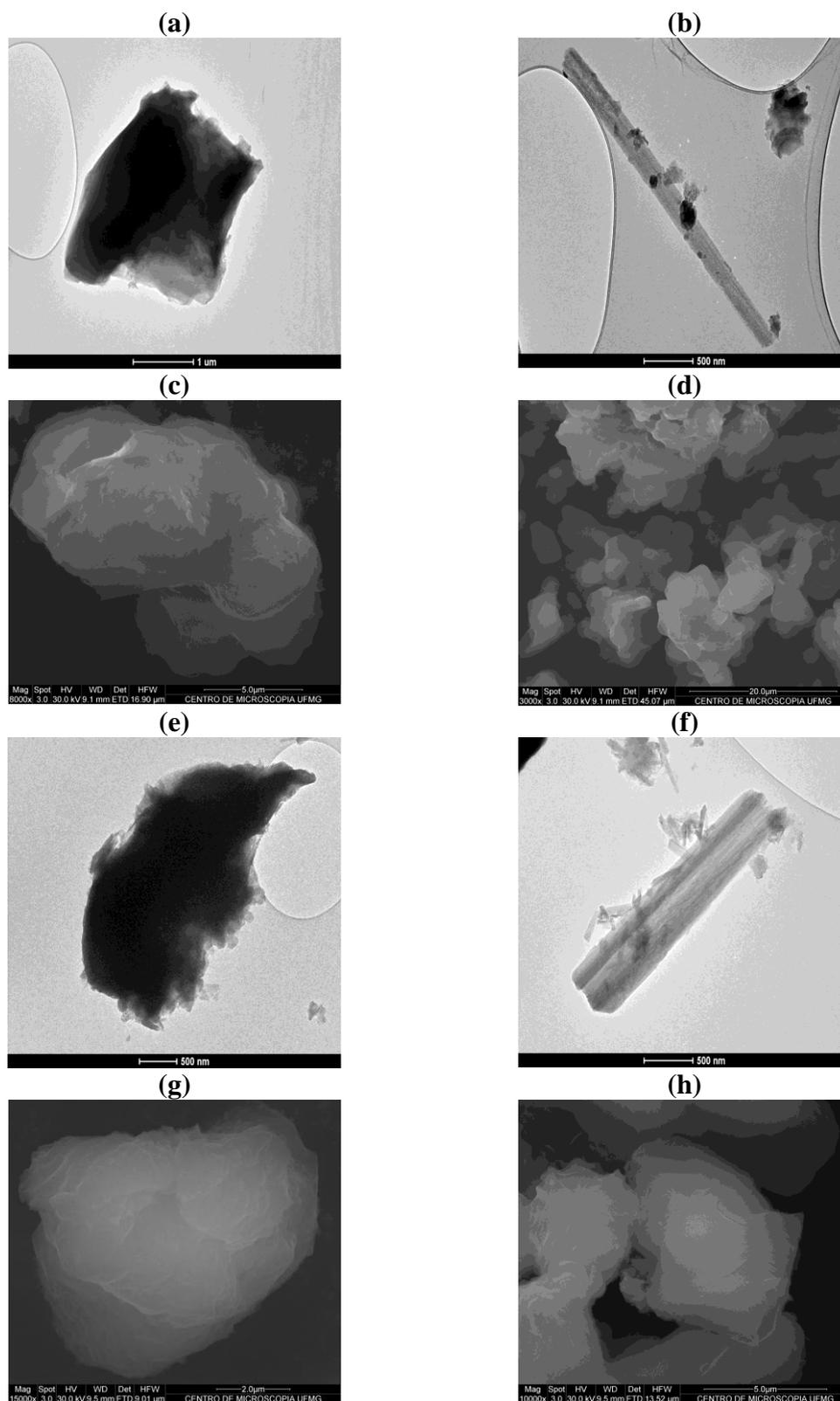


Figura 44. Imagens obtidas por MET (a) e (b) e por MEV (c) e (d) para a amostra COPLi-4 calcinada a 950 °C. Em (e) e (f) são vistas imagens de MET e em (g) e (h) imagens de MEV para a amostra calcinada a 1150 °C.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO ***AMOSTRA- COPLi-4***

A Figura 44 mostra imagens obtidas para amostra COPLi-4 calcinada a 950 e 1150 °C.

A 950 e 1150 °C foi possível observar alterações morfológicas no material em relação às temperaturas anteriores, corroborando a redução de A_{BET} e A_e vista na Tabela 17.

Não houve caracterização de nanoflocos por MET a 950 e 1150 °C conforme visto para a amostra COPLi-2 calcinada netas mesmas temperaturas, indicando que os nanoflocos podem formar tanto aglomerados quanto agregados, conforme ilustra o esquema da Figura 18.

Nas imagens (a) e (e) são observadas microfolhas e em (b) um microbastão com diâmetro médio de aproximadamente 228 nm. Em (f) podem ser observados dois microbastões “colados”, indício de agregação das partículas do material.

Nas imagens de MEV fica mais claro o processo de agregação. Este fenômeno tem como resultado a formação de partículas muito agregadas e de dimensões micrométricas como as observadas em (c) e (g). Devido à ausência de nanoflocos nas imagens de MET, estas partículas serão denominadas de agregados de nanoflocos como visto na amostra COPLi-2 calcinada nessas mesmas temperaturas. No entanto, pela morfologia das amostras não foi possível verificar diminuição de área superficial entre 950 e 1150 °C.

Aglomerados de microfolhas, caracterizados em todas as amostras anteriores, também não foram observados nas imagens, apesar de estas partículas serem caracterizadas por TEM.

Uma importante evidência da formação de bastões por nanoflocos é mostrada na Figura 45 onde podem ser observadas imagens de nanobastões e nanoflocos obtidas por MET para a amostra COPLi-4 calcinada a 950 °C.

Na Figura 45a são observados bastões. Quando o feixe de elétrons foi concentrado sobre essas estruturas, os bastões se desintegraram em suas partículas primárias (nanoflocos) devido à energia do feixe (Figura 45b). A Figura 45c é uma magnificação da região delimitada pelo retângulo em (b) onde os nanoflocos são mais bem visualizados.

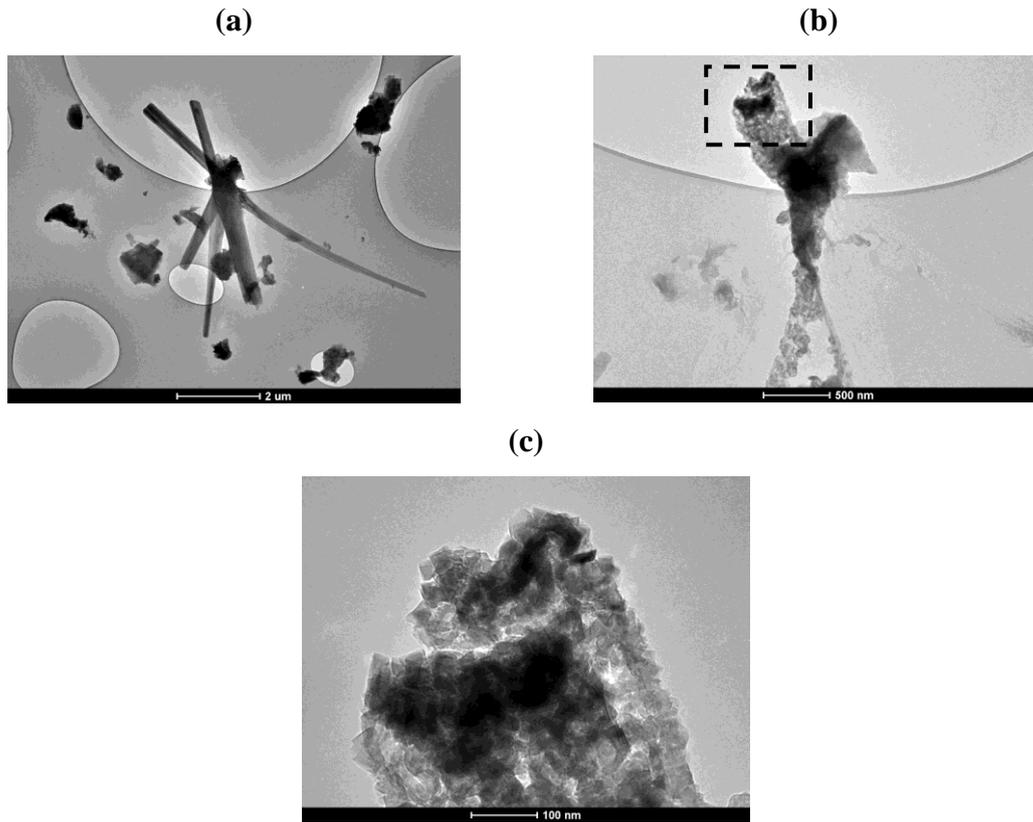


Figura 45. Sequência de imagens mostrando a desintegração de bastões por um feixe de elétrons gerados em um microscópio eletrônico de transmissão com formação de nanoflocos.

4 - CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos neste trabalho, verificou-se que a coprecipitação é um método de síntese viável na obtenção de γ -LiAlO₂ de elevada pureza, mesmo à baixa temperatura de calcinação, com resultados melhores que os verificados quando esta mesma fase é obtida pelo método sol-gel.

Resultados mais relevantes foram observados para a amostra COPLi-4, onde foi empregada razão molar Al/Li igual a 1:7 e secagem do precursor por liofilização, procedimentos ainda não relatados na literatura. Nessa síntese a fase gama foi observada com elevada pureza a 750, 950 e 1150 °C.

Ficou evidenciado também que variações no método de síntese e no processo de secagem do material podem interferir na formação das fases cristalinas, ou ainda na temperatura em que elas são observadas.

