

UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

***ESTUDO DA FORMA E DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE
PARTÍCULAS DE ALUMINA EM DISPERSÕES COLOIDAIS
RELACIONADO A SEDIMENTAÇÃO GRAVITACIONAL***

LAUDEMIR CARLOS VARANDA

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de Araraquara – UNESP, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, no curso de Pós-Graduação em Química, área de concentração Físico-Química.

PROF. DR. MIGUEL JAFELICCI JÚNIOR

-ORIENTADOR-

PROF. DR. ROMEU MAGNANI

-CO-ORIENTADOR-

Araraquara

-1999-

COMISSÃO EXAMINADORA

PROF. DR. MIGUEL JAFELICCI JÚNIOR
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA – UNESP
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

PROF. DR. JOSÉ RENATO COURY
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROF. DR. NILSO BARELLI
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA – UNESP
DEPARTAMENTO DE BIOQUÍMICA E TECNOLOGIA QUÍMICA

DADOS CURRICULARES

1. Dados Pessoais

- 1.1. Nome: LAUDEMIR CARLOS VARANDA.
- 1.2. Nascimento: 26 DE JUNHO DE 1972.
- 1.3. Nacionalidade: BRASILEIRA.
- 1.4. Naturalidade: IBATÉ, S. P.
- 1.5. Estado Civil: SOLTEIRO.
- 1.6. Filiação: Pai: ANTONIO RODOLPHO VARANDA
Mãe: ALZIRA CARLOS VARANDA.
- 1.7. Profissão: QUÍMICO.
- 1.8. R.G.: 20.909.342 – SSP/SP.
- 1.9. CIC: 109075518-07
- 1.10. Endereço residencial: RUA JOANA FRANCISCA DE ATAIDE, 108, ENCANTO DO PLANALTO, CEP 14815-000, IBATÉ, SP.
- 1.11. Endereço profissional: RUA PROF. FRANCISCO DEGNI S/Nº, QUITANDINHA, CP 355 – CEP 14801-970, ARARAQUARA, SP.

2. Formação Acadêmica

- 2.1. Bacharel em Química, concluído em 18 de janeiro de 1996 no Instituto de Química de Araraquara – UNESP.
- 2.2. Mestrado em Química, Curso de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração: Físico-Química, concluído em 17 de maio 1999 no Instituto de Química de Araraquara – UNESP.

3. Trabalhos Apresentados em Congressos

3.1. Nacionais

- L.C. Varanda, R. Magnani, M. Jafelicci Jr., *Distribuições de probabilidade utilizadas na análise de tamanho de partículas*. In: VII Jornada Científica, 1995, Araraquara, SP. *Resumos...*, p. 44-45.
- L.C. Varanda, R. Magnani, M. Jafelicci Jr., *Distribuições de tamanho de partículas aplicadas às dispersões coloidais 1ª Parte: Formulação teórica*. In: VII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 1995, Guaratinguetá, SP. *Resumos...*, p. 42.
- L.C. Varanda, R. Magnani, M. Jafelicci Jr., *Distribuições de probabilidade aplicadas em sedimentometria de partícula coloidais*. In: 19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e VIII Simpósio Nacional de Química Inorgânica, 1996, Poços de Caldas, MG. *Resumos...* QC – 19.
- L.C. Varanda, R. Magnani, M. Jafelicci Jr., *Sedigrafia de dispersões de alumina: avaliação de resultados e estatística*. In: VIII Jornada Científica, 1996, Araraquara, SP. *Resumos...*, p. 34.

- L.C. Varanda, R. Magnani, M. Jafelicci Jr., *Distribuições de tamanho de partículas aplicadas às dispersões coloidais. 2ª Parte: Análise estatística*. In: VIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 1996, Guaratinguetá, SP. *Resumos...*, p. 58.
- L.C. Varanda, R. Magnani, M. Jafelicci Jr., *Distribuição de tamanho de partículas em dispersões coloidais de alumina – Al₂O₃*. In: 20ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 1997, Poços de Caldas, MG. *Resumos...*, Vol. 1, QM – 31.
- L.C. Varanda, R. Magnani, M. Jafelicci Jr., F.A. Sigoli, *Estudo morfológico de alumina pela teoria da constante dielétrica média e por difração de raios X*. In: 21ª. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 1998, Poços de Caldas, MG. *Resumos...*, Vol. 1, QM – 111.
- M. Scorzoni, R. Magnani, L.C. Varanda, M. Jafelicci Jr., *Investigação da sedimentometria de partículas de caulim através da distribuição de tamanho em dispersões coloidais*. In: 21ª. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 1998, Poços de Caldas, MG. *Resumos...*, Vol. 1, QM–022.
- L.C. Varanda, R. Magnani, M. Scorzoni, M. Jafelicci Jr., *Sedigrafia: recursos estatísticos utilizados para melhorar a interpretação de resultados*. In: 43ª Reunião Anual da Região Brasileira da Sociedade Internacional de Biometria, 1998, Araraquara, SP. *Resumos...*, p. 52.
- M. Scorzoni, M. Magnani, L.C. Varanda, M. Jafelicci Jr., *Distribuição de tamanho de partículas em dispersões coloidais de caulim*. In: IX Jornada Científica, 1997, Araraquara, SP. *Resumos...*
- M. Scorzoni, R. Magnani, L.C. Varanda, M. Jafelicci Jr., *Distribuição de tamanho de partículas em dispersões coloidais de caulim*. In: IX Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 1997, Ilha Solteira, SP. *Resumos...*, p. 65.

3.2. Internacionais

- L.C. Varanda, M. Jafelicci Jr., R. Magnani, M.R. Davolos, F.A. Sigoli, R.F.C. Marques, R.H.M. Godoi, *Morphological study of alumina: a comparison between infrared spectroscopy and X-ray diffractometry*. In: 3rd Brazilian Symposium on Glasses and Related Materials, 1998, Bonito, MS. Brazil. *Abstracts...* PS16, p. 76.
- R.F.C. Marques, M. Jafelicci Jr., C.O. Paiva-Santos, L.C. Varanda, R.H.M. Godoi, *In situ solid state oxidation reaction for an alternative La_{1-x}Sr_xMnO₃ (X=0; 0.1; 0.2 and 0.3) formation*. In: 3rd Brazilian Symposium on Glasses and Related Materials, 1998, Bonito, MS. Brazil. *Abstracts...*, PS19, p. 78.
- R.H.M. Godoi, L. Fernandes, M. Jafelicci Jr., R.F.C. Marques, L.C. Varanda, M.R. Davolos, *Investigation of the systems silica and silica containing chromium in*

alcohol medium. In: 3rd Brazilian Symposium on Glasses and Related Materials, 1998, Bonito, MS. Brazil. *Abstracts...* SG29, p. 43.

R.H.M. Godoi, M. Jafelicci Jr., R.F.C. Marques, L.C. Varanda, *Colloidal particles: spherical yttrium iron garnet*. In: Materials Research Society – Spring Meeting, Proceeding Symposium M: Integrated Magneto-Optics – Materials and Devices, MRS Spring Meeting, 1998, San Francisco – USA, *Abstracts...*, M5.6, p. 238.

R.F.C. Marques, H.E. Zorel Jr., M. Jafelicci Jr., M.S. Crespi, C.O. Paiva-Santos, R.H.M. Godoi, L.C. Varanda, *Thermal and crystallographic studies of mixed La₂O₃/SrO prepared via reaction in the solid state*. In: 7th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, 1998, Balatonfüred, Hungria.

4. Trabalhos Científicos Publicados

R.H.M. Godoi, M. Jafelicci Jr, L.C. Varanda e R.F.C. Marques, Partículas nanométricas de ferritas de ítrio, *Química Nova*, **(Aceito)**.

L.C. Varanda, M. Jafelicci Jr, R. Magnani, M.R. Davolos, F.A. Sigoli, R.F.C. Marques and R.H.M. Godoi, Morphological study of alumina: a comparison between infrared spectroscopy and X-ray diffractometry, *J. Non-Cryst. Solids*, **247**, 1-3, May 1999. **(Aceito)**.

R.H.M. Godoi, M. Jafelicci Jr, M.R. Davolos, L.C. Varanda, R.F.C. Marques and L. Fernandes, Investigation of the system silica and silica containing chromium in alcohol medium, *J. Non-Cryst. Solids*, **247**, 1-3, May 1999. **(Aceito)**.

R.H.M. Godoi, M. Jafelicci Jr, L.C. Varanda and R.F.C. Marques, Colloidal particles: spherical yttrium iron garnet, *High-Density Magnetic Recording and Integrated Magneto-Optics: Materials and Devices – Magnetic Materials Metal and Alloys Thin Films and Interfaces*, Ed. K. Rubin, J.A. Bain, T. Nolan, D. Bogy, B.J.H. Stadler, M. Levy, J.P. Lorenzo, M. Mansuripur, Y. Okamura and R. Wolfe, **517**, MRS Spring Meeting 1998, San Francisco, CA - USA.

R.F.C. Marques, H.E. Zorel Jr, M.Jafelicci Jr, M.S. Crespi, C.O. Paiva-Santos, R.H.M. Godoi and L.C. Varanda, Thermal and crystallographic studies of mixed La₂O₃/SrO prepared via reaction in the solid state, *J. Thermal Anal.*, **(Aceito)**.

5. Trabalhos Científicos Submetidos

L.C. Varanda, M. Jafelicci Jr., R. Magnani, R.H.M. Godoi and R.F.C. Marques, Sedigraphy of alumina dispersions. Mathematical and computational analysis, *Powder Techn*, **(Submetido)**.

“Eu, de fato, não sou um homem da ciência. Não sou um pesquisador nem um pensador. Por temperamento não sou nada a não ser um conquistador ou um aventureiro - com toda a curiosidade e a tenacidade desse tipo de gente...

Acredito, ainda, que o enigma não existe. Se a questão pode ser colocada no todo, também pode ser respondida...”

Sigmund Freud

AGRADECIMENTOS

À Deus,

acima de tudo..., pelas oportunidades oferecidas e que em sua infinita sabedoria me fez forte nas horas em que pensei em desistir e me enfraqueceu, mostrando o caminho correto, quando achei que fosse mais do que eu era...

Aos meus pais, **Antonio** e **Alzira**

por absolutamente tudo..., pela vida, pelo imensurável amor, compreensão, apoio, paciência e incentivo que sempre à mim transmitiram... Amo vocês !

À minha irmã , **Lucilene**, pelo amor, carinho, e constante incentivo.

Ao Prof. Dr. **Miguel Jafelicci Júnior** e Prof. Dr. **Romeu Magnani**, pelo convívio, ensinamentos, dedicação, sinceridade, compreensão, ética, pelo enorme esforço na busca de seus, que depois também se tornaram meus, objetivos e sobretudo pela amizade enriquecedora e fraterna que sempre fizeram questão de colocar antes da relação profissional.... muito, muitíssimo obrigado.

Agradeço ainda...

À Professora Dra. Marian Rosaly Davolos pela compreensão, carinho, sugestões, convívio e principalmente pelos ensinamentos não relacionados à química, mas à vida acadêmica.

