

---

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE  
UNICENTRO-PR**

**MARIANE DALPASQUALE**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE  
ALUMÍNIO E ALUMINATOS (Fe, Co e Ni) A  
PARTIR DE NITRATOS E PECTINA CÍTRICA**

**DISSERTAÇÃO**

**GUARAPUAVA-PR**

**2014**

---

---

MARIANE DALPASQUALE

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE  
ALUMÍNIO E ALUMINATOS (Fe, Co e Ni) A  
PARTIR DE NITRATOS E PECTINA CÍTRICA**

Dissertação apresentada á Universidade Estadual do Centro-Oeste como requisito do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Aplicada, para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Dr. Fauze Jacó Anaissi.

Coorientadora: Dra. Eryza Guimarães de Castro.

GUARAPUAVA - PR  
2014

---

D149s

Dalpasquale, Mariane

Síntese e caracterização de óxido de alumínio e aluminatos (Fe, Co e Ni) a partir de nitratos e pectina cítrica / Mariane Dalpasquale. -- Guarapuava, 2013

xix, 79 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Aplicada, 2014

Orientador: Fauze Jacó Anaissi

Co-orientadora: Eriza Guimarães de Castro

Banca examinadora: Cristiane Regina Budziak, Tania Toyomi Tominaga

Bibliografia

1. Alumina. 2. Aluminatos. 3. Técnicas de caracterização. 4. Pigmentos. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química.

CDD 542

---

---

*Dedico este trabalho à minha honrada e batalhadora mãe, Indiamara, pelo amor, apoio e incentivo em todos os momentos, por nunca medir esforços para que eu pudesse alcançar meus objetivos.*

*Às minhas tias Iara, Dione, Ivone, Clair e Clecir, grandes mulheres, pelo exemplo de vida.*

---

---

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela força e coragem para vencer todos os obstáculos, por me dar a oportunidade de crescer mais a cada dia.

À minha mãe e familiares que me acompanham nessa caminhada acadêmica, pela ajuda nos momentos de dificuldade, por acreditar no meu trabalho, pelo carinho e dedicação.

À minha irmã Maite pela amizade e pela paciência em muitos momentos.

Ao Alexandre, pelo apoio e incentivo sempre.

À minha avó Romilda, pela preocupação, carinho, pelas palavras e conselhos.

À Dona Neura e seu Aroldo por toda a ajuda nesse período.

Ao meu orientador, professor Dr. Fauze Jacó Anaissi, pela oportunidade concedida, pelo apoio, pelos ensinamentos e dedicação.

À minha coorientadora Eryza Guimarães de Castro, pelo auxílio nesse período.

A todos os amigos e colegas do LabMat- Laboratório de Materiais e Compostos Inorgânicos da UNICENTRO, pelos momentos de descontração e amizade. Cada um de alguma forma contribuiu para a realização desse trabalho.

Aos companheiros de pesquisa Cristiane e Filipe, pela ajuda sempre pronta e pelas discussões que muito auxiliaram.

À Priscila e Tamara, pelo companheirismo em todos os momentos, pela amizade, por dividirem comigo momentos de alegria, angústia e também de realização. Obrigada por tudo.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química da UNICENTRO que contribuíram para meu aperfeiçoamento profissional.

Aos meus colegas de mestrado que de alguma forma ajudaram na realização dessa pesquisa.

Ao professor Dr. Helton José Alves da Universidade Federal do Paraná – campus Palotina, pelas medidas de BET, ao professor Dr. Sérgio Toshio Fujiwara da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pelas medidas de Espectroscopia Raman, ao professor Dr. Aldo J. G. Zarbin pelas medidas de Espectroscopia Raman e as professoras Dra. Cristiane Regina Budziak e Patrícia Teixeira Marques da Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelas medidas de UV-Vis e FTIR.

---

---

Às secretárias do Programa de Pós-Graduação em Química Neusa e Kamila pela paciência e atenção dada.

A Capes pela bolsa de estudos concedida. Ao CNPq, FINEP e Fundação Araucária pelo suporte financeiro.

A todos que contribuíram de maneira direta ou indireta para a realização desse trabalho, meus sinceros agradecimentos.

---

---

## EPIGRAFE

SE

*Se és capaz de manter tua calma, quando,  
todo mundo ao redor já a perdeu e te culpa.  
De crer em ti quando estão todos duvidando,  
e para esses no entanto achar uma desculpa.*

*Se és capaz de esperar sem te desesperares,  
ou, enganado, não mentir ao mentiroso.  
Ou, sendo odiado, sempre ao ódio te esquivares,  
e não parecer bom demais, nem pretensioso.*

*Se és capaz de pensar – sem que a isso só te atires,  
de sonhar – sem fazer dos sonhos teus senhores.  
Se, encontrando a desgraça e o triunfo, conseguires,  
tratar da mesma forma a esses dois impostores.*

*Se és capaz de sofrer a dor de ver mudadas,  
em armadilhas as verdades que disseste.  
E as coisas, por que deste a vida estraçalhadas,  
e refazê-las com o bem que pouco te reste.*

*Se és capaz de arriscar numa única parada,  
tudo quanto ganhaste em toda a tua vida.  
E perder e, ao perder, sem nunca dizer nada,  
resignado, tornar ao ponto de partida.*

*De forçar coração, nervos, músculos, tudo,  
a dar seja o que for que neles ainda existe.  
E a persistir assim quando, exausto, contudo,  
resta a vontade em ti, que ainda te ordena: persiste!*

*Se és capaz de, entre a plebe, não te corromperes,  
e, entre reis, não perder a naturalidade.  
E de amigos, quer bons, quer maus, te defenderes,  
se a todos podes ser de alguma utilidade.*

*Se és capaz de dar, segundo por segundo,  
ao minuto fatal todo valor e brilho.  
Tua é a Terra com tudo o que existe no mundo,  
e – o que ainda é muito mais – és um Homem, meu  
filho!*

*(Rudyard Kipling)*

---

---

## RESUMO

O óxido de alumínio ou alumina é um material amplamente utilizado na indústria, devido as suas propriedades térmicas, mecânicas e refratárias. Ao ser misturado com outros óxidos de metais dá origem a espécie aluminato, que tem aplicação importante na área de pigmentos. Neste trabalho apresentamos a preparação e caracterização de óxido de alumínio e aluminatos obtidos pela gelificação da suspensão de pectina cítrica e nitratos. Os aluminatos são caracterizados pela presença do grupo oxianion aluminato ( $\text{AlO}_2^-$ ). Quando combinado na forma de óxidos mistos apresenta estrutura de espinélio de fórmula geral  $[\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}]$  contendo alumínio como  $\text{Al}^{3+}$ . Optamos como espécies  $\text{A}^{2+}$  os íons ferro(III), cobalto(II) e níquel(II), formando possivelmente  $[\text{Fe}(\text{Al}_2\text{O}_4)]$ ,  $[\text{Co}(\text{Al}_2\text{O}_4)]$  e  $[\text{Ni}(\text{Al}_2\text{O}_4)]$ . Os sólidos foram caracterizados por análise térmica, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura com análise quantitativa por energia dispersiva, espectroscopia eletrônica e vibracional. Os difratogramas mostram a formação de fases não cristalinas, caracterizadas pela ausência de picos de difração que podem ser atribuídas à temperatura de calcinação empregada. Resíduos de matéria orgânica foram identificados pelas curvas de TG e pelos espectros Raman. Imagens de MEV mostraram materiais com morfologia diversificada, com a presença de poros, fato que foi confirmado através de análises de BET. Os resultados de caracterização demonstram viabilidade na preparação de novos óxidos com morfologia e composição induzida pelo polissacarídeo, com aplicação como pigmentos.

Palavras – chave: alumina, aluminatos, técnicas de caracterização, pigmentos.

---



---

## ABSTRACT

The aluminium oxide or alumina is a material widely used in industry, due to their thermal properties, mechanical and refractory. When mixed with other metal oxides originates aluminate species, which have important applications in the field of pigments. This work we present the preparation and characterization of aluminium oxide and aluminate obtained by gelation of the suspension of citrus pectin and nitrates. Aluminates are characterized by the presence of the group oxyanion aluminate ( $\text{AlO}_2^-$ ). When combined in the form of a mixed oxide of spinel structure has the general formula  $[\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}]$  containing aluminium as  $\text{Al}^{3+}$ . We chose species as  $\text{A}^{2+}$  ions iron (III), cobalt (II) and nickel (II), possibly forming  $[\text{Fe}(\text{Al}_2\text{O}_4)]$ ,  $[\text{Co}(\text{Al}_2\text{O}_4)]$  and  $[\text{Ni}(\text{Al}_2\text{O}_4)]$ . The solids were characterized by thermal analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy with quantitative analysis by energy dispersive, electronic and vibrational spectroscopy. The diffractograms showed the formation of non-crystalline phases, characterized by the absence of diffraction peaks that can be attributed to the calcination temperature applied. Waste organic matter was identified by the TG curves and the Raman spectrum. MEV images showed materials with diverse morphology, with the presence of pores, a fact that was confirmed by BET analysis. The characterization results demonstrate the feasibility of preparing new oxide with morphology and composition induced by the polysaccharide, with application as pigments.

Keywords: alumina, aluminates, characterization techniques, pigments.

---

---

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Pectina de alto teor de metoxilação .....	6
Figura 2 - Pectina de baixo teor de metoxilação .....	6
Figura 3 – Transformações de fase da alumina em função da temperatura .....	8
Figura 4 – Célula unitária representando a estrutura espinélio $\gamma$ - $Al_2O_3$ .....	9
Figura 5 – Estrutura hexagonal compacta da $\alpha$ - $Al_2O_3$ .....	9
Figura 6 – Estrutura do oxiânion aluminato.....	11
Figura 7 - Pectina Cítrica.....	15
Figura 8 - Fluxograma da metodologia de síntese para os novos materiais. ....	16
Figura 9 – Composições aplicadas nos testes iniciais. ....	17
Figura 10 – Composições dos aluminatos preparados neste trabalho.....	18
Figura 11 - Curva TG/DTA para o material (pectina/alumínio) obtido na forma de gel .....	27
Figura 12 - Curvas termogravimétricas da pectina cítrica em pó .....	29
Figura 13 - Curvas termogravimétricas do nitrato de alumínio nonahidratado .....	30
Figura 14 - Curvas termogravimétricas da alumina comercial.....	30
Figura 15 - Imagens obtidas por MEV: a) pectina cítrica e b) alumina comercial.....	31
Figura 16 - Difratogramas de raios X dos precursores e alumina comercial .....	32
Figura 17 - Espectros vibracionais (FTIR) para os precursores (pectina e nitrato de alumínio) e material de referência .....	34
Figura 18 – Imagem do gel (pectina/alumínio) formado .....	35
Figura 19 - Curvas termogravimétricas dos materiais Pectina - 0,5g Al, Pectina - 1,0g Al e Pectina - 1,5g Al.....	37
Figura 20 - Imagens dos novos materiais: a) Pectina - 0,5g Al; b) Pectina - 1,0g Al e c) Pectina - 1,5g Al .....	38
Figura 21 – Difratogramas dos testes Pectina - 0,5g Al, Pectina - 1,0g Al e Pectina - 1,5g Al .....	39
Figura 22 - Espectros vibracionais (FTIR) dos testes Pectina - 0,5g Al; Pectina - 1,0g Al e Pectina - 1,5g Al.....	40
Figura 23 – Curvas termogravimétricos do óxido de alumínio $Al_{(pec)}$ .....	42
Figura 24 – Espectro Raman do óxido de alumínio $Al_{(pec)}$ .....	43

---

---

Figura 25– Medida de espectroscopia de energia dispersiva das amostras Al <sub>(pec)</sub> tratadas termicamente: a) 600°C e b) 1200°C.....	44
Figura 26 – Espectros na região do UV-Vis e fotografia do material pulverizado Al <sub>(pec)</sub> .....	44
Figura 27 – Imagem dos géis formados com: a) pectina/alumínio/cobalto;.....	46
Figura 28 – Curvas termogravimétricas do composto Co-Al <sub>(pec)</sub> .....	47
Figura 29 - Curvas termogravimétricas do composto Fe-Al <sub>(pec)</sub> .....	47
Figura 30 - Curvas termogravimétricas do composto Ni-Al <sub>(pec)</sub> .....	48
Figura 31 – Imagens de MEV para os aluminatos: a) Cobalto; b) Ferro, e c) Níquel	50
Figura 32 – Medida de espectroscopia de energia dispersiva para os aluminatos: a) Cobalto, b) Ferro, e c) Níquel .....	51
Figura 33 - Difractogramas de raios X para os aluminatos .....	52
Figura 34 - Espectros vibracionais (FTIR) dos aluminatos de cobalto, ferro e níquel	53
Figura 35 – Espectro Raman do aluminato Co-Al <sub>(pec)</sub> .....	54
Figura 36 - Espectro Raman do aluminato Fe-Al <sub>(pec)</sub> .....	55
Figura 37 - Espectro Raman do aluminato Ni-Al <sub>(pec)</sub> .....	55
Figura 38 - Espectro na região do UV-Vis e fotografia do aluminato Co-Al <sub>(pec)</sub> .....	56
Figura 39 - Espectro na região do UV-Vis e fotografia do aluminato Fe-Al <sub>(pec)</sub> .....	57
Figura 40 - Espectros na região do UV-Vis e fotografia do aluminato Ni-Al <sub>(pec)</sub> .....	57
Figura 41 – Padrões incolor (placa esquerda) e branco (placa direita) .....	59
Figura 42– Fotografias dos testes aplicados para o material Al <sub>(pec)</sub> .....	59
Figura 43 – Fotografias dos testes aplicados para o aluminato de cobalto .....	60
Figura 44 - Fotografias dos testes aplicados para o aluminato de ferro .....	60
Figura 45 - Fotografias dos testes aplicados para o aluminato de níquel .....	60

---

---

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes utilizados na preparação de novos materiais. ....	14
Tabela 2 – Composições químicas estimadas das amostras obtidas .....	43
Tabela 3 – Propriedades texturais para o material Al <sub>(pec)</sub> .....	45
Tabela 4 - Dados analíticos do TG-DTA (Figuras 23, 28, 29 e 30) .....	49
Tabela 5 – Porcentagem de metais cobalto, ferro e níquel nos materiais .....	51
Tabela 6 – Atribuições das principais bandas de FTIR para os aluminatos .....	53
Tabela 7 – Propriedades texturais para os aluminatos .....	58

---

---

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Padrão de decomposição estimado da pectina cítrica .....	15
--	----

---

---

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al – alumínio

Al(OH)<sub>3</sub> – gibbsita

AlO(OH) – boehmita

AlO(OH)<sub>3</sub> – diaspório

AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – óxido ternário

AlO<sup>-2</sup> - grupo oxianion

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – óxido de alumínio ou alumina

Al<sub>(pec)</sub> – mistura alumínio com pectina

AlO<sub>4</sub> – alumina com coordenação tetraédrica

AlO<sub>6</sub> – alumina com coordenação octaédrica

BET – teoria de adsorção multimolecular

CFC – cúbica de face centrada

Co - cobalto

CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – aluminato de cobalto

Co – Al<sub>(pec)</sub> – mistura alumínio, cobalto e pectina

C<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub> – notação geral de hidrato de carbono

DRIFT – espectroscopia de infravermelho por reflectância difusa

DRX – análise por difração de raios X

DTG – curva termogravimétrica derivada

EDS – espectroscopia de energia dispersiva

Exo – exotérmica

Endo – endotérmica

Fe - ferro

Fe – Al<sub>(pec)</sub> – mistura alumínio ferro, e pectina

---

---

FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – aluminato de ferro

FTIR – espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

HMP – alto teor de metoxilação

H<sub>2</sub>O – água

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

KBr – brometo de potássio

LMP – baixo teor de metoxilação

MEV – Microscopia Eletrônica de varredura

MM – massa molar

M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – forma genérica da alumina

N<sub>2</sub> – gás nitrogênio

Ni - níquel

NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – aluminato de níquel

Ni – Al<sub>(pec)</sub> – mistura alumínio, níquel e pectina

NO<sub>2</sub> – grupamento nitrato

O - oxigênio

pH – potencial de hidrogênio

Temp. (Cel) – temperatura em graus Celsius

TG/DTA – análise termogravimétrica e análise térmica diferencial

UV-Vis – UV - visível

---

---

## LISTA DE SÍMBOLOS

cm – centímetro

g – o grama

kV – quilovolts

m -metros

mW – megawatt

mA – miliAmpere

mL – mililitro

min – minuto

mol – moles

nm – nanômetro

s – segundos

$\gamma$  – gama

$\lambda$ – comprimento de onda da radiação eletromagnética

---



---

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>3</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>4</b>
3.1 POLISSACARÍDEOS .....	4
3.1.1 Pectina Cítrica .....	5
3.2 ÓXIDO DE ALUMÍNIO/ALUMINA COMERCIAL .....	6
3.3 ÓXIDO DE ALUMÍNIO: APLICAÇÃO COMO MATRIZ PARA PIGMENTOS.....	9
3.4 ALUMINATOS .....	11
3.4.1 Aluminato de Cobalto .....	11
3.4.2 Aluminato de Ferro .....	12
3.4.3 Aluminato de Níquel .....	12
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	<b>14</b>
4.1 LOCAL DO EXPERIMENTO .....	14
4.2 MATERIAIS .....	14
4.3 MÉTODOS .....	15
4.3.1 Síntese 1 – Testes Iniciais.....	16
4.3.2 Síntese 2 – Preparação de Aluminatos de Cobalto, Ferro e Níquel .....	17
4.3.3 Testes Aplicados – Pigmentos .....	19
4.4 EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS .....	19
4.4.1 Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA).....	19
4.4.2 Difração de Raios X (DRX).....	20
4.4.3 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível (UV-Vis) .....	20
4.4.4 Espectroscopia de Correlação Fotônica – Tamanho de Partícula.....	21
4.4.5 Espectroscopia Raman .....	22
4.4.6 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR).....	23
4.4.7 Medidas de Área Superficial (BET) .....	24
4.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS).....	25
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>27</b>

---

---

5.1 ANÁLISE TÉRMICA (TG/DTA) EXPLORATÓRIA PARA OS GÉIS .....	27
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES E MATERIAL DE REFERÊNCIA ..	28
5.2.1 Análise térmica (TG/DTA) .....	28
5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	30
5.2.3 Difração de Raios X.....	31
5.2.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier .....	32
5.3 SÍNTESE 1 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS INICIAIS .....	34
5.3.1 Análise Térmica.....	35
5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	37
5.3.3 Difração de Raios X.....	38
5.3.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier .....	39
5.3.5 Escolha do Material.....	40
5.4 CARACTERIZAÇÕES COMPLEMENTARES DA COMPOSIÇÃO ESCOLHIDA	41
5.4.1 Análise Térmica.....	41
5.4.2 Espectroscopia Raman .....	42
5.4.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva .....	43
5.4.4 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível.....	44
5.4.5 Espectroscopia de Correlação Fotônica – Tamanho de Partícula e Medidas de Área Superficial .....	44
5.5 SÍNTESE 2 – CARACTERIZAÇÃO DOS ALUMINATOS DE COBALTO, FERRO E NÍQUEL .....	45
5.5.1 Análise Térmica.....	46
5.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva .....	49
5.5.3 Difração de Raios X.....	51
5.5.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier .....	52
5.5.5 Espectroscopia Raman .....	54
5.5.6 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis .....	55
5.5.7 Espectroscopia de Correlação Fotônica – Tamanho de Partícula e Medidas de Área Superficial .....	57
5.6 TESTES APLICADOS .....	58
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>61</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>62</b>

---

---

PERSPECTIVAS FUTURAS.....	77
CURRÍCULO .....	78

---

---

## 1 INTRODUÇÃO

Com o objetivo de atender às novas necessidades do mercado, a investigação/pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais vem se tornando objeto de muitos trabalhos científicos, que buscam suprir limitações de materiais convencionais através das infinitas possibilidades de combinação de precursores.

Nesse sentido, a busca por inovações, por tecnologias insólitas e o desejo por novas funcionalidades, requer materiais com propriedades versáteis [1], os quais podem ser preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos, constituindo uma alternativa para produzir materiais com propriedades superiores às apresentadas por seus componentes individuais, com inúmeras funções e ampla faixa de aplicações [2].

As condições de preparação, a escolha dos componentes orgânicos e inorgânicos, determinam a estrutura molecular, a morfologia e também as propriedades desses compostos. As principais aplicações de materiais preparados pela combinação orgânico/inorgânico são na óptica, eletrônica, optoeletrônica, mecânica, como sensores, membranas, entre outros [2].

Devido à necessidade de inovações no mercado, como parte orgânica na preparação de novos materiais, polímeros orgânicos passaram a ser utilizados com maior frequência devido a sua processabilidade e flexibilidade [3]. Já como parte inorgânica, os óxidos tem se destacado, como por exemplo, o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que apresenta alta dureza, boa resistência ao desgaste, excelente estabilidade contra ataque químico e oxidação, além de boa estabilidade térmica [4]. Em decorrência dessas propriedades, suas principais aplicações são como suporte de catalisadores, cerâmica estrutural e material óptico [5,6,7].

Como característica importante, o óxido de alumínio apresenta-se como um material polimorfo, e por conta disso ao aquecê-lo obtém-se uma mistura de aluminas, devido às temperaturas de transição de fase estarem muito próximas [8]. Geralmente, a forma mais empregada para os tipos de aplicações citados anteriormente é a  $\gamma$ -alumina, devido a sua elevada área superficial específica, mesmo sendo a fase cristalina  $\alpha$ -alumina mais resistente que as demais formas de aluminas de transição [6,9].

Para aluminas de transição como a  $\gamma$ -alumina, além de aplicações usuais como suporte catalítico, material refratário, etc., a aplicação como matriz em pigmentos tem ganhado importância na busca pela substituição dos pigmentos já

---

existentes, gerando novas colorações para aplicações principais em esmaltes e tintas automotivas, entrando em consenso com questões socioeconômicas e ambientais [10,11].

Com o intuito de desenvolver novas metodologias de preparação de materiais, em especial óxidos, neste trabalho realizou-se uma mistura entre um polissacarídeo/pectina cítrica (parte orgânica) e nitrato de alumínio (parte inorgânica). A mistura foi aquecida com controle de temperatura (80°C) até a gelatinização da pectina (aproximadamente 240 minutos), caracterizada pela formação de um coloide. Após este procedimento, o coloide foi calcinado (600°C) e o sólido resultante, caracterizado para verificar suas propriedades morfológicas, estruturais, térmicas, etc. Em seguida foram realizadas novas misturas adicionando nitratos de metais de transição (cobalto, ferro e níquel), obtendo óxidos mistos denominados de aluminatos ou sais contendo oxiânion  $[AlO_2^-]$ . Testes iniciais para esses materiais foram realizados, aplicando-os como pigmentos de esmaltes, obtendo resultados satisfatórios.

---

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo a preparação de óxido de alumínio pela combinação entre pectina cítrica e nitrato de alumínio e derivados (com ferro, cobalto e níquel) denominados aluminatos.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar a mistura pectina cítrica e nitrato de alumínio em proporções diferentes;
- Caracterizar os géis formados por análise térmica TG/DTA para encontrar a temperatura adequada de calcinação;
- Calcinar os materiais e realizar uma caracterização preliminar do material formado por: análise térmica (TG/DTA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios X (DRX);
  - Verificar a melhor condição de trabalho dentre as proporções utilizadas;
  - Reproduzir o material escolhido;
  - Realizar nova caracterização incluindo as técnicas de: espectroscopia de energia dispersiva (EDS); espectroscopia Raman; teoria de adsorção multimolecular (BET), entre outras;
  - Preparar os aluminatos de ferro, cobalto e níquel;
  - Caracterizar os aluminatos;
  - Realizar testes para os materiais caracterizados como pigmentos de esmaltes.

---

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 POLISSACARÍDEOS

Polissacarídeos são produtos de uma condensação de dez ou mais monossacarídeos, que fazem ligações glicosídicas para formá-lo, portanto polissacarídeos são formados por imensas cadeias poliméricas de monossacarídeos, tendo por esse motivo elevado peso molecular, gerando moléculas ramificadas ou lineares, contendo átomos de oxigênio ao longo de sua cadeia, sendo considerados carboidratos complexos [12,13].

É a forma predominante de carboidratos na natureza, sua fórmula molecular constitui-se de carbono, hidrogênio e oxigênio, representando um hidrato de carbono  $C_x(H_2O)_y$ . As propriedades funcionais de polissacarídeos são determinadas pelas características estruturais dos monômeros que a constituem. Se o polissacarídeo contiver apenas um tipo de monossacarídeo é chamado de homopolissacarídeo, se for composto de dois ou mais tipos de monossacarídeos são denominados heteropolissacarídeos [14].

Polissacarídeos são classificados também como biopolímeros, podendo ser encontrados na natureza, sobre diferentes formas e com diversas aplicações. Podem ser obtidos através da extração de diferentes partes da planta (caule, raízes, sementes, etc.), como é o caso do amido que atua como reserva energética. Podem também ser encontrados nos tecidos vegetais, onde auxiliam na manutenção da integridade estrutural, tendo como exemplo a pectina em plantas terrestres e o ágar e o alginato em plantas marinhas [15, 16].

Quando comparados a polímeros sintéticos como plásticos, tecidos, silicones, entre outros materiais, os polissacarídeos apresentam inúmeras vantagens: abundância na natureza; obtenção através de fontes renováveis; apresentam propriedades dificilmente reproduzidas em laboratórios químicos; menor custo envolvido; são materiais biodegradáveis [17, 18, 19].

Existe uma grande aplicabilidade dos polissacarídeos na indústria alimentícia, biomédica e farmacêutica, tendo a capacidade de estabilizar, espessar e gelificar soluções, além de formar géis quando em solução [20]. Além disso, podem atuar também na preparação de novos materiais na área farmacêutica, devido às propriedades adsorventes do material ou em atividades biológicas. Devido à

---

variedade de composições, propriedades e estruturas desses materiais, é crescente o interesse do mercado na expansão de seu uso [21].

À estrutura química de polissacarídeos estão associadas as suas propriedades físico-químicas, podendo ser neutro ou iônico, rico em grupos OH que causam seu caráter hidrofílico. Dependendo das condições do meio são solúveis em água ou haverá a formação de géis. A gelificação de polissacarídeos ocorre por: aquecimento da solução; resfriamento da solução; misturas de dois ou mais polissacarídeos e pela remoção de monossacarídeos específicos [21,17].

### 3.1.1 Pectina Cítrica

As substâncias pécticas são polissacarídeos estruturais, que formam um grupo complexo de polissacarídeos que são encontrados na parede celular primária e nas camadas intercelulares de plantas terrestres. Estão associadas à celulose, hemicelulose e lignina, sendo encontradas em tecidos vegetais, principalmente em tecidos de frutos por serem macios [22,23,24].

Em sua composição encontram-se unidades de  $\alpha$ -D-ácidos galacturônicos vinculados por ligações glicosídicas  $\alpha$ -1,4 com graus variáveis de grupos carboxila metil esterificados, de cadeia linear, sendo uma molécula complexa por variar com a metodologia de extração, a matéria prima de onde provem, e da localização desse material [25,26]. Quimicamente a pectina é um polímero heterogêneo, com composição que pode variar em todos os níveis, sendo possível que diferentes regiões de uma mesma molécula tenham composições diferentes, e entre lotes de amostras a composição estimada também pode variar [27].