CAPÍTULO 5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

5 - Referências bibliográficas

1. W. D. Callister, *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 5^o ed. LTC, São Paulo, 2002. 589 p.
2. A. F. Padilha, *Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades*. Ed. Hemus, São Paulo, 1997. 349 p.
3. D. R. Askeland, P.P. Phulé, *Ciência e engenharia dos materiais*. São Paulo: Cengage Learning, 2008. 594 p.
4. S.J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, surface area and porosity*. 2^o ed. London: c1982. 303 p.
5. T.P.J. Linsinger, G. Roebben, C. Solans, R. Ramsch, Reference materials for measuring the size of nanoparticles. *Trends Anal. Chem.* 18-27 (2011) **30**.
6. A. Teleki, R. Wengeler, L. Wengeler, H. Nirschl, S.E. Pratsinis, Distinguishing between aggregates and agglomerates of flame-made TiO₂ by high-pressure dispersion. *Powder Technol.* 292-300 (2008) **181**.
7. A. Balakrishnan, P. Pizette, C.L. Martin, S.V. Joshi, B.P. Saha, Effect of particle size in aggregated and agglomerated ceramic powders. *Acta Mater.* 802-812 (2010) **58**.
8. B. Bhushan, *Springer handbook of nanotechnology*, Bharat Bhushan Germany, 2004.
9. *Handbook of Nanoscience, Engineering and Technology*. Boca Raton: CRC Press. 2^o ed. 2007.
10. R. A. Ribeiro, Mohallem, N. D. S. Mohallem, Preparação e caracterização de pós cerâmicos de aluminatos de lítio. *Quim. Nova* 773-777 (2001) **24**.
11. R. B. Khomane, A. Agrawal, B. D. Kulkarni, Synthesis and characterization of lithium aluminate nanoparticles. *Mater. Lett.* 4540-4544 (2007) **61**.
12. S. W. Kwon, S. B. Park, G. Seo, S. T. Hwang, Preparation of lithium aluminate via polymeric precursor routes. *J. Nucl. Mater.* 172-179 (1998) **257**.
13. F. Li, K. Hu, J. Li, D. Zhang, G. Chen, Combustion synthesis of γ -lithium aluminate by using various fuels. *J. Nucl. Mater.* 82-88 (2002) **300**.
14. M. M. von Herrn, *Transmission electron microscopy studies of GaN/g-LiAlO₂ heterostructures*. Humboldt-Universität zu Berlin, Dissertação, 2003.

15. M. Übeyli, Impact of Solid Breeder Materials on Tritium Breeding in a Hybrid Reactor. *J. Fusion Energy* 99-106 (2006) **25**.
16. O. Renoult, J.P. Boilot, J.P. Korb, D. Petit, M. Boncoeur, Sol-gel lithium aluminate ceramics and tritium extraction mechanisms. *J. Nucl. Mater.* 233-239 (1995) **219**.
17. V.S. Batra, S. Maudgal, S. Bali, P. Tewari, *J. Power Sources* 112 (2002) **322**.
18. Y. Jeon, S. Kim, Y. Kim, D. Won, B. Kim, K. No, A first principles investigation of new cathode materials for advanced lithium batteries. *J Electroceram* 667–671 (2006) **17**.
19. X. Li, T. Kobayashi, F. Zhang, K. Kimoto, T. Sekinea, A new high-pressure phase of LiAlO_2 . *J. Solid State Chem.* 1939-1943 (2004) **177**.
20. Z. Tang, L. Hu, Z. Zhang, J. Li, S. Luo, Hydrothermal synthesis of high surface area mesoporous lithium aluminate. *Mater. Lett.* 570-573 (2007) **61**.
21. <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:MCFC-fr-diagram.gif> consultado em 17/06/20011.
22. R. S. Amado, L. F. B. Malta, F. M. S. Garrido, M. E. Medeiros, Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. *Quim. Nova.* 189-197 (2007) **30**.
23. L. Hu, Z. Tang, Z. Zhang, Hydrothermal synthesis of single crystal mesoporous LiAlO_2 nanobelts. *Mater. Lett.* 2039-2042 (2008) **62**.
24. K. Kinoshita, J. W. Sim, J. P. Ackerman, Preparation and characterization of lithium aluminate. *Mat. Res. Bull.* 445-455 (1978) **13**.
25. S. W. Kwon, S. B. Park, Effect of precursors on the preparation of lithium aluminate. *J. Nucl. Mater.* 131-138 (1997) **246**.
26. J. Livage, C. Sanchez, M. Henry, S. Doeuff, The chemistry of the sol-gel process. *Solid State Ionics* 633-638 (1989) **32-33**.
27. W. Li, X. Bai, Y. Ling, J. Yang, W. Ma, *J. Mater. Sci.* 3883 (2003) **38**.
28. M. L. Richardson, S. Gangolli, *The Dictionary Of Substances And Their Effects*, 1a ed., Great Britain, Royal Society of Chemistry, V.1 (1992).
29. R. A. Ribeiro e Mohallem, *Tese de Doutorado Preparação e propriedades de pós cerâmicos e seus compósitos com eletrólitos poliméricos Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais-MG, 2000*.
30. C. F. Diniz, *Tese de Doutorado Aluminas Porosas: Preparação, Propriedades e Aplicações, Brasil, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais-MG, 2008*.

31. C. J. Brinker, Porous Inorganic Materials; *Polymers* 798-805 (1996) **1**.
32. P. T. Lima, C. A. Bertran, G. P. Thim, Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mulita e cordierita. *Quim. Nova* 608-613 (1998) **21(5)**.
33. A. I. Vogel, *Química analítica qualitativa*, 5^o ed., São Paulo, Editora Mestre Jou, 1981.
34. M. A. Valenzuela, J. Jimenez-Becerril, P. Bosch, S. Bulbulian, V. H. Lara, Sol-gel synthesis of lithium aluminate. *J. Am. Ceram. Soc.* 455-460 (1996) **47**.
35. F. Oksuzomer, S. N. Koc, I. Boz, M. A. Gurkaynak, Effect of solvents on the preparation of lithium aluminate by sol-gel method. *Mater. Res. Bull.* 715-724 (2004) **39**.
36. A. I. Liapis, R. Bruttini, *Freeze Drying - From Handbook of Industrial Drying*. Taylor & Francis Group, LLC 2006.
37. <http://www.quimis.com.br/produtos.php> consultado em 07/04/2011.
38. <http://ilshin-america.com/productos.php> consultado em 07/04/2011.
39. D. C. Harris, *Análise Química Quantitativa*, 6^o ed. LTC, Rio de Janeiro, 2005. 876 p.
40. S. Sokolov, A. Stein, Preparation and characterization of macroporous γ -LiAlO₂. *Mater. Lett.* 3593-3597 (2003) **57**.
41. Crystallographica Search-Match, Version 7.0, copyright© 1991-2002, OriginLab Corporation.
42. D. A. Skoog, F. J. Holler, T. Nieman, A. *Princípios de análise instrumental*. 5 ed. Bookman, 2002.
43. Autosorb 1 for Windows, Version 1.24, Copyright 1995-2001, Quantachrome Instruments.
44. B. Veličkov, A. Mogilatenko, R. Bertram, D. Klimm, R. Uecker, W. Neumann, R. Fornari, Effects of the Li-evaporation on the Czochralski growth of γ -LiAlO₂. *J. Cryst. Growth* 214-220 (2008) **310**.
45. G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies tables and charts*, West Sussex, England, published by John Wiley & Sons LTD, 347p., 2001.
46. S. Lowell, J. E. Shields. *Powder Surface Area and Porosity*, 3^a ed. Londres: Chapman & Hall, 1991.

CAPÍTULO 5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

47. R. M. A. Cessa, L. Celi, A. C. T. Vitorino, J. O. Novelino, E. Barberis, Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois latossolos vermelhos. *R. Bras. Ci. Solo* 1153-1162, (2009) **33**.
48. E. Bergaglio, A. Sabattini, P. Capobianco, Research and development on porous components for MCFC applications *J. Power Sources* 63-65 (2005) **149**.
49. M.A. Valenzuela, L. Téllez, P. Bosch, H. Balmori, Solvent effect on the sol-gel synthesis of lithium aluminate. *Mater. Lett.* 252-257 (2001) **47**.
50. D. Pan, D. Yuan, H. Sun, X. Duan, C. Luan, S. Guo, Z. Li, L. Wang, Preparation and characterization of Co^{2+} -doped LiAl_5O_8 nano-crystal powders by sol-gel technique. *Mater. Chem. Phys.* 317-320 (2006) **96**.
51. R. A. Ribeiro e Mohallem, N. D. S. Mohallem, The influences of heat treatment on the structural properties of lithium aluminates. *Quim. Nova* 857-864 (2001) **62**.
52. U. A. Joshi, S. H. Chung, J. S. Lee, Surfactant-free hydrothermal synthesis of lithium aluminate microbricks and nanorods from aluminium oxide nanoparticles. *Chem. Commun.* 4471-4473 (2005) **4471**.
53. M. I. Yoshida, V. M. De Bellis, *Análise térmica e suas aplicações*. Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Departamento de Química. Apostila. 2001.