Ao Professor José Carlos Serna Pereda (ICMM/CSIC – Madrid) pelo auxílio e sugestões relacionados à TADC utilizada nesse trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Colóides e Materiais, Ricardo (Mogi), Rodrigo (Jataí), Neide, Francisco (Chico), Suzeleine (Suzi), Mariane, e aos recém chegados, Leandro (Xuxa), Cristiano (Lesma) e Maurício (Krill) pelo auxílio, ajuda, compreensão, e sobretudo pela amizade.

Aos Professores Dr. Assis Vicente Benedetti e Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos pelas sugestões e discussões.

Ao Professor Joaquim Portillo, do Centro de Microscopia Electronica de Barcelona que durante o pouco tempo que aqui esteve viabilizou, executou e auxiliou nos resultados de Microscopia Eletrônica de Transmissão, e também pela amizade sincera.

Aos amigos do Grupo de Matemática, Jorge, Marisa, Maria Helena e Júlia pelo auxílio, sugestões e amizade.

Aos funcionários do departamento de Físico-Química em especial ao Sebastião, Maria Helena, Eva, Marisa, Ione e Ricardo pelo auxílio, paciência e amizade.

À todo o corpo docente, discente e funcionários do Instituto de Química de Araraquara, em especial aos dos departamentos de Físico-Química e Química Geral e Inorgânica.

Aos funcionários da Biblioteca e da Seção de Pós-Graduação pela dedicação, amizade e serviços prestados.

Aos amigos da mesa de mármore, Fernando, Paula, Ivan, Leila, Carol, Gislaine, Vicente, Luis Eduardo (Buda) pelo bate-papo descontraído na hora do almoço.

Aos amigos das reuniões ao cair da tarde Enrique (Zezinho), Marcelo (Pre), Luciano (Tatu), Alessandro (Frango), Erwing, Carlos, Pezza, pela amizade e convivência.

Aos amigos da turma de 1996 que estão longe e àqueles que continuam no Instituto, Pedro, Fábio, Débora, Alexandre, Adelino, Gislaine, Renato, pela eterna amizade.

À **FAPESP** pela bolsa concedida.

ÍNDICE GERAL

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE SÍMBOLOS UTILIZADOS	vii
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
PREFÁCIO	xiii

CAPÍTULO I

I.1. INTRODUÇÃO	1
I.2. OBJETIVOS	9

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL	10
II.1. CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS	10
II.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	11
II.2.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)	11
II.2.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	11
II.2.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	12
II.2.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	12
II.2.5. ESPECTROCOPIA VIBRACIONAL INFRAVERMELHO (IV)	12
II.2.6. POTENCIAL ZETA E MOBILIDADE ELETROFORÉTICA	12
II.2.7. ÁREA SUPERFICIAL	13
II.2.8. CROMATOGRAFIA POR TROCA IÔNICA	13
II.2.9. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO (MAS RMN)	14
II.2.10. SEDIMENTOMETRIA	14

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
III.1. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	17
III.2. ANÁLISE MORFOLÓGICA	36
III.3. CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE	44
III.4. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS SAIS DE POLIFOSFATO DE TETRAETILAMONIOMAGNÉSIO ..	52
III.5. ANÁLISE POR SEDIMENTAÇÃO GRAVITACIONAL	66
CONCLUSÕES	96
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99

APÊNDICES

A. TEORIA DA CONSTANTE DIELETRICA MÉDIA - TADC	106
B. TEORIA DA SEDIMENTAÇÃO EM CAMPO GRAVITACIONAL.....	112
C. MODELOS ESTATÍSTICOS	119
C.1. MODELO DA DISTRIBUIÇÃO NORMAL OU DE GAUSS	120
C.2. MODELO DA DISTRIBUIÇÃO LOGARÍTMICA NORMAL OU LOGNORMAL	125
C.3. MODELO DA DISTRIBUIÇÃO DE ROSIN-RAMMLER	128
D. PROGRAMA DE LINEARIZAÇÃO BASEADO NA DISTRIBUIÇÃO NORMAL INVERSA.....	131

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. DEFINIÇÕES DOS DIÂMETROS A PARTIR DA ÁREA PROJETADA: A) POSSÍVEIS FORMAS DE MEDIDA E B) FORMAS MAIS UTILIZADAS.....	3
FIGURA 2. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS DE ALUMINA ALCOA E ALDRICH SEM TRATAMENTO PRÉVIO.....	17
FIGURA 3. CURVA DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E DE ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA) PARA A AMOSTRA DE ALUMINA ALDRICH.....	18
FIGURA 4. CURVA DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E DE ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA) PARA A AMOSTRA DE ALUMINA ALDRICH APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO EM MUFLA POR 4 HORAS A 1100°C COM RAMPA DE AQUECIMENTO/RESFRIAMENTO DE 20 °C.MIN ⁻¹	19
FIGURA 5. DRX DA AMOSTRA ALDRICH APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 1100°C POR 4 HORAS COMPARADA A FICHA JCPFD N ^o 42-1468 (α -Al ₂ O ₃).....	20
FIGURA 6. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA A AMOSTRA ALDRICH NO INTERVALO DE 20 A 120 EM 2 θ . NO SENTIDO ASCENDENTE, AS TEMPERATURAS SÃO: AMBIENTE, 300, 600, 900, 950, 1000, 1050 E 1100 °C (APÓS:0, 20, 40, 80, 100, 120, 160, 180, 200 E 240 MIN), RESPECTIVAMENTE.....	21
FIGURA 7. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA A AMOSTRA ALDRICH CORRESPONDENTE AO INTERVALO DE 25°(AMBIENTE) ATÉ 1100°C (SENTIDO ASCENDENTE DA FIGURA) DETALHANDO OS DRX APRESENTADO NA FIGURA 6.....	21
FIGURA 8. PADRÕES DE DRX E IDENTIFICAÇÃO DAS FASES DA AMOSTRA ALDRICH EM DIFERENTES TEMPERATURAS: (◇) DIASFORA-ALO(OH); (★) γ -Al ₂ O ₃ ; (▲) δ -Al ₂ O ₃ ; (●) θ -Al ₂ O ₃ ; (○) α -Al ₂ O ₃ . O DETALHE REFERE-SE À TEMPERATURA DE 1100°C APÓS 40 MIN NO INTERVALO DE 20 A 70 GRAUS EM 2 θ	23
FIGURA 9. TRANSIÇÕES DE FASE DE HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO ATÉ CORUNDUM. OS VALORES ACIMA DAS SETAS INDICAM AS TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO EM K.....	24
FIGURA 10. ESPECTROS IV DA AMOSTRA ALDRICH INDICANDO A ALTERAÇÃO DA COORDENAÇÃO AL—O NAS TEMPERATURAS: (A) AMBIENTE, (B) 600°C, (C) 950°C, (D) 1050°C, (E) 1100°C E (F) 1100°C APÓS 4 HORAS DE AQUECIMENTO.....	25
FIGURA 11. DRX DAS AMOSTRAS ALCOA, ALDRICH E ALDRICHMB APÓS TRATAMENTO TÉRMICO EM MUFLA POR 4 HORAS A 1100°C COM RAMPA DE AQUECIMENTO/RESFRIAMENTO DE 20°C.MIN ⁻¹ . VELOCIDADE DE VARREDURA DE 0.02°/10,0 SEGUNDOS POR PASSO EM ESCALA DE 2 θ	27
FIGURA 12. EVOLUÇÃO DA LARGURA À MEIA ALTURA (FWHM) PARA AS AMOSTRAS ALCOA, ALDRICH, ALDRICHMB E PARA O PADRÃO DE BAF ₂ , COM O AJUSTE LINEAR (LINHA CONTÍNUA) EM CADA CASO.....	28
FIGURA 13. MET DA AMOSTRA ALCOA MOSTRANDO (A) FORMATO HEXAGONAL DO MICROCRISTAL SENDO A BARRA NO VALOR DE 50NM E COM AUMENTO DE 190.000 VEZES, (B) PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS OBTIDO COM LONGITUDE DE CÂMARA (L) DE 700MM, A BARRA CORRESPONDE A 20 μ M.....	30
FIGURA 14. PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS INDICANDO OS PLANOS (ÍNDICES DE MILLER) E ÂNGULOS RELACIONADOS AOS PRINCIPAIS PONTOS PARA A AMOSTRA ALCOA. A DIREÇÃO DO FEIXE DE ELÉTRONS CORRESPONDE A [01 $\bar{1}$ 0] E O PLANO DE DIFRAÇÃO NULO A (01 $\bar{1}$ 0).....	31
FIGURA 15. MET DA AMOSTRA ALDRICH MOSTRANDO (A) FORMATO HEXAGONAL DO MICROCRISTAL E A DIFRAÇÃO ELETRÔNICA CORRESPONDE COM LONGITUDE DE CÂMARA (L) DE 470MM, BARRA LATERAL CORRESPONDE A 20 μ M, (B) COALESCÊNCIA ENTRE OS MICROCRISTAIS HEXAGONAIS COM AUMENTO DE 97.000 VEZES SENDO QUE A BARRA LATERAL CORRESPONDE A 100NM.....	32
FIGURA 16. PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS INDICANDO OS PLANOS (ÍNDICES DE MILLER) E ÂNGULOS RELACIONADOS AOS PRINCIPAIS PONTOS PARA A AMOSTRA ALDRICH. A DIREÇÃO DO FEIXE DE ELÉTRONS CORRESPONDE A [0001] E O PLANO DE DIFRAÇÃO NULO A (0001).....	33