As pectinas são produzidas principalmente através de cascas de frutas cítricas (laranja, limão e lima) e da polpa da maçã, sendo extraídas em condições levemente ácidas e em altas temperaturas, apresentando elevado peso molecular: 20.000 a 360.000 g/mol [28].

Entre suas principais propriedades destacam-se a viscosidade, a capacidade de formar géis e o poder estabilizante. Em relação à capacidade formar géis, a pectina depende diretamente do número de grupos polares livres e do pH da solução [25, 27].

A razão entre a quantidade de ácidos galacturônicos esterificados e os grupamentos metílicos é chamado de grau de metoxilação, que tem influência importante nas propriedades da pectina. Pectinas comerciais geralmente apresentam um grau de esterificação de 50%, podendo ser divididas em duas classificações: alto



---

teor de metoxilação (HMP) e baixo teor de metoxilação (LMP), conforme Figura 1 [28,29,30].

Pectinas de alto teor de metoxilação apresentam teores na faixa de 55-75%, formam géis em pH baixo, em torno de 3,0 ou menos, já pectinas de baixo teor de metoxilação apresentam teores entre 15-45%, precisam de uma quantidade controlada de cálcio ou outros cátions divalentes para ocorrer a formação de géis [28,29,31].

Como aplicações principais, pectinas são utilizadas, sobretudo na indústria alimentícia para aumentar a viscosidade e maciez de alguns alimentos, como estabilizante, protetor, prevenindo à flotação, com aplicações em doces, geleias de frutas e produtos lácteos. Também é utilizada na indústria farmacêutica devido a sua capacidade de formar géis, além de propriedades de promoção à saúde. Como outros usos industriais, a pectina pode ser empregada na formação de filmes biodegradáveis, adesivos, espumas, plastificantes, entre outros [28].

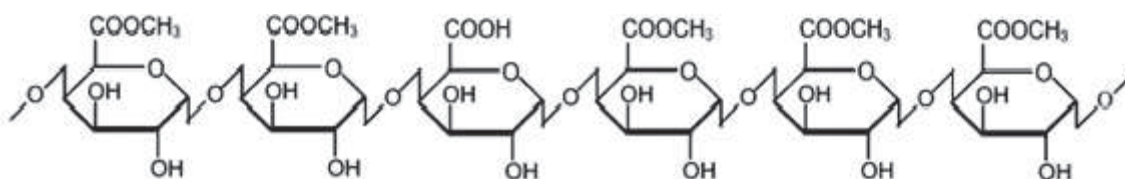


Figura 1 - Pectina de alto teor de metoxilação

[32]

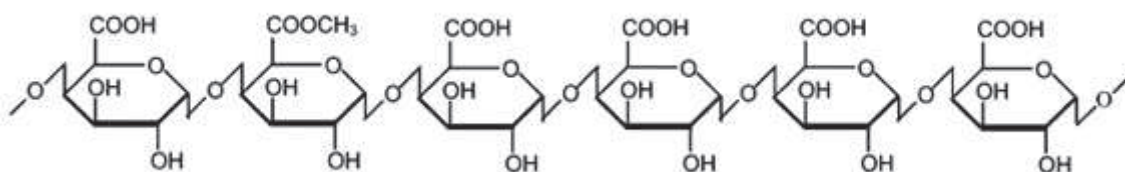


Figura 2 - Pectina de baixo teor de metoxilação

[32]

### 3.2 ÓXIDO DE ALUMÍNIO/ALUMINA COMERCIAL

O óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ou alumina comercial é um versátil óxido cerâmico, de cor branca, com propriedades anfóteras, com inúmeras aplicações por ter variadas propriedades físicas que decorrem de sua cristalinidade e pureza que variam em função do material precursor e também em função da temperatura de calcinação. A temperatura na qual a alumina for calcinada proporciona mudanças em sua estrutura e em sua morfologia, dando origem a diferentes polimorfos [33,34].

---

Comercialmente, a alumina é produzida a partir da bauxita, que não é um mineral exatamente, mas sim um material heterogêneo, com impurezas, formado através de uma mistura de hidróxidos de alumínio hidratados: gibbsita [ $\gamma$ -Al(OH) $_3$ ] e os polimorfos boehmita [ $\gamma$ -AlO(OH)] e diaspório [ $\alpha$ -AlO(OH) $_3$ ]. A alumina pura é produzida através do processo Bayer, que consiste em dissolver a bauxita com solução de hidróxido de sódio/soda cáustica a quente, gerando uma solução de aluminato de sódio, obtendo-se o óxido de alumínio após sua calcinação. Por conta disso, a morfologia e a pureza das partículas não são adequadas para certos tipos de aplicações [35].

Para compreender e estabilizar as diversas fases da alumina, estimadas em mais de 15 diferentes fases cristalográficas até a formação de uma fase estável ( $\alpha$ -Al $_2$ O $_3$ ) a temperatura e pressão ambiente, pesquisas tem se voltado para esse propósito [36,37].

As temperaturas de transição de fase das aluminas são próximas, conforme mostra a Figura 3 [33]. Tratamentos térmicos em temperaturas mais brandas geram aluminas de transição, como,  $\kappa$ ,  $\delta$ ,  $\eta$ ,  $\theta$ , etc. Quando a temperatura utilizada está entre 500°C e 800°C, as aluminas são denominadas como fases de transição de baixa temperatura, como por exemplo, as fases  $\gamma$ -Al $_2$ O $_3$  (gama) e  $\eta$ -Al $_2$ O $_3$  (eta), se a temperatura for superior a 800°C são denominadas como fases de transição de elevada temperatura, como a fase  $\delta$ -Al $_2$ O $_3$  (delta),  $\theta$ -Al $_2$ O $_3$  (teta) e  $\alpha$ -Al $_2$ O $_3$  (alfa) [36,38,39].

Outras transformações de fase são mostradas na Figura 3, sendo que a formação de fases é dependente da pureza dos materiais de partida e do tratamento térmico empregado. A temperatura ambiente, todas as aluminas de transição são reproduzíveis, mas não é possível reverter à sequência de transformação com a diminuição da temperatura [36,39].

A característica geral dos padrões de difração do pó são reflexos do elevado grau de desordem de estrutura das aluminas de transição, existindo uma semelhança entre os padrões indicando aspectos estruturais que estão presentes em todas as fases [40]. Devido as suas propriedades (boa estabilidade térmica, resistência ao desgaste, alta dureza, estabilidade contra corrosão e ataque químico), aluminas são empregadas como material para revestimento, em dispositivos eletrônicos, como catalisadores ou como suporte catalítico para uma gama de processos químico [36,6].

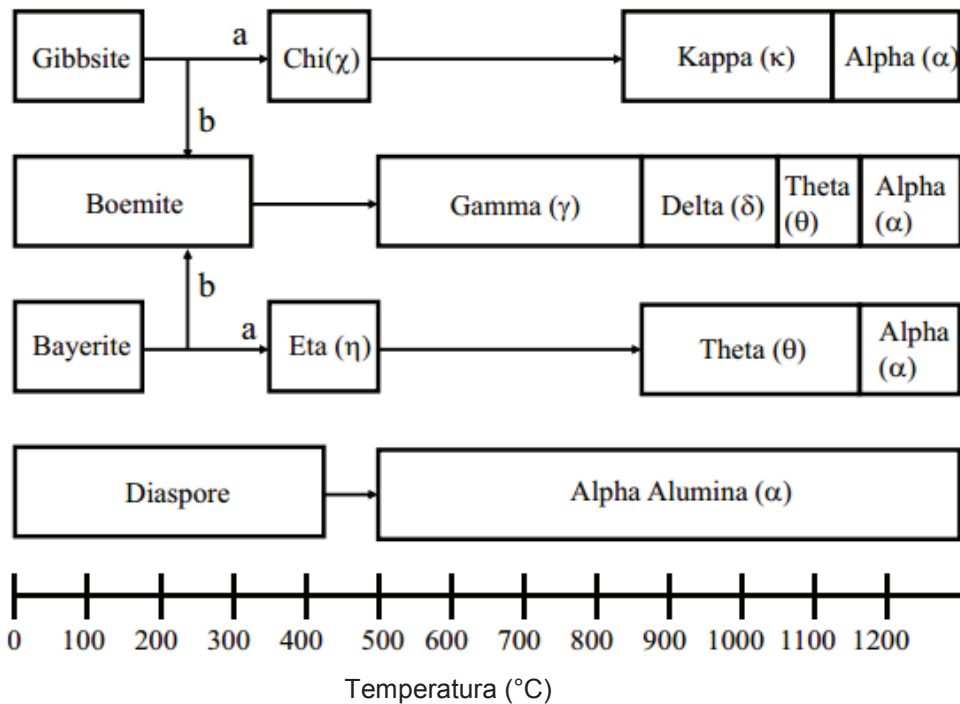


Figura 3 – Transformações de fase da alumina em função da temperatura [33]

Entre as aluminas de transição, a  $\gamma$ -alumina é a mais utilizada decorrente de sua estabilidade mecânica, elevada área superficial, resistência à sinterização em uma longa faixa de temperatura, tendo destaque na utilização como suporte catalítico. Quando comparada com as fases da alumina de baixa temperatura, essa é a fase com maior estabilidade térmica [41,42,43].

A base dessas propriedades é a natureza desordenada da  $\gamma$ -alumina, que possui estrutura tipo espinélio, que é um óxido ternário de fórmula  $AB_2O_4$ , onde A é um cátion metálico divalente, que geralmente ocupa um sítio tetraédrico e B representa um cátion metálico trivalente, que irá ocupar um sítio octaédrico em um cristal com estrutura cúbica [42,43].

Portanto na estrutura tipo espinélio da  $\gamma$ -alumina, os íons  $O^{2-}$  formam uma estrutura do tipo CFC (cúbica de face centrada), enquanto os íons  $Al^{3+}$  estão desordenados ocupando ambos os sítios octaédricos e tetraédricos [44, 45]. Na Figura 4 é apresentada a cela unitária da  $\gamma$ -alumina.

Estruturas do tipo espinélio têm utilidades como pigmentos, materiais refratários e sensores, por serem estáveis, com altos pontos de fusão e elevada área superficial. Em relação à aplicação como pigmentos, os espinélios possuem propriedades estáveis sobre a ação de vários fatores, além de grande capacidade de

coloração, por isso constituem um grupo de materiais de uso comum na indústria cerâmica, como pigmentos para colorir bases vítreas [43,46].

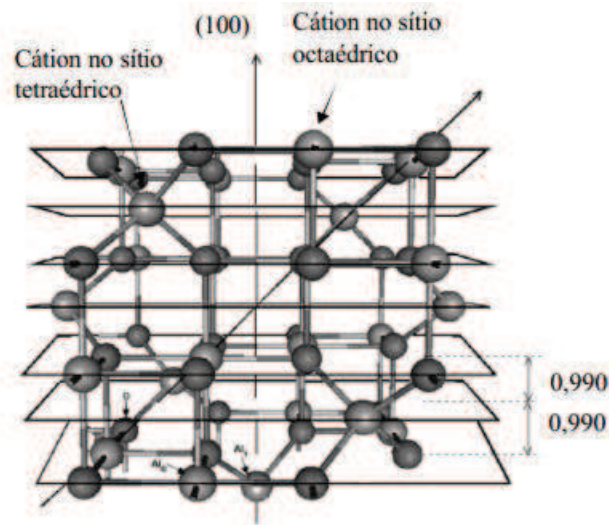


Figura 4 – Célula unitária representando a estrutura espinélio  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$   
Adaptado [6]

De forma comparativa, a forma estável da alumina, a  $\alpha$ -alumina, que de forma genérica pode ser representada por  $\text{M}_2\text{O}_3$  (em que M representa um metal qualquer), onde óxidos metálicos com essa fórmula apresentam estrutura que, em cristalografia é denominada “coríndon/corundum”, cristaliza-se no sistema hexagonal-romboédrico, onde cada átomo de alumínio é circundado por seis átomos de oxigênio, sendo, portanto, formada por um empacotamento hexagonal compacto de íons  $\text{O}^{2-}$ , com íons  $\text{Al}^{3+}$  ocupando sítios octaédricos, conforme a Figura 5 [8, 47].

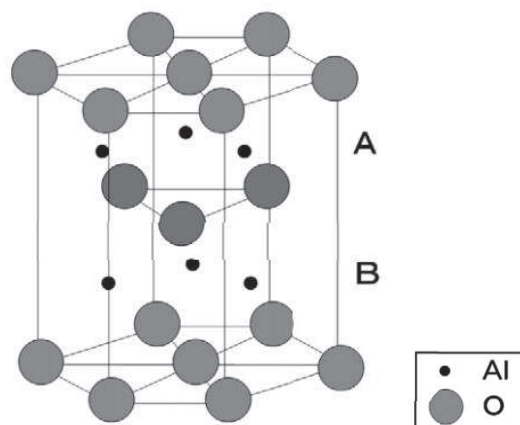


Figura 5 – Estrutura hexagonal compacta da  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$   
Adaptado [33]

---

### 3.3 ÓXIDO DE ALUMÍNIO: APLICAÇÃO COMO MATRIZ PARA PIGMENTOS

Pigmentos são substâncias constituídas de partículas pequenas, praticamente insolúveis no meio aplicado, utilizada de acordo com suas propriedades de coloração, proteção, ou magnética. São distinguíveis de corantes orgânicos devido a sua baixa solubilidade em aglutinantes e solventes [11,10].

Os pigmentos que pertencem ao grupo dos espinélios são formados pela associação entre um óxido trivalente e um óxido bivalente, com estrutura cristalina bastante complexa. Algumas estruturas servem de redes hospedeiras para alojar os cátions cromóforos (responsáveis pela cor), como exemplos de cátions cromóforos temos:  $\text{Fe}^{3+,2+}$ ,  $\text{Co}^{3+,2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+,3+}$  e  $\text{V}^{2+}$  [10, 43]. A adição do íon cromóforo na rede cristalina pode gerar alterações nas propriedades na rede hospedeira utilizada, como por exemplo, na morfologia e na reatividade do material [48].

A cor do pigmento é a responsável por aplicações nas indústrias de cerâmicas, resinas, plásticos, cosméticos, tintas, etc. As tonalidades e cores dos pigmentos variam de acordo com a matriz utilizada, com o tipo e quantidade de material utilizado e também com o método de síntese empregado, que pode ser sol-gel, reação no estado sólido, precursores poliméricos, co-precipitação, entre outros [49].

Cada método escolhido possui vantagens e desvantagens relacionadas com o custo, homogeneidade do produto, obtenção de pós nanoestruturados, toxicidade do material e formação de aglomerados [50].

Pesquisas atuais estão em busca da obtenção de novas estruturas, que possam alojar os cátions, melhorando a estabilidade dos pigmentos, com um processo a baixo custo, ampliando a gama de cores dos mesmos [51]. Para atuar como estruturas de pigmentos, algumas condições principais precisam ser satisfeitas, devendo o composto apresentar [11]:

- baixa solubilidade;
- temperatura de fusão elevada;
- empacotamento compacto ou quase compacto dos oxigênios estrutural;
- o estado de oxidação deve se manter inalterado;
- distribuição granulométrica homogênea;
- entre outras.

Nesse cenário, o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é o mais utilizado industrialmente nas aplicações cerâmicas, como rede hospedeira de cátions. Essa utilização universal

---

se deve ao baixo custo do material, já que a matéria-prima do qual provém também é de baixo custo. Além desses fatores, podemos elencar as seguintes propriedades importantes desse material [52]:

- material refratário, com alto ponto de fusão;
- retenção das propriedades mecânicas, suportando altas temperaturas;
- grande reserva de material, pois estimativas garantem o seu fornecimento por no mínimo 200 anos;
- alta dureza, resistência à abrasão e a corrosão;
- alta rigidez dielétrica;
- resistência a baixas temperaturas;
- alta condutividade térmica, superior até mesmo a outros óxidos cerâmicos.

Por esses fatores, a alumina é largamente utilizada, além de ser um material tecnologicamente importante, responsável pelas principais aplicações de materiais nanoparticulados [53].

### 3.4 ALUMINATOS

Aluminato é um composto que contém um grupo oxianion ( $\text{AlO}_2^-$ ). Quando combinados na forma de óxidos mistos apresentam estrutura de espinélio de fórmula geral  $[\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4^{-2}]$ , contendo alumínio como  $\text{Al}^{3+}$ . A Figura 6 apresenta a estrutura do grupo aluminato.

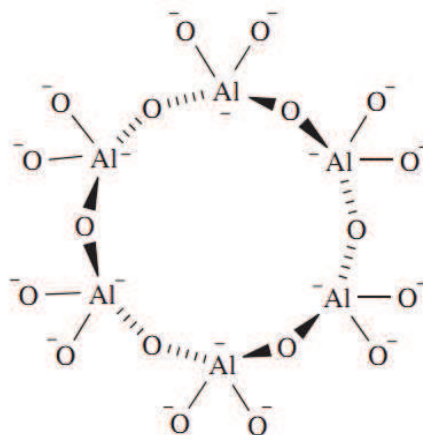


Figura 6 – Estrutura do oxianion aluminato [54].

---

### 3.4.1 Aluminato de Cobalto

A introdução de cobalto na alumina gera pós de aluminato de cobalto ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) utilizados como pigmentos azuis cerâmicos inorgânicos, tendo aplicações também no campo de catálise heterogênea [55,56]. Esse material possui estrutura tipo espinélio normal (sítios tetraédricos são ocupados por cátions  $\text{A}^{2+}$  e os sítios octaédricos pelos cátions  $\text{B}^{3+}$ ), onde, portanto íons  $\text{Co}^{2+}$  ocupam posições tetraédricas e  $\text{Al}^{3+}$  posições octaédricas [57,58,59].

A cor azul intensa, característica desse material é consequência desse tipo de estrutura e também da existência para o íon metálico de um sítio tetraédrico. A estabilidade do aluminato de cobalto deve-se a localização do íon  $\text{Co}^{2+}$  dentro de um empacotamento compacto de íons óxidos [60].

Esse material já foi preparado por vários métodos distintos [61,62,63,64,65]:

- mistura entre Co e Al em pó, calcinados a  $800^\circ\text{C}$ , resultando em um pigmento de coloração azul clara;
- coprecipitação de solução aquosas de alumínio e cobalto com calcinações a  $400^\circ\text{C}$  e  $800^\circ\text{C}$ , produzindo ambas um sólido azul esverdeado;
- mistura de pó de alumina dissolvida em solução de nitrato de cobalto hexahidratado, calcinado a  $1200^\circ\text{C}$ , produzindo um material de cor azul.

Desta forma, dependendo do precursor utilizado, da temperatura de calcinação utilizada e do método de síntese empregado, a coloração e/ou tonalidade obtida pode ser diferente [66].

### 3.4.2 Aluminato de Ferro

O aluminato de ferro ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ) é um óxido misto com estrutura do tipo espinélio, onde  $1/8$  dos sítios tetraédricos são ocupados por cátions  $\text{Fe}^{2+}$  e metade dos sítios octaédricos são ocupados por cátion  $\text{Al}^{3+}$ . Dependendo do processo de formação, o aluminato de ferro pode ter cátions  $\text{Fe}^{3+}$  em posições octaédricas [67].

### 3.4.3 Aluminato de Níquel

O aluminato de níquel é um óxido composto por cátions mistos, assim também como os aluminatos de cobalto e ferro, possui estrutura do tipo espinélio normal, com íons alumínio ocupando sítios octaédricos e íons níquel ocupando sítios tetraédricos, de fórmula  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  [68]. Quando totalmente cristalino apresenta coloração verde

---

azulada, sendo estável em altas temperaturas, possuindo importante atividade catalítica por apresentar elevada área superficial, também é empregado como pigmentos [69].

O  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  é um pigmento inorgânico sintético, obtido por vários métodos, tendo destaque na sua produção a rota sol-gel. Ao ser produzido de forma sintética é possível obter materiais com elevado grau de pureza e uniformidade, com maior estabilidade química e térmica. Apresentam a desvantagem de serem materiais mais caros que os pigmentos naturais, embora esses não sejam em alguns casos estáveis e resistentes [11]

Assim como o aluminato de cobalto, o aluminato de níquel pode ser obtido por vários processos: reação no estado sólido, onde os óxidos de alumínio e níquel são misturados e calcinados a altas temperaturas e por longo tempo, gerando óxidos com pequena área superficial [70]; método sol-gel, obtendo uma área superficial maior [71]; além de métodos de coprecipitação sujeito a radiação micro-ondas e também reações usando o método dos precursores poliméricos. Dependendo do método de síntese empregado a área superficial obtida pode ser diferente [68, 72].

Estudos demonstram que a adição de níquel a uma matriz dá reforço ao material, tornando-o mais resistente [73]. Outras pesquisas fazendo uso de diferentes pressões mostram que pressões elevadas causam mudanças na estrutura do aluminato de níquel, sendo possível até mesmo ocorrer à inversão do espinélio  $\text{B}(\text{AB})\text{O}_4$ , ou seja, em que todos os sítios tetraédricos são ocupados por cátion  $\text{B}^{3+}$  enquanto um número igual de cátions  $\text{A}^{2+}$  e  $\text{B}^{3+}$  compartilham sítios octaédricos [63,74].



---

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 LOCAL DO EXPERIMENTO

Os materiais foram preparados no Laboratório de Materiais e Compostos Inorgânicos da Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná (LabMat/UNICENTRO). Para caracterizá-los foram feitas análises de Difração de Raios X (DRX), Análise Térmica Simultânea (TG/DTA), Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS), Espectroscopia Eletrônica (UV-Vis) por Reflectância Difusa, entre outras técnicas, bem como testes aplicados como pigmentos de tinta tipo esmalte.

Medidas de Área Superficial (BET), Espectroscopia Raman e como forma comparativa, medidas de UV-Vis e Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR) foram realizadas respectivamente na Universidade Federal do Paraná – Campus Palotina, Universidade Federal do Paraná – Campus Curitiba e Universidade Estadual de Ponta Grossa (medidas de Raman) e na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Pato Branco.

### 4.2 MATERIAIS

O presente trabalho foi realizado utilizando-se reagentes de elevado grau de pureza para evitar interferência de possíveis contaminantes. A Tabela 1 descreve os reagentes utilizados no preparo dos novos materiais. Todas as soluções foram preparadas com água purificada em um sistema de osmose reversa da Quimis.

Tabela 1 - Reagentes utilizados na preparação de novos materiais.

Produto	Fórmula	Pureza	MM (g/mol)
Pectina Cítrica	-	-	-
Álcool Isopropílico	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	99%	60,10
Nitrato de Alumínio Nonahidratado	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	98%	375,14
Nitrato de Cobalto Hexahidratado	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	98%	291,03
Nitrato de Ferro Nonahidratado	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	98%	404,00
Nitrato de Níquel Hexahidratado	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	97%	290,81

A pectina cítrica utilizada no trabalho é de alto teor de metoxilação, por gelificar facilmente em pH baixo, não necessitando da presença de íons Ca<sup>2+</sup> [75], por exemplo, para ocorrer esse processo. Embora o precursor orgânico não apresente uma fórmula molecular definida, considerando o teor de metoxilação do composto é

---

possível chegar a uma estimativa dessa fórmula. O padrão de decomposição e a fórmula estrutural estabelecidos para a pectina cítrica, considerando uma unidade do polissacarídeo estão expostos respectivamente na Equação 1 e na Figura 7.

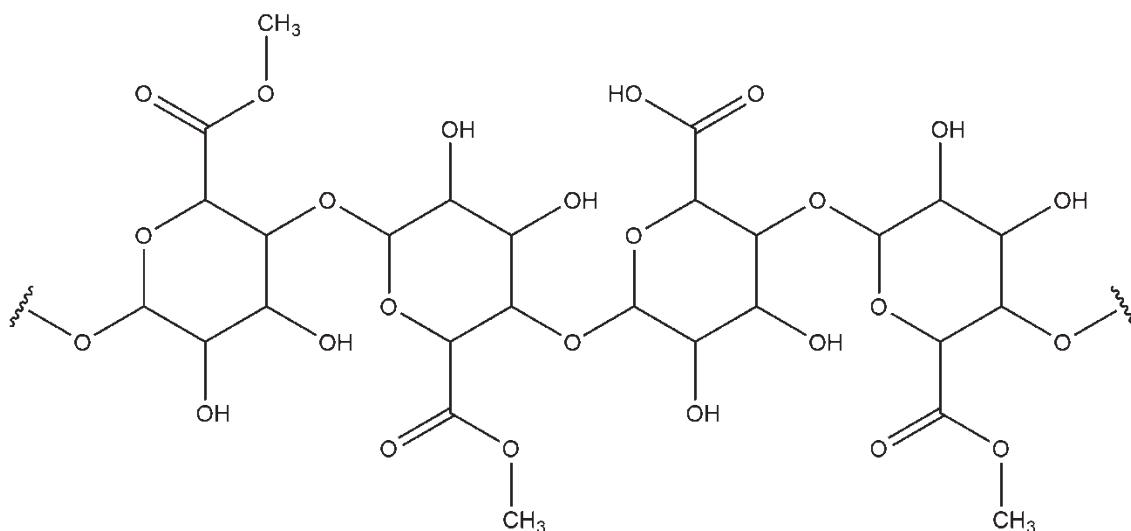
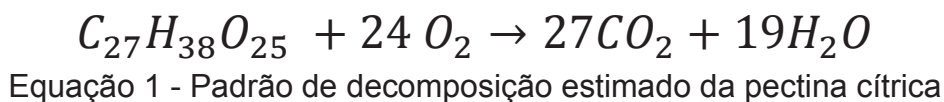


Figura 7 - Pectina Cítrica  
(adaptada) [32]

#### 4.3 MÉTODOS

Os novos materiais foram sintetizados a partir da suspensão do polissacarídeo e íon alumínio (Al<sup>3+</sup>), utilizando uma rota modificada, proposta por Kennedy et al. [76]. O fluxograma na Figura 8 representa esquematicamente o procedimento experimental das sínteses realizadas, calcinações para obtenção de pós e as caracterizações envolvidas.

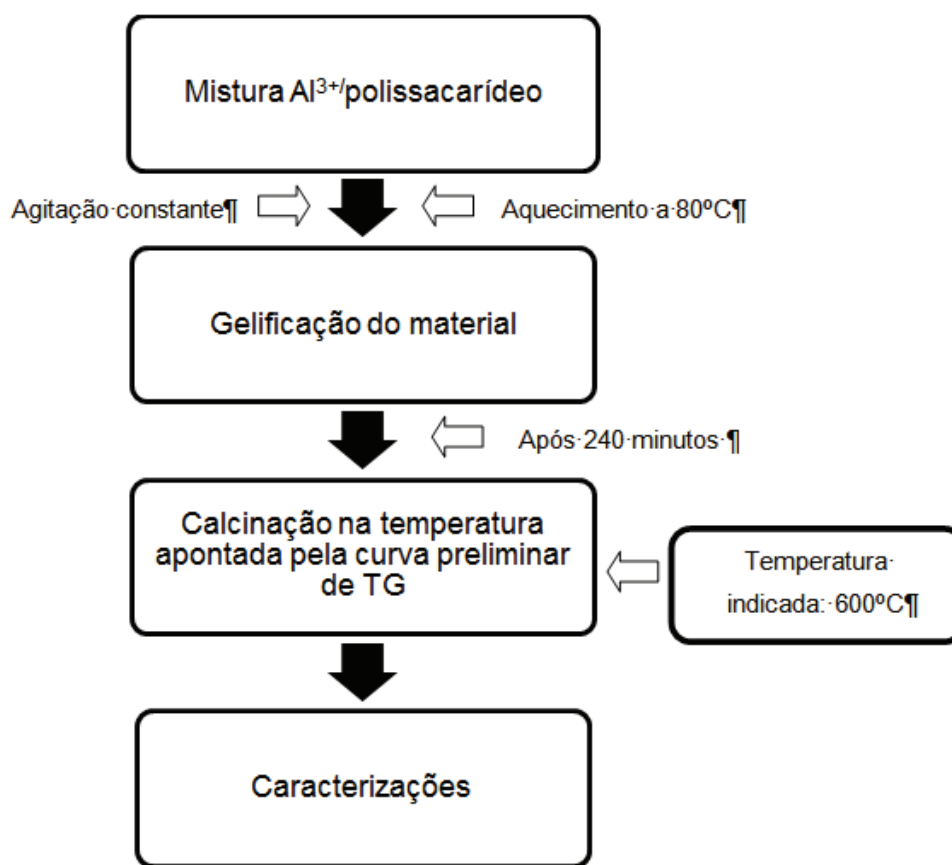


Figura 8 - Fluxograma da metodologia de síntese para os novos materiais.