ANEXOS

DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS SOLLi, COPLi-1, COPLi-2, COPLi-3 e COPLi-4, CALCINADAS A 150, 250, 350 E 450 °C

1. Amostra SOLLi

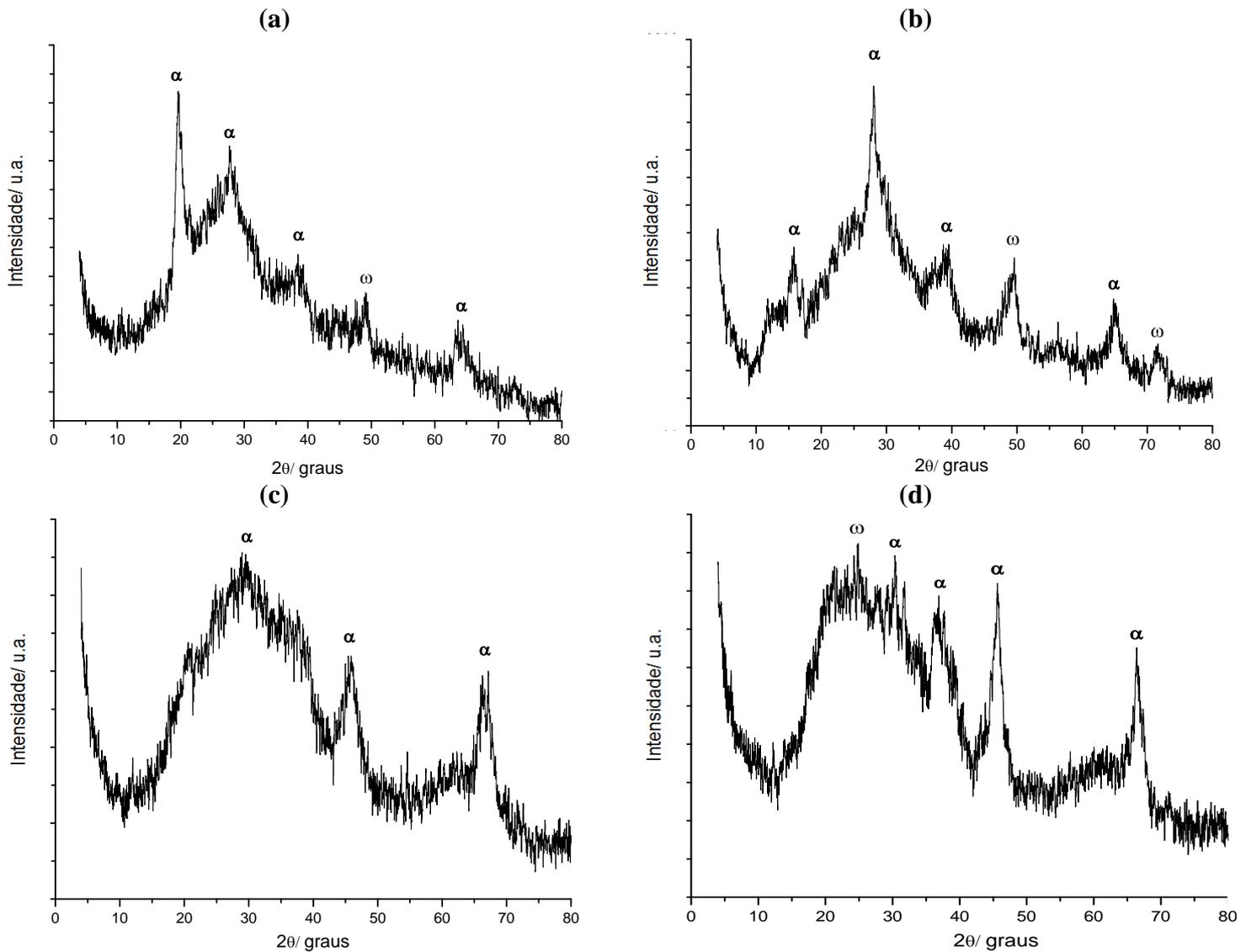


Figura 1. Difratoformas de raios X da amostra SOLLi calcinada a 150 (a), 250 (b), 350 (c) e 450 °C (d). Os símbolos α e ω correspondem à fase α -LiAlO₂ e à fases cristalinas não identificadas, respectivamente.

2. Amostra COPLi-1

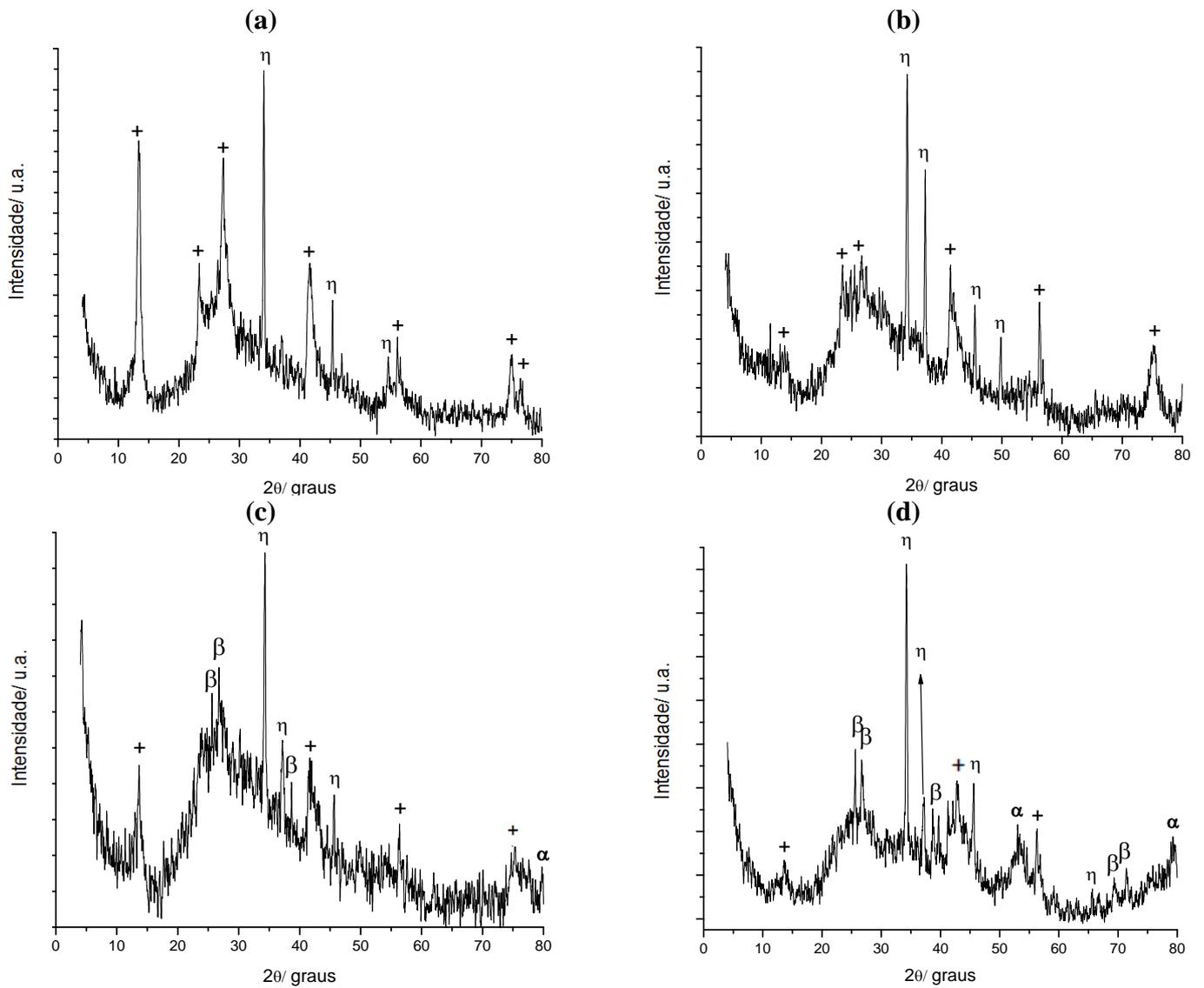


Figura 2. Difratogramas de raios X da amostra COPLi-1 calcinada a 150 (a), 250 (b), 350 (c) e 450 °C (d). Os símbolos η , +, α e β correspondem às fases NaNO_3 , $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-LiAlO}_2$ e $\beta\text{-LiAlO}_2$, respectivamente.