FIGURA 17. MET DA AMOSTRA ALDRICHMB MOSTRANDO (A) INTENSA COALESCÊNCIA ENTRE OS MICROCRISTAIS. A BARRA LATERAL INDICA O VALOR DE 100NM E O AUMENTO É DE 97.000 VEZES; (B) PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS OBTIDO COM LONGITUDE DE CÂMARA (L) DE 700MM, A BARRA CORRESPONDE A 20 μ M.	34
FIGURA 18. PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS INDICANDO OS PLANOS (ÍNDICES DE MILLER) E ÂNGULOS RELACIONADOS AOS PRINCIPAIS PONTOS PARA A AMOSTRA ALDRICHMB. A DIREÇÃO DO FEIXE DE ELÉTRONS CORRESPONDE A [0001] E O PLANO DE DIFRAÇÃO NULO A (0001).	34
FIGURA 19. MEV DA AMOSTRA ALDRICHMB APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO A 1100°C POR 4 HORAS E RAMPA DE AQUECIMENTO/RESFRIAMENTO DE 20°C.MIN ⁻¹ . A ILUSTRAÇÃO ABAIXO À ESQUERDA MOSTRA A FORMA ESFÉRICA DAS PARTÍCULAS ATRAVÉS DA SOBREPOSIÇÃO DOS CONTORNOS.	37
FIGURA 20. MEV DA AMOSTRA ALDRICH APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO A 1100°C POR 4 HORAS E RAMPA DE AQUECIMENTO/RESFRIAMENTO DE 20°C.MIN ⁻¹ . A ILUSTRAÇÃO ABAIXO À ESQUERDA MOSTRA A ELIPSOIDAL DOS AGLOMERADOS ATRAVÉS DA SOBREPOSIÇÃO DOS CONTORNOS.	38
FIGURA 21. MEV DA AMOSTRA ALCOA APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO A 1100°C POR 4 HORAS E RAMPA DE AQUECIMENTO/RESFRIAMENTO DE 20°C.MIN ⁻¹ . A ILUSTRAÇÃO ACIMA À DIREITA MOSTRA A FORMA ESFÉRICA/ESFEROIDAL DAS PARTÍCULAS ATRAVÉS DA SOBREPOSIÇÃO DOS CONTORNOS.	38
FIGURA 22. ESPECTROS IV DAS AMOSTRAS DE ALUMINA UTILIZADOS NA ANÁLISE MORFOLÓGICA QUALITATIVA PELA TADC.	39
FIGURA 23. DRX UTILIZADOS NA AVALIAÇÃO QUALITATIVA DA MORFOLOGIA DAS AMOSTRAS DE ALUMINA	41
FIGURA 24. FATOR FORMA VERSUS RAZÃO DAS INTENSIDADES OBTIDAS POR DRX (SÍMBOLOS CHEIOS) E RAZÃO AXIAL MÉDIA OBTIDA POR MEV (SÍMBOLOS ABERTOS). O AJUSTE LINEAR INDICA O GRAU DE CONCORDÂNCIA ENTRE AS TÉCNICAS COM COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR, R: (●,■,▲) 0,999±0,005 E (○,□,△) 0,9999±0,0003. OS SÍMBOLOS ABERTOS OU CHEIOS REPRESENTAM AS AMOSTRAS: (●,○) ALDRICH, (■, □) ALCOA; (▲,△) ALDRICHMB.	42
FIGURA 25. MOBILIDADE ELETROFORÉTICA DAS PARTÍCULAS DE ALUMINA DISPERSAS EM ÁGUA ULTRA-PURA E FORÇA IÔNICA CONSTANTE DE 10 ⁻³ M EM NaCl.	45
FIGURA 26. POTENCIAL ZETA DAS PARTÍCULAS DE ALUMINA DISPERSAS EM ÁGUA ULTRA-PURA E FORÇA IÔNICA CONSTANTE DE 10 ⁻³ M EM NaCl.	45
FIGURA 27. ESPECTROS IV (R _i) DA AMOSTRA ALCOA SECA E OBTIDOS COMO AS PARTÍCULAS QUE FORAM SUBMETIDAS AS MEDIDAS DE POTENCIAL ELETROCINÉTICO EM PH: (A) 3, (B) 4, (C) 5, (D) 6, (E) 7, (F) 8, E (G) 9.	47
FIGURA 28. ESPECTROS IV (R _{ii}) DA AMOSTRA ALCOA SECA E OBTIDOS COMO AS PARTÍCULAS QUE FORAM SUBMETIDAS AS MEDIDAS DE POTENCIAL ELETROCINÉTICO EM PH: (A) 3, (B) 4, (C) 5, (D) 6, (E) 7, (F) 8, E (G) 9.	48
FIGURA 29. ESPECTROS IV (R _{iii}) DA AMOSTRA ALCOA SECA E OBTIDOS COMO AS PARTÍCULAS QUE FORAM SUBMETIDAS AS MEDIDAS DE POTENCIAL ELETROCINÉTICO EM PH: (A) 3, (B) 4, (C) 5, (D) 6, (E) 7, (F) 8, E (G) 9.	49
FIGURA 30. ESPECTROS IV DOS PADRÕES: (A) α -AL ₂ O ₃ , (B) PIROFOSFATO DE SÓDIO HEXAHIDRATADO, (C) POLIFOSFATO DE SÓDIO E DAS AMOSTRAS SUBMETIDAS À SEDIMENTOMETRIA: (D) ALCOA, (E) ALDRICHMB E (F) ALDRICH, INDICANDO A ADSORÇÃO DOS SAIS DE FOSFATO.	50
FIGURA 31. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CADEIA DE POLIFOSFATO EM SOLUÇÃO AQUOSA.	53
FIGURA 32. CURVA DE ELUIÇÃO LINEAR DE POLIFOSFATOS DE SÓDIO DA COLUNA DE TROCA IÔNICA A PH 4,5.	54
FIGURA 33. DRX DOS SAIS DE POLIFOSFATO DE TETRAETILAMONIOMAGNÉSIO (AMOSTRAS P03 A P17) OBTIDOS PELO MÉTODO DO PÓ NO INTERVALO DE 4 A 70 GRAUS EM ESCALA DE 2 θ	56
FIGURA 34. ESPECTROS IV DOS SAIS DE POLIFOSFATOS OBTIDOS PELA SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA.	59
FIGURA 35. ESPECTROS DE ³¹ P MAS RMN DAS AMOSTRAS (A) P04, (B) P06, (C) P10 E (D) P14, (—) GAUSSIANAS DECONVOLUÍDAS E (++++) SOMATÓRIA DAS GAUSSINA.	63
FIGURA 36. NOMENCLATURA UTILIZADA PARA OS DIFERENTES GRUPOS FOSFATO EM ³¹ P RMN.	64

FIGURA 37. PARTE FINAL DA CURVA DE SEDIMENTAÇÃO MOSTRANDO AS OSCILAÇÕES DEVIDO AO MOVIMENTOS ALEATÓRIOS (CORRENTES DE CONVECÇÃO, PRINCIPALMENTE) DE PARTÍCULAS PEQUENAS QUE CONCORREM COM A SEDIMENTAÇÃO. AMOSTRA ALCOA DISPERSA EM SOLUÇÃO AQUOSA DE PÍROFOSFATO DE SÓDIO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES.	68
FIGURA 38. CURVAS DE SEDIMENTAÇÃO DA AMOSTRA ALCOA EM SOLUÇÃO AQUOSA DE PÍROFOSFATO DE SÓDIO: (A) EXPERIMENTAL; E LINEARIZAÇÃO SEGUNDO OS MODELOS ESTATÍSTICOS: (B) LN, (C) RR E (D) N.....	70
FIGURA 39. CURVAS DE SEDIMENTAÇÃO DA AMOSTRA ALCOA EM SOLUÇÃO AQUOSA DE POLIFOSFATO DE SÓDIO: (A) EXPERIMENTAL; E LINEARIZAÇÃO SEGUNDO OS MODELOS ESTATÍSTICOS: (B) LN, (C) RR E (D) N.....	71
FIGURA 40. CURVA DE SEDIMENTAÇÃO DA AMOSTRA ALCOA EM SOLUÇÃO AQUOSA DE PÍROFOSFATO DE SÓDIO 0,05% (M/V): (—○—) EXPERIMENTAL E (—+—) MODELO LN AJUSTADO À CURVA EXPERIMENTAL.	73
FIGURA 41. CURVAS DE SEDIMENTAÇÃO PARA A AMOSTRA ALCOA UTILIZANDO A AMOSTRA P10 COMO AGENTE DISPERSANTE.....	75
FIGURA 42. CURVAS DE SEDIMENTAÇÃO DA AMOSTRA ALDRICH EM SOLUÇÃO ETANÓLICA 20% (V/V) DE PÍROFOSFATO DE SÓDIO: (A) EXPERIMENTAL; E LINEARIZAÇÃO SEGUNDO OS MODELOS ESTATÍSTICOS: (B) LN, (C) RR E (D) N.	78
FIGURA 43. CURVAS DE SEDIMENTAÇÃO DA AMOSTRA ALDRICH EM SOLUÇÃO ETANÓLICA 20% (V/V) DE POLIFOSFATO DE SÓDIO: (A) EXPERIMENTAL; E LINEARIZAÇÃO SEGUNDO OS MODELOS ESTATÍSTICOS: (B) LN, (C) RR E (D) N.	79
FIGURA 44. CURVA DE SEDIMENTAÇÃO DA AMOSTRA ALDRICH EM SOLUÇÃO ETANÓLICA 20% (V/V) DE PÍROFOSFATO DE SÓDIO 0,2% (M/V): (—○—) EXPERIMENTAL E (—+—) MODELO N AJUSTADO À CURVA EXPERIMENTAL.....	80
FIGURA 45. CURVAS DE SEDIMENTAÇÃO DA AMOSTRA ALDRICHMB EM SOLUÇÃO DE PÍROFOSFATO DE SÓDIO: (A) EXPERIMENTAL; E LINEARIZAÇÃO SEGUNDO OS MODELOS ESTATÍSTICOS: (B) LN, (C) RR E (D) N.....	82
FIGURA 46. CURVAS DE SEDIMENTAÇÃO DA AMOSTRA ALDRICHMB EM SOLUÇÃO DE POLIFOSFATO DE SÓDIO: (A) EXPERIMENTAL; E LINEARIZAÇÃO SEGUNDO OS MODELOS ESTATÍSTICOS: (B) LN, (C) RR E (D) N.....	83
FIGURA 47. CURVA DE SEDIMENTAÇÃO DA AMOSTRA ALDRICHMB EM SOLUÇÃO DE POLIFOSFATO DE SÓDIO 0,2% (M/V): (—○—) EXPERIMENTAL E (—+—) MODELO RR AJUSTADO À CURVA EXPERIMENTAL.	84
FIGURA 48. RELAÇÃO EXPERIMENTAL ENTRE O COEFICIENTE DE ARRASTE (C_D) E O NÚMERO DE REYNOLDS (Re) PARA AS DIFERENTES FORMAS E MEIOS DE DISPERSÃO UTILIZADOS NA INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA FORMA NA VELOCIDADE DE SEDIMENTAÇÃO.....	94
FIGURA 49. MODELO TEÓRICO DE PEQUENAS PARTÍCULAS ELIPSÓIDAIAS ORIENTADAS RANDOMICAMENTE DISPERSAS EM UM MATERIAL HOSPEDEIRO. ADAPTADO DE S, HAYASHI ET AL. (REF. 21).	107
FIGURA 50. DEPENDÊNCIA DO FATOR DE DESPOLARIZAÇÃO (FATOR FORMA) COM AS FREQUÊNCIAS DE ABSORÇÃO $\omega_{ }$ E ω_{\perp} PARA PARTÍCULAS ESFERÓIDAIAS DE ZNO. ADAPTADO DE S. HAYASHI ET AL. (REF. 21)	111
FIGURA 51. FORÇAS QUE ATUAM SOBRE UMA PARTÍCULA SEDIMENTANDO EM UM FLUIDO SOB AÇÃO DA GRAVIDADE.....	112
FIGURA 52. RELAÇÃO EXPERIMENTAL ENTRE O COEFICIENTE DE ARRASTE E O NÚMERO DE REYNOLDS PARA UMA ESFERA SEDIMENTANDO EM UM LÍQUIDO. ADAPTADO DE ALLEN, 1990 (REF. 4).	113
FIGURA 53. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO SEDÍGRAFO MICROMERITICS SEDIGRAPH 5000ET	117
FIGURA 54. SIMULAÇÃO DA FUNÇÃO DENSIDADE DE PROBABILIDADE, DISTRIBUIÇÃO ACUMULADA DE PROBABILIDADE E DADOS TRANSFORMADOS PELO PROGRAMA DE LINEARIZAÇÃO PARA UMA DISTRIBUIÇÃO NORMAL COM $\mu=0$ E $\sigma=1$. O DETALHE INDICA A FALTA DE PRECISÃO NAS EXTREMIDADES DA CURVA DEVIDO À APROXIMAÇÃO DO PROGRAMA. ...	124
FIGURA 55. SIMULAÇÃO DA FUNÇÃO DENSIDADE DE PROBABILIDADE, DISTRIBUIÇÃO ACUMULADA DE PROBABILIDADE E DADOS TRANSFORMADOS PELO PROGRAMA DE LINEARIZAÇÃO PARA UMA DISTRIBUIÇÃO LOGNORMAL COM $\beta=1$ E $\alpha=0.5$	127
FIGURA 56. SIMULAÇÃO DA FUNÇÃO DENSIDADE DE PROBABILIDADE, DISTRIBUIÇÃO ACUMULADA DE PROBABILIDADE E DADOS LINEARIZADOS PARA UMA DISTRIBUIÇÃO DE ROSIN-RAMMLER COM $N=3$ E $D=5$	129