#### 4.3.1 Síntese 1 – Testes Iniciais

Na busca por otimizar a metodologia de preparação, foram realizados testes, variando a quantidade de nitrato de alumínio adicionado à solução de polissacarídeo, seguindo as etapas descritas na Figura 8. Detalhadamente, o experimento ocorreu da seguinte maneira:

- **1ª Etapa: Mistura Metal/Polissacarídeo:** preparou-se três soluções em recipientes distintos, adicionando 100 mL de água ultrapura (aquecida a 80°C) em cada um deles. Na sequência, adicionou-se 1,0 g de polissacarídeo (pectina cítrica), deixando as soluções em aquecimento e agitação constante até completa solubilização do material. Em seguida foi adicionado solução de nitrato de alumínio na proporção 0,5 g (teste 1), 1,0 g (teste 2) e 1,5 g (teste 3) do íon alumínio, equivalendo à 7,0 g, 14,0 g e 21,0 g respectivamente de nitrato de alumínio nonahidratado. As composições aplicadas nos testes iniciais podem ser divididas em três partes, conforme a Figura 9.

---

**Solução 1/Composição 1**

{ 100mL de H<sub>2</sub>O  
1,0g de pectina cítrica  
0,5g de Al<sup>3+</sup>

**Solução 2/Composição 2**

{ 100mL de H<sub>2</sub>O  
1,0g de pectina cítrica  
1,0g de Al<sup>3+</sup>

**Solução 3/ Composição 3:**

{ 100mL de H<sub>2</sub>O  
1,0g de pectina cítrica  
1,5g de Al<sup>3+</sup>

Figura 9 – Composições aplicadas nos testes iniciais.

- **2ª Etapa: Gelificação:** Com as soluções preparadas (alumínio e polissacarídeo) e misturadas, foram colocadas sob aquecimento por quatro horas a temperatura controlada de 80°C para a formação do coloide.
- **3ª Etapa: Secagem e Carbonização:** Com os coloides obtidos na segunda etapa iniciou-se um estudo por TG/DTA para verificar o comportamento térmico dos materiais, estimando os intervalos de temperatura de decomposição da amostra. Com os intervalos de temperatura definidos, procedeu-se com a etapa de conversão do coloide em sólido pela queima em mufla, com controle da rampa de aquecimento (10°C/min) até 600°C, e mantido nesta temperatura por uma hora.
- **4ª Etapa: Caracterização dos sólidos:** com os coloides calcinados e pulverizados, iniciou-se a caracterização (MEV/EDS, TG/DTA, DRX e FTIR) para verificar o comportamento de cada material obtido. Em função da similaridade dos resultados, decidiu-se adotar a composição 2 (Figura 9), a qual apresentou as melhores condições de manipulação.

O novo material formado após a calcinação foi denominado óxido de alumínio pectina, e utilizaremos a forma abreviada Al<sub>(pec)</sub>, para discutir e comparar os resultados de caracterização, incluindo as técnicas de UV-Vis por reflectância difusa, medidas de área superficial (BET), espectroscopia Raman, etc.

---

#### 4.3.2 Síntese 2 – Preparação de Aluminatos de Cobalto, Ferro e Níquel

Para preparar os aluminatos, a rota utilizada foi à mesma apresentada anteriormente na Figura 8. A única modificação nesse fluxograma foi após a adição do nitrato de alumínio nonahidratado, em que procedeu-se com a adição de um segundo metal (cobalto, ferro ou níquel) na forma de nitrato hidratado. Uma quantidade de 0,2g do segundo metal foi adicionada a solução principal. O experimento ocorreu da seguinte forma:

- **1ª Etapa: Mistura Metal/Polissacarídeo:** em 100 mL de água ultrapura (aquecida a 80°C) adicionou-se 1,0 g de polissacarídeo, mantendo a solução sob aquecimento e agitação constante até completa solubilização. Em seguida adicionou-se o nitrato de alumínio (14,0 g) e o nitrato do metal de transição em quantidades correspondente a aproximadamente 20% em massa quando comparado ao alumínio, conforme segue: nitrato de cobalto - 0,98 g, nitrato de ferro - 1,44 g, nitrato de níquel - 0,99 g. A mistura foi mantida sob aquecimento por 4 horas a 80 °C. As composições dos aluminatos podem ser resumidas conforme a Figura 10.

Solução 1/Composição 1	Solução 2/Composição 2
$\left\{ \begin{array}{l} 100\text{mL de H}_2\text{O} \\ 1,0\text{g de pectina cítrica} \\ 1,0\text{g de Al}^{3+} \\ 0,2\text{g de Co}^{2+} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 100\text{mL de H}_2\text{O} \\ 1,0\text{g de pectina cítrica} \\ 1,0\text{g de Al}^{3+} \\ 0,2\text{g de Fe}^{3+} \end{array} \right.$
<b>Solução 3/ Composição 3:</b>	
$\left\{ \begin{array}{l} 100\text{mL de H}_2\text{O} \\ 1,0\text{g de pectina cítrica} \\ 1,0\text{g de metal alumínio} \\ 0,2\text{g de Ni}^{2+} \end{array} \right.$	

Figura 10 – Composições dos aluminatos preparados neste trabalho

- **2ª Etapa: Polimerização:** A solução combinada (alumínio + metal de transição + polissacarídeo) foi mantida sob aquecimento por quatro horas a temperatura controlada de 80°C para a formação do novo coloide.

---

- **3ª Etapa: Secagem e Carbonização:** Com a temperatura de calcinação definida anteriormente em 600°C, realizou-se a queima dos coloides no forno mufla.

- **4ª Etapa: Caracterização dos sólidos:** com os coloides calcinados e pulverizados, iniciou-se a caracterização (MEV, TG/DTA, DRX, etc.) para verificar o comportamento térmico, estrutural e morfológico. Os novos materiais obtidos após calcinação foram denominados: Co-Al<sub>(pec)</sub>, Fe-Al<sub>(pec)</sub> e Ni-Al<sub>(pec)</sub>.

#### 4.3.3 Testes Aplicados – Pigmentos

Testes como pigmentos para esmaltes de unha foram realizados com os novos sólidos, sendo pigmento: branco - Al<sub>(pec)</sub>, azul – Co-Al<sub>(pec)</sub>, laranja – Fe-Al<sub>(pec)</sub> e verde – Ni-Al<sub>(pec)</sub>. Os esmaltes usados foram da marca Impala<sup>®</sup>, nas cores Incolor e Branco.

Para os testes foram utilizados 10, 20, 40, 60, 80 e 100 mg de cada pigmento, pulverizados e diluídos em três gotas de álcool isopropílico e misturados em 0,5 mL de cada esmalte. Após a mistura, os materiais foram acondicionados em lâminas de vidro para microscopia.

O material Al<sub>(pec)</sub> devido a sua coloração foi misturado apenas com o esmalte Incolor. Os outros três compostos foram misturados com os dois esmaltes, obtendo ao final doze tonalidades diferentes para cada um dos pigmentos.

#### 4.4 EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS

##### 4.4.1 Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

A termogravimetria ou análise termogravimétrica está baseada no estudo da variação da massa de uma amostra, em decorrência de uma transformação física ou química, em função da temperatura ou do tempo, ou seja, com essa técnica é possível medir a variação da massa de um material, quando este é submetido a um controlado programa de temperatura [77].

Com a análise termogravimétrica (TG) é possível estimar minuciosamente o caminho das mudanças de massa que o aquecimento pode provocar, estabelecendo faixas de temperatura onde se iniciam processos de decomposição, mudança cristalina, sinterização, etc. Possibilitando a obtenção de resultados sobre a composição, estabilidade dos compostos intermediários, bem como sobre a

---

composição do composto formado após o aquecimento [78]. Os resultados dessa análise são mostrados sob a forma de gráficos denominados curvas termogravimétricas, cujo eixo “x” apresenta os registros de temperatura ou tempo e o eixo “y” o percentual em massa.

Enquanto que, análise térmica diferencial (DTA) permite medir a diferença de temperatura de um material/amostra e uma substância termicamente inerte no intervalo de temperatura estudado, quando as duas são submetidas a um programa controlado de temperatura. As curvas de DTA devem mostrar que as áreas delimitadas pelos picos são proporcionais à entalpia da reação por unidade de massa de substância presente na amostra [77].

Para este estudo foi utilizado o analisador termogravimétrico TG/DTA Seiko, modelo 6300, operando na taxa de aquecimento 15 °C/mim, na faixa de temperatura de 30°C até 1200°C, com suporte de amostras de platina, em atmosfera dinâmica de ar comprimido com fluxo de 300 mL/min.

#### 4.4.2 Difração de Raios X (DRX)

Esse método permite obter características estruturais de materiais, definindo as fases cristalinas formadas nos processos de síntese. O difratômetro trabalha com a produção de raios X através do bombardeamento de elétrons em um alvo metálico, com a consequente ejeção dos elétrons mais internos do metal e, portanto ocorre subsequente a isso o decaimento de elétrons das camadas mais externas, emitindo os raios X. Então os raios X atingem a amostra sendo espalhados coerentemente, fornecendo informações sobre a cristalinidade do material [79].

No equipamento é possível obter um difratograma contendo o registro gráfico dos sinais originados pelas reflexões nos detectores eletrônicos de radiação. Essa técnica apresenta vantagens como, por exemplo, a agilidade e a simplicidade do método, a credibilidade dos resultados obtidos e a possibilidade de análise de materiais formados por várias fases [80].

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro de raios X, modelo D2 Phaser da Bruker, que utiliza cátodo de cobre com emissão  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) e equipado com detector de alta performance LynxEye, potência de 30 kv e corrente de 10 mA. Os dados foram coletados de 5 a 80° 2 $\theta$ , passo de varredura de 0,2°/s.

---

#### 4.4.3 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível (UV-Vis)

A espectroscopia eletrônica na região ultravioleta-visível é uma técnica usada para identificar e determinar espécies moleculares inorgânicas ou orgânicas em diferentes tipos de materiais. Essa técnica baseia-se no fenômeno gerado por medidas de absorção molecular que passam por transições eletrônicas em decorrência da absorção de energia quantizada na região UV-Vis que promove a passagem de elétrons de orbitais do estado fundamental para orbitais de maior energia, dando origem a um estado excitado. A absorção na região do UV-Vis está relacionada com a estrutura eletrônica molecular [81, 82].

A relação entre a absorção e o número de espécies moleculares que sofrem absorção é dada pela lei de Lambert-Beer. A lei de Beer-Lambert afirma que “quantitativamente a grandeza da atenuação depende da concentração das moléculas absorventes e da extensão do caminho sobre o qual ocorre a absorção” [81]. Sendo um espectro ultravioleta-visível um gráfico de absorbância versus comprimento de onda na faixa do visível, ou seja, quando um feixe de radiação monocromática passa por uma solução que contém uma espécie absorvente, uma parte da energia é absorvida e a outra é transmitida. A lei de Lambert-Beer estabelece a relação entre a absorbância ou transmitância com a concentração de uma espécie absorvente quando o feixe de radiação incide sobre um recipiente contendo a espécie absorvente [82].

Um espectro de UV-Vis corresponde aos gráficos de absorbância (radiação absorvida) ou transmitância versus o comprimento de onda. Nesse tipo de espectro, as transições apresentam picos de absorção, pois além da transição eletrônica, também existem transições vibracionais e rotacionais que geram o alargamento dos picos [83].

Os espectros eletrônicos de reflectância difusa foram obtidos em um espectrofotômetro de fibra óptica da Ocean Optics, modelo USB 2000, entre 300 e 1100 nm, equipado com lâmpada de tungstênio-halogênio com detectores de silício e de germânio. Medidas complementares foram realizadas na UTFPR-PB, utilizando o equipamento da Perkin Elmer, UV-Vis Spectrometer Lambda 45, no modo reflectância (na faixa 200 a 900nm), em temperatura ambiente. Utilizou-se cubetas de quartzo em todo o experimento. Como os resultados obtidos nas duas medidas foram semelhantes, escolheu-se utilizar apenas os resultados adquiridos no próprio LabMat.



---

#### 4.4.4 Espectroscopia de Correlação Fotônica – Tamanho de Partícula

Saber o tamanho da partícula é importante em muitas operações de produção e processamento envolvendo sistemas de materiais particulados, sendo que a distribuição do tamanho de partículas influencia significativamente em etapas de compactação, sinterização, entre outras. Por esse motivo, a determinação do tamanho é uma etapa necessária em todos os processos que envolvam materiais na forma de pó [84, 85].

O princípio desse método consiste na passagem de um feixe de raio laser através de uma suspensão de partículas sem haver interação [83]. O tamanho das partículas obtidas foi medido por espectroscopia de correlação fotônica a 25°C, utilizando o equipamento PCS Malvern Zetasizer Nanoseries®, modelo ZS90. As amostras foram diluídas em água ultra-pura e realizadas em triplicata.

#### 4.4.5 Espectroscopia Raman

O espectro Raman mostra da mesma forma que o espectro de infravermelho um conjunto de transições vibracionais da molécula, mas não são idênticos devido à existência de diferentes regras de seleção, mais intensa em moléculas de maior simetria [86].

Essa espectroscopia envolve o espalhamento inelástico de luz pela matéria quando irradiada por luz monocromática. Ao ocorrer à irradiação por luz monocromática, possuindo certa frequência, a amostra espalha a radiação com a frequência original e gera radiação espalhada com frequências diferentes (radiação inelástica). Os processos de espalhamento inelástico podem ser classificados como Stokes se a frequência da radiação espalhada for menor que a frequência da radiação incidente, fazendo com que o processo de espalhamento absorva energia, ou anti-Stokes quando ocorre o contrário, ou seja, a radiação espalhada tem frequência maior que a radiação incidente então, o processo de espalhamento cederá energia. O espalhamento Raman comumente ocorre na região do visível, um problema frequente com essa análise se trata da fluorescência dos materiais, que interfere na leitura do espectro [87].

Os espectros Raman foram obtidos a partir do espectroscópio Raman acoplado a um microscópio ótico da marca Bruker, modelo Senterra, com resolução de 0,5nm, laser de 632nm, objetiva 20X e potência de 2mW. As análises foram realizadas na Universidade Estadual de Ponta Grossa para os materiais Al<sub>(pec)</sub>, Ni-

---

Al<sub>(pec)</sub> e Fe-Al<sub>(pec)</sub>, não obtendo resultados satisfatórios para o material Co-Al<sub>(pec)</sub> devido a fluorescência apresentada pelo material. Portanto, medidas comparativas para esse material foram realizadas na Universidade Federal do Paraná, obtendo o espectro Raman em um equipamento Renishaw Raman Imaging Microscope System 3000 acoplado a um microscópio ótico com resolução espacial de um micrômetro utilizando um laser de Argônio com comprimento na faixa de 514nm.

#### 4.4.6 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho envolve a absorção da radiação, absorção essa devida a movimentos vibracionais e rotacionais dos grupos moleculares e ligações químicas de uma molécula. Basicamente, duas vibrações podem ser ditas fundamentais: o estiramento das ligações e a deformação angular. A primeira ocorre quando os átomos ficam no mesmo eixo da ligação, mudando apenas a distância entre os átomos que pode aumentar ou diminuir, já a segunda ocorre quando as posições dos átomos mudam em relação ao eixo original de ligação [88].

A frequência de vibração de uma ligação química depende de forma direta da força de ligação e de forma inversa das massas relativas dos átomos envolvidos na ligação. Quando ocorre a incidência da radiação sobre uma molécula, ocorrerá a absorção somente se a radiação tiver energia suficiente para promover a mudança de estado correspondente [89,90].

Entretanto, nem todas as ligações de uma molécula são capazes de absorver energia no infravermelho, mesmo que a energia da radiação seja exatamente idêntica à do movimento vibracional. Apenas ligações que possuem um momento de dipolo são capazes de absorver radiação no infravermelho e este dipolo elétrico deve variar na mesma frequência da radiação que está sendo absorvida. Por esse motivo, ligações simétricas, como H<sub>2</sub>, por exemplo, não absorvem radiação no infravermelho [89]. Vibrações decorrentes de deformação angular geralmente são encontradas em frequências menores do que as vibrações de estiramento por requerer energias menores [88,89].

Um espectro proveniente de um experimento é composto por várias medidas individuais de transmitância, em frequências ou intervalos de comprimentos de onda igualmente espaçados, chamados de elementos de resolução. A quantidade de detalhes espectrais irá depender do número de elementos de resolução ou de intervalos de frequência entre as medidas [81].

---

Nesse tipo de espectrofotometria todos os elementos de resolução para um determinado espectro são medidos de maneira simultânea, com redução de tempo para a obtenção de um espectro, seja qual for a relação sinal-ruído escolhida, apresentando maior velocidade e sensibilidade do que um instrumento dispersivo [81, 90].

Os espectros vibracionais foram obtidos, utilizando-se um espectrofotômetro da Nicolet IR-200, na região de 4000-400 $\text{cm}^{-1}$ , em modo transmissão, com 64 acumulações, resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando-se amostra na forma de pastilhas de brometo de potássio (KBr), obtidas por prensagem de misturas preparadas com aproximadamente 1,0 mg de amostra e 99,0 mg de KBr de grau espectroscópico. Espectros comparativos de DRIFT foram obtidos através do espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Frontier, na região 4000-400 $\text{cm}^{-1}$ , com 64 acumulações, resolução 2 $\text{cm}^{-1}$ , com acessório de reflectância difusa.

Nos espectros de FTIR as informações são similares às observadas nos espectros por DRIFT. Os espectros de FTIR apresentaram menor ruído porque para essas análises as amostras são maceradas e misturadas em KBr, obtendo uma granulometria mais uniforme, enquanto que nas análises de DRIFT as amostras utilizadas foram “in natura”, embora a intensidade obtida pelo DRIFT possa ser maior. Por esse motivo, apenas os espectros de FTIR são discutidos nesse trabalho.

#### 4.4.7 Medidas de Área Superficial (BET)

A determinação da área superficial específica de um sólido por unidade de massa pode ser obtido pelo método BET, nome dado em razão de uma homenagem aos cientistas Brunauer, Emmett e Teller. Sucintamente, esse método consiste na determinação do volume de gás adsorvido em uma monocamada, a partir de sua isoterma de adsorção física, obtido à temperatura de ebulição do gás. A isoterma relaciona a quantidade do gás adsorvido em equilíbrio com sua pressão de vapor ou concentração na fase gasosa [91].

O BET pode ser explicado por meio da teoria das multicamadas, em que o equilíbrio que se estabelece entre a fase gasosa e a fase adsorvida conduz a uma distribuição de porções da superfície cobertas por um número de moléculas que pode variar de zero a infinito, sendo essa distribuição uma função da pressão de equilíbrio. A formação de multicamadas é equivalente à condensação do adsorvato líquido sobre a superfície. A adsorção de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) é recomendada também para a

---

determinação da distribuição do tamanho e volume de poros em materiais porosos e os dados são obtidos também a partir de isotermas de adsorção-dessorção do gás [91,92].

As isotermas de adsorção de nitrogênio foram obtidas em um analisador de sorção de gás Quantachrome, modelo NOVA-2000, em que as amostras foram pré-tratadas com aquecimento a 180°C sob vácuo por duas horas. As áreas superficiais específicas das amostras foram calculadas através do método com pontos múltiplos Brunauer-Emmet-Teller (BET).

#### 4.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica empregada para a análise de estruturas de superfície e morfologia, operando em um sistema de alto vácuo. Seu princípio consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, transmitindo o sinal do detector a uma tela catódica, que tem varredura sincronizada perfeitamente com a do feixe incidente. Esse sinal irá depender da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. Então, o sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, possibilitando a observação [93].

Uma única amostra é capaz de emitir diferentes sinais, sendo que uma imagem formada a partir do sinal captado pode apresentar diferentes características. Entre os sinais emitidos, os mais utilizados para a obtenção de imagens são derivados de elétrons secundários e/ou elétrons retroespalhados [93].

A interação do feixe de elétrons do MEV com a amostra provoca a liberação de elétrons secundários, com raios X característicos dos elementos químicos que estão presentes na amostra e outros tipos de radiação. Na técnica de EDS, o espectro de raios X emitido pela amostra é analisado [93].

Então se pode dizer em relação ao EDS, que esta técnica parte do princípio de que a energia de um fóton relaciona-se com a frequência eletromagnética, segunda a relação  $E = h.p$ , onde  $h$  é a constante de Planck. Fótons com energias correspondentes a todo o espectro atingem o detector de raios X quase que simultaneamente, sendo o processo de medida veloz, permitindo analisar os comprimentos de onda de forma simultânea [94].

---

Para a interpretação dos espectros existe um banco de dados que contém para cada elemento as intensidades das raias que as produziu e as energias correspondentes. É possível localizar para cada energia do espectro, a lista dos elementos que possuem uma raia neste domínio energético [94]. Um espectro da energia versus contagens relativas dos raios X detectados é obtido e pode ser utilizado para estudos qualitativos e quantitativos dos elementos presentes na amostra estudada [93].

Nesse trabalho foram utilizados os equipamentos Hitachi High Tech TM-3000 para medidas de MEV e SwiftED-3000 para medidas de EDS, com filamento de tungstênio, baixo vácuo e 15kV.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 ANÁLISE TÉRMICA (TG/DTA) EXPLORATÓRIA PARA OS GÉIS

Testes experimentais foram realizados para otimizar a preparação de novos géis variando a quantidade de íon alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) adicionado à solução contendo pectina cítrica. Para tanto, três quantidades diferentes foram adicionadas: 0,5 g; 1,0g e 1,5 g. Os três materiais obtidos na forma de gel foram submetidos à análise térmica, nas mesmas condições experimentais. Ao final, as três curvas termogravimétricas obtidas apresentaram perfil idênticos com relação às temperaturas de perda de massa e do tipo de evento envolvido. A Figura 11 representa uma das curvas, especificamente para o gel contendo 1,0 g de  $\text{Al}^{3+}$ , e adotado para continuidade do trabalho.

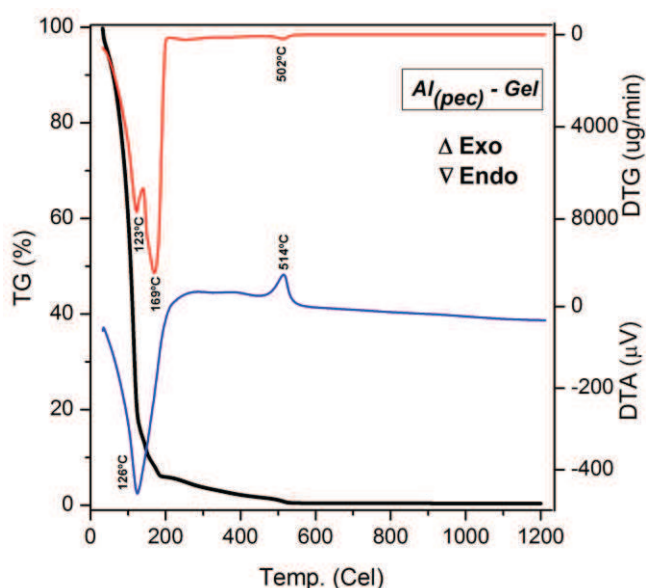


Figura 11 - Curva TG/DTA para o material (pectina/alumínio) obtido na forma de gel

A partir desses dados exploratórios foi possível constatar que para o material obtido na forma de gel a quantidade em massa de íon alumínio presente no material não influencia o comportamento térmico. Pela curva térmica (Figura 11) é possível atribuir que o material apresenta uma única etapa de decomposição entre 35-185°C, caracterizada na curva DTA por um pico endotérmico (em 126°C), a perda de massa total foi de 93%, atribuída a saídas de moléculas de água, nessa etapa ocorreu, portanto a desidratação do gel.

A segunda etapa de perda de massa ocorreu entre 200-530°C, com pico exotérmico da DTA em 514°C. Nessa faixa de temperatura aconteceu a saída de

---

águas residuais, bem como de matéria orgânica presente, com pico exotérmico em 514°C possivelmente relacionado à quebra de cadeias poliméricas da pectina [95,96]. A perda de massa nessa etapa foi de 6%.

Ao final do processo de queima, a quantidade de resíduo (1%) representa a fração  $Al_{(pec)}$  de interesse, visto que nessa etapa o gel é constituído majoritariamente de água e em menor quantidade de matéria orgânica.

Como o último evento envolvendo variação de energia (curva DTA) ocorreu em 514°C, à temperatura para calcinação foi estipulada em 600°C, pois acima dessa temperatura nenhum fenômeno de saída de massa (curva TG) foi verificado, ou seja, a partir dessa temperatura o material adquiriu estabilidade térmica.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES E MATERIAL DE REFERÊNCIA

### 5.2.1 Análise térmica (TG/DTA)

As Figuras 12, 13 e 14 mostram as curvas termogravimétricas simultâneas dos precursores orgânico (pectina cítrica em pó) e inorgânico (nitrato de alumínio nonahidratado) e do óxido de alumínio comercial (alumina) para propósitos de comparação.

Analisando a curva TG/DTA (Figura 12) da pectina cítrica é possível verificar que seu percentual de decomposição é de 100%, com um pico exotérmico segundo a curva DTA em 489°C, característico de polissacarídeos e açúcares, relacionados à decomposição da matéria orgânica e resíduo carbonáceo.

Detalhadamente, entre 40°C e 150°C, com pico DTG em 75°C ocorreu à evaporação de águas residuais, conforme é relatado em estudos de polissacarídeos [95,97]. O segundo e principal estágio de degradação dos polímeros pode ser observado entre 200°C e 400°C, atribuídos à decomposição das cadeias da pectina [96]. Acima de 450°C, os picos também estão relacionados à decomposição das cadeias da pectina, indicados na curva DTG por picos exotérmicos.

O deslocamento na curva TG em aproximadamente 470°C é decorrente de uma reação altamente exotérmica (pirólise do material, comprovado pelo pico levemente inclinado da curva DTA em 489°C) que provoca uma mudança brusca de temperatura da amostra, fazendo com que sua temperatura fique superior ao da referência. Após o material inflamar sua temperatura volta a estar em equilíbrio com a temperatura do referência e esse fenômeno desaparece. Caso a unidade do eixo “x”

da curva termogravimétrica seja trocada de “temperatura” para “tempo” esse efeito não aparece de forma pronunciada, comprovando que não é um fenômeno experimental ocorrido durante a análise.