3. Amostra COPLi-2

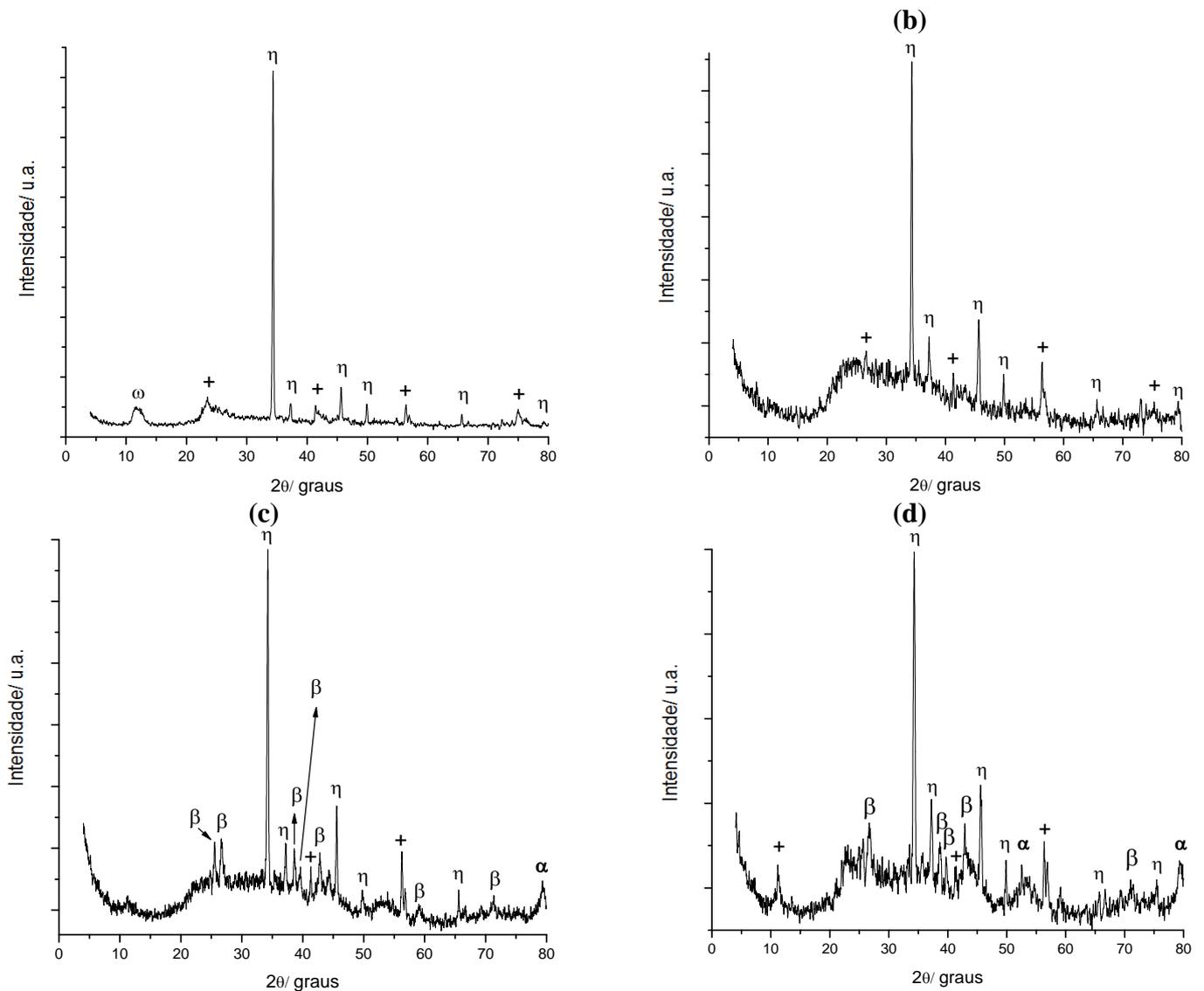


Figura 3. Difratogramas de raios X da amostra COPLi-2 calcinada a 150 (a), 250 (b), 350 (c) e 450 °C (d). Os símbolos η , $+$, α e β correspondem às fases NaNO_3 , $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-LiAlO}_2$ e $\beta\text{-LiAlO}_2$, respectivamente. Picos marcados com ω estão relacionados a fases indeterminadas.

4. Amostra COPLi-3

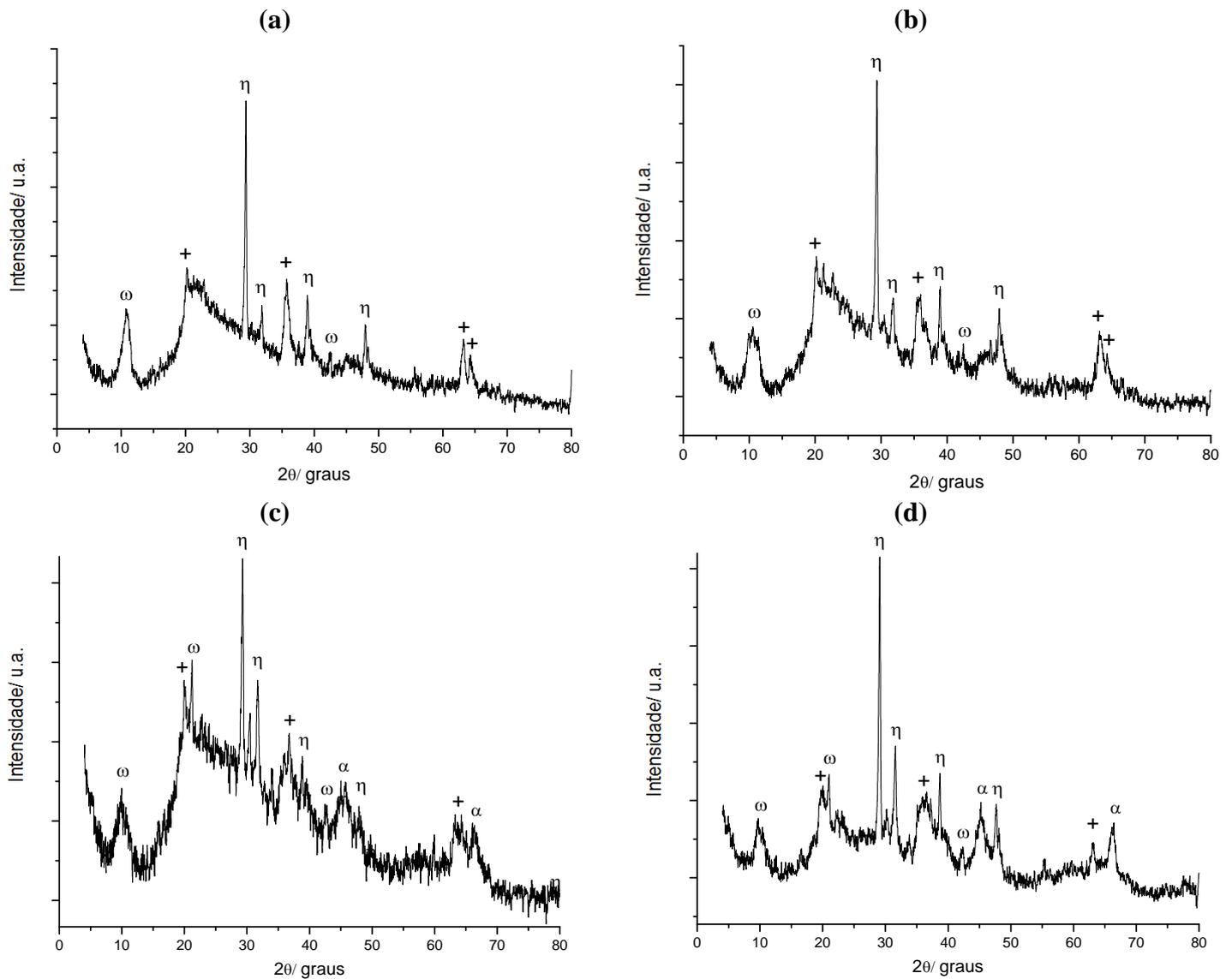


Figura 4. Difratogramas de raios X da amostra COPLi-3 calcinada a 150 (a), 250 (b), 350 (c) e 450 °C (d). Os símbolos η , + e α correspondem às fases NaNO₃, LiAl₂(OH)₇·2H₂O e α -LiAlO₂, respectivamente. Picos marcados com ω correspondem a fases indeterminadas.

5. Amostra COPLi-4

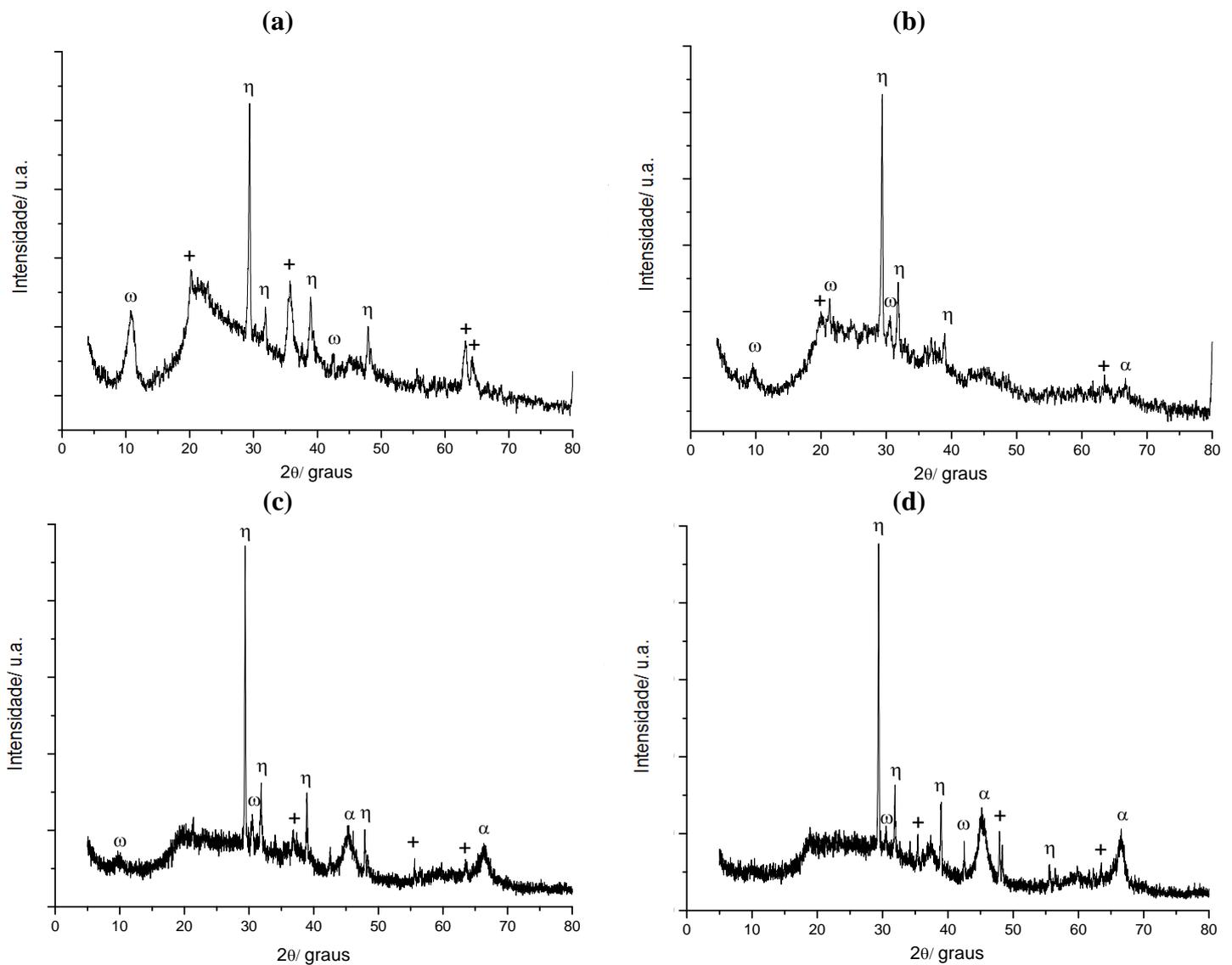


Figura 5. Difratogramas de raios X da amostra COPLi-4 calcinada a 150 (a), 250 (b), 350 (c) e 450 °C (d). Os símbolos η , + e α correspondem às fases NaNO_3 , $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\alpha\text{-LiAlO}_2$, respectivamente. Picos marcados com ω correspondem a fases indeterminadas.

**DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE RESÍDUOS DAS ANÁLISES DE TG/DTA DAS
AMOSTRAS SOLLi, COPLi-1, COPLi-2, COPLi-3 E COPLi-4 TRATADAS TERMICAMENTE
ATÉ 1200 °C.**

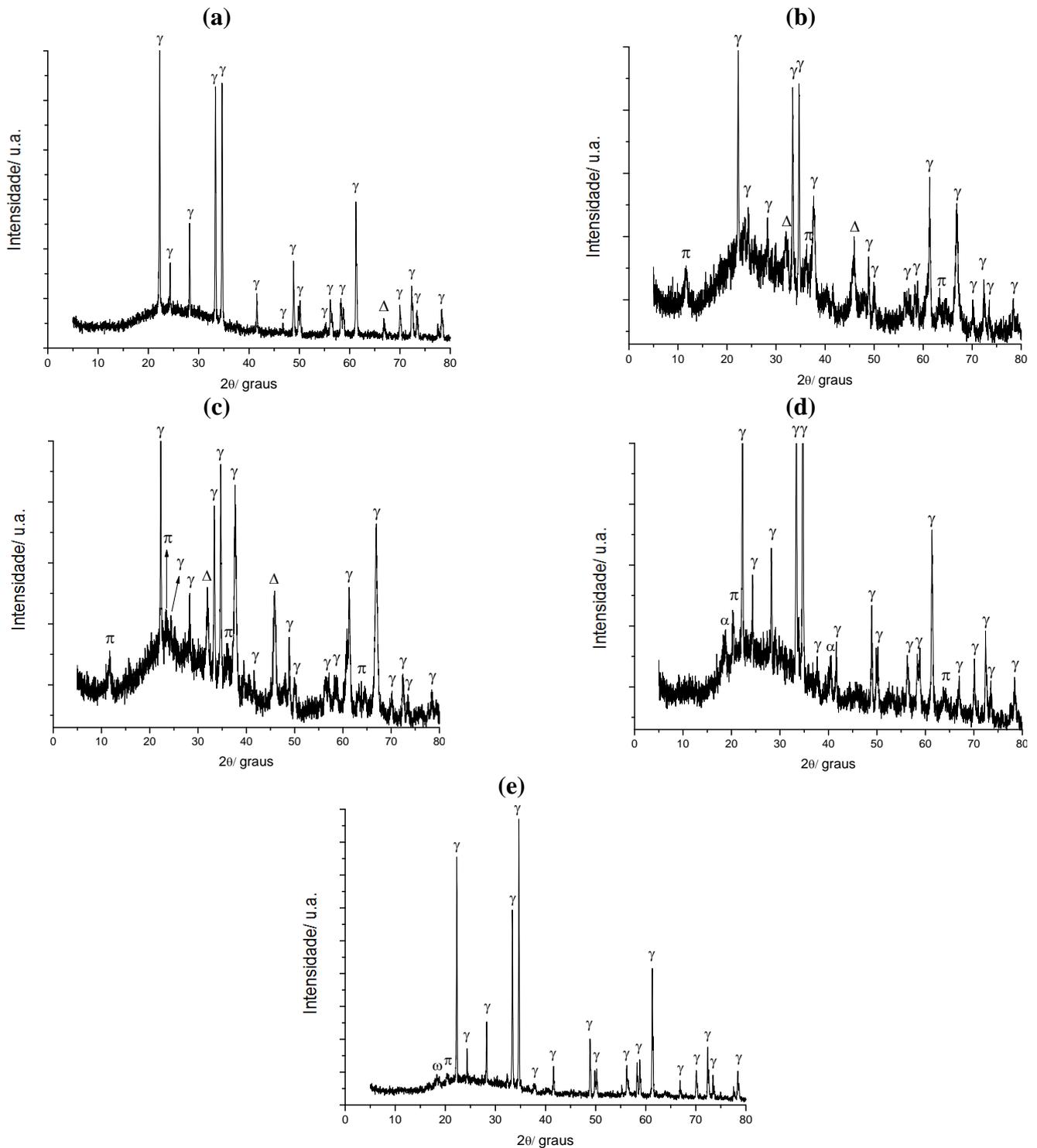


Figura 6. Difratoformas de raios X de resíduos das amostras SOLLi (a), COPLi-1 (b), COPLi-2 (c), COPLi-3 (d) e COPLi-4 (e) tratadas termicamente de 25 até 1200 °C. Os símbolos π , Δ , α e γ correspondem às fases $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, LiAl_5O_8 , $\alpha\text{-LiAlO}_2$ e $\gamma\text{-LiAlO}_2$, respectivamente. Picos marcados com ω correspondem à fases indeterminadas.

Fichas cristalográficas das fases NaNO_3 , $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, α - LiAlO_2 , β - LiAlO_2 , γ - LiAlO_2 e LiAl_5O_8 (tubo de Co)

Card Information

Names: Sodium Nitrate (Nitratine)
 Formula: NaNO_3
 PDF Number: 36-1474
 Quality: star
 Subfiles: inorganic mineral NBS CP EDU EXP

Cell and Symmetry Information

System: rhombohedral
 a: 5.0711 c: 16.8236 Z: 6

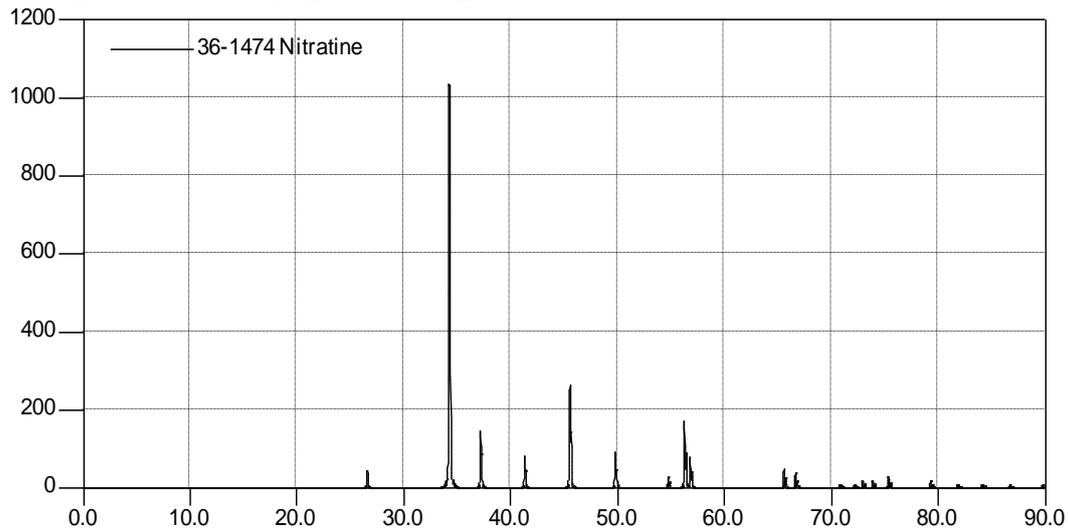


Figura 7. Ficha cristalográfica referente à fase NaNO_3 (tubo Co).

Card Information

Names: Lithium Aluminum Hydroxide Hydrate
 Formula: $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 PDF Number: 40-710
 Quality: indexed
 Subfiles: inorganic COR

Cell and Symmetry Information

System: hexagonal a: 5.103 c: 22.674

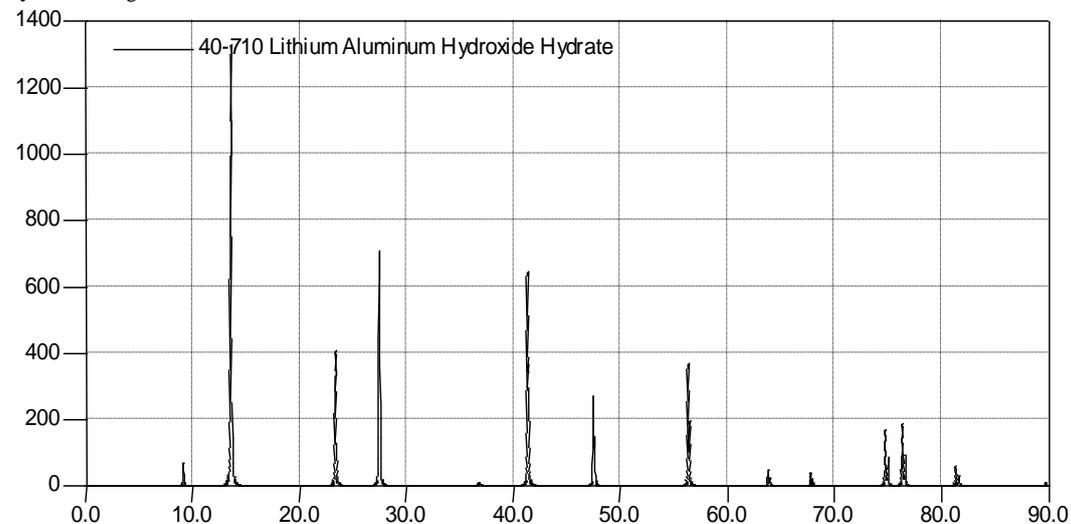


Figura 8. Ficha cristalográfica referente à fase $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (tubo Co).