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. DESCRIÇÃO E CÓDIGO DAS AMOSTRAS DE ALUMINA.....	10
TABELA 2. DESCRIÇÃO DAS DISPERSÕES UTILIZADAS PARA AVALIAR A INFLUÊNCIA DA FORMA DA PARTÍCULA NA VELOCIDADE DE SEDIMENTAÇÃO.....	16
TABELA 3. POSIÇÃO (cm^{-1}) E INTENSIDADE DAS BANDAS OBSERVADAS NOS ESPECTROS IV DA AMOSTRA ALDRICH AQUECIDA EM DIFERENTES TEMPERATURAS E RESPECTIVAS ATRIBUIÇÕES.	26
TABELA 4. TAMANHO MÉDIO DO CRISTALITO PARA O PLANO (104) CALCULADO PARA AS AMOSTRAS ALCOA, ALDRICH E ALDRICHMB.....	29
TABELA 5. PARÂMETROS DE REDE TEÓRICO (LITERATURA) E CALCULADOS PARA AS TRÊS AMOSTRAS DE $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	30
TABELA 6. CONSTANTES DE CÂMARA (λL) EM DIFERENTES VALORES DE LONGITUDE DE CÂMARA (L) PARA DIFERENTES EQUIPAMENTOS (120 kV E 200kV) ⁸⁵	31
TABELA 7. PARÂMETROS RELACIONADOS À INDEXAÇÃO DO PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DA AMOSTRA ALCOA.....	32
TABELA 8. PARÂMETROS RELACIONADOS À INDEXAÇÃO DO PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DA AMOSTRA ALDRICH. OS VALORES EM NEGRITO CORRESPONDEM AOS VALORES TEÓRICOS.	33
TABELA 9. PARÂMETROS RELACIONADOS À INDEXAÇÃO DO PADRÃO DE DIFRAÇÃO ELETRÔNICO DA AMOSTRA ALDRICHMB. OS VALORES EM NEGRITO CORRESPONDEM AOS VALORES TEÓRICOS.....	35
TABELA 10. FATOR FORMA, RAZÃO AXIAL E RAZÃO DAS INTENSIDADES RELATIVAS ENCONTRADOS PELAS DIFERENTES TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA PARA AS AMOSTRAS DE ALUMINA.....	42
TABELA 11. RESULTADO DE ÁREA SUPERFICIAL PELO MÉTODO DE BET DAS AMOSTRAS ALCOA, ALDRICH E ALDRICHMB.	44
TABELA 12. PORCENTAGEM RELATIVA DE FÓSFORO CALCULADA PELA INTEGRAÇÃO DE CADA PICO DA CURVA DE ELUIÇÃO.....	55
TABELA 13. POSIÇÃO (cm^{-1}) E INTENSIDADE DAS BANDAS OBSERVADAS NOS ESPECTRO IV DOS SAIS DE POLIFOSFATO DE TETRAETILAMONIOMAGNÉSIO E SUAS RESPECTIVAS ATRIBUIÇÕES.....	60
TABELA 14. ATRIBUIÇÃO DOS PICOS NOS ESPECTROS DE ^{31}P MAS RMN PARA OS SAIS DE POLIFOSFATO DE TETRAETILAMONIOMAGNÉSIO REFERENTE ÀS AMOSTRAS P04, P06, P10 E P14.....	64
TABELA 15. VALORES DA MÉDIA E DESVIO PADRÃO DAS DISTRIBUIÇÕES DE TAMANHO DE PARTÍCULA DAS AMOSTRAS DE ALUMINA CALCULADOS ATRAVÉS DO AJUSTE DOS MODELOS ESTATÍSTICOS.....	86
TABELA 16. VALORES UTILIZADOS NO CÁLCULO DO COEFICIENTE DE ARRASTE, C_D	93
TABELA 17. EXPRESSÃO PARA O CÁLCULO DA MÉDIA E DO DESVIO PADRÃO PARA OS MODELOS NORMAL, LOGNORMAL E ROSIN-RAMMLER ATRAVÉS DOS MOMENTOS CENTRADOS NA ORIGEM.....	129

LISTA DE SÍMBOLOS UTILIZADOS

E_i^b	CAMPO ELÉTRICO INTERNO DA PARTÍCULA (SISTEMA DE COORDENADAS PARALELAS AOS EIXOS ELIPSOIDAIS)
E_m^b	CAMPO ELÉTRICO EXTERNO DA PARTÍCULA (SISTEMA DE COORDENADAS PARALELAS AOS EIXOS ELIPSOIDAIS)
P_i^b	POLARIZAÇÃO INTERNA INDUZIDA (SISTEMA DE COORDENADAS PARALELAS AOS EIXOS ELIPSOIDAIS)
f	COEFICIENTE FRICCIONAL
$\langle Z_{LN} \rangle$	CONJUNTO DE DADOS APÓS A PLICAÇÃO DA NORMAL INVERSA PARA A DISTRIBUIÇÃO LOGNORMAL
$\langle Z_N \rangle$	CONJUNTO DE DADOS APÓS A PLICAÇÃO DA NORMAL INVERSA PARA A DISTRIBUIÇÃO NORMAL
A	CONSTANTE PARTICULAR PARA O CONJUNTO CÉLULA DE MEDIDA E SUSPENSÃO
a	COMPRIMENTO DA METADE DO EIXO ELIPSOIDAL MAIOR
a, c	PARÂMETROS DE REDE RELATIVO À ESTRUTURA HEXAGONAL
a_c	COEFICIENTE DE ABSORÇÃO DE RAIOS X DA PAREDE DA CÉLULA DE MEDIDA
a_l	COEFICIENTE DE ABSORÇÃO DE RAIOS X DO LÍQUIDO
A_p	ÁREA PROJETADA DA PARTÍCULA DURANTE A SEDIMENTAÇÃO
a_s	COEFICIENTE DE ABSORÇÃO DE RAIOS X DAS PARTÍCULAS SÓLIDAS
b	COMPRIMENTO DA METADE DO EIXO ELIPSOIDAL MENOR
b_{AD}	COMPRIMENTO DA METADE DO EIXO ELIPSOIDAL MENOR REFERENTE À PARTÍCULA DA AMSOTRA ALDRICH
b_{AL}	COMPRIMENTO DA METADE DO EIXO ELIPSOIDAL MENOR REFERENTE À PARTÍCULA DA AMSOTRA ALCOA
C_0	CONCENTRAÇÃO INICIAL DE PARTÍCULAS
C_D	COEFICIENTE DE ARRASTE
C_i	CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS APÓS O INTERVALO DE TEMPO T_i
D	DIÂMETRO DA PARTÍCULA SEGUNDO STOKES – DIÂMETRO DE STOKES
d_a	DIÂMETRO DA ÁREA PROJETADA
d_{hkl}	DISTÂNCIA INTERPLANAR RELATIVA AOS PLANOS COM ÍNDICES DE MILLER HKL
D_i	LIMITE ARBITRÁRIO PARA A VARIÁVEL DIÂMETRO, D (REFERENCIAL)
d_{imh}	DIÂMETRO DE INTERSEÇÃO MÁXIMA HORIZONTAL
d_p	DIÂMETRO PERIMETRAL
DRX	DIFRAÇÃO OU DIFRATOGRAMA DE RAIOS X
DTA	ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL
du/dt	VELOCIDADE DE SEDIMENTAÇÃO
E	CAMPO ELÉTRICO
E_{av}	CAMPO ELÉTRICO MÉDIO
E_i	CAMPO ELÉTRICO INTERNO DA PARTÍCULA (SISTEMA DE COORDENADAS CARTESIANAS)
E_m	CAMPO ELÉTRICO EXTERNO DA PARTÍCULA (SISTEMA DE COORDENADAS CARTESIANAS)
$Erf ()$	FUNÇÃO ERRO
F	DIÂMETRO DE FERET
f	FATOR DE PREENCHIMENTO
F_D	FORÇA DE ARRASTE

F_{\max}	DIÂMETRO LONGÍNQUO
FWHM	LARGURA MÁXIMA A MEIA ALTURA RELATIVO AOS PICOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X
g	ACELERAÇÃO DA GRAVIDADE
g_f	FATOR FORMA RELACIONADO À PARTÍCULA
h	DISTÂNCIA PERCORRIDA PELA PARTÍCULA DURANTE A SEDIMENTAÇÃO
hcp	EMPACOTAMENTO ATÔMICO DO TIPO HEXAGONAL COMPACTO
I	INTENSIDADE DO FEIXE DE RAO X TRANSMITIDO
I_0	INTENSIDADE DO FEIXE DE RAO X INCIDENTE
IV	INFRAVERMELHO
K_S	CONSTANTE DE SCHERRER
L	LONGITUDE DE CÂMARA RELATIVA AO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE TRANSMISSÃO
L_1	ESPESSURA INTERNA DA CÉLULA DE MEDIDA NA DIREÇÃO DA RADIAÇÃO X
L_2	ESPESSURA TOTAL DAS JANELAS DA CÉLULA DE MEDIDA
L_j	FATOR DE DESPOLARIZAÇÃO
LN	MODELO EMBASADO NA DISTRIBUIÇÃO LOGNORMAL
M	DIÂMETRO DE MARTIN
m	MASSA DA PARTÍCULA
m'	MASSA DO VOLUME DE FLUIDO DESLOCADO PELA PARTÍCULA
$m_{\%}$	PORCENTAGEM DE MASSA ACUMULADA
MAS RMN	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO
MET	MICROSCOPIA OU MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO
MEV	MICROSCOPIA OU MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA
N	MODELO EMBASADO NA DISTRIBUIÇÃO NORMAL
P_{av}	POLARIZAÇÃO MÉDIA
P_{av}	POLARIZAÇÃO MÉDIA
PCZ	PONTO DE CARGA ZERO
P_i	POLARIZAÇÃO INDUZIDA NO INTERIOR DA PARTÍCULA (SISTEMA DE COORDENADAS CARTESIANAS)
P_i	PORCENTAGEM DE MASSA DE PARTÍCULAS COM DIÂMETROS MENORES DO QUE D_i PRESENTES NA SUSPENSÃO APÓS O INTERVALO DE TEMPO T_i
PIE	PONTO ISOELÉTRICO
P_m	POLARIZAÇÃO INTERNA INDUZIDA (SISTEMA DE COORDENADAS CARTESIANAS)
Q	SÍMBOLO UTILIZADO PARA IDENTIFICAR A MUDANÇA NO TERMO DE UMA EQUAÇÃO
R	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR
Re	NÚMERO DE REYNOLDS
RR	MODELO EMBASADO NA DISTRIBUIÇÃO DE ROSIN-RAMMLER
T	TRANSMITÂNCIA
t	TEMPO PARA QUE A PARTÍCULA PERCORRA A DISTÂNCIA h DURANTE A SEDIMENTAÇÃO
T_0	TRANSMITÂNCIA INICIAL DA SUSPENSÃO HOMOGÊNEA
TADC	TEORIA DA CONSTANTE DIELETRICA MÉDIA
t_c	TAMANHO MÉDIO DO CRISTALITO OBTIDO PELO M-METODO DE SCHERRER