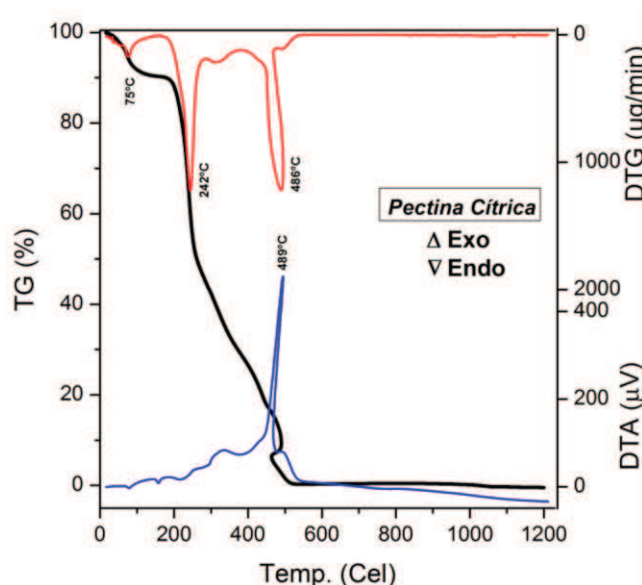


Figura 12 - Curvas termogravimétricas da pectina cítrica em pó

A Figura 13 mostra a curva térmica para o nitrato de alumínio nonahidratado. A curva apresenta entre 72-160°C dois picos de perda de massa relativos à saída de águas de hidratação [99], caracterizadas por dois picos endotérmicos na curva DTA (93°C e 159°C), nesse evento 66 % do material foi decomposto. A partir de 170°C ocorreu à decomposição do grupo nitrato associada a uma etapa de desidratação do material, correspondendo a 5 % de perda de massa [98]. Acima de 800°C, podem ocorrer dois processos exotérmicos (880°C e 1140°C) relacionados às transições de fases relacionadas aos polimorfos da alumina.



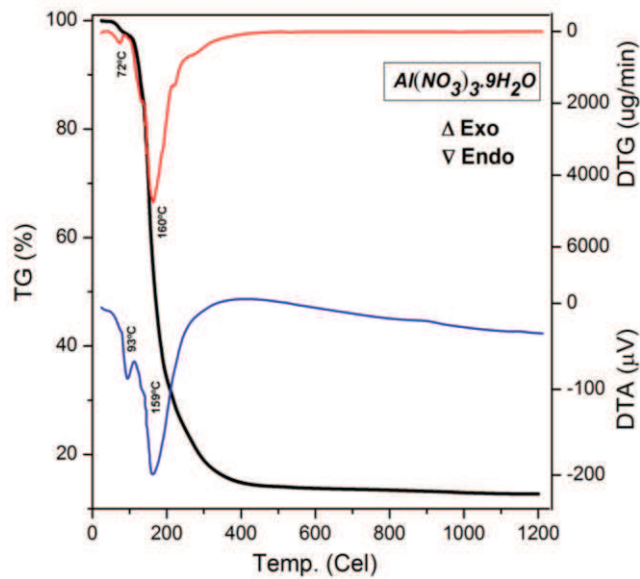


Figura 13 - Curvas termogravimétricas do nitrato de alumínio nonahidratado

A curva térmica (Figura 14) para o óxido de alumínio comercial apresentou perda de massa total em torno de 7,8%, atribuída a fase inicial de decomposição entre 25-200 °C, decorrente da saída de águas de hidratação e decomposição do  $Al_2O_3$  [99,100]. Entre 200-400°C ocorre perda de massa em torno de 1,1 % relacionada à remoção de espécies voláteis residuais e moléculas de água [99,100].

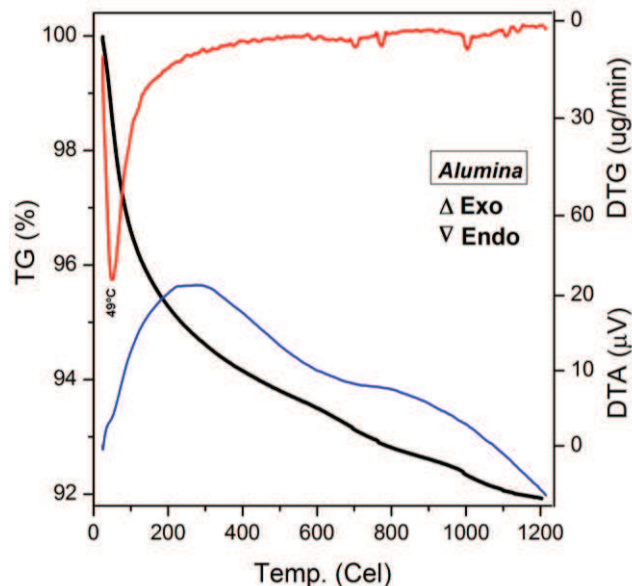


Figura 14 - Curvas termogravimétricas da alumina comercial

### 5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 15 são mostradas as imagens obtidas por MEV do pó de pectina cítrica e do óxido de alumínio (alumina comercial). Em relação ao precursor nitrato de

---

alumínio nonahidratado, as imagens não foram devido ao grau de hidratação do material.

Analisando a imagem do precursor - pectina cítrica (Figura 15.a), pode-se concluir que o material apresenta um aspecto fibroso ou lamelar com agregados compactos, sendo um material de morfologia irregular [96,101]. Estudos sobre a pectina cítrica relatam que esse material não apresenta poros mesmo com um aumento/aproximação maior, portanto, não é um material poroso [101].

Com relação ao material de referência (Figura 15.b), a alumina comercial apresenta um formato arredondado e irregular, com finas fissuras no material e uma superfície aparentemente lisa [102,103]. Essas fissuras, conforme estudos anteriores realizados [104] podem ser decorrentes do emprego de elevadas temperaturas de calcinação, já que o mesmo material apenas aquecido a 60°C tem sua superfície lisa e ao ser calcinado a 600°C apresenta fendas.

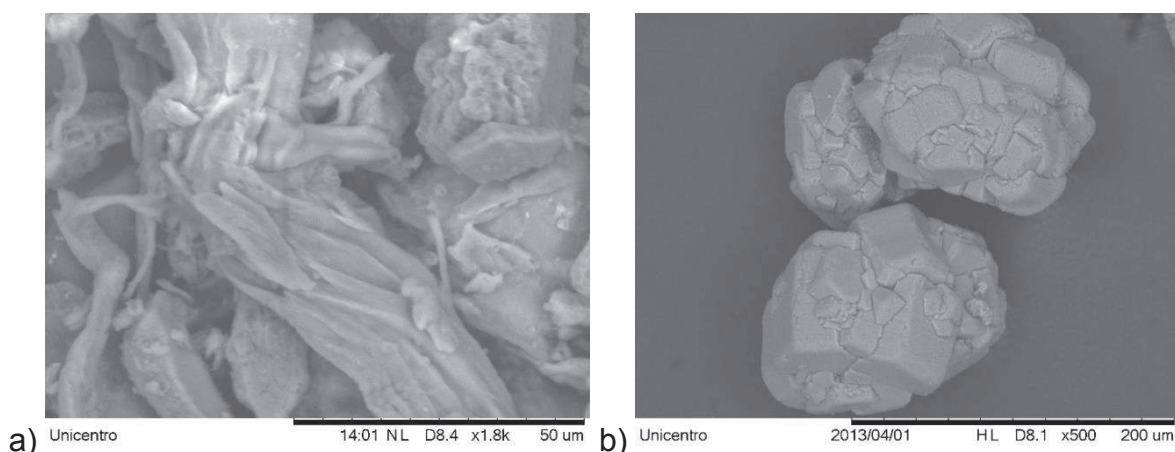


Figura 15 - Imagens obtidas por MEV: a) pectina cítrica e b) alumina comercial

### 5.2.3 Difração de Raios X

Na Figura 16 estão apresentados os difratogramas de raios X da pectina cítrica, do nitrato de alumínio nonahidratado e da alumina comercial.

O difratograma da pectina apresenta picos intensos em  $2\theta = 9,3^\circ$ ,  $18,5^\circ$  e  $28,6^\circ$ , resultados similares aos obtidos por Lutz et al. [105]. Esse material apresenta como características principais um halo amorfo entre  $2\theta = 10^\circ$  até  $38^\circ$ , podendo ser classificado como um polímero semicristalino [105]. Com relação ao nitrato de alumínio nonahidratado, o material apresenta uma estrutura organizada sendo, portanto, cristalino, com picos mais intensos em  $2\theta = 13^\circ$  e  $66^\circ$ .

A alumina comercial apresenta um único pico largo em  $2\theta = 67^\circ$ . Embora ocorra a presença desse pico, o difratograma é característico de material com comportamento amorfo. Conforme a carta cristalográfica correspondente (PDF 00-056-1186) esse material apresenta tendência em se cristalizar na fase  $\delta$ .

Difratogramas semelhantes ao observado neste trabalho para a alumina comercial, foram obtidos por Tanaka et al. [104], que a partir das distâncias interplanares e de intensidades em fichas disponíveis na literatura, chegou à conclusão de que a fase formada era  $\gamma$  (gama). Em outro trabalho, Wang et al. [106] utilizando o método sol-gel e precursores como etanol, nitrato de alumínio e hexametilenotetramina, prepararam compostos e calcinaram em várias temperaturas. Na calcinação da amostra a  $580^\circ\text{C}$ , nenhum polimorfo como a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  foi encontrado, sendo relatado devido aos picos característicos dessa fase, como o pico principal em  $67^\circ$  do difratograma como correspondente a fase  $\delta$ .

Como as aluminas encontram-se geralmente em uma mistura de fases, devido às temperaturas de transição próximas, é possível que para o difratograma da alumina seja relativo à mistura tanto a fase  $\delta$  quanto da fase  $\gamma$ .

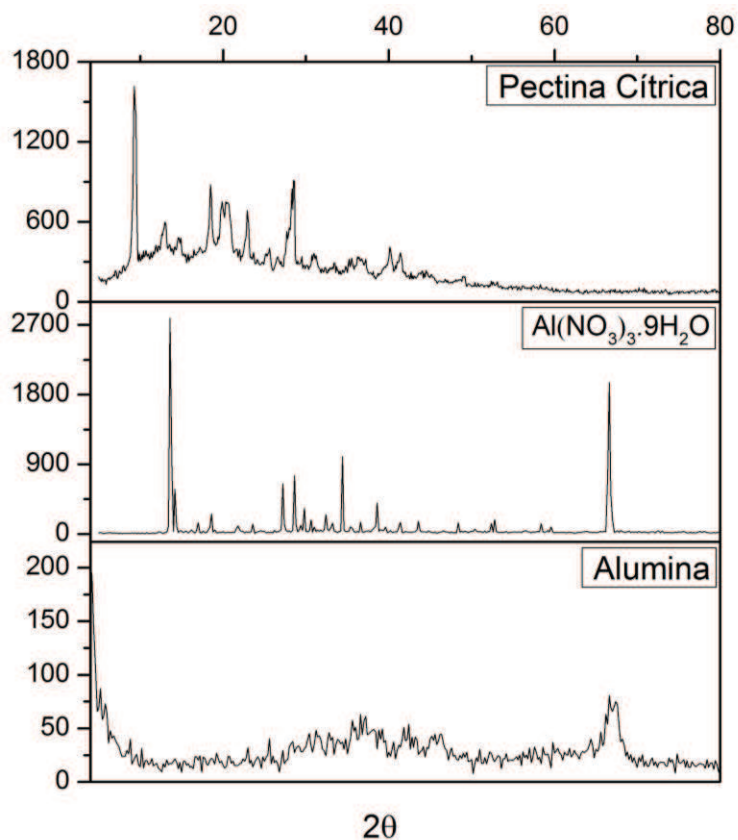


Figura 16 - Difratogramas de raios X dos precursores e alumina comercial

---

#### 5.2.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Os espectros vibracionais (FTIR) dos precursores e do material de referência são apresentados na Figura 17.

No espectro vibracional da pectina pode-se observar bandas na região de  $3306\text{ cm}^{-1}$  atribuídas à deformação axial da ligação O-H [95,96]. Enquanto que, bandas em  $2944\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas à deformação axial C-H, dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  [95, 96]. As bandas em  $1745\text{ cm}^{-1}$  são relativas à deformação axial C=O e em  $1630$  e  $1460\text{ cm}^{-1}$  devido à deformação C-O-C e deformações simétricas e assimétricas dos grupos carboxilatos [107,108]. Polissacarídeos tem forte absorção entre  $1200\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ , possuindo diversas bandas de difíceis interpretações, conforme citado por Gnanasambandan e Proctor [109], ou seja as bandas entre  $1224\text{-}916\text{ cm}^{-1}$  são características de polissacarídeos. Em  $838\text{ cm}^{-1}$  a banda é atribuída a deformação angular C-H e em  $623\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à deformação angular O-H [95].

Para o nitrato de alumínio, bandas nas regiões de  $3600\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações da ligação O-H;  $1763\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao nitrato;  $1629\text{ cm}^{-1}$  devido ao estiramento da molécula de água; bandas discretas em  $1384\text{ cm}^{-1}$  devido ao ânion nitrato e entre  $1042\text{-}826\text{ cm}^{-1}$  características da vibração Al-O podem ser observadas [99].

Para o óxido de alumínio ou alumina comercial bandas principais em três regiões distintas podem ser observadas:  $3434\text{ cm}^{-1}$  atribuídas a estiramentos vibracionais de grupamento O-H [110,111], em  $1636\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  como argumenta Colomban [113], e em  $586\text{ cm}^{-1}$  confirma a presença de estiramentos vibracionais metal oxigênio, ou seja, O-Al-O ou Al-O conforme relatos da literatura [111].

Embora não seja tão evidente quanto às outras, é possível identificar uma pequena banda na região de  $1500\text{ cm}^{-1}$ , sendo correspondente ao estudo realizado por Vázquez et al. [113], onde foram realizadas pesquisas com alumina dopada com lantânio e cério. De acordo com os resultados obtidos com a caracterização da alumina pura, os modos vibracionais da alumina em frequências acima de  $1000\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às bandas de estiramento das ligações Al-OH, especificamente em torno de  $1555\text{ cm}^{-1}$ .

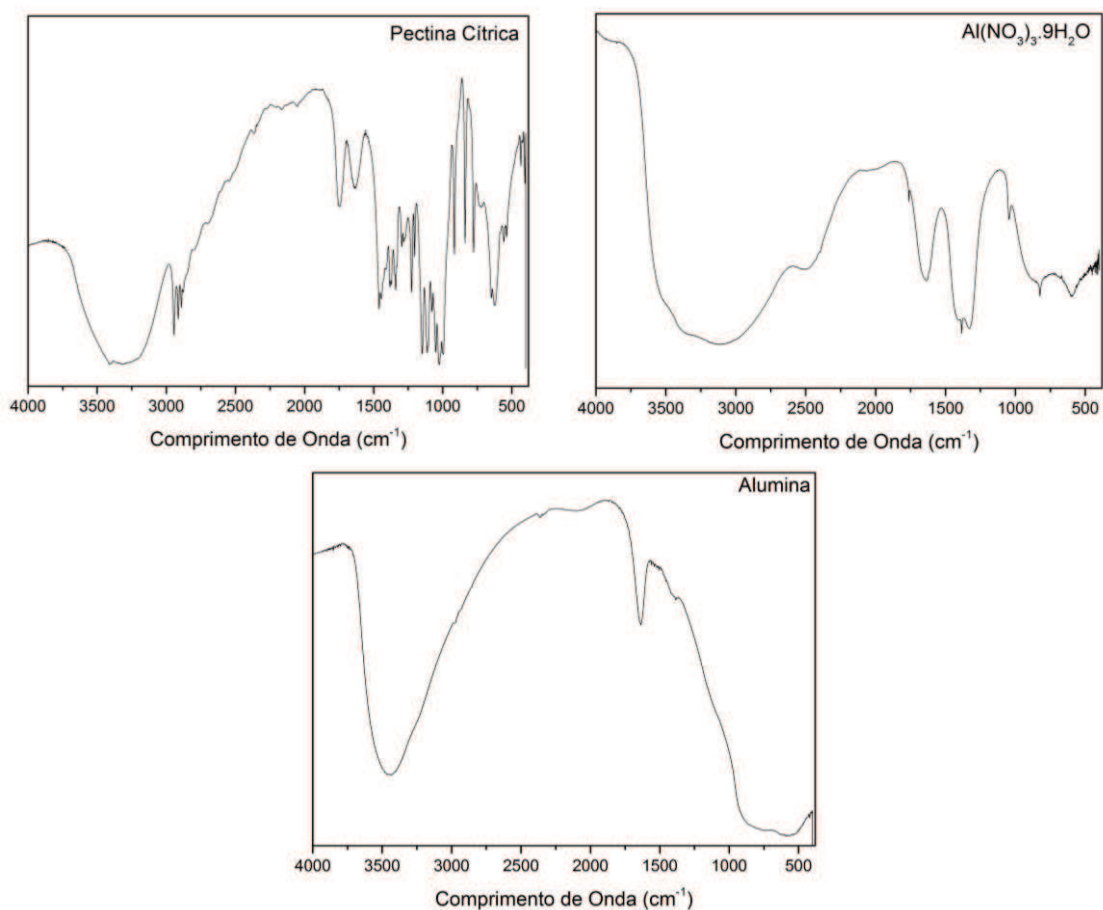


Figura 17 - Espectros vibracionais (FTIR) para os precursores (pectina e nitrato de alumínio) e material de referência

### 5.3 SÍNTESE 1 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS INICIAIS

Nessa etapa, conforme descrito no tópico “Metodologia”, três testes variando a quantidade de íon Al<sup>3+</sup> foram realizados. Foram obtidos, portanto, três novos materiais na forma de gel, os quais foram calcinados a 600°C e caracterizados por análise térmica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. A Figura 18 apresenta o material preparado ainda na forma de gel.

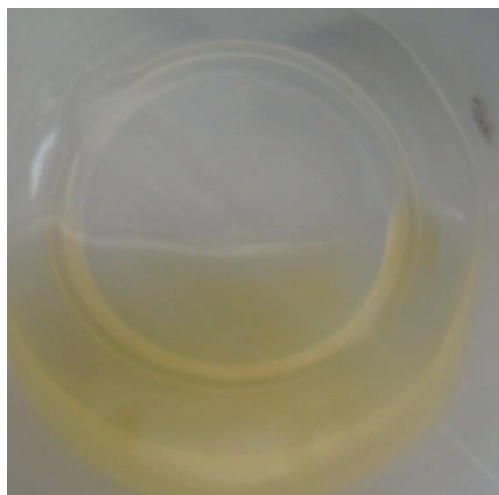


Figura 18 – Imagem do gel (pectina/alumínio) formado

### 5.3.1 Análise Térmica

A Figura 19 apresenta as curvas termogravimétricas dos materiais obtidos após a calcinação à 600°C. Observa-se que o perfil de perda de massa para todas as amostras é semelhante. Especificamente, para os materiais contendo 0,5 g e 1,0 g de alumínio (testes 1 e 2) a decomposição estimada está em torno de 15% e 17%, respectivamente.

Segundo as curvas DTG dos três materiais as principais perdas ocorreram em aproximadamente 100°C relacionadas à saída de água adsorvida e entre 250°C até 450°C ocorre a saída de grupos nitrato e decomposição de material orgânica remanescente [98]. Um pico exotérmico nas curvas DTA para os dois materiais (0,5g e 1,0g) nas temperaturas de 892°C e 900°C com correspondentes picos na curva DTG em 904°C e 947°C podem ser observados, estando atrelado a perdas de massa não mensurável, podendo indicar transformação de fase do sólido, ou mesmo a quebra de algumas cadeias orgânicas ainda presente, pois conforme Duran et al. [114] a eliminação de toda a matéria orgânica pode ocorrer em temperaturas elevadas, tais como 750°C ou 800°C.

O material contendo 1,5 g (teste 3) apresentou uma percentual de 18% de decomposição, apresentando os mesmos eventos de saída de material que os anteriores (0,5 e 1,0 g), possuindo diferença apenas na curva DTG em 900°C, pois não apresenta pico como os demais. Além disso, nas curvas TG para os materiais (0,5 e 1,0g) é possível verificar uma pequena inclinação nessa faixa de temperatura, fato que não ocorre para o material 1,5 g.

---

Devido à diferença encontrada para o material 1,5 g, uma segunda análise foi realizada para todos os materiais, nas mesmas condições de estudo para verificar se o comportamento térmico permanecia inalterado ou apresentava diferenças. Na primeira análise aparentemente nas temperaturas a partir de 890°C picos na curva DTG podiam ser observados, na segunda análise esses mesmos picos não apareceram, demonstrando que erros experimentais ocorreram na primeira análise.

Na curva DTA da primeira análise podiam ser observados apenas um pico em aproximadamente 900°C para os compostos 0,5 g e 1,0 g, e para o composto 1,5g um pico em 894°C era evidente e outro superficial em 1180°C podia ser detectado. Nas novas curvas TG/DTA obtidas dois eventos em aproximadamente 800°C e 1100°C puderam ser identificados, semelhantes aos resultados obtidos por Castro e Gouvêa [115] que utilizaram o método dos precursores poliméricos para obter alumina, encontrando picos exotérmicos em 877°C atribuído a transformação da fase amorfa da alumina para a fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e em 1050°C da fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a  $\alpha$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Li e Sun [116] também encontraram dois picos exotérmicos na curva DTA da alumina entre 900°C e 1200°C formada a partir de métodos de precipitação, sendo o primeiro pico atribuído à transformação da fase  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\alpha$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o segundo a mesma transformação de fase de alguns cristalitos que ocorre em temperaturas mais altas. As novas curvas termogravimétricas serão mostradas no tópico 5.4 – “Caracterizações Complementares da Composição Escolhida” apenas para o material selecionado.

Quanto às curvas termogravimétricas dos precursores e material de referência, poucas semelhanças puderam ser encontradas. Para o precursor pectina cítrica não houve semelhanças nos picos das curvas DTG e DTA, com relação ao outro precursor, pequenas similaridades ocorrem na primeira etapa de decomposição (até 200°C). Quanto à alumina comercial, apenas o primeiro evento na curva DTA até 600°C é semelhante à mesma curva dos materiais formados.



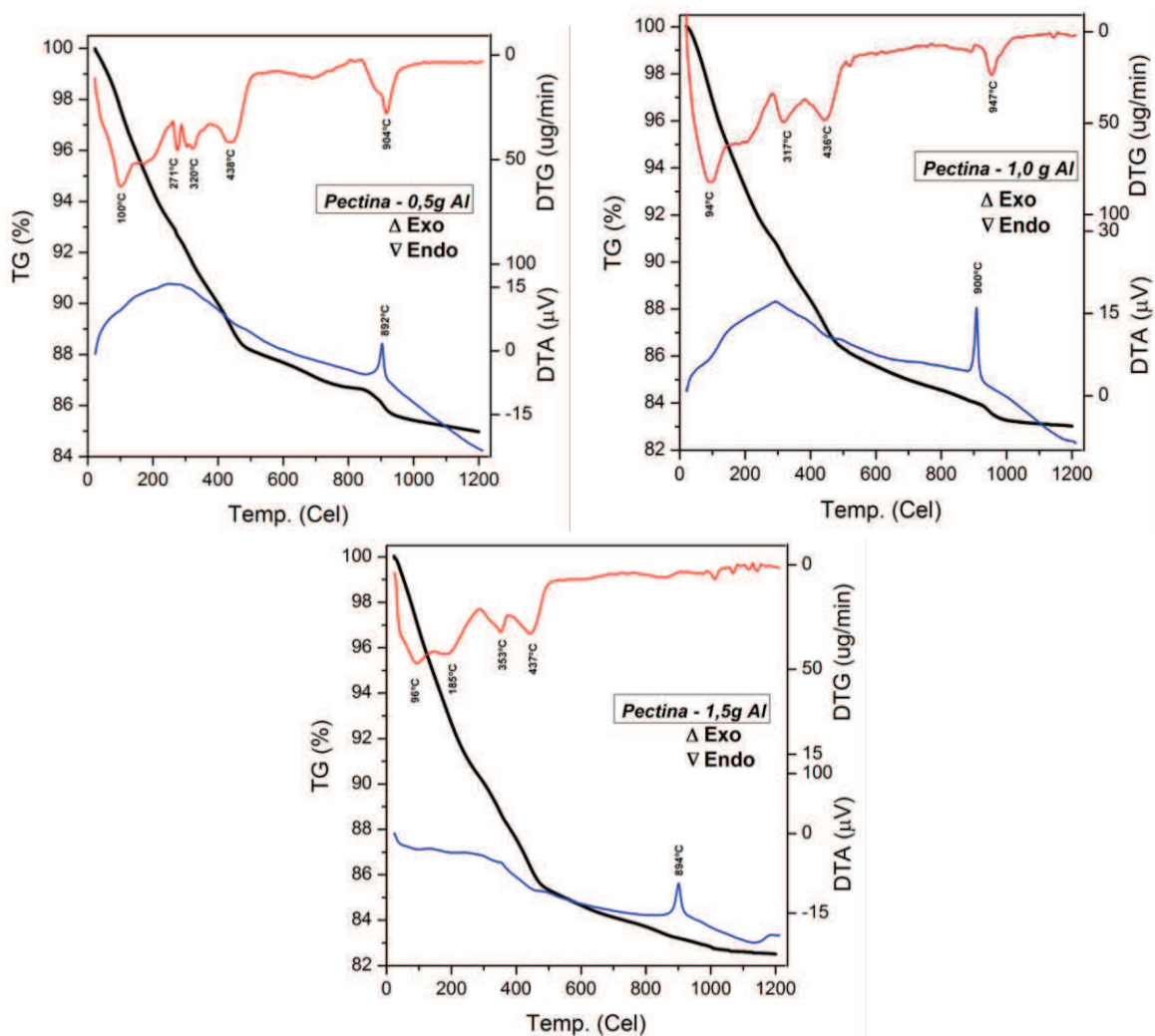


Figura 19 - Curvas termogravimétricas dos materiais Pectina - 0,5g Al, Pectina - 1,0g Al e Pectina - 1,5g Al

### 5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 20 estão apresentadas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos materiais calcinados. Todos apresentam-se como um material particulado, com a presença de possíveis poros, os quais serão confirmados através da determinação da área superficial específica, mantendo o mesmo aspecto morfológico. É perceptível ao analisar as imagens que quanto maior a quantidade de metal adicionado à solução inicial mais particulado ou quebradiço é o material formado ao final do processo.

Os compostos formados não apresentam morfologia semelhante ao seu precursor orgânico, que possui aspecto fibroso, nem ao material comparativo – alumina comercial, que apresenta morfologia na forma de pequenos aglomerados arredondados.