Card Information

Names: Lithium Aluminum Oxide Hydrate

Formula: $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

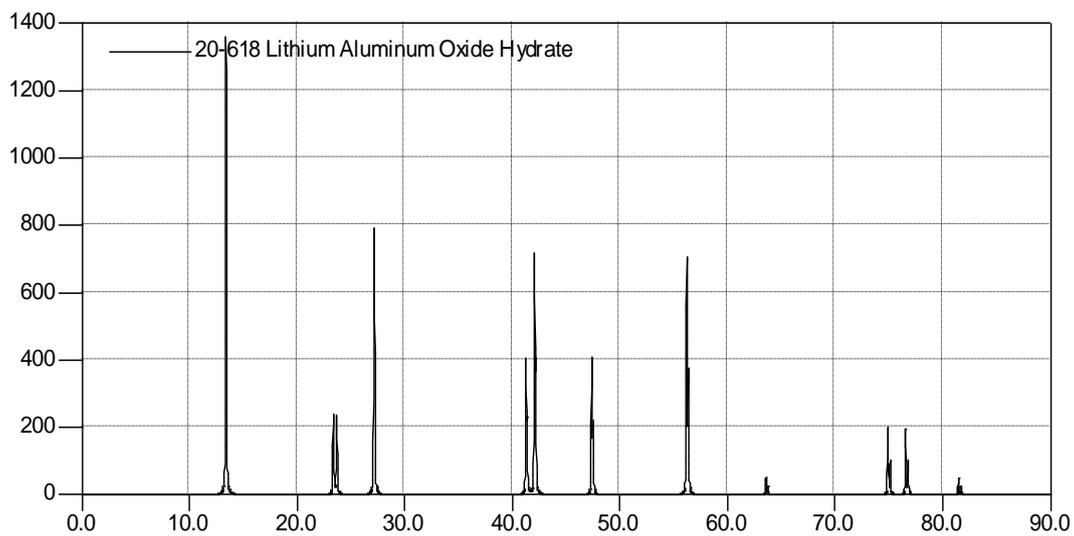
PDF Number: 20-618

Quality: unknown

Subfiles: inorganic

Cell and Symmetry Information

System: hexagonal a: 5.095 c: 22.795

**Figura 9.** Ficha cristalográfica referente à fase $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (tubo Co).**Card Information**

Names: alpha-Lithium Aluminum Oxide

Formula: LiAlO_2

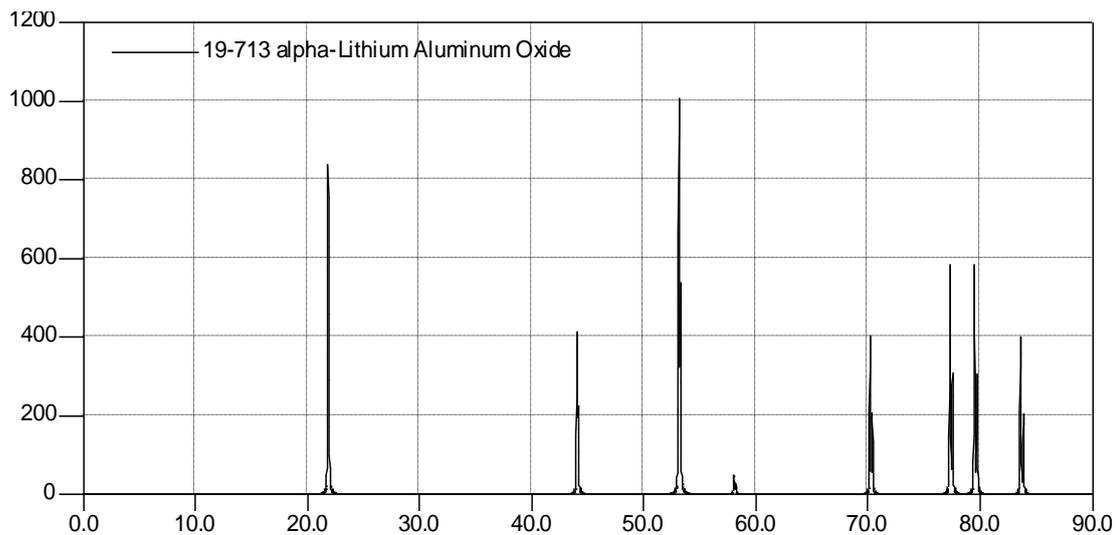
PDF Number: 19-713

Quality: unknown

Subfiles: inorganic COR

Cell and Symmetry Information

System: hexagonal a: 2.800 c: 14.22 Z: 3

**Figura 10.** Ficha cristalográfica referente à fase $\alpha\text{-LiAlO}_2$ (tubo Co).

Card Information

Names: beta-Lithium Aluminum Oxide

Formula: LiAlO_2

PDF Number: 33-785

Quality: calculated

Subfiles: inorganic COR

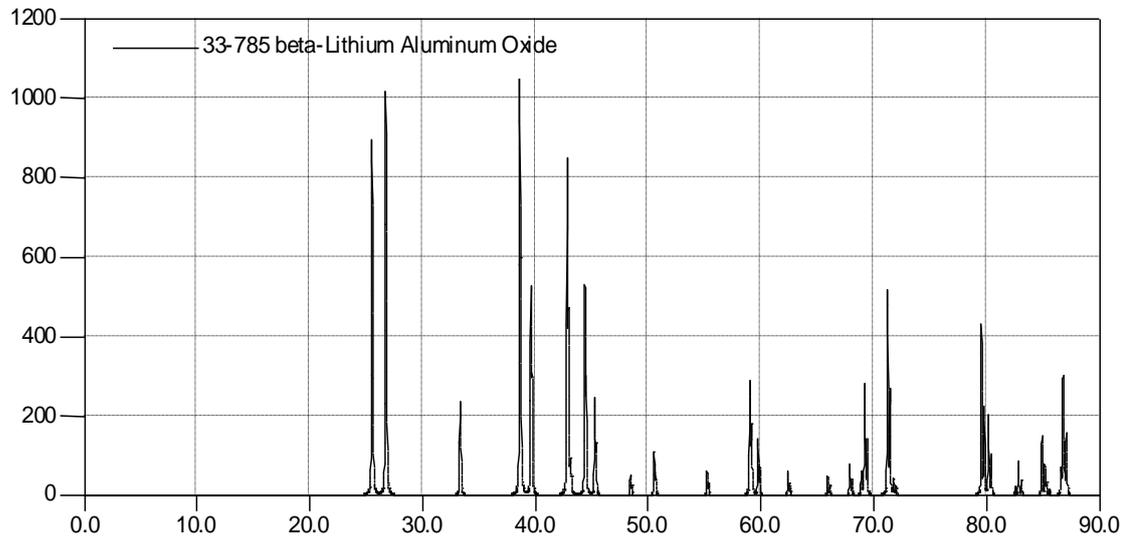
Cell and Symmetry Information

System: orthorhombic

a: 5.28 b: 6.30

c: 4.90

Z: 4

**Figura 11.** Ficha cristalográfica referente à fase $\beta\text{-LiAlO}_2$ (tubo Co).**Card Information**

Names: gamma-Lithium Aluminum Oxide

Formula: LiAlO_2

PDF Number: 18-714

Quality: unknown

Subfiles: inorganic

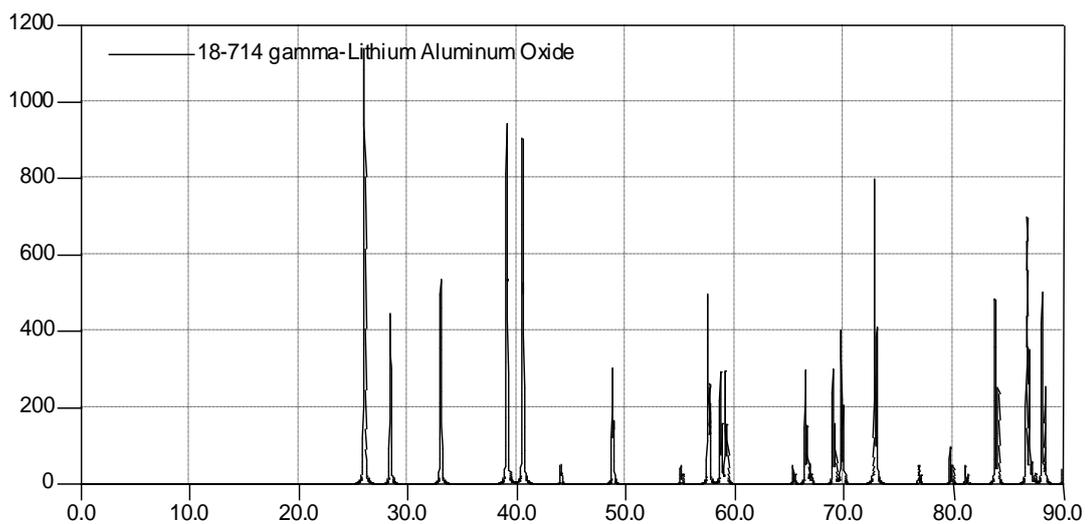
Cell and Symmetry Information

System: tetragonal

a: 5.169

c: 6.268

Z: 4

**Figura 12.** Ficha cristalográfica referente à fase $\gamma\text{-LiAlO}_2$ (tubo Co).

Card Information

Names: Lithium Aluminum Oxide

Formula: LiAl_5O_8

PDF Number: 38-1425

Quality: star

Subfiles: inorganic NBS CP EDU COR

Cell and Symmetry Information

System: cubic

a: 7.9094

Z: 4

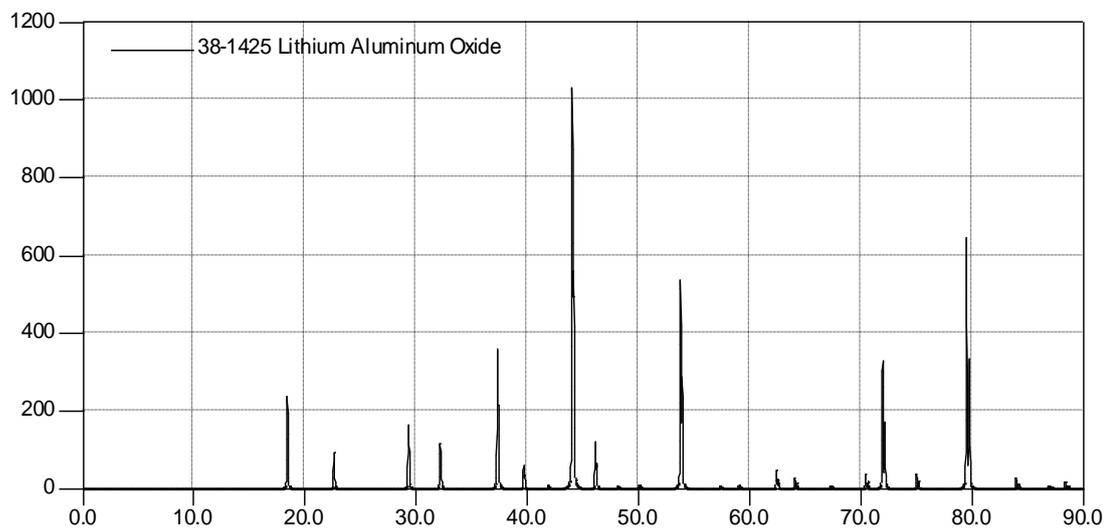


Figura 13. Ficha cristalográfica referente à fase LiAl_5O_8 (tubo Co).