TG	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA
T_i	TRANSMITÂNCIA DA SUSPENSÃO APÓS O TEMPO I
t_i	TEMPO DE SEDIMENTAÇÃO ARBITRÁRIO (REFERENCIAL)
u	VELOCIDADE QUEDA LIVRE DA PARTÍCULA
u_{St}	VELOCIDADE QUEDA LIVRE DE STOKES
V	VOLUME DA PARTÍCULA
$V_{elipsóide}$	VOLUME DA PARTÍCULA ELIPSOIDAL
V_{esfera}	VOLUME DA PARTÍCULA ESFÉRICA
w	PARÂMETROS À SER ESTIMADOS PELO MODELO RR RELACIONADO AO DESVIO PADRÃO DA DISTRIBUIÇÃO
z	PARÂMETROS À SER ESTIMADOS PELO MODELO RR RELACIONADO À MÉDIA DA DISTRIBUIÇÃO

SÍMBOLOS GREGOS

β_C	LARGURA A MEIA ALTURA RELATIVA AO PICO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX), CORRIGIDA
λ	COMPRIMENTO DE ONDA DA RADIAÇÃO X
θ_β	ÂNGULO DE DIFRAÇÃO DE BRAGG RELATIVO AO PICO DE DIFRAÇÃO COM LARGURA A MEIA ALTURA β_C
β_G	LARGURA A MEIA ALTURA RELATIVA AO PICO DE DRX COM PERFIL GAUSSIANO
β_L	LARGURA A MEIA ALTURA RELATIVA AO PICO DE DRX COM PERFIL LOURENTZIANO
β_a	LARGURA A MEIA ALTURA RELATIVA AO PICO DE DRX DA AMOSTRA
β_p	LARGURA A MEIA ALTURA RELATIVA AO PICO DE DRX DO PADRÃO
λ_L	CONSTANTE DE CÂMARA RELATIVA AO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE TRANSMISSÃO
$\bar{\nu}$	NÚMERO DE ONDA
ν	ESTIRAMENTO DA LIGAÇÃO QUÍMICA
ν_s	ESTIRAMENTO SIMÉTRICO DA LIGAÇÃO QUÍMICA
ν_{as}	ESTIRAMENTO ASSIMÉTRICO DA LIGAÇÃO QUÍMICA
δ	DEFORMAÇÃO DA LIGAÇÃO QUÍMICA
δ_s	DEFORMAÇÃO SIMÉTRICA DA LIGAÇÃO QUÍMICA
δ_{as}	DEFORMAÇÃO ASSIMÉTRICA DA LIGAÇÃO QUÍMICA
χ^2	VALOR UTILIZADO NA PRECISÃO DO AJUSTE DE MODELOS NOS DADOS DE SEDIMENTAÇÃO
ϵ_m	CONSTANTE DIELETRICA DO MATERIAL HOSPEDEIRO
ϵ	CONSTANTE DIELETRICA DA AMOSTRA
$\hat{\epsilon}$	CONSTANTE DIELETRICA DO MATERIAL RELATIVA AO CAMPO ELÉTRICO
$\tilde{\epsilon}$	CONSTANTE DIELETRICA DO MATERIAL RELATIVA À POLARIZAÇÃO INDUZIDA
ϵ_{av}	CONSTANTE DIELETRICA MÉDIA DO MATERIAL
ϵ_{eff}	CONSTANTE DIELETRICA EFETIVA DO MATERIAL
ω	FREQUÊNCIA DA BANDA DE ABSORÇÃO
ρ_s	DENSIDADE DA PARTÍCULA
ρ_f	DENSIDADE DO MEIO DE DISPERSÃO
η	VISCOSIDADE DO MEIO DE DISPERSÃO

$\Gamma ()$	FUNÇÃO GAMA
ϕ_l	FRAÇÃO DE MASSA DO LÍQUIDO PRESENTE NA SUSPENSÃO
ϕ_s	FRAÇÃO DE MASSA DO SÓLIDO PRESENTE NA SUSPENSÃO
θ	ÂNGULO DE DIFRAÇÃO DE BRAGG
β_E	LARGURA À MEIA ALTURA RELATIVA À DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX), EXPERIMENTAL
α	PARÂMETROS A SER ESTIMADOS PELO MODELO LN RELACIONADO AO DESVIO PADRÃO DA DISTRIBUIÇÃO
β	PARÂMETROS A SER ESTIMADOS PELO MODELO LN RELACIONADO À MÉDIA DA DISTRIBUIÇÃO
μ	MÉDIA DA DISTRIBUIÇÃO NORMAL OBTIDA COM O MODELO N
σ	DESVIO PADRÃO DA DISTRIBUIÇÃO NORMAL OBTIDA COM O MODELO N
$\kappa, \gamma, \varphi, \phi$	PARÂMETROS A SEREM ESTIMADOS NA EQUAÇÃO QUE RELACIONA C_D E Re , SEGUNDO A FORMA DA PARTÍCULA

SUBSCRITO

\perp	DIREÇÃO PERPENDICULAR AO EIXO C OU ξ
ξ, η, ζ	SISTEMA DE COORDENADAS PARALELAS AOS EIXOS ELIPSÓIDIAIS
//	DIREÇÃO PARALELA AO EIXO C OU ξ
j	CONJUNTO DE COORDENADAS PARALELAS AOS EIXOS ELIPSÓIDIAIS

RESUMO

Amostras comerciais de alumina foram caracterizadas quanto à estrutura, características de superfície e morfologia. Sais de polifosfato com diferentes tamanhos de cadeia foram isolados por cromatografia por troca iônica, tendo como precursor polifosfato de sódio. Os sais isolados na forma de tetraetilamoniomagnésio foram caracterizados e uma das amostras foi ensaiada como agente dispersante para alumina. As técnicas de caracterização utilizadas foram: análise termogravimétrica e térmica diferencial, difratometria de raios X, espectroscopia vibracional infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, medidas de mobilidade eletroforética, área de superfície, ressonância magnética nuclear de ^{31}P no estado sólido e sedimentometria. Sedimentometria de partículas de alumina foi utilizada para verificar a influência da natureza e da concentração de sais de polifosfato como agente dispersante na estabilidade coloidal da dispersão. Também foi investigada a influência da forma da partícula na velocidade terminal de sedimentação de partículas micrométricas, através da relação entre o coeficiente de arraste e o número de Reynolds. Modelos estatísticos, a saber: normal, lognormal e Rosin-Rammler foram ajustados aos perfis de sedimentação facilitando o tratamento dos resultados experimentais e permitindo caracterizar as dispersões através de parâmetros dos modelos teóricos, tais como o desvio padrão, que fornece informações sobre a distribuição do tamanho de partículas com relação à média. Metodologia que permitem a linearização dos dados experimentais através dos modelos estatísticos foram empregados e parece contribuir para definir rapidamente faixas de concentração, cada vez mais restritas, até a concentração ideal, bem como a natureza do agente dispersante que minimize a formação de agregados. Os resultados mostraram que a forma da partícula influencia a velocidade de sedimentação e permitiram inserir um termo de proporcionalidade na equação de Stokes, levando em conta a forma, ou mais explicitamente, a orientação preferencial que a partícula adquire durante a sedimentação, e não apenas o seu diâmetro esférico equivalente. A metodologia estatística empregada permitiu obter maior precisão nos resultados da sedimentometria e também informações do comportamento da dispersão da distribuição em torno da média através do desvio padrão, o que usualmente não é obtido diretamente dos dados experimentais.

ABSTRACT

The influence of the nature and concentration of the polyphosphate salts as dispersant agents on the colloidal stability of alumina dispersions by particle gravitational sedimentation was investigated. Shape of colloidal particle influence on the terminal velocity of sedimentation has been correlated using a simple relationship involving the usual drag coefficient and Reynolds number. In order to treat the experimental results, statistic models: normal, lognormal and Rosin-Rammler were adjusted to the sedimentation curves. Theoretical parameters of these models, such as standard-deviation, gives information about the dispersion of the particle size distribution in relationship to average particle size, and are not usually obtained directly from the experimental data set. A linear data set starting from the experimental data by calculation of the statistical models probabilities was obtained. This procedure quickly define dispersion agent concentration range, more and more restricted, up to the ideal concentration, as well as the nature of the dispersant agent that minimizes the aggregates formation. Structure, surface properties and morphology of the commercial alumina samples were characterized. Ion exchange chromatography for separating polyphosphate salts with different chain size was used. The isolated salts as tetraethylammonium magnesium were characterized and tested as dispersion agent for alumina. However, the salt behaved as flocculant agent due to the group of tetraethylammnium. The samples were characterized by thermogravimetry and diferential thermal analysis, X ray diffratometry, infrared spectroscopy, scanning and transmission electron microscopy, electrophoretic mobility and surface area measurements, ^{31}P MAS NMR and sedimentometry. The results showed that the particle shape influences the settling velocity and they allowed to insert a proportionality term in the Stokes' equation. This term includes the projected area of the particle due to preferential orientation during the sedimentation which depends on particle shape and not just equivalent spherical diameter. The increase of the axial ratio of irregular particles increases the angular coefficient of the Stokes' relation straight line for spherical particles.

PREFÁCIO

Este trabalho de dissertação teve como base trabalhos desenvolvidos anteriormente pelo grupo de colóides e materiais com apoio do grupo de matemática, afim de compreender e caracterizar diferentes distribuições de tamanho de partículas em dispersões coloidais com o objetivo de conhecer o comportamento das distribuições no estudo da estabilidade cinética coloidal.

Esta dissertação foi dividida em capítulos e inicia-se com uma breve introdução que aborda, entre outros aspectos, a importância tecnológica das dispersões coloidais na preparação de materiais e precursores de materiais nos mais diversos campos da química e da física. A introdução também descreve breves comentários sobre técnicas de caracterização morfológica e de sedimentação de partículas. Aborda ainda, a necessidade da estabilidade coloidal para garantir a reprodutibilidade dos resultados quando sistemas coloidais são utilizados, discute a escolha da alumina utilizada como amostra e sobretudo, faz uma abordagem do problema investigado e comentários sobre o desenvolvimento da dissertação.