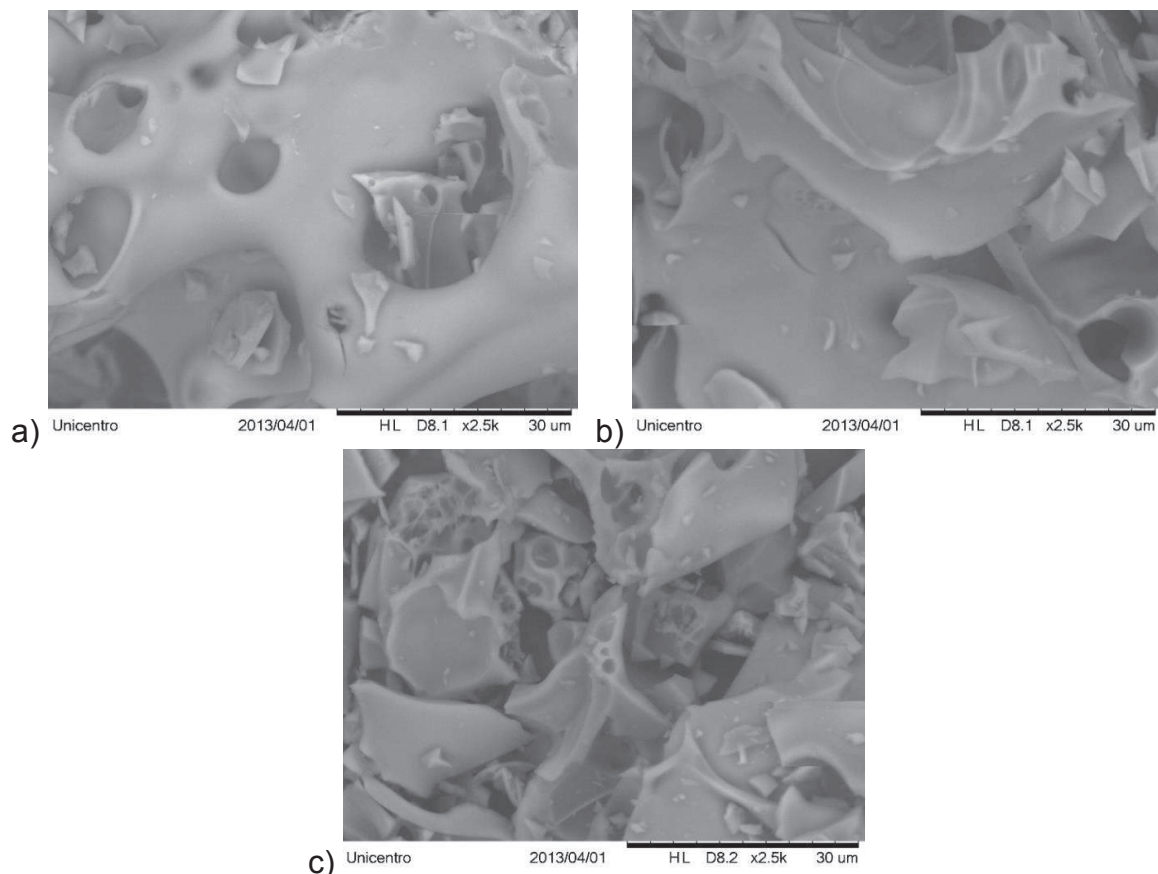


Figura 20 - Imagens dos novos materiais: a) Pectina - 0,5g Al; b) Pectina - 1,0g Al e c) Pectina - 1,5g Al

### 5.3.3 Difração de Raios X

A Figura 21 apresenta os difratogramas referentes aos três materiais dos testes realizados. É possível notar semelhanças entre eles, pois todos apresentam-se com comportamento amorfo, com um halo característico assim como seu precursor orgânico (pectina cítrica), entre aproximadamente  $2\theta = 15^\circ$  até  $2\theta = 40^\circ$ . Apesar de apresentarem um halo semelhante à pectina cítrica, esses materiais não têm picos cristalinos característicos de seus materiais de partida. Quanto ao material de referência - alumina comercial, os três difratogramas são semelhantes a ele, mas sem o pico em  $2\theta = 67^\circ$ , já que a temperatura de calcinação do material de referência, segundo a literatura e de acordo com a fase encontrada no difratograma está entre 700-850°C [104,106].

Esse resultado já era esperado, pois como afirma Sharma et al. [117], até a temperatura de 700°C os difratogramas da alumina apresentam predominantemente fase amorfa. Após essa temperatura, a desidratação progressiva e dessorção dos grupos hidroxila conduzem a formação da fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e posteriormente a formação de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

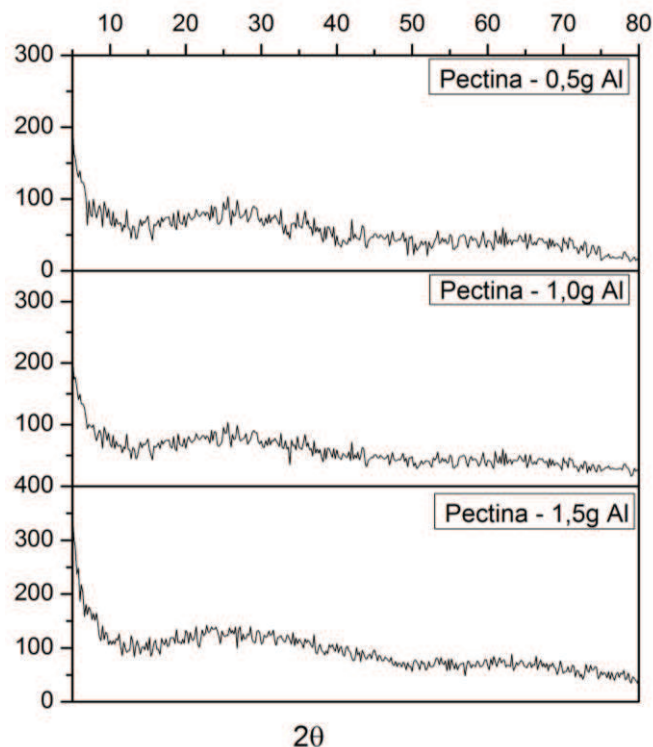


Figura 21 – Difratomogramas dos testes Pectina - 0,5g Al, Pectina - 1,0g Al e Pectina - 1,5g Al

#### 5.3.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

Os espectros vibracionais para os materiais-testes são apresentados na Figura 22. O material 1 (teste 1 - 0,5 g de alumínio) apresentou bandas na região de  $3479\text{ cm}^{-1}$  e  $1634\text{ cm}^{-1}$  relacionadas às vibrações de estiramento e flexão dos grupos OH, presentes na água adsorvida [118]. A última banda em  $668\text{ cm}^{-1}$  corresponde às deformações angulares da ligação O-Al-O ou Al-O [119].

O segundo teste (1,0g de alumínio) apresentou bandas em  $3469\text{ cm}^{-1}$  e em  $1644\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas respectivamente ao estiramento dos grupos hidroxila e de água residual e a deformação angular das moléculas de água [112]. Também apresentou bandas superficiais em  $1384\text{ cm}^{-1}$  possivelmente relacionadas ao grupamento nitrato ( $\text{NO}_2$ ) [120] e por último na região  $639\text{ cm}^{-1}$  característica da vibração de estiramento da ligação Al-O [113]. O terceiro material (1,5 g de alumínio) exibe bandas na mesma região que o material 2, em  $3468\text{ cm}^{-1}$ ,  $1640\text{ cm}^{-1}$ ,  $1384\text{ cm}^{-1}$  e  $731\text{ cm}^{-1}$ .

Apenas o teste 1 não apresentou banda relativa ao grupo nitrato, esse fato pode estar relacionado a menor adição desta espécie durante a reação inicial, sendo removido totalmente com a calcinação. Os outros testes apresentam essa banda fraca, mesmo após a calcinação do material que não foi, portanto, efetiva na remoção

---

dessa espécie, além disso, os materiais não foram lavados, fato que facilitaria a retirada do grupo  $\text{NO}_2$ .

Destaca-se que nenhum dos materiais apresentou bandas do precursor pectina cítrica, ou seja, segundo esses dados o material não apresenta parte orgânica em sua composição, embora os resultados de análise térmica confrontem esses resultados pela quantidade de material determinada ao final da curva TG.

Conforme Tarte [118] o íon alumínio possui diferentes tipos de vibrações, com bandas específicas na região de  $1000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ . As bandas largas em torno de  $800\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  correspondem às frequências características do  $\text{Al}^{3+}$  em coordenação tetraédrica ou mais especificamente podem estar associadas a algumas vibrações de estiramento da rede de  $\text{AlO}_4$  integrados/interligados, fato que ocorre também em aluminas de transição. A identificação de frequências associadas à coordenação octaédrica da alumina ( $\text{AlO}_6$ ) também no espinélio, ficam comprometidas devido ao alargamento das bandas observadas.

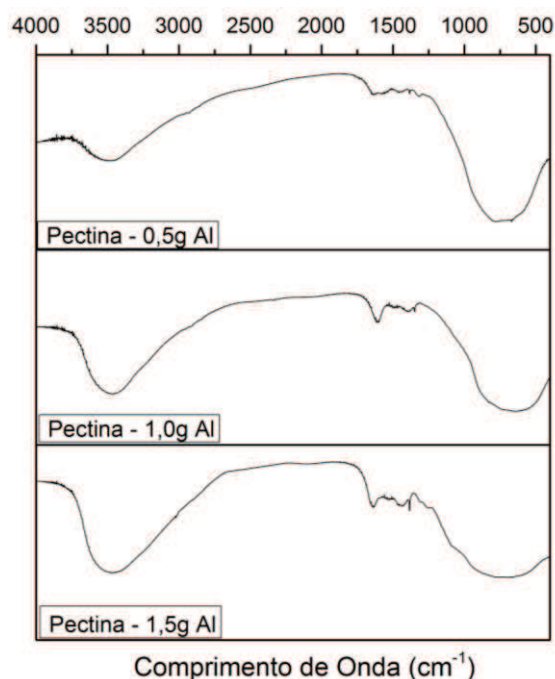


Figura 22 - Espectros vibracionais (FTIR) dos testes Pectina - 0,5g Al; Pectina - 1,0g Al e Pectina - 1,5g Al

---

### 5.3.5 Escolha do Material

A partir das análises realizadas foi possível verificar que tanto no comportamento térmico, morfológico, estrutural e espectroscópico os três materiais obtidos se assemelham, não existindo diferenças significativas entre os testes. Para fazer a escolha, utilizou-se como critério as condições de trabalho, onde as melhores condições foram para a obtenção do material teste 2, utilizando 1,0 g de alumínio.

No teste 1 (0,5 g de alumínio) ocorreu à formação de fuligem durante a calcinação, esse efeito deu coloração preta ao sólido formado, condição não desejada para esse estudo. Para o teste 3 (1,5 g de alumínio), durante o processo de maceração o material apresentou maior dureza, dificultando a pulverização e a obtenção de partículas menores, além disso, para a preparação desse material utilizou-se uma quantidade maior de metal.

## 5.4 CARACTERIZAÇÕES COMPLEMENTARES DA COMPOSIÇÃO ESCOLHIDA

### 5.4.1 Análise Térmica

As curvas termogravimétricas do material  $Al_{(pec)}$  são apresentadas na figura 23. Para esse material a etapa principal de perda de massa ocorreu entre 50-400°C, estando relacionadas respectivamente à saída de águas de hidratação, remoção de espécies voláteis residuais, saída do grupo nitrato e também matéria orgânica remanescente.

A partir de 500°C dois picos exotérmicos na curva DTA podem ser observados, sendo o primeiro deles em 838°C devido à cristalização da  $\gamma-Al_2O_3$  e o segundo em 1142°C correspondendo à transformação de fase com formação da estrutura cristalina  $\alpha-Al_2O_3$  [115]. Na curva DTG destaca-se alguns eventos a partir de 500°C, porém não são observados na curva TG-DTG.

Os resultados da curva TG/DTA, portanto, confirmam os dados de raios X obtidos apresentados anteriormente (teste 2 – 1,0 g de alumínio), que mostram o óxido de alumínio com comportamento amorfo a 600°C, pois a existência de picos só ocorrerá quando a calcinação for em temperaturas maiores conforme apresentado nas curvas.

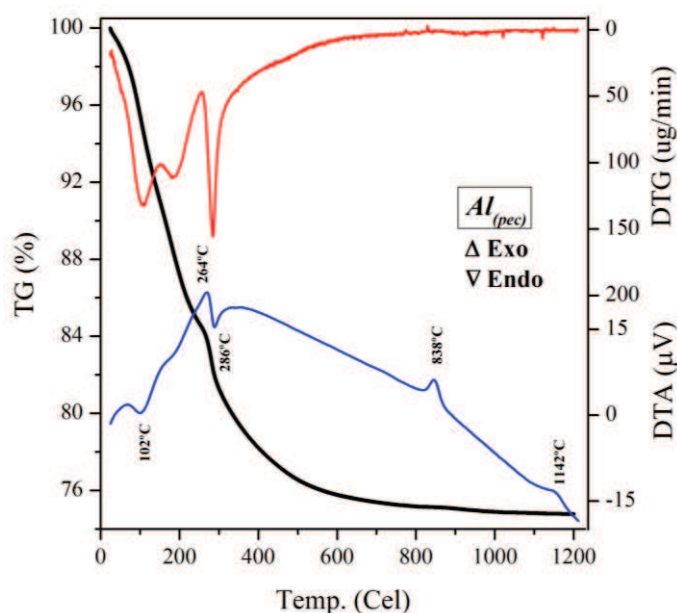


Figura 23 – Curvas termogravimétricos do óxido de alumínio  $Al_{(pec)}$

#### 5.4.2 Espectroscopia Raman

A Figura 24 mostra o espectro Raman obtidos para o material  $Al_{(pec)}$ . A banda em  $1538\text{ cm}^{-1}$  possivelmente está relacionada às vibrações das ligações C-C e C-O, pois é citada pela literatura a ocorrência desse tipo de vibração nessa região [121,122], além disso, partindo dos dados de análise térmica obtidos que confirmam a presença de matéria orgânica no material calcinado a  $600^{\circ}\text{C}$ , evidenciam que está banda pode estar relacionada à matéria orgânica.

Entre  $328 - 1107\text{ cm}^{-1}$  estão localizadas as bandas referentes à ligação M-O (metal-oxigênio), sendo a primeira em  $328\text{ cm}^{-1}$  relacionada ao estiramento e flexão da ligação Al-O-Al de grupos octaédricos ( $AlO_6$ ), a segunda em  $587\text{ cm}^{-1}$  ocorre devido ao estiramento simétrico Al-O-Al também relacionada a grupos octaédricos, a terceira banda em  $887\text{ cm}^{-1}$  decorrente do estiramento assimétrico Al-O-Al do grupo tetraédrico ( $AlO_4$ ) [123,124] e a última banda dessa região em  $1107\text{ cm}^{-1}$  está relacionada a vibração da ligação Al-O-H [125].

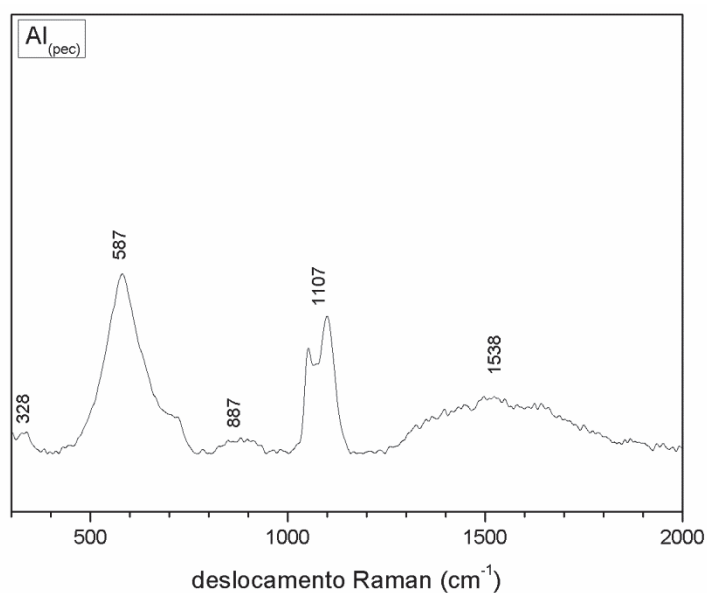


Figura 24 – Espectro Raman do óxido de alumínio Al<sub>(pec)</sub>

#### 5.4.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva

Foram realizadas medidas de espectroscopia de energia dispersiva para a amostra Al<sub>(pec)</sub> (Figura 25), após a calcinação a 600°C e com o resíduo da análise térmica a 1200°C para efeitos comparativos. Os dados foram sumarizados na Tabela 2, onde foi possível fazer uma estimativa da fórmula estequiométrica nominal do óxido preparado, foi negligenciada a parte orgânica dos materiais, por não ser possível quantificá-las com as técnicas disponíveis, embora não esteja interferindo na razão Al-O.

É possível afirmar que as fórmulas estequiométricas encontradas para as amostras não são as mesmas das fórmulas estequiométricas nominais, mas estão bem próximas do sugerido. Estima-se que o composto formado a 600°C seja o óxido de alumínio. Comparando os resultados obtidos a 600°C e a 1200°C é possível perceber pequenas diferenças de composição, como por exemplo, o aumento da quantidade de alumínio a 1200°C. Essa diferença pode estar relacionada à presença de parte orgânica presente após a calcinação a 600°C.

Tabela 2 – Composições químicas estimadas das amostras obtidas

Amostra Al <sub>(pec)</sub>	% Al	% O	Composição encontrada (EDS)	Fórmula química calculada
600 °C	43,64	56,36	Al <sub>1,62</sub> O <sub>3,52</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1200 °C	51,80	48,20	Al <sub>1,92</sub> O <sub>3,01</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

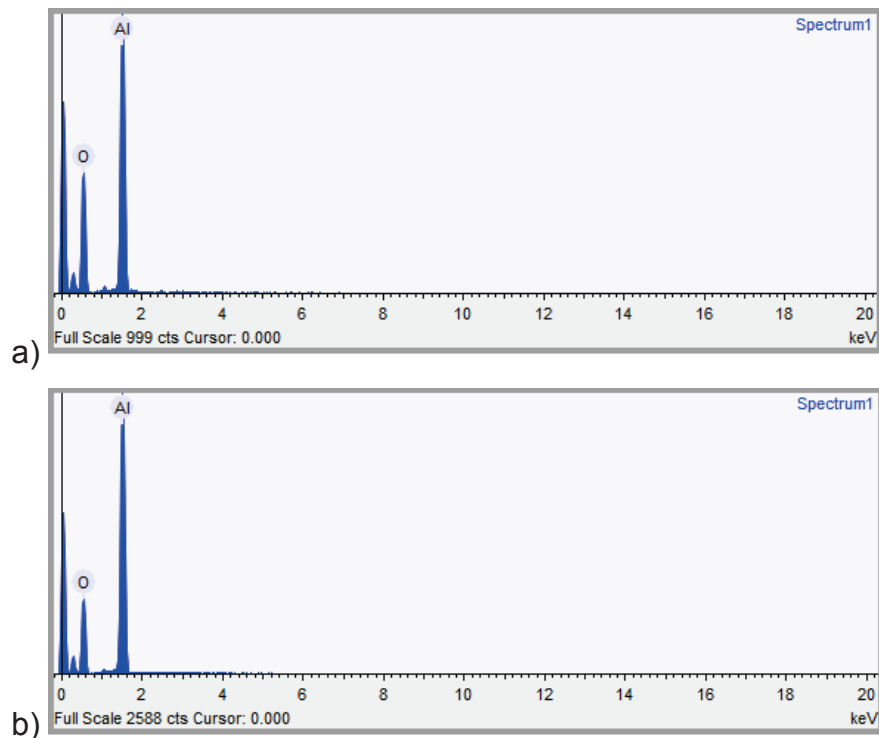


Figura 25– Medida de espectroscopia de energia dispersiva das amostras  $Al_{(pec)}$  tratadas termicamente: a) 600°C e b) 1200°C

#### 5.4.4 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível

Espectros de UV-Vis por reflectância difusa são importantes para identificar transições existentes devido à coloração característica do material. Na Figura 26 são mostrados o espectro de UV-Vis para o material  $Al_{(pec)}$  e a fotografia do sólido pulverizado. Destaca-se a coloração branca para esse material e, portanto a ausência de bandas de absorção na região do UV-Vis.

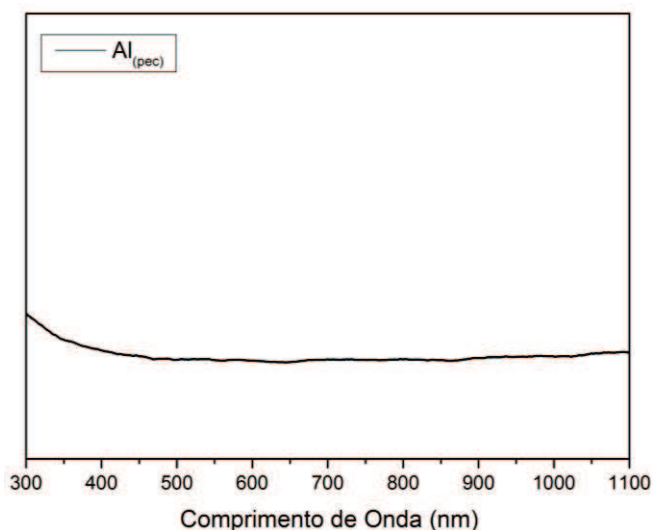


Figura 26 – Espectros na região do UV-Vis e fotografia do material pulverizado  $Al_{(pec)}$



---

#### 5.4.5 Espectroscopia de Correlação Fotônica – Tamanho de Partícula e Medidas de Área Superficial

Os valores da área superficial específica, do volume de poro e do tamanho de partícula obtido para o material Al<sub>(pec)</sub> são mostrados na Tabela 3.

Aluminas comerciais têm área superficial elevada entre 100-600 m<sup>2</sup>/g e volume de poro em torno de 0,689 cm<sup>3</sup>/g. Para aplicações comerciais é desejável que o material apresente áreas superficiais maiores, mas dependendo da aplicação dada e do método de síntese empregado na obtenção da alumina, menores áreas superficiais podem ser obtidas [126,127].

Tanaka et al. [104], obtiveram áreas superficiais para a alumina produzida em torno de 207 m<sup>2</sup>/g para a fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 167 m<sup>2</sup>/g para a fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Enquanto que, Mimani et al. [128] encontraram para a fase  $\alpha$ -alumina gerada, uma área superficial de 14 m<sup>2</sup>/g e tamanho de partícula entre 40-60 nm. Kingsley et al. [129] também realizaram estudos com a alumina obtendo um material com área superficial igual a 8,0 m<sup>2</sup>/g. Portanto, dependendo do processo de síntese empregado, do material de partida, entre outros fatores, tanto à área superficial, volume de poro e tamanho de partícula podem variar [130].

Conforme o tamanho de poro (20,33 Å), esse material pode ser classificado como mesoporoso, pois possui tamanho de poro entre 2 e 50 Å conforme a classificação da IUPAC.

Tabela 3 – Propriedades texturais para o material Al<sub>(pec)</sub>

<b>Volume de Poro (10<sup>-2</sup> cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tamanho de Poro (Å)</b>	<b>Área Superficial Específica S (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tamanho de partícula (nm)</b>
3,13	20,33	30,86	1463

#### 5.5 SÍNTESE 2 – CARACTERIZAÇÃO DOS ALUMINATOS DE COBALTO, FERRO E NÍQUEL

Com a composição da matriz de alumínio definida (teste 2 – 1,0 g Al) realizaram-se três novas misturas adicionando três metais de transição diferentes, em proporção menor de metal quando comparado ao alumínio, na etapa de formação de géis. Portanto, foram obtidos três novos materiais calcinados a 600°C e caracterizados. A Figura 27 apresenta os materiais obtidos na forma de gel, destacando a cor característica para metal utilizado.



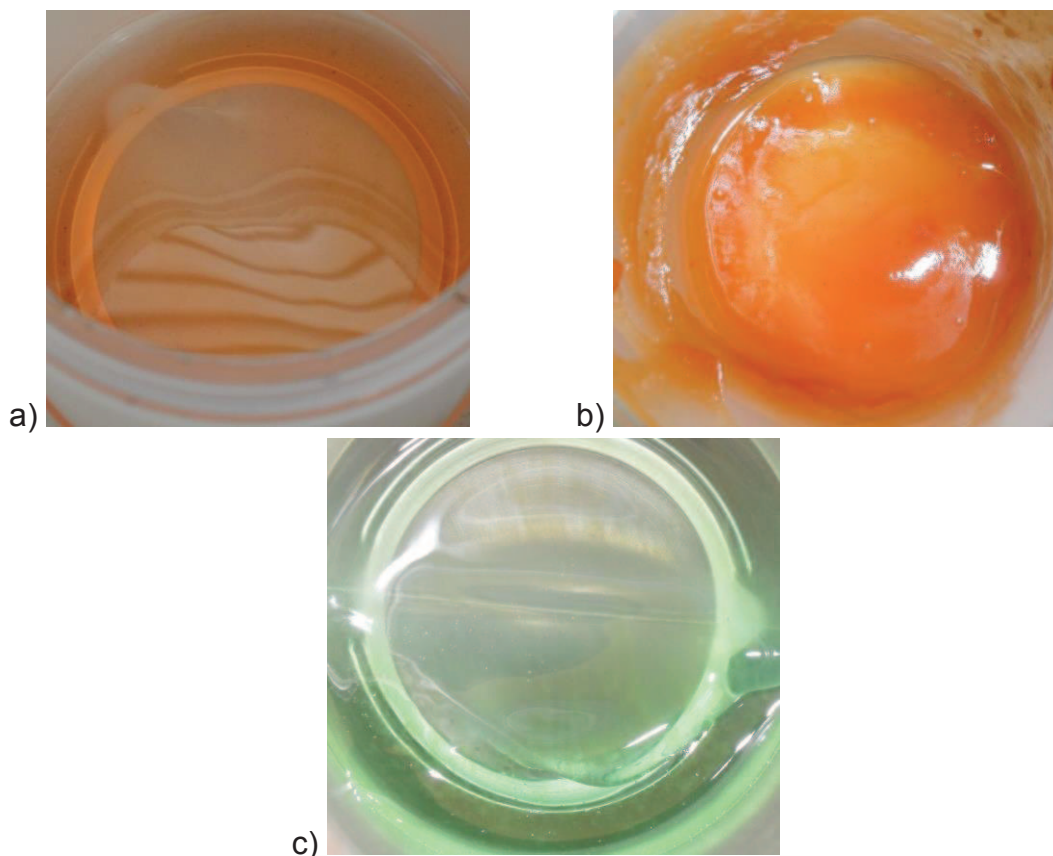


Figura 27 – Imagem dos géis formados com: a) pectina/alumínio/cobalto; b) pectina/alumínio/ferro e c) pectina/alumínio/níquel

### 5.5.1 Análise Térmica

As curvas termogravimétricas dos materiais obtidos após a calcinação,  $\text{Co-Al}_{(\text{pec})}$ ,  $\text{Fe-Al}_{(\text{pec})}$  e  $\text{Ni-Al}_{(\text{pec})}$ , são apresentadas nas Figuras 28, 29 e 30 respectivamente.

O material  $\text{Co-Al}_{(\text{pec})}$  (Figura 28), apresentou eventos de perda de massa entre  $40^{\circ}\text{C}$ - $265^{\circ}\text{C}$ , com picos na curva DTA em  $94^{\circ}\text{C}$  relacionado a saída de moléculas de água, e em  $236^{\circ}\text{C}$  e  $262^{\circ}\text{C}$  devido a decomposição de nitrato e matéria orgânica remanescente [131,132]. No total aproximadamente 21% do sólido foi decomposto. Segundo a curva DTA nas temperaturas de  $800^{\circ}\text{C}$  e  $1131^{\circ}\text{C}$  ocorreram dois fenômenos exotérmicos possivelmente decorrentes de transições de fase, levando a forma estável do composto  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .

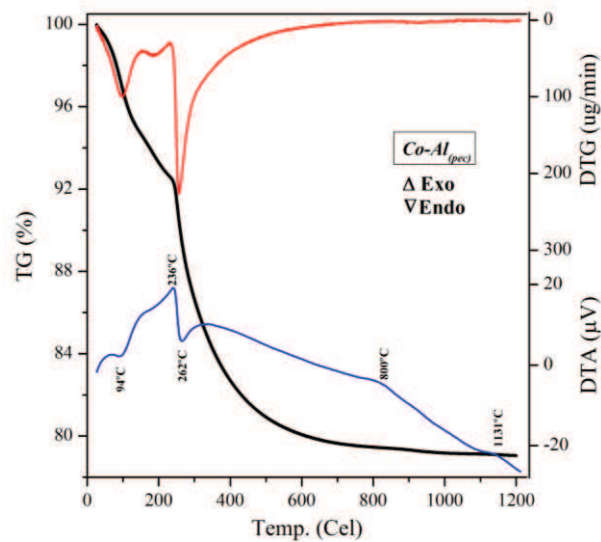


Figura 28 – Curvas termogravimétricas do composto  $\text{Co-Al}_{(\text{pec})}$

Em relação ao composto  $\text{Fe-Al}_{(\text{pec})}$  (Figura 29), a curva DTG apresentou eventos relacionados a saída de águas de hidratação entre 40-166°C, saída do grupo nitrato residual e matéria orgânica entre 166-400°C, com picos DTA em 94°C, 237°C e 320°C relacionados a esses eventos [131,132]. Em 819°C e 962°C dois picos exotérmicos na curva DTA são observados, estando relacionados à transição de fase do material  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ . Para esse material 20% de perda de massa foi estimada.

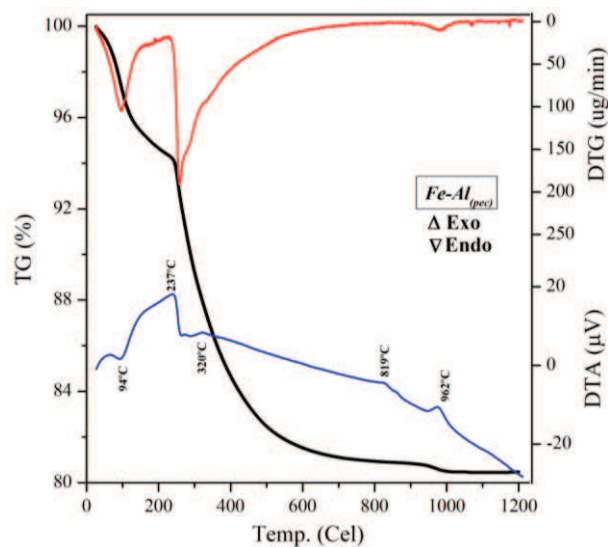


Figura 29 - Curvas termogravimétricas do composto  $\text{Fe-Al}_{(\text{pec})}$

Quando o metal de transição utilizado é o níquel, a curva TG apresenta uma perda total de massa em torno de 21 %, com dois eventos distintos na curva DTG com picos em 108°C e 273°C. O primeiro evento ocorreu entre 40-245°C relativo a saídas

de águas com pico da curva DTA em 102°C, o segundo entre 245-417°C possivelmente relacionado à decomposição do grupo nitrato e matéria orgânica residual com picos DTA em 246°C e 276°C [131,132]. Em 831°C e 1151°C (segundo a curva DTA) existem transições de fase do material  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  com perdas de aproximadamente 0,2-0,3%.

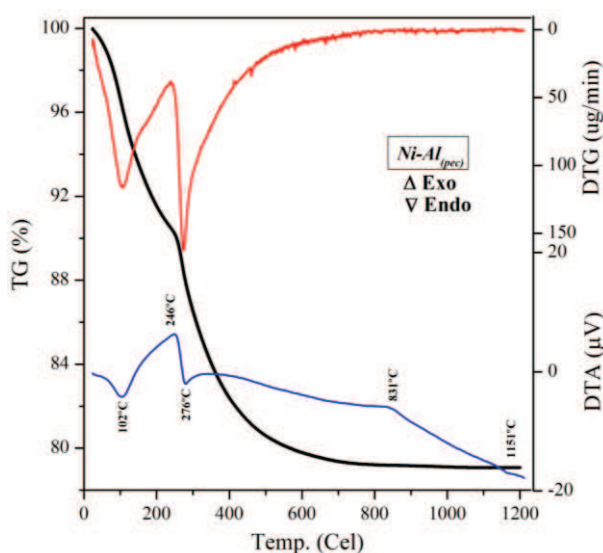


Figura 30 - Curvas termogravimétricas do composto  $\text{Ni-Al}_{(pec)}$

Portanto, as três curvas TG/DTA apresentaram semelhanças tanto nas principais perdas de massa, quanto nos eventos da curva DTA. A etapa principal de perda de massa ocorreu entre 50-400°C para todos os materiais e estão relacionadas à saída de água de hidratação, remoção de espécies voláteis residuais, saída do grupo nitrato e também matéria orgânica remanescente, representando a decomposição de aproximadamente 18-22% de cada material.

Após 500°C ocorre uma estabilização da variação da massa das amostras, onde as pequenas perdas a partir dessa temperatura estão associadas a alguns gases residuais ainda presentes [95,98,99]. Para todos os materiais a partir de 500°C, dois picos exotérmicos na curva DTA são observados, sendo o primeiro deles em aproximadamente 800°C e o segundo entre 1000-1100°C, relativos a transições de fase dos compostos [98,99]. Comportamento térmico típico observado para as amostras foi similar ao encontrado por Gouveia et al. [133,134], no estudo de resinas polimerizadas pelo método dos precursores poliméricos. O estudo termogravimétrico confirmou que após a calcinação a 600°C o material ainda apresenta uma fração orgânica e que embora tenha ocorrido a adição de metais (Co, Fe e Ni) o

comportamento térmico não foi modificado. A Tabela 4 apresenta os principais eventos de perda de massa dos materiais.

Tabela 4 - Dados analíticos do TG-DTA (Figuras 23, 28, 29 e 30)

<b>Temperatura de pico (°C) de acordo com a curva DTA</b>				
<i>Al<sub>(Pec)</sub></i>	<i>Co-Al<sub>(pec)</sub></i>	<i>Fe-Al<sub>(pec)</sub></i>	<i>Ni-Al<sub>(pec)</sub></i>	<i>Atribuição</i>
102	94	94	102	Desidratação - Moléculas H <sub>2</sub> O
264	236	237	246	Decomposição (NO <sub>2</sub> , matéria orgânica remanescente)
286	262	320*	276	Decomposição (NO <sub>2</sub> , matéria orgânica remanescente)
838	800	819	831	Transição Cristalina
1142	1131	962	1151	Transição cristalina

\*Para o material com ferro ocorre a desidratação do composto seguido de decomposição de material remanescente.

### 5.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

Na Figura 31 são apresentadas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos materiais Co-Al<sub>(pec)</sub>, Fe-Al<sub>(pec)</sub> e Ni-Al<sub>(pec)</sub>.

O aluminato de cobalto (Figura 31.a) apresenta plaquetas características, pouco quebradiças e com porosidade aparentemente maior que os demais aluminatos. Em alguns trabalhos encontrados na literatura, a mistura Al-Co (sem a parte polimérica) apresenta-se na forma de filamentos e sem aspecto poroso [135]. Wang et al. [136] obteve CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> via precursores quelantes, com morfologia na forma de aglomerados, independente da temperatura de calcinação empregada.

O aluminato de ferro (Figura 31.b) é o material que se apresenta mais quebradiço dentre os aluminatos preparados, apresenta poros na superfície. Conforme relatado na literatura, imagens da mistura Al-Fe apresentam poucos poros, tem aspecto aglomerado na forma de placas finas, com formas irregulares que são característicos da alumina [137].

O aluminato de níquel (Figura 31.c) apresenta aspecto quebradiço, com pequenos poros distribuídos pela superfície do sólido. Com relação à porosidade, o material apresenta semelhanças com relatos da literatura sobre a mistura de óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) com níquel [138]. Porém, Leal et al. [70] ao obter NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> por reação de combustão variando o teor de ureia, obteve materiais com formação de aglomerados, de formas irregulares com características densas e pouca porosidade.

Portanto, de maneira geral, deduzimos que a parte polimérica (pectina) confere aos materiais morfologia dominada pela presença de poros e com diferentes graus de rupturas (mais ou menos quebradiço).

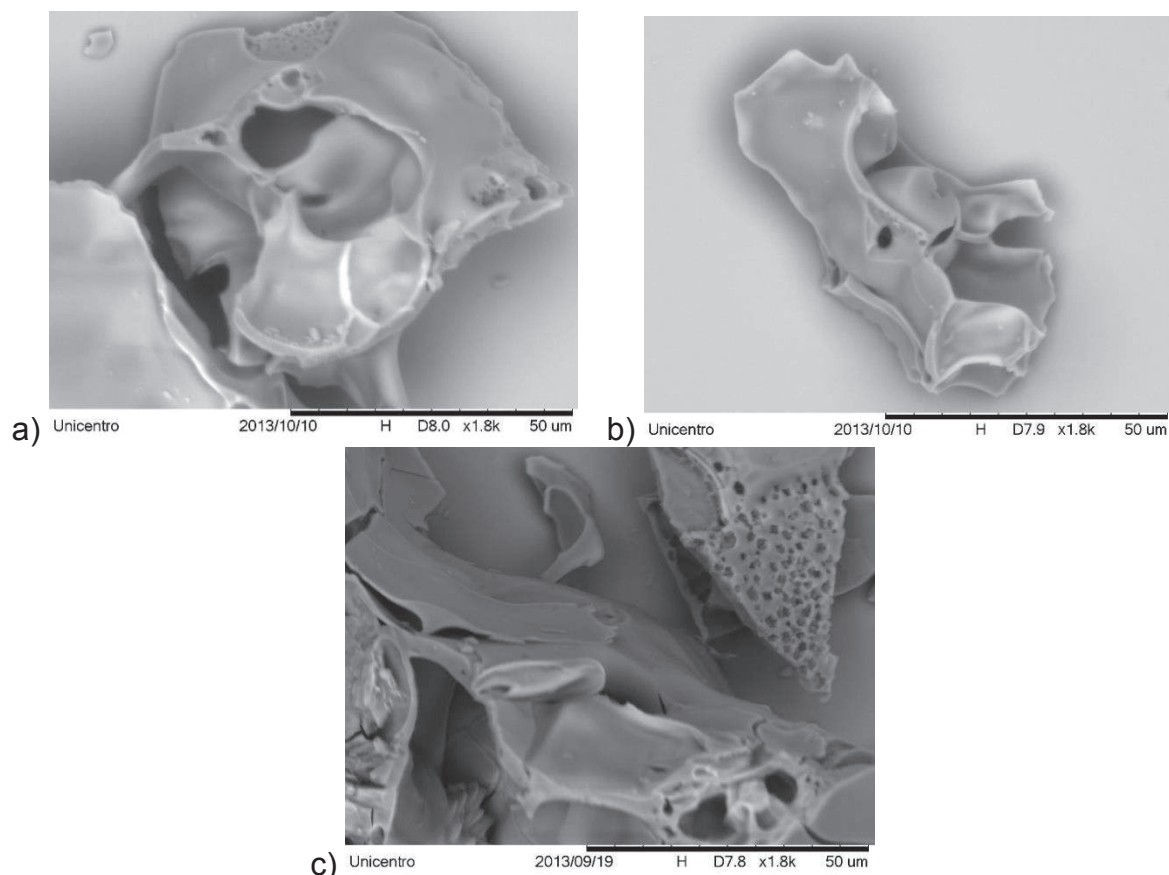


Figura 31 – Imagens de MEV para os aluminatos: a) Cobalto; b) Ferro, e c) Níquel

Com o intuito de verificar a quantidade de metal cobalto, ferro e níquel nos respectivos aluminatos [ $\text{Co-Al}_{(\text{pec})}$ ,  $\text{Fe-Al}_{(\text{pec})}$  e  $\text{Ni-Al}_{(\text{pec})}$ ] foram realizadas medidas de espectroscopia de energia dispersiva. Embora seja uma técnica para avaliar a composição de um material, ela é uma técnica de caráter qualitativo, por ser uma análise pontual. A tabela 5 apresenta os dados relativos a esta análise.

Para  $\text{Co-Al}_{(\text{pec})}$  e  $\text{Fe-Al}_{(\text{pec})}$ , a quantidade de metal encontrada foi muito próxima dos valores adicionados (20%). Enquanto que para aluminato de níquel, o valor encontrado foi maior do que o realmente adicionado. Um fator que pode ter afetado a quantidade de metais além de erros experimentais durante a síntese é que para a realização das análises utilizou-se apenas uma fração da massa do composto, podendo a parte fracionada não representar o todo, ou seja, o material poderia não estar totalmente homogêneo, apresentando pontos de maior e de menor

concentração de metal. A Figura 32 apresenta os espectros obtidos para cada aluminato.

Tabela 5 – Porcentagem de metais cobalto, ferro e níquel nos materiais

Aluminato	% Co	% Fe	% Ni
Co-Al <sub>(pec)</sub>	19,667	-	-
Fe-Al <sub>(pec)</sub>	-	19,177	-
Ni-Al <sub>(pec)</sub>	-	-	22,310

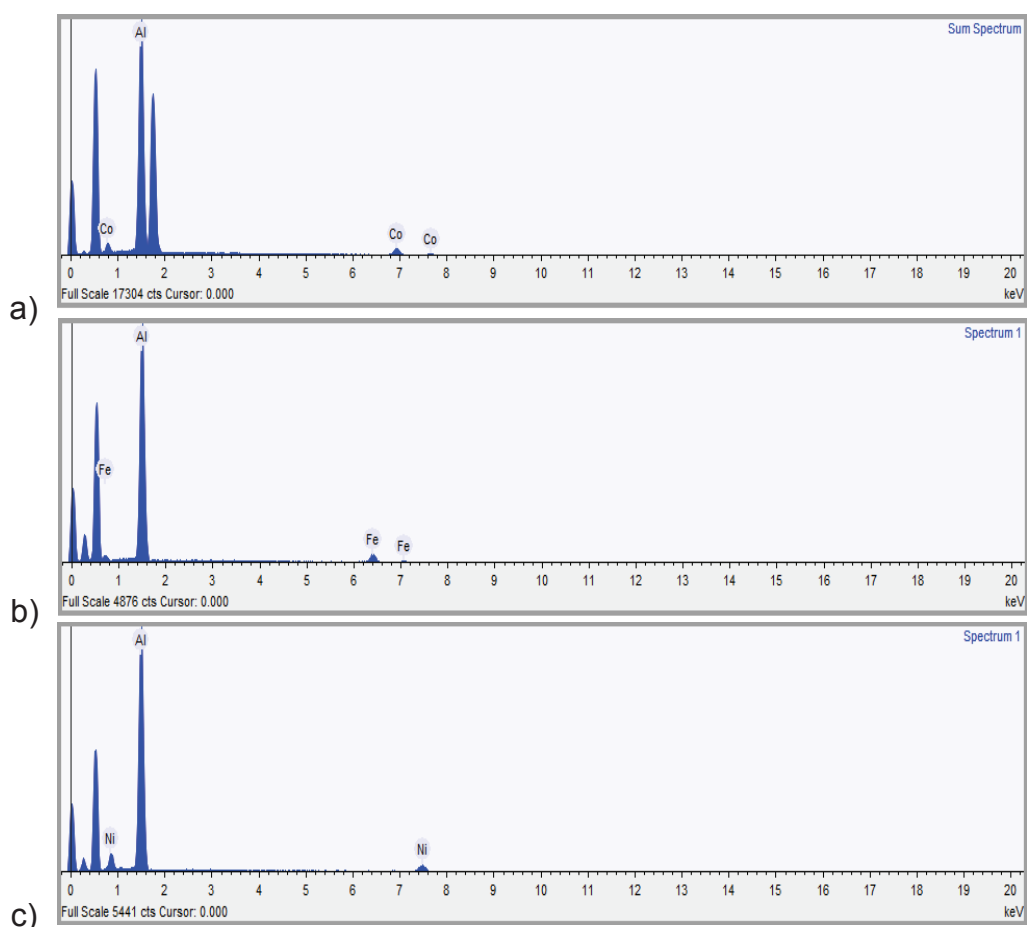


Figura 32 – Medida de espectroscopia de energia dispersiva para os aluminatos: a) Cobalto, b) Ferro, e c) Níquel

### 5.5.3 Difração de Raios X

Conforme a Figura 33, todos os difratogramas apresentaram comportamento semelhante, com características de material amorfo. O material Co-Al<sub>(pec)</sub> é o que mais se aproxima em semelhança da matriz Al<sub>(pec)</sub>, que somente em temperaturas mais

elevadas ocorreu a formação de picos, pois os materiais Fe-Al<sub>(pec)</sub> e Ni-Al<sub>(pec)</sub> tem aparentes picos largos, portanto, de baixa cristalinidade nas regiões  $2\theta = 35^\circ$  e  $64^\circ$ .

Em relação ao Co-Al<sub>(pec)</sub>, Lu et al. [64] também estudaram as propriedades estruturais do aluminato de cobalto, utilizando a síntese sol-gel, partindo de nitratos, utilizando um reator de fluxo. Devido à utilização de condições subcríticas, os difratogramas obtidos mostraram picos sem ser necessária a utilização de temperaturas elevadas. Porém, Cava et al. [139] utilizando condições normais de trabalho e o método dos precursores poliméricos, só encontrou picos para esse material acima de 700°C, pois abaixo dessa temperatura o material apresentou-se amorfo, como o obtido nesse trabalho.

Resultados análogos ao encontrado para o material Fe-Al<sub>(pec)</sub> foram obtidos por Han [140] na formação de FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que obteve difratogramas que mostraram comportamento amorfo para o material calcinado até 700°C, sendo que somente a partir de 800°C os picos puderam ser identificados. Para Ni-Al<sub>(pec)</sub>, Almeida et al. [141] encontrou para o NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fases cristalinas somente acima de 700°C, em temperaturas menores que 500°C o material se apresentou de forma amorfa.

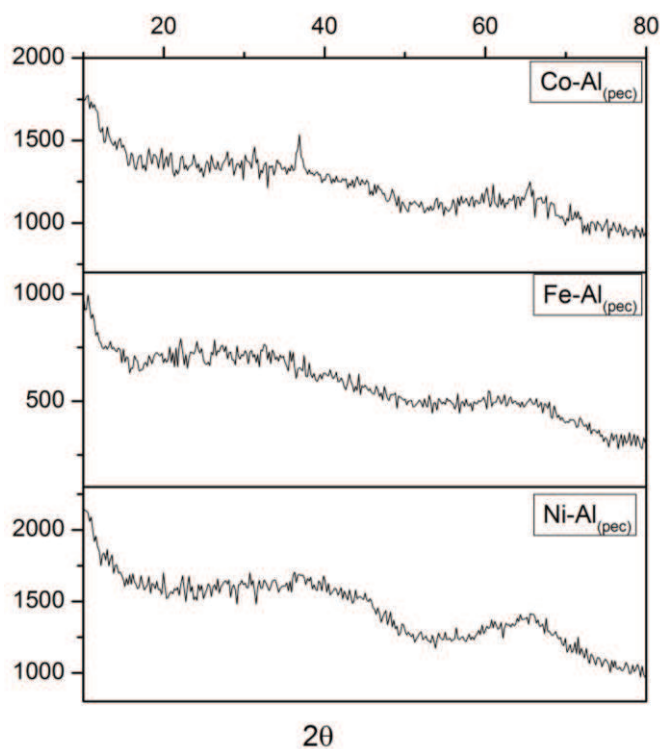


Figura 33 - Difratogramas de raios X para os aluminatos



#### 5.5.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

Os espectros vibracionais obtidos para os aluminatos [Co-Al<sub>(pec)</sub>, Fe-Al<sub>(pec)</sub> e Ni-Al<sub>(pec)</sub>] encontram-se na Figura 34.

Observa-se que os compostos provenientes de diferentes metais apresentam bandas muito semelhantes entre eles e também semelhantes ao material Al<sub>(pec)</sub>, o que mostra que a adição de outros metais não provocou mudanças significativas nos espectros de infravermelho. O comprimento de onda e as respectivas atribuições das principais bandas do espectro são apresentadas na Tabela 6.

A Figura 34 correspondente aos espectros dos aluminatos mostra bandas largas e intensas entre 3500-3300 cm<sup>-1</sup> atribuídas às vibrações de estiramento da água residual adsorvida. Outra banda confirmando a presença de moléculas de água ocorre entre 1650-1620 cm<sup>-1</sup>, com frequência atribuída ao modo de deformação angular de grupos OH [118]. Na região entre 1000-500 cm<sup>-1</sup> ocorrem estiramentos relativos a ligação metal-oxigênio [113]. A presença de bandas de baixa intensidade no intervalo de frequência 1500-1200 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuído à absorção de carbonato na superfície do material, como cita Dai et al. [142], ou ligações C-O e C-C [121,122].

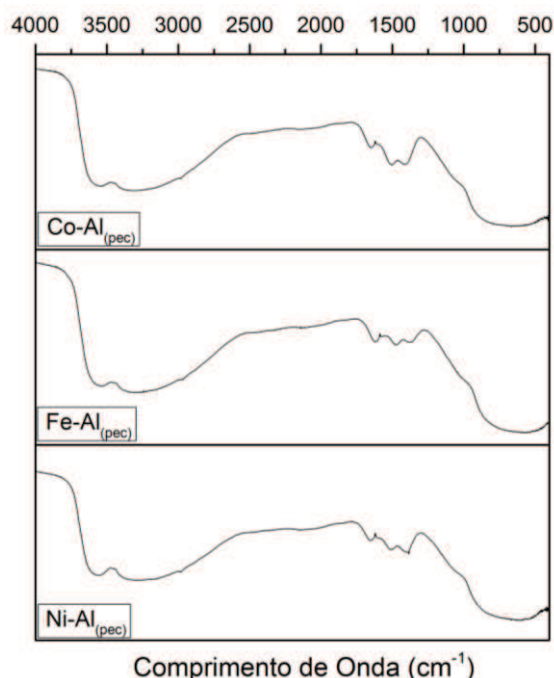


Figura 34 - Espectros vibracionais (FTIR) dos aluminatos de cobalto, ferro e níquel



Tabela 6 – Atribuições das principais bandas de FTIR para os aluminatos

Comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
3500	Estiramento O-H
1650	Deformação angular O-H
1000-500	Estiramento Metal-Oxigênio-Metal

### 5.5.5 Espectroscopia Raman

As Figuras 35, 36 e 37 apresentam os espectros obtidos para os respectivos aluminatos de Cobalto, Ferro e Níquel. As amostras apresentam espectros Raman com algumas bandas semelhantes e outras bandas diferentes devidos as particularidades de cada metal envolvido na síntese.

O Co-Al<sub>(pec)</sub> apresenta bandas nas regiões: 200, 485, 525, 621 e 691 cm<sup>-1</sup>. Dados da literatura ilustram resultados com bandas em: 198, 412, 480, 519, 619, 690 e 753 cm<sup>-1</sup> para o CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [143]. Então, conforme a Figura 35, apenas as bandas em 412 cm<sup>-1</sup> e 753 cm<sup>-1</sup> não foram registradas, fato esse possivelmente relacionado ao método de síntese empregado ou até a influência da temperatura de calcinação utilizada.

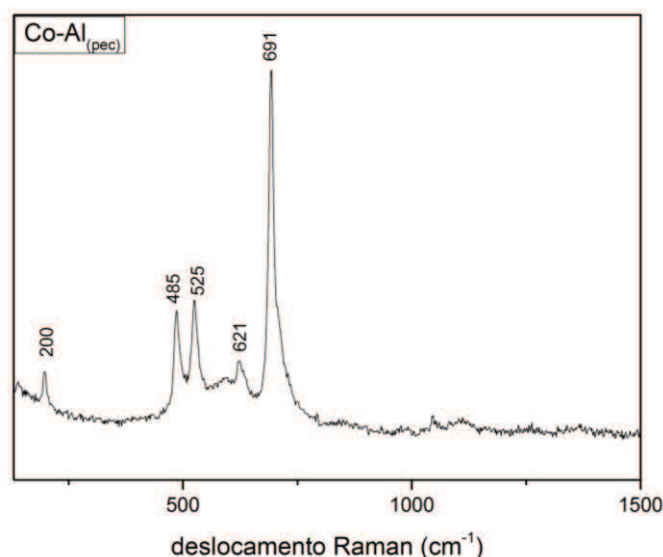


Figura 35 – Espectro Raman do aluminato Co-Al<sub>(pec)</sub>

Para Fe-Al<sub>(pec)</sub> (Figura 36), bandas nas regiões: 206, 541, 765, 1045, 1332 e 1559cm<sup>-1</sup> foram observadas. Não foram encontrados na literatura espectros específicos de Raman para o FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, mas de acordo com as regiões, as bandas em 1559 cm<sup>-1</sup> e 1332 cm<sup>-1</sup> estão relacionadas a presença de carbono na amostra, sendo a primeira banda relacionada a uma estrutura mais organizada e a segunda a

presença de carbono amorfo [122]; entre 206-1045  $\text{cm}^{-1}$  as bandas são específicas das ligações metal oxigênio (Al-O-Al ou Fe-O-Al). Segundo dados obtidos por Chernyshova [144] e de acordo com as bandas encontradas, nenhuma banda corresponde à fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

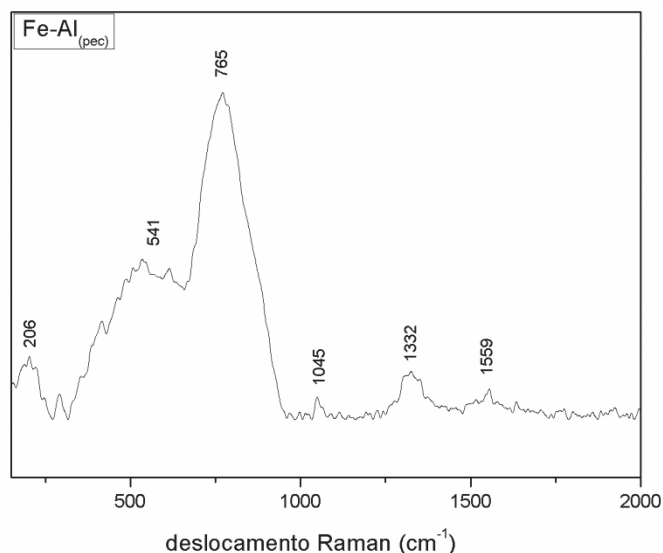


Figura 36 - Espectro Raman do aluminato Fe-Al<sub>(pec)</sub>

O espectro Raman do Ni-Al<sub>(pec)</sub> exibe bandas em várias regiões: 339, 616, 884 e 1045. As bandas entre 339-1045  $\text{cm}^{-1}$  são correspondentes à região de ligação metal-oxigênio, onde segundo Chan e Wachs et al. [145], a banda em 338  $\text{cm}^{-1}$  é característica do aluminato de níquel, assim como a banda em 616  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a ligação Ni-O-Al. Não foram encontradas bandas específicas para o óxido de níquel em 550  $\text{cm}^{-1}$  como esperado.