Fichas cristalográficas das fases NaNO_3 , $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, α - LiAlO_2 , β - LiAlO_2 , γ - LiAlO_2 e LiAl_5O_8 (tubo de Cu)

Card Information

Names: Sodium Nitrate (Nitratine)
 Formula: NaNO_3
 PDF Number: 36-1474
 Quality: star
 Subfiles: inorganic mineral NBS CP EDU EXP

Cell and Symmetry Information

System: rhombohedral a: 5.0711 c: 16.8236 Z: 6

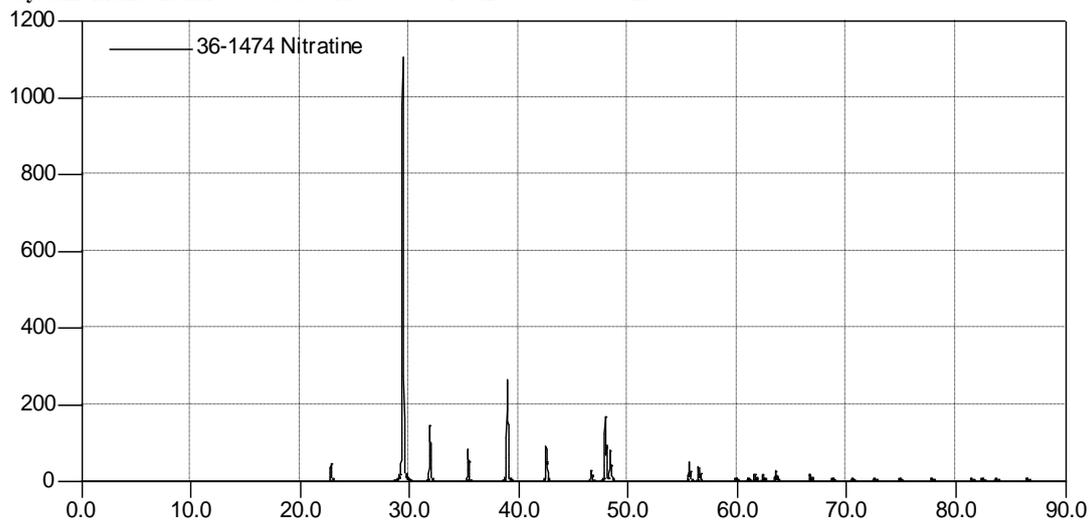


Figura 14. Ficha cristalográfica referente à fase NaNO_3 (tubo Cu).

Card Information

Names: Lithium Aluminum Hydroxide Hydrate
 Formula: $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 PDF Number: 40-710
 Quality: indexed
 Subfiles: inorganic COR

Cell and Symmetry Information

System: hexagonal a: 5.103 c: 22.674

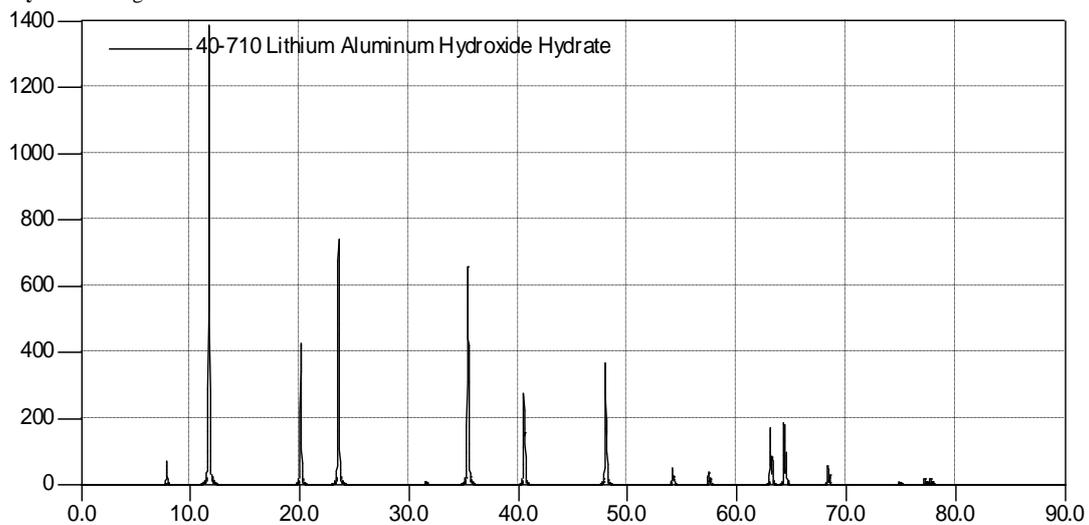
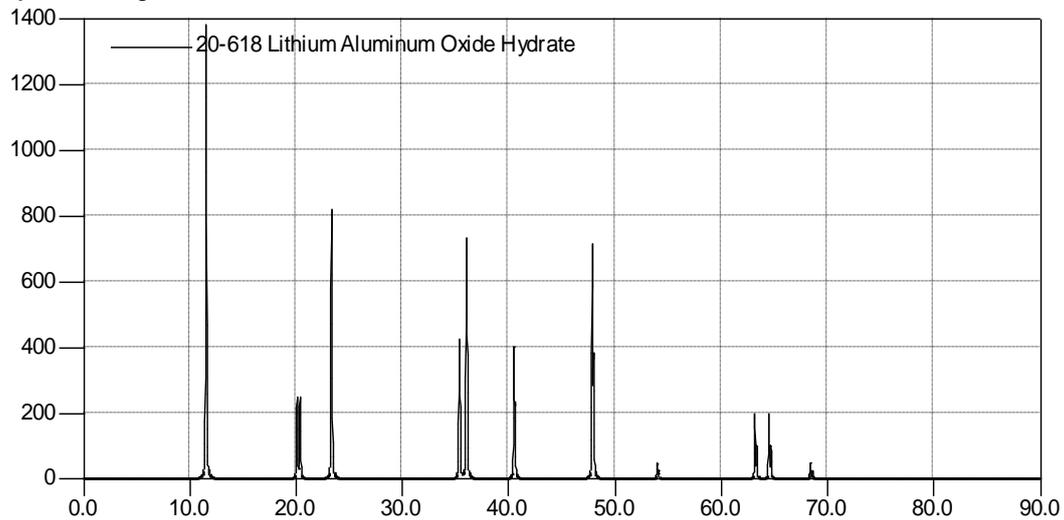
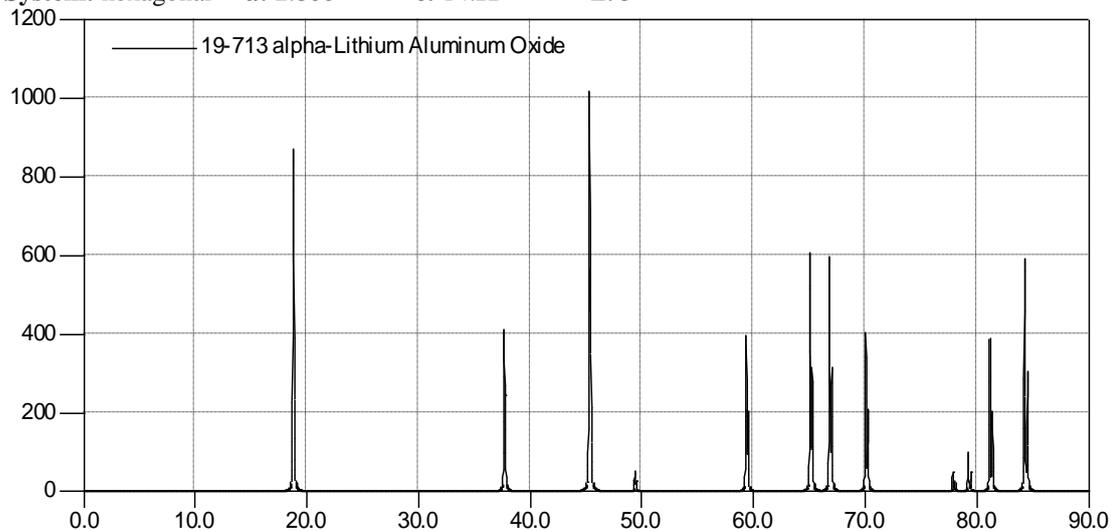


Figura 15. Ficha cristalográfica referente à fase $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (tubo Cu).