Para melhor apresentação dos resultados e facilitar o acompanhamento do trabalho, o capítulo “Resultados e Discussão” encontra-se subdividido em cinco seções: (i) Caracterização estrutural das amostras, (ii) Análise morfológica, (iii) Características de superfície, (iv) Obtenção e caracterização dos sais de polifosfato de tetraetilamoniomagnésio e (v) Análise por sedimentação gravitacional. Desta forma, a mesma técnica é considerada nas diferentes seções da discussão dos resultados com o enfoque apropriado.

A dissertação contém quatro Apêndices os quais discutem a parte teórica relativa à técnica de sedimentação gravitacional empregando raios X, a teoria da constante dielétrica média (TADC), o desenvolvimento dos modelos estatísticos utilizados na análise dos resultados de sedimentometria e finalmente, o programa desenvolvido para linearizar os dados experimentais através da distribuição normal inversa.

CAPÍTULO I

I.1. INTRODUÇÃO

A ciência dos colóides é recente e apesar dos avanços alcançados na obtenção e na caracterização de partículas coloidais, muitos sistemas ainda requerem investigações e apresentam problemas a serem resolvidos^{1,2}. A estabilidade dos sistemas coloidais depende de variáveis eletrocinéticas, termodinâmicas e hidrodinâmicas que ainda não são bem compreendidas ou controladas em sistemas polidispersos, sobretudo em dispersões de partículas não-esféricas³⁻⁶.

As propriedades físicas e químicas dos materiais dependem dos métodos de obtenção, da composição, da estrutura cristalina e molecular e das características morfológica e de superfície. A variação da composição e do tamanho de partícula sólida finamente dispersa resulta na mudança das propriedades da matéria⁷, incluindo propriedades ópticas, elétricas, magnéticas e de superfície.

O aspecto característico da ciência dos colóides reside na importância relativa atribuída às várias propriedades físico-químicas dos sistemas em investigação, onde os fatores que mais contribuem para a natureza global de um sistema coloidal são: dimensão e forma das partículas, relação área/superfície, flexibilidade das partículas, propriedades de superfície, inclusive elétricas, interações partícula-partícula e partícula-solvente^{1,3}.

A importância na caracterização de dispersões coloidais quanto ao tamanho, à forma e às propriedades superficiais, constitui uma etapa relevante na química preparativa de materiais especiais, aprimorando propriedades físicas e químicas. A forma é especialmente importante para definir mecanismos de formação de sistemas baseados na heterocoagulação de partículas, para quantificação de dados e reprodutibilidade dos procedimentos de preparação^{8,9}.

Nas últimas décadas, inúmeras áreas da ciência e da tecnologia utilizam partículas com dimensões coloidais em processos e produtos. Como exemplos, pode-se citar: indicadores de adsorção, troca-iônica, filtrabilidade de precipitados, cromatografia, nucleação e crescimento de cristais, recobrimento de superfícies, superaquecimento e resfriamento, cristais líquidos, eletroforese, diversos fenômenos

de membrana, catálise, lubrificantes, tratamento de água, metalurgia do pó, ligas, cerâmicas, cimentos, fibras, plásticos, porosidade e impermeabilidade, cosméticos, produtos encapsulados, drogas e medicamentos, tecnologia avançada de gravação magnética¹⁰⁻¹².

A assimetria das partículas é um fator de considerável importância na determinação das propriedades dos sistemas coloidais, especialmente das propriedades de natureza mecânica. De uma maneira rudimentar, as partículas coloidais podem ser classificadas, de acordo com a forma ou aspecto, em *corpúsculares*, *laminares* e *lineares*. A forma exata das partículas pode ser complexa, mas numa primeira abordagem, as partículas coloidais podem ser tratadas teoricamente com modelos de forma relativamente simples. O modelo que permite o mais fácil tratamento teórico devido à alta simetria baseia-se na forma esférica, e muitos sistemas coloidais contêm realmente partículas esféricas ou esferoidais¹⁻⁴.

As palavras *diâmetro* e *raio* referem-se estritamente às dimensões de círculos ou esferas. Na ausência de dimensões mais precisas estes termos são empregados também para descrever a forma de partículas irregulares. Existem varias maneiras de medir o diâmetro de uma partícula irregular. Contudo, todos os métodos de análise de tamanho de partículas envolvendo medida das velocidades de queda livre expressam o diâmetro de partícula em termos do diâmetro esférico equivalente. As técnicas de microscopia, porém, oferecem medidas de diâmetro através da área projetada que, no caso de partículas não-esféricas, sempre deve ser relacionada aos eixos principais da projeção da partícula. Alguns exemplo de medidas com base na área projetada, são mostrados na Figura 1.

Diâmetros estatísticos tais como: Feret¹⁰ (F - definido como a distância entre as duas tangentes dos lados opostos do perfil da partícula), Martin¹⁰ (M - distância entre os lados opostos de uma partícula medida através de uma linha que divida em duas a área projetada da mesma), longínquo (F_{\max} - correspondente ao diâmetro máximo de Feret), perimetral (d_p - correspondente a um círculo cujo perímetro é igual ao perímetro da partícula), interseção máxima horizontal (d_{imh} - a maior linha que pode ser traçada através da partícula em uma direção fixa), círculo equivalente (d_a - círculo de mesma área que a área projetada pela partícula irregular) são exemplo de algumas maneiras utilizadas para obtenção de diâmetros de partículas irregulares, dentre muitas outras maneiras também empregadas^{13,14} com base na

área projetada pela partícula. Os diâmetros esféricos equivalentes são definidos rigorosa e subseqüentemente em conjunto com a descrição dos métodos de medidas¹³¹⁴⁻¹⁶, sendo necessário correlacionar como e onde as medidas foram obtidas. O equipamento utilizado na obtenção do tamanho de partículas neste trabalho, envolve velocidade de queda livre e portanto, resulta em diâmetro esférico equivalente ou, também denominado de diâmetro de Stokes. O diâmetro de Stokes é assim chamado porque a lei de Stokes relaciona a velocidade de queda livre com o diâmetro de partícula esféricas. No caso de partículas não esféricas, o equipamento relaciona o diâmetro da partícula com o diâmetro de uma esfera do mesmo material que sedimenta à mesma velocidade, ou seja, determina diâmetros esféricos equivalentes.

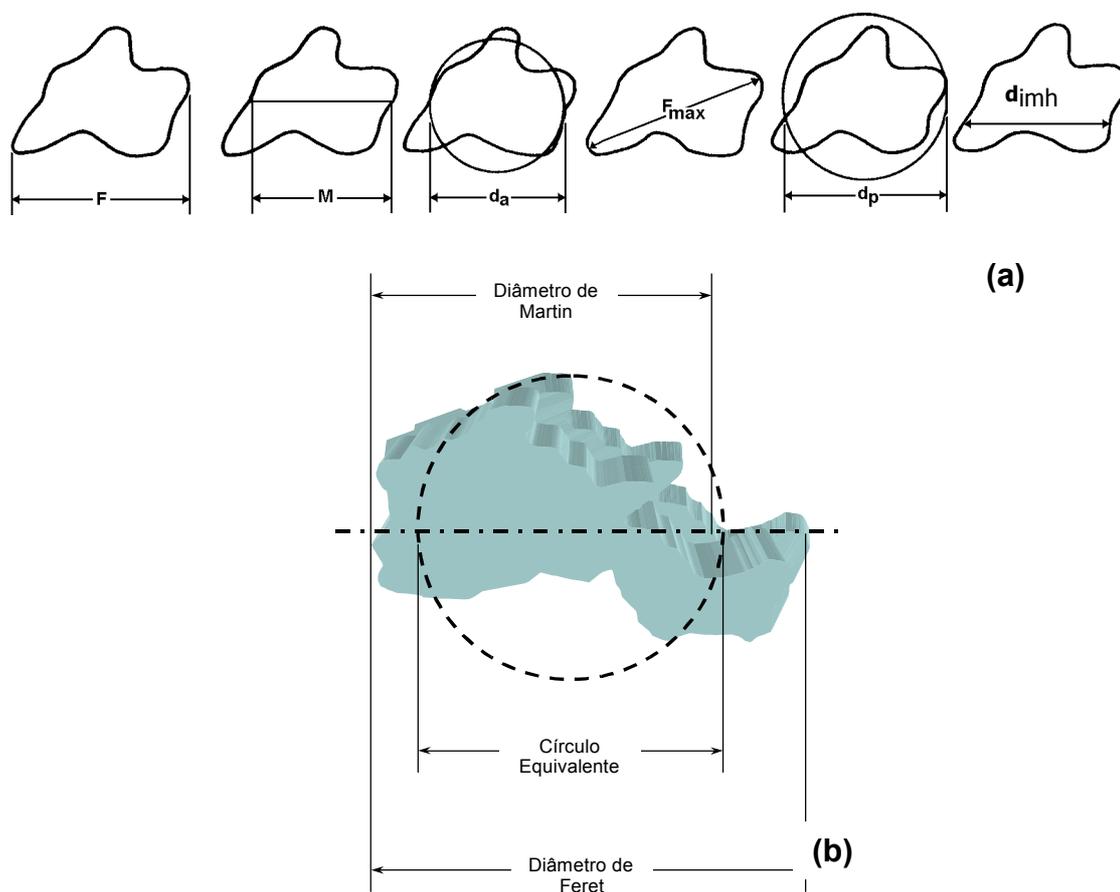


Figura 1. Definições dos diâmetros a partir da área projetada: a) possíveis formas de medida e b) formas mais utilizadas.

No que diz respeito à morfologia das partículas, considerações teóricas mostram que espectros vibracionais, infravermelho e Raman, de amostras de pós

contém informações não apenas das fases presentes, mas também sobre o tamanho, forma e estado de agregação de microcristais que constituem o pó¹⁷⁻²⁰. A posição, a intensidade relativa e a largura das bandas dos espectros infravermelho ou Raman podem ser, em princípio, afetadas pelos efeitos acima, ou seja, tamanho, forma e estado de agregação das partículas, devido à carga de polarização induzida sobre a superfície da partícula por campo eletromagnético externo. Observações experimentais desses efeitos têm sido reportadas para espectros infravermelho de vários sólidos microcristalinos²⁰⁻²⁴ e também para partículas muito menores, da ordem de 400 Å, por espectroscopia Raman²⁵⁻²⁷.

Assim, a espectroscopia vibracional na região do infravermelho, constitui uma parte importante da caracterização de pós por tratar-se de uma tecnologia moderna que pode auxiliar muito na caracterização química, estrutural e morfológica²⁸.

Vários cálculos de espectros de absorção têm sido feitos com base na teoria Mie²⁹⁻³¹. Usando essa teoria é possível calcular a absorção e o espalhamento de luz para partículas de tamanhos desconhecidos. Entretanto, para partículas muito menores que o comprimento de onda da luz incidente, uma teoria mais simples conhecida como teoria da constante dielétrica média (TADC)¹⁸ pode ser aplicada. Essa teoria iniciou-se com Maxwell-Garnett¹⁸ e foi discutida por Genzel e Martin^{17,32} e utilizada intensivamente por vários autores^{20,23,24,28,33-44}. Na TADC, um sistema de partículas suportadas em um material hospedeiro é caracterizado pela constante dielétrica média.