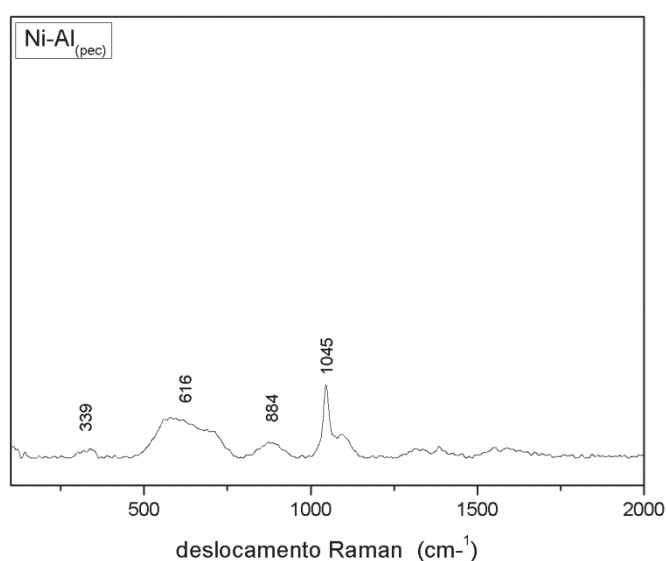


Figura 37 - Espectro Raman do aluminato Ni-Al<sub>(pec)</sub>

---

### 5.5.6 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis

Os espectros de UV-Vis por reflectância difusa dos aluminatos se encontram apresentadas nas Figuras 38, 39 e 40.

O Co-Al<sub>(pec)</sub> apresenta uma banda entre 580-830 nm, com pico em 685 nm, atribuída na literatura por Wall [146] e Kock et al. [147] como sendo transição d-d para o íon cobalto, apresentando coloração azulada. Bandas intensas de absorção na região de 600 nm indicam coordenação tetraédrica do Co<sup>2+</sup> do nível de energia permitido. Em patamares menores de temperatura de calcinação de 600°C ou 700°C, as bandas não se apresentam tão definidas, possuindo um alargamento das bandas do visível entre 530-661 nm, fato que não ocorre em temperaturas maiores, onde as bandas ficam mais definidas [148].

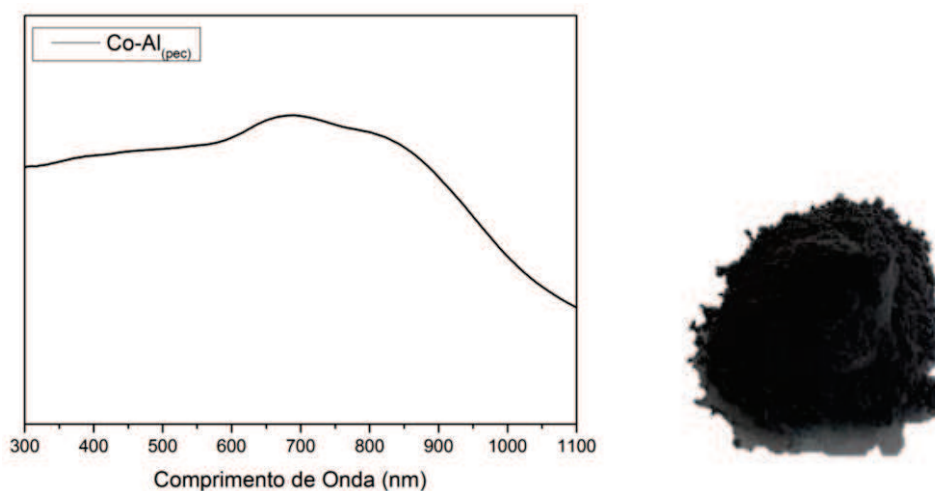


Figura 38 - Espectro na região do UV-Vis e fotografia do aluminato Co-Al<sub>(pec)</sub>

O aluminato Fe-Al<sub>(pec)</sub> (Figura 39), de coloração laranja, apresenta bandas superficiais de absorção entre 300-400nm e 500-600nm. A cor alaranjada observada em alguns pigmentos de ferro está relacionada às transições eletrônicas de energia dentro da configuração d<sup>5</sup> (Fe<sup>3+</sup>), bem como a transferência de cargas do ligante para o metal [149].

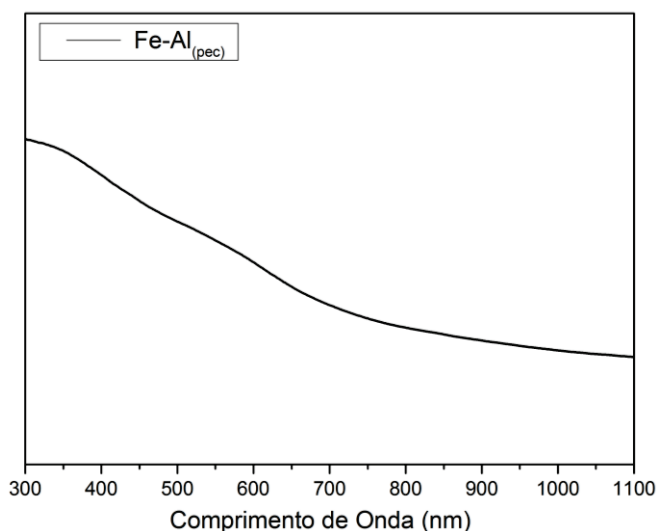


Figura 39 - Espectro na região do UV-Vis e fotografia do aluminato Fe-Al<sub>(pec)</sub>

Para Ni-Al<sub>(pec)</sub>, de coloração esverdeada (Figura 40), bandas nas regiões de 500 nm e 800nm foram observadas. Para o aluminato de níquel com o Ni<sup>2+</sup> possuindo configuração eletrônica d<sup>8</sup>, bandas na região de 350 nm e 800 nm podem ser observadas, sendo a banda em 350 nm atribuída às transferências de espécies Ni<sup>2+</sup>. A presença de aluminato de níquel é caracterizada por duas bandas de absorção nas regiões de 500 nm e 635 nm [150].

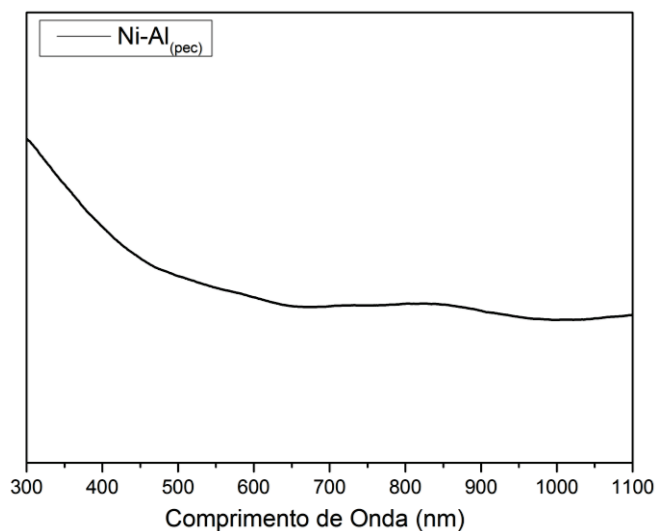


Figura 40 - Espectros na região do UV-Vis e fotografia do aluminato Ni-Al<sub>(pec)</sub>

---

### 5.5.7 Espectroscopia de Correlação Fotônica – Tamanho de Partícula e Medidas de Área Superficial

Os valores de área superficial específica, volume de poro e do tamanho de partículas obtidos para aluminatos Co-Al<sub>(pec)</sub>, Fe-Al<sub>(pec)</sub> e Ni-Al<sub>(pec)</sub> são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 – Propriedades texturais para os aluminatos

Aluminato	Volume de Poro (10 <sup>-2</sup> cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Tamanho de Poro (Å)	Área Superficial Específica S (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Tamanho de partícula (nm)
Co-Al <sub>(pec)</sub>	2,28	26,85	16,60	1324
Fe-Al <sub>(pec)</sub>	11,14	19,52	114,20	1636
Ni-Al <sub>(pec)</sub>	5,78	51,15	22,61	1440

O aluminato Fe-Al<sub>(pec)</sub> apresenta área superficial muito maior do que os outros aluminatos e até mesmo maior que a área superficial da matriz Al<sub>(pec)</sub>. O tamanho de poro encontrado para esse material foi menor do que os outros, podendo ser classificado como um material mesoporoso, por seu tamanho de poro estar entre 2 Å e 50 Å conforme estabelecido pela IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada). A adição dos metais Co e Ni diminuiu a área superficial específica quando comparado ao Al<sub>(pec)</sub>, diminuindo também o volume de poro para o aluminato de cobalto e aumentando o volume de poro para o aluminato de níquel. O aluminato de cobalto também pode ser classificado como um material mesoporoso e o de níquel é macroporoso, pois apresenta tamanho de poro maior que 50 Å segundo a IUPAC.

Com relação ao tamanho de partícula, houve semelhança nos tamanhos do material Co-Al<sub>(pec)</sub> e Ni-Al<sub>(pec)</sub>, apresentando similaridade com a matriz Al<sub>(pec)</sub> com tamanho de partícula de 1463nm. O aluminato de ferro apresentou tamanho de partícula maior que os outros aluminatos.

Dependendo da síntese, dos precursores utilizados, da temperatura de calcinação empregada, entre outros fatores, as variáveis: volume de poro, tamanho poro, área superficial e tamanho de partícula, como são dependentes desses fatores podem variar, como fica evidente nos trabalhos da literatura [70,151,152,153].

---

## 5.6 TESTES APLICADOS

A Figura 41 mostra as cores padrões das bases utilizadas para dispersar os aluminatos e as Figuras (42, 43, 44 e 45) são referentes às colorações obtidas após as misturas dos aluminatos nas bases, realizadas com  $\text{Al}_{(\text{pec})}$ ,  $\text{Co-Al}_{(\text{pec})}$ ,  $\text{Fe-Al}_{(\text{pec})}$  e  $\text{Ni-Al}_{(\text{pec})}$ , respectivamente. Para a matriz  $\text{Al}_{(\text{pec})}$  a coloração obtida foi branca, para o aluminato de cobalto azul/roxo, de ferro laranja e de níquel verde. As proporções das misturas com a quantidade em gramas de material em pó adicionados ao esmalte estão indicadas nas próprias fotos.

É possível perceber nas imagens das Figuras (42, 43, 44 e 45), que quanto maior a quantidade adicionada de material mais intensa se tornou a coloração. O sólido residual perceptível em todas as amostras indica a necessidade de maior maceração/trituração do composto, pois como indica Bondioli et al. [11] a tendência de um pigmento de solubilizar-se na matriz durante uma aplicação qualquer depende da área superficial específica e da distribuição granulométrica do pigmento. Quanto mais fino é o pigmento, maior é a sua tendência em solubilizar-se na matriz.



Figura 41 – Padrões incolor (placa esquerda) e branco (placa direita)



Figura 42– Fotografias dos testes aplicados para o material  $\text{Al}_{(\text{pec})}$



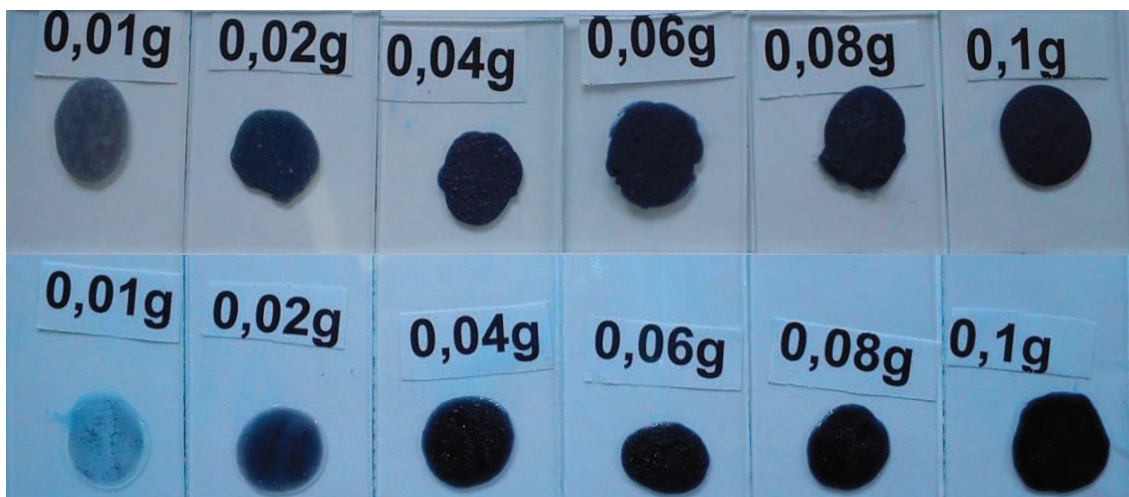


Figura 43 – Fotografias dos testes aplicados para o aluminato de cobalto  
 \*Acima utilizando a base branca e abaixo a base incolor

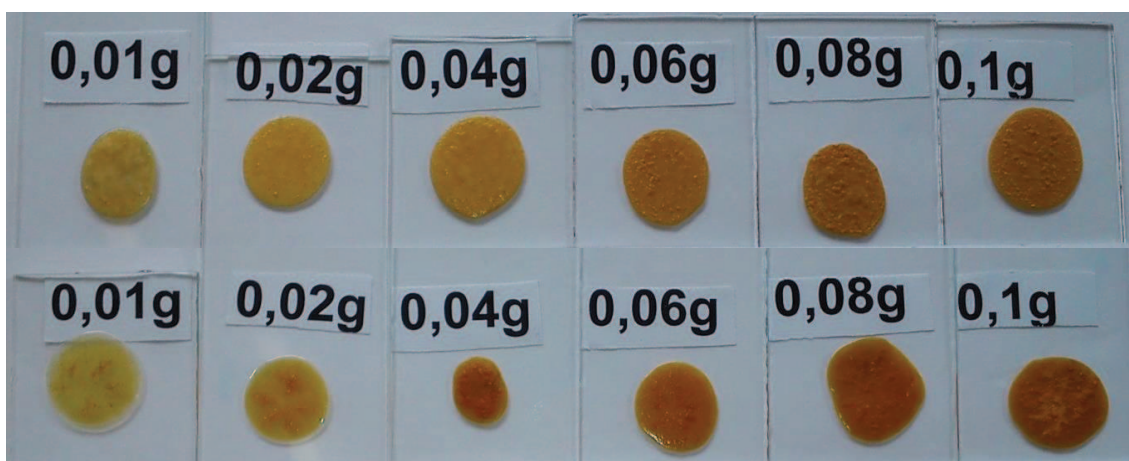


Figura 44 - Fotografias dos testes aplicados para o aluminato de ferro  
 \*Acima utilizando a base branca e abaixo a base incolor

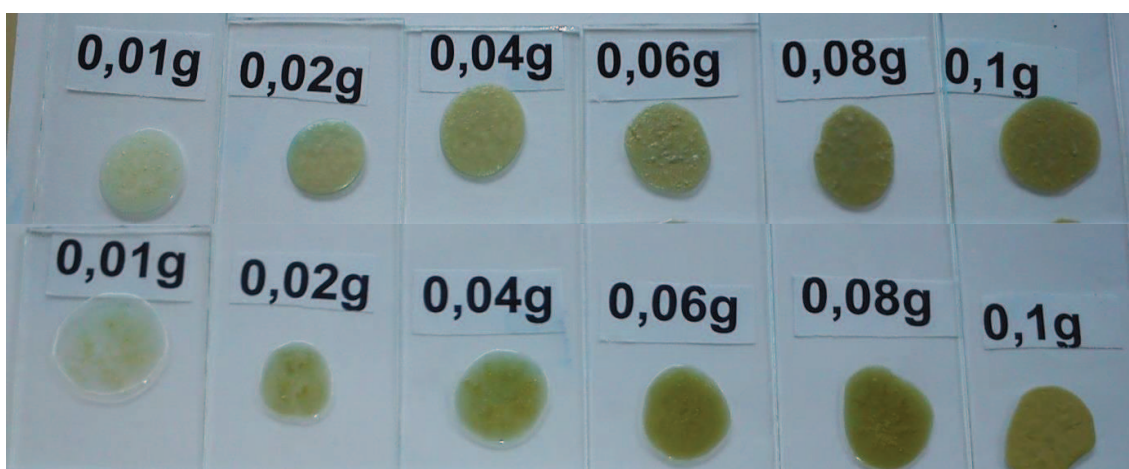


Figura 45 - Fotografias dos testes aplicados para o aluminato de níquel  
 \*Acima utilizando a base branca e abaixo a base incolor

---

## 6 CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido nesta dissertação mostrou que o método de obtenção de alumina e aluminatos de cobalto, ferro e níquel a partir de pectina cítrica e nitrato de alumínio nonahidratado é adequado e eficiente. A síntese apresenta vantagens devido ao baixo custo, pequena quantidade de reagente utilizado, facilidade de manuseio e reprodutibilidade.

Os materiais foram caracterizados por diversas técnicas TG/DTA, MEV/EDS, DRX, Raman, entre outras. A partir da análise térmica preliminar do gel formado, foi possível determinar a temperatura de calcinação dos materiais em 600°C. Embora, resultados da literatura mostraram que se a calcinação tivesse ocorrido em maiores temperaturas, picos no DRX poderiam ser observados, facilitando a identificação de fases e um possível confronto com dados obtidos por outras técnicas, foram obtidos materiais na forma de aluminato empregando temperaturas menores.

A técnica de análise térmica indicou, assim como o Raman, a presença de parte orgânica nos materiais após a calcinação a 600°C. A análise de espectroscopia no infravermelho indicou a apresentação de pequenas quantidades de nitrato residual nos materiais. Através da difratometria de raios X foram obtidos difratogramas amorfos, fato que era esperado, pois somente em altas temperaturas há evidências da ocorrência de picos para a espécie alumina e aluminatos.

Imagens de MEV mostraram um material com aparente porosidade, confirmada por análises de BET, que evidenciaram a formação de materiais mesoporoso e macroporoso. Além da porosidade, de acordo com as imagens de MEV, os materiais apresentam morfologia diferente dos materiais obtidos por outras sínteses e sem a parte polimérica, fato que destaca a importância da parte orgânica presente nos materiais.

A partir de análises de EDS foi possível confirmar a quantidade aproximada dos elementos (Co, Fe e Ni) presentes na matriz alumina, com valores próximos aos utilizados na mistura inicial. Análises de UV-Vis confirmaram a formação de aluminatos, devido a coloração atribuída as bandas características.

Estudos preliminares mostraram que os materiais  $\text{Al}_{(\text{pec})}$ ,  $\text{Co-Al}_{(\text{pec})}$ ,  $\text{Fe-Al}_{(\text{pec})}$  e  $\text{Ni-Al}_{(\text{pec})}$  podem ser aplicados como pigmentos para esmaltes, por exemplo, obtidos por uma rota alternativa de produção, com viabilidade econômica e técnica. A presença de sólidos nos materiais após a aplicação dos esmaltes mostra a necessidade otimizar o processo de dispersão dos pigmentos.



---

## REFERÊNCIAS

- [1] JANEGITZ, B. C.; MARCOLINO JUNIOR, L. H.; FATIBELLO-FILHO, O. Determinação voltamétrica por redissolução anódica de Cu(II) em águas residuárias empregando um eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1673-1676, 2007.
- [2] JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. de A. Materiais híbridos orgânico-inorgânico: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.
- [3] HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 1, n. 2, p. 171-180, 1995.
- [4] KRELL, M.; MA, H. Nanocorundum – advanced synthesis and processing. **Nanostructures Materials**, v. 11, n. 8, p. 1141-1153, 1999.
- [5] PINES, H.; HAAG, W. O. Alumina: catalyst and support. I. Alumina, its intrinsic acidity and catalytic activity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 82, n. 10, p. 2471-2483, 1960.
- [6] IONESCU, A.; ALLOUCHE, A.; AYCARD, J.-P.; RAJZMANN, M. Study of  $\gamma$ -alumina surface reactivity: adsorption of water and hydrogen sulfide on octahedral aluminum sites. **Journal of Physical Chemistry**, v. 106, n. 36, p. 9359-9366, 2002.
- [7] FRENCH, R. H.; MULLEJANS, H.; JONES, D. J. Optical properties of aluminum oxide: determined from vacuum ultraviolet and electron energy-loss spectroscopies. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 10, p. 2549-2557, 1998.
- [8] LEVIN, I.; BRANDON, D. Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 8, p. 1995-2012, 1998.
- [9] BAGWELL, R. B.; MESSINGM G. L. Critical factors in the production of sol-gel derived porous alumina. **Key Engineering Materials**, v. 115, p. 45-63, 1996.
- [10] ALMEIDA, R. N. de; SANTOS, S. F.; SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B. da; OGASAWARA, T.; ANDRADE, M. C. de. Síntese de pigmentos cerâmicos por precipitação química. **Cerâmica**, v. 53, p. 57-61, 2007.

---

[11] BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A. P. N. de; Pigmentos Inorgânicos: projeto, produção e aplicação industrial. **Cerâmica Industrial**, v. 3, p. 13-17, 1998.

[12] MURRAY, R. K.; GRANNER, D. K; MAYES, P. A.; RODWELL, Victor W. **Harper's Illustrated Biochemistry**. 27<sup>a</sup> ed. New York: Lange Medical Books, 2006.

[13] FOX, M. A.; WHITESELL, J. K. **Organic Chemistry**. 3<sup>a</sup> ed. Boston: Jones and Bartlett, 2004.

[14] JUNIOR, W. E. F.. Carboidratos: Estrutura, Propriedades e Funções. **Revista Química Nova na Escola**. n. 29, p. 8-13, 2008.

[15] CAMPBELL, M. K; SHAWN, F. O. **Biochemistry**. 5<sup>a</sup> ed. Califórnia: Brooks/Cole, 2006.

[16] BRITO, G. F; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. Campina Grande, v. 6, p. 127-139, 2011.

[17] NISHINARI, K.; TAKAHASHI, R. Interaction in polysaccharide solutions and gels. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 8, p. 396-400, 2003.

[18] COVIELLO, T.; MATRICARDI, P.; MARIANECC, C.; ALHAIQUE, F. Polysaccharide hydrogels for modified release formulations. **Journal of Controlled Release**, v.119, p. 5-24, 2007.

[19] RENAUD, M.; BELGACEM, M. N.; RINAUDO, M. Rheological behaviour of polysaccharide aqueous solutions. **Polymer**, v. 46, p. 12348-12358, 2005.

[20] CUNHA, P. L. R; FEITOSA, R. C. M. de P.; FEITOSA, J. P. A. Polissacarídeos da biodiversidade brasileira: uma oportunidade de transformar conhecimento em valor econômico. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p.649-660, 2009.

[21] RINAUDO, M. Relation between the molecular structure of some polysaccharides and original properties in sol and gel states. **Food Hydrocolloids**, v. 15, p. 433-440, 2001.

[22] NISHINARI, K.; ZHANG, H.; IKEDA, S. Hydrocolloid gels of polysaccharides and proteins. **Current Opinion in Colloid and Interfaces Science**, v. 5, p. 195-201, 2000.

---

[23] MORRIS, G. A.; FOSTER, T. J.; HARDING, S. E. The effect of the degree of esterification on the hydrodynamic properties of citrus pectin. **Food Hydrocolloids**, v. 14, p. 227-235, 2000.

[24] NIKOLIC, M. V.; MOJOVIC, L. Hydrolysis of apple pectin by the coordinated activity of pectin enzymes. **Food Chemistry**, v. 101, p. 1-9, 2007.

[25] MOHNEN, D. Pectin structure and biosynthesis. **Current Opinion in Plant Biology**, v. 11, n. 3, p. 266-277, 2008.

[26] RIDLEY, B.L.; O'NEILL, M.A.; MOHNEN, D. Pectins: structure, biosynthesis, and oligogalacturonide-related signaling. **Phytochemistry**, v. 57, n. 6, p. 929-967, 2001

[27] PAIVA, E. P.; LIMA, M. S.; PAIXÃO, J. A. Pectina: Propriedades Químicas e importância sobre a estrutura de parede celular de frutos durante o processo de maturação. **Revista Iberoamericana de Polímero**, v. 10, p. 196-2011, 2009.

[28] CANTERI, M. H. G.; MORENO, L.; WOSIACK, G.; SCHEER, A. de P. Pectina: da matéria-prima ao produto final. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 149-157, 2012.

[29] BRANDÃO, E. M.; ANDRADE, C. T. Influência de fatores estruturais no processo de gelificação de pectinas de alto grau metoxilação. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, n. 3, p. 38-44, 1999.

[30] BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. 3ªed. Campinas – SP: Editora Varela, 2001.

[31] RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. 2ª ed. São Paulo-SP: Editora Edgard Blucher, 2007.

[32] THARANATHAN, R.N., Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science & Technology**, v. 14, n. 3, p. 71-78, 2003.

[33] SHIRAI, T.; WATANABE, H.; FUJI, M.; TAKAHASHI, M. Structural properties and surface characteristics on aluminum oxide powders. **Cerâmicas Avançadas Centro de Pesquisa – Relatório Anual**, v. 9, p. 23-21, 2009.

[34] PANG, Y.; BAO, X. Aluminium oxide nanoparticles prepared by water-in-oil microemulsions. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, p. 3699-3704, 2002.

---

[35] CONSTANTINO, V. R. L.; ARAKI, K.; SILVA, D. de O.; OLIVEIRA, W de. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 490-498, 2002.

[36] BOUMAZA, A.; FAVARO, L.; LEDION, J.; SATTONNAY, G.; BRUBACH, J.B.; BERTHET, P.; HUNTZ, P. M.; ROY, P.; TETOT, R. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: na X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 5, p. 1171-1176, 2009.

[37] BERNARDI, M. I.; CRISPIM, C. L.; MACIEL, A. P.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Synthesis and characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – based ceramic pigments. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 75, p. 475-480, 2004.

[38] MORTERRA, C.; MAGNACCA, G.; A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species. **Catalysis Today**, v. 27, p. 497-532, 1996.

[39] AL'MYASHEVA, O. V.; KORYTKOVA, E. N.; MASLOV, A. V.; GUSAROV, V. V. Preparation of nanocrystalline alumina under hydrothermal conditions. **Inorganic Materials**, v. 41, n. 5, p. 540-547, 2005.

[40] DAMYANOVA, S.; SPOJAKINA, A.; JIRATOVA, K. Effect of mixed titânia-alumina supports on the phase composition of NiMo/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 125, n. 2, p. 257-269, 1995.

[41] BAGWELL, R. B.; MESSING, G. L. Critical factors in the production of sol-gel derived porous alumina. **Key Engineering Materials**, v. 155, p. 45-64, 1996.

[42] HECK, A. L.; TAFFAREL, S. R.; HOFFMANN, R.; JÚNIOR, U. L. P.; JAHN, S. L.; FOLETTO, E. L. Síntese do espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> via "sol-gel". **Cerâmica**, v. 51, p. 117-120, 2005

[43] COSTA, A. F.; PIMENTEL, P. M.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; AQUINO, F. M. Síntese e caracterização de espinélios à base de ferritas com gelatina como agente direcionador. **Cerâmica**, v. 57, p. 352-355, 2011.

[44] LEE, M. H.; CHENG, C. F.; HEING, V.; KLINOWSKI, J. Distribution of tetrahedral and octahedral Al sites in gamma alumina. **Chemical Physics Letter**, v. 265, p. 673-676, 1997.

---

[45] TRUEBA, M.; TRASATTI, S. P.  $\gamma$ -alumina as a support for catalysts: a review of fundamental aspects. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2005, n. 17, p. 3393-3403, 2005.