Card Information**Names:** Lithium Aluminum Oxide Hydrate**Formula:** $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ **PDF Number:** 20-618**Quality:** unknown**Subfiles:** inorganic**Cell and Symmetry Information****System:** hexagonal **a:** 5.095 **c:** 22.795**Figura 16.** Ficha cristalográfica referente à fase $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (tubo Cu).**Card Information****Names:** alpha-Lithium Aluminum Oxide**Formula:** LiAlO_2 **PDF Number:** 19-713**Quality:** unknown**Subfiles:** inorganic COR**Cell and Symmetry Information****System:** hexagonal **a:** 2.800 **c:** 14.22 **Z:** 3**Figura 17.** Ficha cristalográfica referente à fase $\alpha\text{-LiAlO}_2$ (tubo Cu).

Card Information

Names: beta-Lithium Aluminum Oxide

Formula: LiAlO₂

PDF Number: 33-785

Quality: calculated

Subfiles: inorganic COR

Cell and Symmetry Information

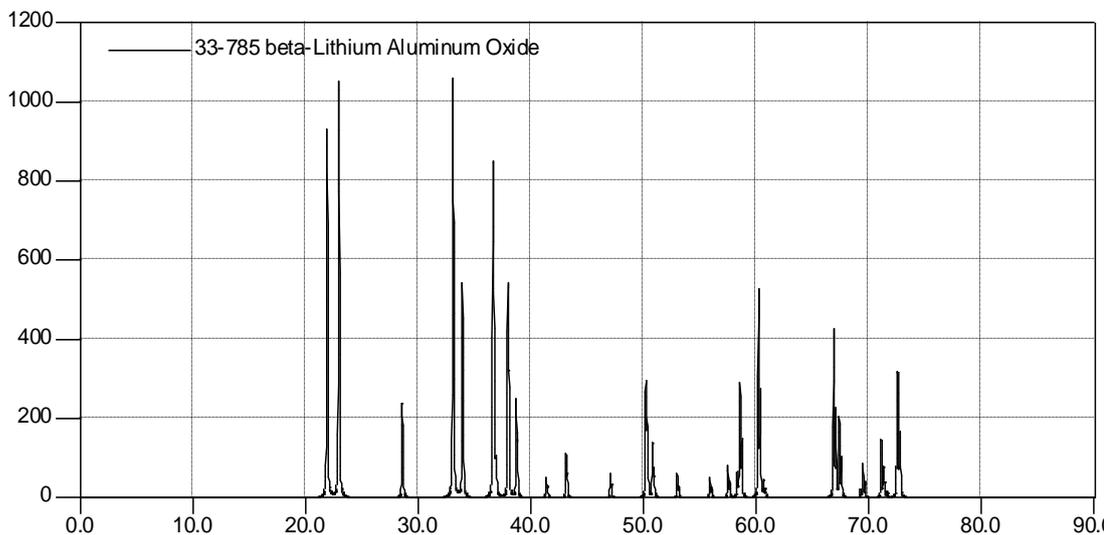
System: orthorhombic

a: 5.28

b: 6.30

c: 4.90

Z: 4

**Figura 18.** Ficha cristalográfica referente à fase β -LiAlO₂ (tubo Cu).**Card Information**

Names: gamma-Lithium Aluminum Oxide

Formula: LiAlO₂

PDF Number: 18-714

Quality: unknown

Subfiles: inorganic

Cell and Symmetry Information

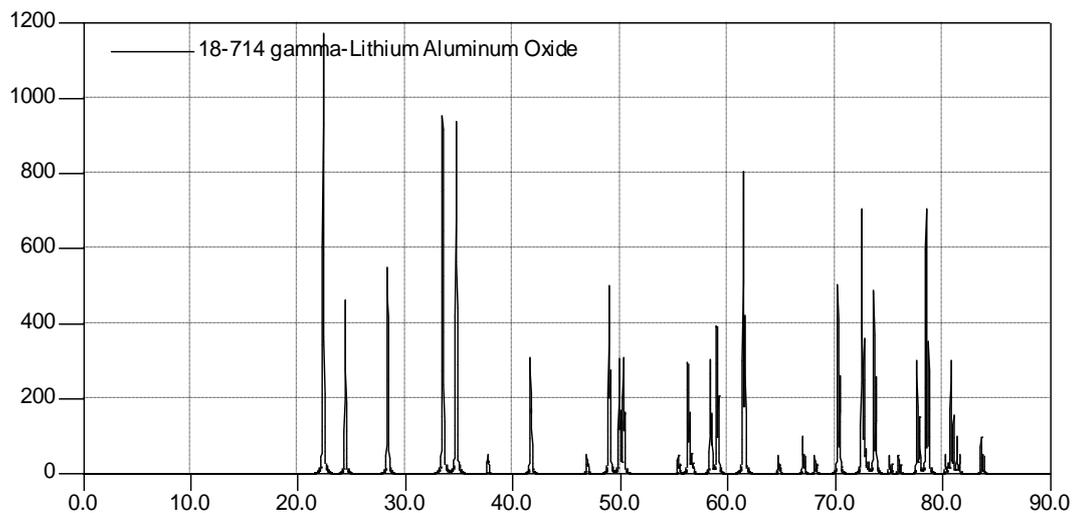
System: tetragonal

Space Group: P41212 (no. 92)

a: 5.169

c: 6.268

Z: 4

**Figura 19.** Ficha cristalográfica referente à fase γ -LiAlO₂ (tubo Cu).

Card Information

Names: Lithium Aluminum Oxide

Formula: LiAl_5O_8

PDF Number: 38-1425

Quality: star

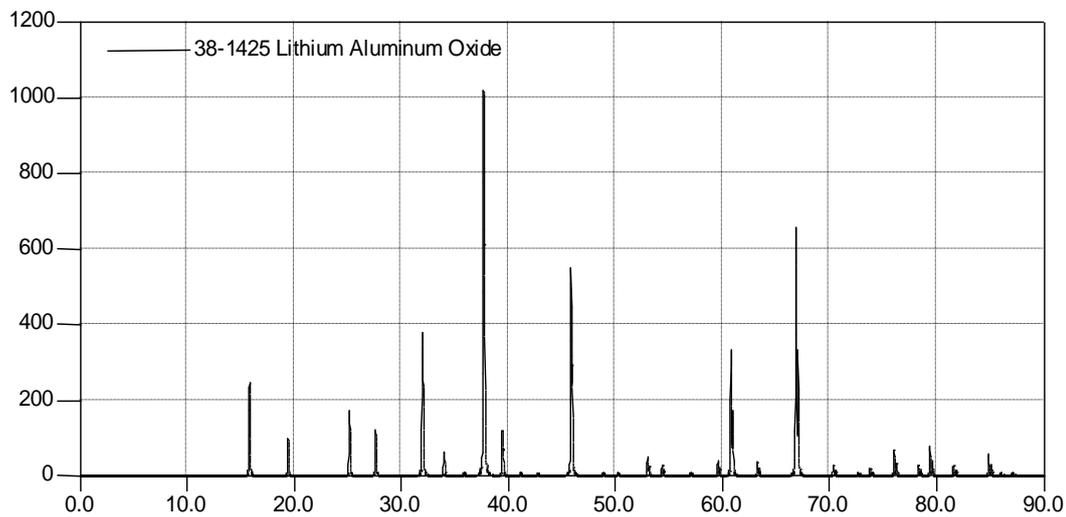
Subfiles: inorganic NBS CP EDU COR

Cell and Symmetry Information

System: cubic

a: 7.9094

Z: 4

**Figura 20.** Ficha cristalográfica referente à fase LiAl_5O_8 (tubo Cu).

Espectro vibracional na região do infravermelho obtido a partir de uma pastilha de brometo de potássio (KBr) prensada sem amostra

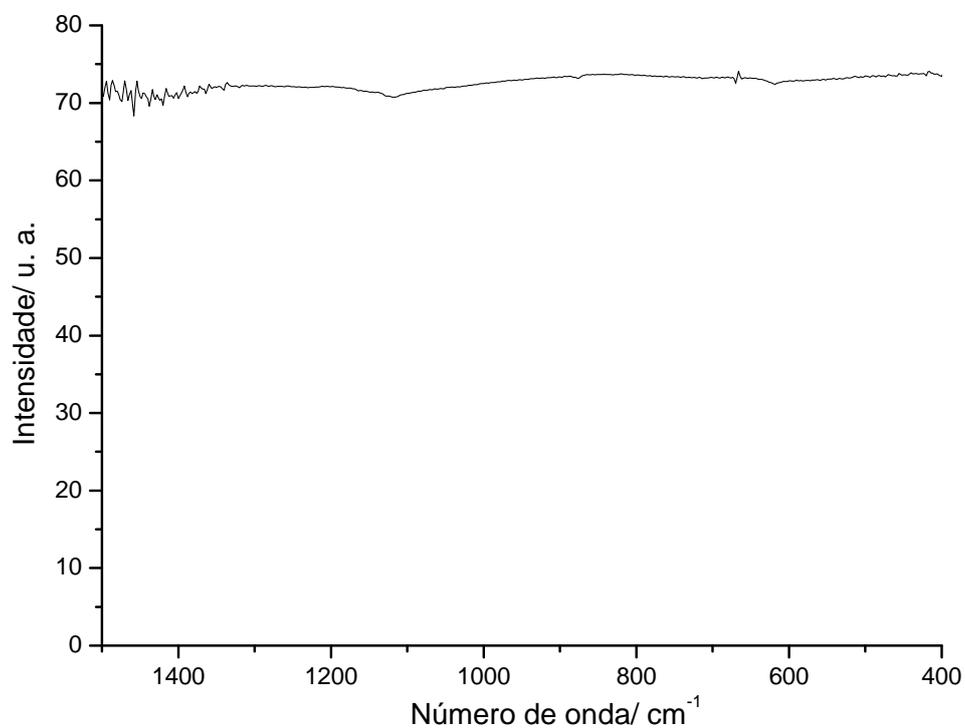


Figura 21. Espectro vibracional na região do infravermelho obtido para uma pastilha de KBr.