No limite inferior de densidade de partículas, a TADC se reduz à teoria Mie como tem sido postulado por Genzel e Martin^{18,32}. Por outro lado, considerando um sistema com alta densidade de partículas, a teoria Mie não é válida devido à negligência da interação entre as partículas. Contudo, a TADC pode prever a dependência do espectro infravermelho com a densidade de partículas, desde que a interação entre as partículas seja apropriadamente incorporadas na teoria. A TADC possibilita discussões quanto à anisotropia óptica, desvios na forma das partículas em relação à esferas perfeitas e misturas de diferentes formas de partículas. A TADC tem sido extensivamente aplicada na caracterização morfológica de pequenas partículas metálicas ou dielétricas. A TADC fornece uma boa base teórica para a interpretação dos formatos dos espectros IV em relação à morfologia das partículas, associando o fator de despolarização a um chamado fator forma que varia de acordo com a morfologia da partícula investigada^{28,28,33,39,43,44}. De acordo com a TADC, o

fator forma pode ter valores entre zero, para o caso de um cilindro, até um para partículas em forma de agulhas, sendo que para partículas esféricas o valor do fator forma é de 0,33. Em associação a TADC, os difratogramas de raios X (DRX), por outro lado, podem ser utilizados para caracterizar qualitativamente a morfologia de cristais através da razão de intensidades dos padrões de difração^{33,39,43,44}. Osborn⁴⁵, em 1945, relacionou o fator de desmagnetização de partículas magnéticas elipsoidais com a razão axial dos elipsóides. No caso de partículas não-magnéticas, o fator de desmagnetização utilizado por Osborn, pode ser associado ao fator de despolarização elétrica, em se tratando de partículas com momento dipolar. Assim, também é possível, utilizando o formalismo proposto por Osborn, associar a despolarização à razão axial encontrada pela microscopia eletrônica de varredura, encontrado um fator forma semelhante ao proposto pela TADC. O detalhamento dessa teoria está descrito no Apêndice A.

A estabilidade coloidal pode ser investigada para um número infinito de dispersões por cuidadosas medidas da taxa de agregação em função dos diferentes parâmetros tais como: o tamanho e forma da partícula, o potencial de superfície e a concentração dos agentes de dispersão⁴⁶⁻⁵¹.

Quando as partículas se agregam podem surgir agregados com formas das mais diversas. Estas não correspondem necessariamente às formas das partículas primárias, e não podem ser tratadas como tal. O processo de agregação aparece, normalmente, quando duas ou mais partículas coloidais se chocam. Nesta situação, dois fenômenos podem ocorrer: (i) elas podem não interagir ou (ii) podem agregar-se formando um aglomerado de duas partículas, o qual não pode ser medido como se possuísse várias vezes a forma das partículas primárias. Este processo pode continuar até que o agregado torne-se suficientemente pesado e sedimente. Assim, a velocidade de sedimentação do agregado é maior do que a das partículas primárias porque o tamanho da unidade hidrodinâmica aumenta, influenciando a distribuição do tamanho de partículas na dispersão. Partículas coloidais podem também estar solvatadas, freqüentemente com pelo menos uma camada de moléculas de solvente firmemente ligada e esta deve ser considerada parte integrante da partícula, inferindo mudanças nas propriedades de superfície, uma vez que o processo de solvatação causa alterações no raio hidrodinâmico das partículas. O raio hidrodinâmico, portanto, está relacionado com a camada de solvente firmemente ligada à superfície da partícula e que é arrastada juntamente com esta

durante o processo de sedimentação. Assim, além da própria dimensão da partícula, a esta deve ser incorporado a dimensão da camada de solvente a qual contribui significativamente para o aumento da dimensão da partícula e também para a sua velocidade de queda livre no meio de dispersão devido às interações decorrentes da camada de solvente com o próprio meio. O raio hidrodinâmico deve ser tratado como a soma entre o raio da partícula mais o raio relativo à camada de solvente arrastada por esta. Solvatação, agregação e coagulação são processos que podem ser evitados ou minimizados escolhendo-se cuidadosamente o meio de dispersão e/ou o agente dispersante⁵¹⁻⁵³.

Correlacionar os fenômenos de superfície com a forma e o tamanho das partículas, juntamente com a teoria de sedimentação, permite aprimorar a caracterização físico-química da dispersão. A utilização da alumina como dispersão justifica-se por ser um material de grande interesse e largamente utilizado na indústria e na pesquisa e, sobretudo por possuir características interessantes no que se refere à forma, distribuição de tamanho e agregação, esta última devido às propriedades eletrocinéticas da superfície das partículas^{2,3,54,55}. As dispersões coloidais de alumina apresentam todas as características coloidais bem como a formação de aglomerados. As diferentes interações partícula-partícula e partícula-solvente, influenciadas pela forma e distribuição de tamanho de partículas, constitui um sistema complexo e interessante para o estudo do comportamento de dispersões. A alumina apresenta, ainda, sensíveis alterações de superfície quando dispersa em meios com diferentes valores de pH. Estas alterações são características dos óxidos metálicos e resumem-se pela adsorção de prótons ou grupos hidroxilas na superfície das partículas^{3,47,48,54,56}. Outra característica interessante desse material é a tendência à hidratação⁵⁷, tipicamente atribuída aos óxidos metálicos.

Interações de compostos orgânicos ou inorgânicos com superfícies de óxidos metálicos são importantes para a química ambiental e do solo⁵⁸, tratamento de água⁵⁸ e uma variedade de disciplinas técnicas⁵⁹. Nos processos coloidais para a fabricação de cerâmica, aditivos orgânicos ou inorgânicos são extensamente utilizados para controlar as forças entre as partículas na suspensão. A qualidade da cerâmica produzida por processo via úmida é determinada principalmente pelo estado da suspensão precursora⁵⁹⁻⁶⁵. Os fatores chave para obter total sucesso na produção de cerâmicas por essas técnicas são a homogeneização e dispersão das

partículas de pó e a própria estabilidade da suspensão. Em geral, a meta nos processos coloidais na produção de pós cerâmicos é alcançar suspensões homogêneas com alta concentração de sólido e propriedades reológicas definidas⁶⁶. As propriedades da suspensão são determinadas por forças atrativas e repulsivas. Forças atrativas do tipo van der Waals podem ser contrabalançadas por forças repulsivas, as quais são resultantes de qualquer sobreposição das duplas camadas elétricas (estabilização eletrostática) e/ou camadas de substâncias adsorvidas na superfície das partículas (estabilização estérica)⁶⁷. Considerando a magnitude das interações atrativas de van der Waals, as forças repulsivas podem ser modificadas num amplo intervalo através de aditivos orgânicos e inorgânicos para contrabalanceá-las. No processamento coloidal de pó de alumina em suspensões aquosas, o controle das propriedades da suspensão é usualmente alcançado pelo ajuste das forças repulsivas da dupla camada elétrica por ambos: (i) protonação ou desprotonação dos grupos hidroxilas (-OH) da superfície, criando assim carga superficial; (ii) ajuste da força iônica (I), ou (iii) adição de adsorventes orgânicos ou inorgânicos específicos, tais como oligo- ou polieletrólitos. Exemplos de eletrólitos ou dispersantes usados na preparação de suspensões aquosas de alumina altamente concentradas são: ácido cítrico^{67,68}, ácido poliacrílico e metacrílico^{50,69,70}, pirofosfatos e polifosfatos^{68,71-73}. Por adsorção na superfície da partícula, estes aditivos causam mudança na carga superficial resultando numa mudança na repulsão da dupla camada. Os sais de polifosfatos constituem interessantes agentes de dispersão para partículas de alumina^{51,73}. As cadeias de fosfato associadas as características de superfície das partículas de alumina são responsáveis pelas alterações na dupla camada elétrica das partículas e conseqüentemente impedem a aglomeração atuando como dispersantes para este tipo de material. Sendo assim, o tamanho das cadeias deve estar diretamente associado à força de ação do dispersante.

Existem muitas técnicas para obter a distribuição de tamanho de partículas. Uma técnica amplamente utilizada, sobretudo no meio industrial, é a sedimentação gravitacional devido à simplicidade de operação do equipamento, rapidez e principalmente aos baixos custos envolvidos^{1,3-5}. Um resumo sobre a técnica de análise de tamanho de partículas pelo método da sedimentação gravitacional e também sobre a teoria de sedimentação pode ser encontrado no Apêndice B.

É conhecido que a velocidade terminal de sedimentação da partícula em condições de queda livre é o parâmetro de interesse central em todas as aplicações.

Essas velocidades são costumeiramente apresentadas na forma adimensional utilizando para isso uma relação entre o coeficiente de arraste ou de arraste e o número de Reynolds⁶. Para partículas esféricas, a relação entre número de Reynolds e o coeficiente de arraste é muito bem conhecida. Assim, é possível estimar a velocidade terminal de sedimentação para uma dada combinação partícula/fluido sob várias condições de interesse prático^{4,5}. Infelizmente, os sistemas reais, tanto em laboratório quanto na indústria, normalmente envolvem partículas não esféricas e fluidos. Neste caso, a velocidade de sedimentação, e conseqüentemente, o comportamento da relação entre o número de Reynolds e o coeficiente de arraste depende da forma e da orientação da partícula em adição às variáveis usuais tais como densidade da partícula e do fluido, viscosidade e temperatura.

Nas últimas décadas, informações analíticas e experimentais têm mostrado aspectos macroscópicos hidrodinâmicos tais como coeficiente de arraste e efeito das parede do contêndor ou condutor para partículas esféricas sedimentando em uma variedade de fluidos. Contudo, pouco é conhecido sobre o comportamento de partículas não-esféricas, principalmente em escala micrométrica em fluidos Newtonianos ou não-Newtonianos, sendo que estas informações se resumem a trechos espalhados em numerosos periódicos inter-disciplinares⁶.

No caso de partículas não esféricas, a sedimentação ocorre com orientação específica da partícula de modo a minimizar os efeito relativo a resistência do fluido, originando assim, um desvio da lei de Stokes devido à forma da partícula. Experimentos com partículas de tamanho da ordem de milímetros e formas variadas vem sendo realizados^{6,74,75} para verificar a influência da forma na velocidade de sedimentação. Esses experimentos, na sua grande maioria, utilizam uma única partícula sedimentando em um fluido, negligenciando os efeitos de agregação e interações partícula-partícula e partícula-solvente. Neste aspecto, este trabalho visa verificar a influência da forma de partículas micrométricas na velocidade de sedimentação, utilizando sistemas reais, ou seja, dispersões coloidais, onde todos os efeitos citados anteriormente, oriundos de sistemas coloidais encontram-se presentes.