[46] GAMA, L.; VILA, C.; CAMPANERI, R. L.; SANTOS, C. O. P.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Correlação entre dados estruturais e bandas de vibração no infravermelho para a fase espinélio  $Zn_{7-x}Ni_xSb_2O_{12}$ . **Cerâmica**, v. 46, p. 220-224, 2000.

[47] SARIKAYA, Y.; SEVINÇ, I., AKINÇ, M. The effect of calcination temperature on some of the adsorptive properties of fine alumina powders obtained by emulsion evaporation technique. **Powder Technology**, v. 116, p. 109-114, 2001.

[48] GONÇALVES, P. R. G. J.; RANGEL, J. H. G.; OLIVEIRA, M. M.; AZEVEDO, E.; SANTOS, L. P. S. dos; LONGO, E. Síntese de pigmentos pretos à base de Fe, Co e Cr pela rota dos precursores poliméricos. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p. 293-297, 2006.

[49] COSTA, A. L.; CRUCIANI, G.; DONDI, M.; MATTEUCCI, F. New outlooks on ceramic pigments. **Industrial Ceramics**, v. 23, p. 1-12, 2003.

[50] KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M.; Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method. **Bulletin of Chemistry Society of Japan**, v. 72, p. 1427-1443, 1999.

[51] GARCIA, A.; LLUSAR, M.; SORLL, S.; CALBO, J.; TENA, M. A.; MONROS, G. Effect of the surfactante and precipitant on the synthesis of pink coral by a microemulsion method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 11, p. 1829-1838, 2003.

[52] CAO, X. Q.; VASSEN, R.; STOEVEER, D. Ceramic materials for thermal barrier coatings. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 1-10, 2004.

[53] JANEWAY, P. A. Nanotechnology – it's more than size. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 82, n. 4, p. 31-38, 2003.

[54] HOUSECROFT, C. E.; SHAPE, A. G. **Inorganic Chemistry**. 2ª ed. Editora Pearson, 2005.

[55] CHO, W.; KAKIHANA, M.; Crystallization of ceramic pigment  $CoAl_2O_4$  nanocrystals from Co-Al metal organic precursors. **Journal Alloys Compounds**, v. 287, p. 87-90, 1999.

---

[56] ZAYAT, M.; LEVY, D. Blue  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  particles prepared by the sol-gel and citrate-gel methods. **Chemistry of materials**, v. 12, p. 2763-2769, 2000.

[57] UMMARTYOTIN, S.; SANGNGEER, N. S.; KAEVVILAI, A.; KPPNSAENG, N.; MANUSPIYA, H.; LAOBUTHEE, A. Cobalt aluminate ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) derived from Co-Al-TEA complex and its dielectric behaviors. **Journal of Sustainable & Environment**, v. 1, p. 31-37, 2009.

[58] BOLT, P. H.; HABRAKEN, F. H. P. M.; GEUS, J. W. Formation of nickel, cobalto, copper, and iran aluminates from  $\alpha$ -and  $\gamma$ -alumina-supported oxides: A comparative study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 135, p. 59-69, 1998.

[59] DERAZ, N. M. Formation and characterization of cobalto aluminate nano-particles. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, p. 4036-4046, 2013.

[60] SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. **Química Inorgânica**. 4<sup>a</sup> ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

[61] KAKIHANA, M. "Sol-gel" preparation of high temperature superconducting oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 6, p. 7-55, 1996.

[62] BUSCA, G.; LORENZELLI, V.; BOLIS, V. Preparation, bulk, characterization and surfasse-chemistry of high-surface-area cobalto aluminate. **Materials Chemistry and Physics**, v. 31, n. 3, p. 221-228, 1992.

[63] CAVALCANTE, P.M. T.; DONDI, M.; GUARANI, G.; RAIMONDO, M.; BALDI, G. Colour performance of ceramic nano-pigments. **Dyes and Pigment**, v. 80, n. 2, p. 226-232, 2000.

[64] LU, J.; MINAMI, K.; TAKAMI, S.; ADSCHIRI, T. Rapid and continuous synthesis of cobalto aluminate nanoparticles under subcritical hydrothermal conditions with in situ surfasse modification. **Chemical Engineering Science**, v. 85, p. 50-54, 2013.

[65] LV, W.; QIU, Q.; WANG, F.; WEI, S.; LIU, B.; LUO, Z. Sonochemical synthesis of cobalto aluminate nanoparticles under various preparation parameters. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, n. 5, p. 793-801, 2012.

[66] CUNHA, J. D.; MELO, D. M.; MARTINELLI, A. E.; MELO, M. A.; MAIA, I.; CUNHA, S. D. Ceramic pigment obtained by polymeric precursors. **Dyes and Pigments**, v. 65, p. 11-14, 2005.

---

[67] HARRISON, R. J.; REDFERN, S. A. T.; O'NEIL, H. S. C. The temperature dependence of the cation distribution in synthetic hercynite ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ) from in-situ neutron structure refinements. **American Mineralogist**, v. 83, n. 9-10, p. 1092-1099, 1998.

[68] JEEVANANDAM, P.; KOLTYPIN, Y.; GEDANKEM, A. Preparation of nanosized nickel aluminate spinel by a sonochemical method. **Materials Science Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology**, v. 90, p. 125-132, 2002.

[69] YOUNG, R. A.; MACKIE, P. E.; VON DREELE, R. B. Application of the pattern-fitting structure-refinement method to X-ray powder diffractometer patterns. **Journal of Applied Crystallography**, v. 10, p. 262-269, 1977.

[70] LEAL, E.; NEIVA, L. S.; GAMA, L.; COSTA, A. C. F. M. Síntese do catalisador  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  por reação de combustão variando o teor do combustível uréia. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3, p. 47-55, 2008.

[71] ZHAO, H. B.; LIU, L. M.; ZHENG, C. G.; LIU, G. J.; JIANG, L. L.  $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$  oxygen carriers prepared by sol-gel for chemical-looping combustion fueled by gas. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 36, p. 261-266, 2008.

[72] PEELAMEDU, R. D.; ROY, R.; AGRAWAL, D. K. Microwave-induced reaction sintering of  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . **Materials Letters**, v. 55, n. 4, p. 234-240, 2002.

[73] LIEBERTHAL, M.; KAPLAN, W. D. Processing and properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocomposites reinforced with sub-micron Ni and  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . **Materials Science and Engineering: A**, v. 302, n. 1, p. 83-91, 2001.

[74] ROTAN, M.; TOLCHARD, J.; RYTTER, E.; EINARSRUD, M.; GRANDE, T. On the solid solution Ni-  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 12, p. 3412-3415, 2009.

[75] STEPHEN, A. M.; PHILIPS, G. O. **Food Polysaccharides and their applications**. 2<sup>a</sup> ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC, 2006.

[76] KENNEDY, K., et al. Rapid Method for determining ternary-alloy phase diagrams. **Journal of Applied Physics**, v.36, n.12, p.3808-3810, 1965.

[77] MOTHÉ, Cheila Gonçalves; AZEVEDO, Aline Damico de. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: Artliber, 2009



---

[78] IONASHIRO, M. Giolito – **Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: Giz Editorial e Livraria, 2004.

[79] BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. Apostila: introdução à difração de raios X em cristais. Universidade Federal do Ceará, **2000**. Disponível em: <<http://www.fisica.ufc.br/raiosx/download/apostila>>. Acesso em: 20 de ago 2013.

[80] ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Revista Cerâmica**, v. 48, n.305, p. 34-37, 2002.

[81] SKOOG, Douglas A., et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8ª edição. São Paulo: Thomson Pioneira, 2008.

[82] HARRIS, D. C.; BONAPACE, J. A. P.; BARCIA, O. E. **Análise Química Quantitativa**. 6ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

[83] SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, C. G.; MORRIL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

[84] KNÖSCHE, C. FRIEDRICH, H.; STINTZ, M. Determination of particle size distribution and electrokinetic properties with the acoustosizer in comparison with other methods. **Particle and particle systems characterization**, v.14, p. 175-180, 1997.

[85] GOUVEA, D.; MURAD, B. B. S. Influência das características ácido-básicas da superfície de suspensões cerâmicas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou SnO<sub>2</sub> com dispersantes comerciais. **Cerâmica**, v. 47, p. 51-56, 2001.

[86] FARIA, D. L. A. de; SANTOS, L. G. C. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico da luz: repetindo o experimento de Raman. **Química Nova**, v. 20, n. 3, p. 319-323, 1997.

[87] RODRIGUES, A. de G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopia de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, p. 1-9, 2012.

[88] WORKMAN, J.; WEYER, L. **Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy**. CRC Press: Boca Raton, U.S., 2007.



---

[89] MANRIQUE, G. D.; LAJOTO, F. M. FT-IR spectroscopy as a tool for measuring degree of methyl esterification in pectins isolated from ripening papaya fruit. **Postharvest Biology and Technology**, v. 25, p. 99-107, 2002.

[90] PAIVA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIZ, George S.; VYVYAN, James R. **Introdução à Espectroscopia**. 4ª edição. São Paulo: Editora Cengage Learning, 2010.

[91] BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v.60, p. 309-319, 1938.

[92] BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and área distributions in porous substances. I. Computation from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, p. 373-380, 1951.

[93] MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura**. Florianópolis: Departamento de Engenharia Mecânica - Laboratório de Materiais, Laboratório de Caracterização microestrutural e análise de imagens, Santa Catarina, 2005. 97p. Apostila para usuários de MEV. Universidade Federal de Santa Catarina.

[94] DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras**. Porto Alegre: Editora EDIPUCRS,

[95] SHI, L.; GUNASEKARAN, S. Preparation of pectin-ZnO Nanocomposite. **Nano Express**, v.3, p.491-495, 2008.

[96] GHAFARI, A.; NAVAEI, K.; OSKOVI, M.; BAYATI, K.; RAFIEE-TEHRANI, M. Preparation and characterization of free mixed-film of pectin/chitosan/eudragit® RS intended for sigmoidal drug delivery. **European Journal Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v,67, p.175-186, 2007.

[97] EINHORN-STOLL, U.; KUNZEK, H.; DONGOWSKI, G. Thermal analysis of chemically and mechanically modified pectins. **Food Hydrocolloids**, v. 21, n, 7, p. 1102-1112, 2007.

[98] PACEWSKA, B., KESHR, M. Thermal transformations of aluminium nitrate hydrate. **Thermochimica Acta**, v.385, p.73-80, 2002.

---

[99] ERSOY, B.; GUNAY, V. Effects of  $\text{La}_2\text{O}_3$  addition on the thermal stability of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  gels. **Ceramics International**, v.30, p.163-170, 2004.

[100] LIMA, S.P.; VICENTINI, V.; FIERRO, J.L.G.; RANGEL, M.C. Effect of aluminum on the properties of lanthana-supported nickel catalysts. **Catalysis**, v.133-135, p.925-930, 2008.

[101] SILVA, V. R. da; SCHEER, A. de P. Estudo do processamento por microfiltração de soluções aquosas de pectina em membranas cerâmicas. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 33, n.2, p. 215-220, 2011.

[102] TRINH, D.H.; POZINA, Back G.; BLOMQUIST, H.; SELINDER, T.; COLLIN, M.; REINECK, I., HULTMAN, L.; HOGBERG, H. Phase transformation in  $\kappa$ -and- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  coatings on cutting tool inserts. **Surface e Coatings Technology**, v.203, p.1682-1688, 2009.

[103] PALLONE, E. M. J. A.; TROMBINI, V.; BOTTA, W. J.; TOMASI, F. R. Synthesis of  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NbC}$  by reactive milling and production of nanocomposites. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 143, p. 185-190, 2003.

[104] TANAKA, L B.; CORTEZ, G G.; IZÁRIO FILHO, H. J.; ZACHARIAS, W A.; RODRIGUES, J A J. Síntese e caracterização de aluminas para aplicação como suporte de catalisador. In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2004, Curitiba - Pr. *A Engenharia Química e o Crescimento Sustentável*, v. 1. p. 204-204, 2004

[105] LUTZ, R.; ASERIN, A.; WICKER, L.; GARTI, N. Structure and physical properties of pectins with block-wise distribution of carboxylic acid groups. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 786-794, 2009.

[106] WANG, J.; WANG, Y.; QIAO, M.; XIE, S.; FAN, K. A novel sol-gel synthetic route to alumina nanofibres via aluminum nitrate and hexamethylenetetramine. **Materials Letters**, v. 61, p. 5074-5077, 2007.

[107] SINGTHONG, J.; NINGSANOND, S.; CUI, S. W.; GOFF, H. D. Extraction and physicochemical characterization of Krueo Ma Noy pectin. **Food Hydrocolloids**, v. 19, n.5, p. 793-801, 2005.

[108] GNANASAMBANDAM, R.; PROCTOR, A. Determination of pectin degree of esterification by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 68, p. 327-332, 2000.

---

[109] MONSOOR, M. A.; KALAPATHY, U.; PROCTOR, A. Determination of polygalacturonic acid content in pectin extracts by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 74, p. 233-238, 2011.

[110] KARIM, M. R.; RAHMAN, M. A.; MIAH, M. A. J.; AHMAD, H.; YANAGISAWA, M.; ITO, M. Synthesis of  $\gamma$ -alumina particles and surface characterization. **The Open Colloid Science Journal**, v.4, p.32-36, 2011.

[111] GHEZELBASH, Z.; ASHOURI, D.; MOUSAVIAN, S.; GHANDI, A. H.; RAHNAMA, Y. Surface modified  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in fluorinated polyimide/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocomposites: synthesis and characterization. **Bulletin of Materials Science**, v.35, n.6, p.925-931, 2012.

[112] COLOMBAN, Ph. Structure of oxide gels and glasses by infrared and Raman scattering. **Journal of Materials Science**, v. 24, p. 3011-3020, 1989.

[113] VÁZQUEZ, A.; LÓPEZ, T.; GÓMES, R.; BOKHIMI; MORALES, A.; NOVARO, O. X-ray diffraction, FTIR and NMR characterization of sol-gel alumina doped with lanthanum and cerium. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 128, n.2, p. 161-168, 1997.

[114] DURÁN, P.; CAPEL, F.; TARTAJ, J.; GUTIERREZ, D.; MOURE, C. Heating-rate effect on the  $\text{BaTiO}_3$  formation by thermal decomposition of metal citrate polymeric precursors. **Solid State Ionics**, v. 141-142, p. 529-539, 2001.

[115] CASTRO, R. H. R.; GOUVÊA, A. D. Efeito do vapor d'água na síntese pelo método do precursor polimérico da alumina contendo aditivos. **Cerâmica**, v. 51, p. 407-411, 2005.

[116] LI, J. G.; SUN, X. Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline  $\alpha$ -alumina powder. **Acta Materialia**, v. 48, n. 12, p. 3103-3112, 2000.

[117] SHARMA, P. K.; VARADAN, V. V.; VARADAN, V. K. A critical role of pH in the colloidal synthesis and phase transformation of nano size  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  with high surface area. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 5, p. 659-666, 2003.

[118] TARTE, P. Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of  $\text{AlO}_4$  tetrahedra and  $\text{AlO}_6$  octahedra. **Spectrochimica Acta**, v. 23, p. 2127-2143, 1967.

---

[119] HAO, Y.; LI, J.; YANG, X.; WANG, X.; LU, L. Preparation of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite membranes by sol-gel process and their characterization. **Materials Science & Engineering A**, v. 36, p. 243-247, 2004.

[120] STAHLIN, W.; OSWALD, H. R. The crystal structure of zinc hydroxide nitrate Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O. **Acta Crystallographica B**, v. 26, p.860-863, 1970.

[121] LOBO, A. O.; MARTIN, A. A.; ANTUNES, E. F. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 24, p. 99-101, 2005.

[122] FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 61, p. 14095-14107, 1999.

[123] BAÑARES, M. A.; WACHS, I. E. Molecular structures of supported metal oxides catalysts under different environments. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 33, p. 359-380, 2002.

[124] SANIGER, J. Al-O infrared vibrational frequencies of [gamma] – alumina. **Materials Letters**, v. 22, p. 109-113, 1995.

[125] PRIYA, G. K.; PADMAJA, P.; WARRIER, K. G. K.; DAMODARAN, A. D.; ARULDHAS, G. Dehydroxylation and high temperature phase formation in sol-gel boehmite characterized by Fourier transform infrared spectroscopy. **Journal of Materials Science Letter**, v. 16, p. 1584-1587, 1997.

[126] FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 3<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

[127] OTHMAN, M. R.; KIM, J. Permeation characteristics of H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> in a binary mixture across meso-porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> asymmetric composites. **Microporous and mesoporous materials**, v.112, p. 1-8, 2007.

[128] MIMANI, T.; PATIL, K. C. Solution combustion synthesis of nanoscale oxides and their composites. **Materials Physics Mechanics**, v.4, p.134-137, 2001.

[129] KINGSLEY, J. J.; PATIL, K. C. A novel combustion process for the synthesis of fine particle α-alumina and related oxide materials. **Material Letters**, v.6, p. 427-432, 1988.

[130] PUROHIT, R. D.; SAHA, S.; TYAGI, A. K. Nanocrystalline thoria powders via glycine-nitrate combustion. **Journal of Nuclear Materials**, v. 288, p. 7-10, 2001.

---

[131] JIANG, Z.; YU, J.; XIAO, T.; JONES, M. O.; HAO, Z.; EDWARDS, P. P. Catalytic combustion of methane over mixed oxides derived from Co-Mg/Al ternary hydroxides. **Fuel Processing Technology**, v.91, p.97-102, 2009.

[132] DROZDZ-CIESLA, E.; WYRWA, J.; REKAS, M. Properties of Ni/YSZ cermet materials with addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.113, p.425-430, 2013.

[133] GOUVEIA, D. S.; SOUZA, A. G.; MAURERA, M. A. M. A.; COSTA, C. E. F.; SANTOS, I. M. G.; PRASAD, S.; LIMA, J. B.; PASKOCIMAS, C. A.; LONGO, E.; Thermal study of the ceramic pigments Co<sub>x</sub>Zn<sub>(7-x)</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 67, p. 459-464, 2002.

[134] GOUVEIA, D. S.; ROSENHAM, R.; MAURERA, M. A. M. A.; LIMA, J. B.; PASKOCIMAS, C. A.; LONGO, E.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Thermal study of Co<sub>x</sub>Zn<sub>7-x</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> spinel obtained by pechini method using different alcohols. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 75, p. 453-460, 2004.

[135] AVDEEVA, L. B.; KOCHUBEY, D.I.; SHAIKHUTDINOV, Sh. K. Cobalt catalysts of methane decomposition: accumulation of the filamentous carbon. **Catalysis A: General**, v.177, p.43-51, 1999.

[136] WANG, C.; LIU, S.; LIU, L.; BAI, X. Synthesis of cobalt-aluminate spinels via glycine chelated precursors. **Materials Chemistry and Physics**, v. 96, p. 361-370, 2006.

[137] CORDEIRO, V.V; FREITAS, N.L.; VIANA, K.M.S.; DIAS, G.; COSTA, A.C.F.M.; LIRA, H.L. Influence of the external heating type in the morphological and structural characteristics of alumina powder prepared by combustion reaction. **Materials Science Forum**, v.660-661, p. 58-62, 2010.

[138] VALENTINI, A.; PROBST, L. F. D.; CARREÑO, N. V.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; LONGO, E.; SCHREINER, W. H.; LISBOA-FILHO, P. N. Estudo microestrutural do catalisador Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – efeito da adição de CeO<sub>2</sub> na reforma do metano com dióxido de carbono. **Química Nova**, v.26, n.5, p.648-654, 2003.

[139] CAVA, S.; TEBCHERAN, S. M.; PIANARO, S. A.; PASKOCIMAS, C. A.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Structural and spectroscopic analysis of γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase transition. **Materials Chemistry and Physics**, v. 97, p. 102-108, 2006.

---

[140] HAN, Y. S.; LI, J. B.; NING, X. S.; CHI, B. Effect of preparation temperature on the lattice parameter of nickel aluminate spinel. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, p. 1347-1349, 2004.

[141] ALMEIDA, R. M.; FAJARDO, H. V.; MEZALIRA, D. Z.; NUERNBERG, G. B.; NODA, L. K.; PROBST, L. F. D.; CARREÑO, N. L. V. Preparation and avaluation of porous nickel-alumina spheres as catalyst in the production of hydrogen from decomposition of metahne. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 259, p. 328-335, 2006.

[142] DAI, Q.; ROBINSON, G. N.; FREEDMAN, A. Reactions of halomethanes with  $\gamma$ -alumina surfaces, 1, an infrared spectroscopic study. **Journal of Physical and Chemistry B**, v.101, p.4940 – 4946, 1997.  
ista

[143] JONGSOMJIT, B.; PANPRANOT, J.; JUNIOR, J. G.G Co-support compound formation in alumina-supported cobalto catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 204, p. 98-109, 2001.

[144] CHERNYSHOVA, I. V.; HOHELLA, M, F.; MADDENC, A. S. Size-dependent structural transformations of hematite nanoparticles. 1. Phase transition. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, p. 1736-1750, 2007.

[145] CHAN, S.S.; WACHS, I. E. In situ laser Raman spectroscopy of nickel oxide supported on g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. :**Journal of Catalysis**, v. 103, p. 224-227, 1987.

[146] WALL, D. Raman analysis of underglaze pigments on porcelain. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 38, p. 956-957, 2007.

[147] KOCK, L. D.; WALL, D. Raman studies of the underglaze blue pigmento n ceramic artefacts of the ming dynasty ando f unknown origins. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 38, p. 1480-1487, 2007.

[148] MIMANI, T.; GHOSH, S. Combustion synthesis of cobalt pigments: blue and pink. **Current Science**, v. 78, p. 892-896. , 2000.

[149] TLACZALA, T.; BARTECKI, A. Electronic spectroscopy and trichromaticity colorimetry of some inorganic piments and their mixtures. **Dyes and Pigments**, v. 28, p. 47-56, 1995.

[150] AMINI, M. M.; TORKIAN, L. Preparation of nickel aluminate spinel by microwave heating. **Materials Letters**, v. 57, p. 639-642, 2002.

---

[151] SUN, Z. X. ZHENG, T. T.; BO, Q. B.; DU, M.; FORSIING, W. Effects of calcination temperature on the pore size and wall crystalline structure of mesoporous alumina. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 319, p. 247-251, 2008.

[152] LEE, G. Y.; RYU, K. H.; KIM, H. G.; KIM, Y. Y. The preparation of blues  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  powders by the malonate method: the effect of the amount of malonic acid used, the formation pathway of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  crystallites and the characteristics of the prepared powders. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 30, p. 373-378, 2009.

[153] ZDUJIC, M.; JOVALEKIC, C.; KARANOVIC, Lj.; MITRIC, M.; POLETI, D.; SKALA, D. Mechanochemical treatment of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  powder in air atmosphere. **Materials Science and Engineering A**, v. 245, p. 109-117, 1998.

---

## PERSPECTIVAS FUTURAS

Este trabalho poderá ter continuidade com atividades como:

- Otimizar o processo de síntese com a realização de um planejamento fatorial;
- Calcinar os materiais em diversas temperaturas maiores: 700, 800, 900, 1000 e 1100°C, para verificar diferenças estruturais, térmicas, morfológicas, etc.;
- Realizar caracterizações complementares, como análises de CHNS, por exemplo;
- Aperfeiçoar o processo de aplicação dos materiais, buscando também outras aplicações;
- Testar a síntese com outro polissacarídeo como o alginato de sódio.



---

## CURRÍCULO

### Artigo Completo publicado em Periódico

1 - **DALPASQUALE, M.**; LOPES, M. C.; ANAISSI, F. J. . Análise Térmica Aplicada na Determinação da Energia de Ativação. Um Experimento de para o Laboratório Didático de Físico-Química. *Orbital: the Electronic Journal of Chemistry*, v. 5, p. 271-278, 2013.

### Resumo Apresentado em Evento Científico

2 - **DALPASQUALE, M.**; ANTONIAZZI, C.; MARIANI, F. Q.; SILVA, P. S.; CASTRO, E. G.; ANAISSI, F. J. . COMPORTAMENTO TÉRMICO DE NOVOS MATERIAIS FORMADOS A PARTIR DE PECTINA CÍTRICA E METAIS (Al, Zn, Zr). In: VI Simpósio de Química Aplicada e Workshop Paranaense de Pós-Graduação em Química, 2012, Guarapuava. Química: produtos e processos, 2012.

3 - ANTONIAZZI, C.;**DALPASQUALE, M.**; SILVA, P. S.; MARIANI, F. Q.; CASTRO, E. G.; ANAISSI, F. J. ASPECTOS MORFOLÓGICOS DE NOVOS MATERIAIS FORMADOS ENTRE PECTINA CÍTRICA E METAIS (Al, Zn, Zr). In: VI Simpósio de Química Aplicada e Workshop Paranaense de Pós-Graduação em Química, 2012, Guarapuava. Química: produtos e processos, 2012.

4 - SILVA, P. S.; ANTONIAZZI, C.;**DALPASQUALE, M.**; MARIANI, F. Q.; CASTRO, E. G.; ANAISSI, F. J. . Caracterização Estrutural de Novos Materiais por difração de Raio X. In: VI Simpósio de Química Aplicada e Workshop Paranaense de Pós-Graduação em Química, 2012, Guarapuava. Química: produtos e processos, 2012.

5 - **DALPASQUALE, M.**; CASTRO, E. G.; ANAISSI, F. J. Comportamento Térmico de Materiais a Base de Polissacarídeos e Nitrato de Alumínio. In: VI Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas, 2013, São Carlos. Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas, 2013.

6 - **DALPASQUALE, M.**; ANAISSI, F. J. . Análise Térmica TG-DTA de Óleos Diesel Comerciais. In: VI Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas, 2013, São Carlos. Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas, 2013.

---

7 - **DALPASQUALE, M.**; ANTONIAZZI, C.; MARIANI, F. Q.; SILVA, P. S.; CASTRO, E. G.; ANAISSI, F. J. . COMPORTAMENTO TÉRMICO E MORFOLÓGICO DE NOVO MATERIAL FORMADO A PARTIR DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO E POLISSACARÍDEO. In: XIX Encontro de Química da Região Sul, 2012, Tubarão. A Contribuição da Química para o Desenvolvimento Tecnológico e Sustentável, 2012.

8 - SILVA, P. S.; ANTONIAZZI, C.; MARIANI, F. Q.; **DALPASQUALE, M.**; CASTRO, E. G.; ANAISSI, F. J. . Propriedades Estruturais e Morfológicas de Óxido de Zinco obtido a partir de Pectina Cítrica/Zn<sup>2+</sup>. In: XIX Encontro de Química da Região Sul, 2012, Tubarão. A Contribuição da Química para o Desenvolvimento Tecnológico e Sustentável, 2012.

9 - MARIANI, F. Q.; ANTONIAZZI, C.; **DALPASQUALE, M.**; SILVA, P. S.; CASTRO, E. G.; ANAISSI, F. J. Morphological analysis of new materials incorporated in transition metal and polysaccharides. In: Simpósio Sul Brasileiro de Microscopia e Microanálise, 2012, Maringá-PR. Simpósio Sul Brasileiro de Microscopia e Microanálise, 2012.

10 - ANTONIAZZI, C.; MARIANI, F. Q.; **DALPASQUALE, M.**; SILVA, P. S.; CASTRO, E. G.; ANAISSI, F. J. . Morphological and thermal behavior of new materials manufactured from Nitrates and Polysaccharides (Al, Zn, Zr). In: Simpósio Sul Brasileiro de Microscopia e Microanálise, 2012, Maringá-PR. Simpósio Sul Brasileiro de Microscopia e Microanálise, 2012.