O emprego de modelos matemático-estatísticos em conjunto com a técnica experimental de sedimentação pode fornecer resultados que permitem a caracterização das dispersões coloidais com maior exatidão e rapidez, devido à

facilidade de exposição e interpretação dos resultados^{72,73}. Os modelos teóricos de distribuição geralmente empregados são: Gaussiano ou normal, logarítmico ou lognormal e Rosin-Rammler^{1,4,5,10}. Uma vez conhecido os parâmetros do modelo que melhor descreve a distribuição de partículas experimentais em investigação, pode-se utilizá-los na obtenção das constantes características da dispersão, tais como velocidade de sedimentação, força e coeficiente de arraste entre outros e, na própria descrição do sistema experimental^{4,5,15,72,73}. Também neste trabalho, através da linearização das curvas de distribuição acumulada de tamanho de partículas^{72,73} foi possível verificar a influência da concentração de agentes dispersantes nos sistemas coloidais. Ainda, com a aplicação dos modelos, é possível estabelecer faixas de concentração de agentes dispersantes que minimizam o aparecimento de agregados de partículas. Esse procedimento pode poupar tempo e custo na investigação da estabilidade coloidal, especificamente na etapa da escolha e concentração ideal de agentes dispersantes. O desenvolvimento dos modelos estatísticos utilizados neste trabalho encontra-se no Apêndice C.

I.2. OBJETIVOS

A partir do conhecimento da extensa aplicação do método de sedimentação em campo gravitacional para determinação do tamanho de partículas, utilizado tanto no âmbito industrial quanto laboratorial, este trabalho tem como principais objetivos: (i) relacionar os efeitos de diferentes agentes dispersantes a base de polifosfatos com a estabilidade coloidal em dispersões de alumina; (ii) empregar modelos de distribuições estatísticas a fim de refinar os resultados obtidos na sedimentometria; (iii) utilizar a metodologia estatística a fim de encontrar faixas ideais de concentração de dispersante no que tange à estabilidade coloidal e (iv) verificar a influência da forma da partícula na velocidade terminal de sedimentação de partículas micrométricas, inferindo assim um termo de proporcionalidade devido ao fator forma nas relações de Stokes para a sedimentação de partículas.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

II.1. CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS

Alumina, óxido de alumínio, Al_2O_3 , possui peso molecular igual a 101,94 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ com 51,9% de Al e 47,08% de O. Ocorre naturalmente na forma de minerais tais como: bauxita, bayerita, boemita, corundum, diáspora, gibsita. Suas características se aproximam do óxido de alumínio nativo: pó cristalino branco com $d_4^{20} = 4,0$; ponto de fusão elevado, acima de 2000° C; muito duro, atingindo 8,8 na escala de Mohs. É um isolante com resistividade elétrica de aproximadamente $1,2 \times 10^{13} \text{ ohms}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 300°C. Praticamente insolúvel em água e em solventes orgânicos apolares, baixa solubilidade em soluções alcalinas com formação de hidróxidos. Possui diversas fases cristalinas sendo a fase corundum a mais estável. Muito utilizada como adsorvente, dessecante e abrasivo, na manufatura de materiais cerâmicos, isolantes e resistores entre outras aplicações.

Neste trabalho, foram utilizadas amostras comerciais de alumina, conforme descrito na Tabela 1, a qual inclui o código das amostras.

Tabela 1. Descrição e código das amostras de alumina.

Descrição das amostras	Código utilizado
Alumina ALCOA APC 2011 micronizada	ALCOA
Óxido de Alumínio ativado com ácido fraco, Brockmann I, ~150 mesh, 58Å - Aldrich: 26,774-0	ALDRICH
Amostra ALDRICH deixada em moinho de bolas tipo rolete por 3h/90rpm	ALDRICHMB

II.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

II.2.1. Análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA)

As curvas TG e DTA foram obtidas através do módulo de análise térmica simultâneo, SDT 2960 TA Instruments, capaz de operar da temperatura ambiente até 1500°C. Os termopares para amostras e referência são de Pt-Pt/Rh 13%, com sensibilidade da balança de 0.1µg e precisão de ± 1%, capacidade de peso de 200mg (350mg incluindo os cadinhos), sensibilidade ΔT (DTA) de 0.001°C. O sistema foi calibrado com relação ao peso TGA padrão, linha base DTA e temperatura, usando índio de alta pureza.

As curvas foram obtidas em cadinho de alumina de 40µL, referência de α -Al₂O₃, em atmosfera dinâmica de ar sintético, 100 mL min⁻¹, e razão de aquecimento de 20°C min⁻¹ no intervalo de 40°C a 1200°C e massa da amostra de aproximadamente 10 mg.

II.2.2. Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X das amostras de alumina foram obtidos pelo método do pó no difratômetro SIEMENS D5000, no intervalo de 20 a 120 graus em 2θ , utilizando radiação K α do cobre ($\lambda=1,5418$ Å) com monocromador curvo de grafite e velocidade de varredura de 0,020°/10 segundos em 2θ . Estes difratogramas foram utilizados para a determinação do tamanho médio dos cristalitos pelo método de Scherrer^{76,77}. As larguras à meia altura dos perfis de difração (FWHM) dessas amostras foram obtidas através do programa FIT contido no software DIFRAC-AT da SIEMENS, utilizando-se a função pseudo-Voigt.

No caso das análises de rotina a velocidade de varredura foi alterada para 0,020°/1 segundo por passo em 2θ e para as amostras referentes aos sais de polifosfato as análises foram obtidas de 4 a 70 graus em escala de 2θ , velocidade de varredura de 0,05°/1 segundo por passo em 2θ .

II.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL-JSM T330A. As amostras de alumina foram dispersas em etanol, utilizado como fixador, em lamínulas de vidro previamente coladas em suportes de alumínio com 12 mm de diâmetro e recobertas com ouro depositado por “*sputtering*”, através de um metalizador EDWARDS 150B.

II.2.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As micrografias eletrônicas de transmissão das amostras foram obtidas no Microscópio Eletrônico e Transmissão Philips MC200. As suspensões dos pós foram preparadas em isopropanol (0,3 % em massa) e depositadas em suporte de cobre previamente recobertas com um filme fino de carbono depositado por “*sputtering*”.

II.2.5. Espectroscopia vibracional infravermelho (IV)

Os espectros das amostras foram obtidos em pastilha de KBr previamente seco em estufa a 120°C por 24 horas na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} , utilizando-se um espectrômetro FTIR SPECTRUM 2000 Perkin Elmer. Os espectros das amostras de alumina utilizadas na avaliação morfológica pela TADC foram obtidas no mesmo equipamento na faixa espectral de 700 a 200 cm^{-1} com resolução de 1 cm^{-1} . As pastilhas foram preparadas em CsI previamente seco na proporção de 1:100 (m/m).

II.2.6. Potencial zeta e mobilidade eletroforética

As amostras de alumina foram dispersas em água deionizada de alta pureza (constante dielétrica de 78,54, viscosidade de 0,89 mPa.s, índice de refração de 1,332 e condutividade de 18 mS) e com força iônica previamente ajustada em 10^{-3}M com NaCl. Cada dispersão foi preparada com 0,3 mg de amostra em 30 mL de água resultando na concentração final de 10 mgL^{-1} . Foram preparadas sete dispersões para cada amostra nas quais variou-se o pH de uma unidade, desde 3 até 9, com adição de HCl ou NaOH. As dispersões foram homogeneizadas em banho de ultrassom por 40 minutos e então, deixadas em repouso por 60 minutos. Após este

procedimento o corpo de fundo presente nas amostras foi descartado e a suspensão estável teve seu pH novamente corrigido para os valores iniciais, respeitando-se o intervalo de pH proposto. Todas as medidas foram realizadas à temperatura de $25^{\circ}\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ no equipamento Malvern Zetamaster no Departamento de Engenharia Hidráulica da EESC-USP.

II.2.7. Área superficial

As amostras foram deixadas em estufa a 120°C por 24 horas para eliminar vapores de água adsorvidos na superfície e transferidas diretamente para o porta amostra do equipamento Medidor de superfície específica CG2000 – CG Instrumentos Científicos, o qual utiliza o método de adsorção de nitrogênio e as isotermas de BET.

II.2.8. Cromatografia por troca iônica

A solução concentrada de polifosfato de sódio foi passada numa coluna cromatográfica com $\text{Ø}2.6 \times 95\text{cm}$ e foi preenchida com resina de troca iônica Dowex 1-X4, 100~200 mesh, na forma de cloreto. A coluna foi eluída com a solução de KCl (0,2-0,47M) pela técnica do gradiente de eluição tamponada a pH 4,5 com ácido acético-acetato de sódio 0,02M. A velocidade de eluição foi de 200mL/h e realizada à temperatura ambiente. Em cada fração de 20 mL realizou-se o teste de azul de molibdato (5.00 mL de solução de molibdato de amônio 0,02M em ácido sulfúrico 5M e 2.00 mL de sulfato de hidrazina 0,012M a 1,00 mL da fração eluída). A mistura dos reagentes foi aquecida a 95°C , resfriada rapidamente e medida em espectrofotômetro. A solução de cada componente particular isolado foi concentrada pela adição de 1g da resina de troca iônica colocada em uma microcoluna ($\text{Ø}0,5\sim 0,6\text{cm}$) eluída com aproximadamente 1 mL de solução de cloreto de tetraetilamônio 1M. Foi adicionado 2,00 mL de cloreto de magnésio 1M a cada 3,00 mL da fração obtida com a eluição na microcoluna. O pH foi ajustado a pH 10 com adição de hidróxido de amônio e então adicionou-se acetona em excesso para ocorrer a precipitação do sal de polifosfato de tetraetilamoniomagnésio. O sal foi recristalizado em meio etanólico, o excesso de solução foi removido por filtração e o

sal obtido foi estocado em dessecador para posterior caracterização por MAS RMN de ^{31}P , XRD e espectroscopia.

II.2.9. Ressonância magnética nuclear no estado sólido (MAS RMN)

Espectros de ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{31}P foram obtidos para algumas amostras de sais de polifosfato de tetraetilamoniomagnésio preparados a partir dos sais isolados na cromatografia por troca iônica. Os espectros de MAS RMN ^{31}P foram obtidos num espectrômetro Bruker AC-300 FT NMR operando na frequência de fósforo de 121,42 MHz à temperatura ambiente em colaboração com o Instituto de Química da UNICAMP. Os espectros foram adquiridos com pulso de excitação de $5\mu\text{s}$ ($\pi/2$), ciclos de 5 segundos (2000 varreduras), rotação de 6MHz e o deslocamento químico, em ppm, foi medido em relação à H_3PO_4 85%.

II.2.10. Sedimentometria

Para aplicação dos modelos estatísticos foram preparadas dispersões das amostras em solução aquosa de pirofosfato de sódio ($\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) e polifosfato de sódio ($\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$) ambas nas concentrações de 0,05%, 0,1%, 0,2% e 0,3% (m/V) utilizando massas de 4,0g, 3,5g e 2,0g para as amostras ALCOA, ALDRICHMB e ALDRICH, respectivamente, em 25 mL da solução contendo o dispersante. Apenas no caso da amostra ALDRICH, foi utilizado solução etanólica a 20% para aumentar a viscosidade do meio de dispersão. Um dos sais de polifosfato isolado por cromatografia (amostra P10) também foi testado como dispersante para a amostra ALCOA em solução aquosa nas concentrações de 0,5% e 0,1% (m/V), utilizando as mesmas concentrações de alumina como indicado anteriormente para os dois outros dispersantes. As dispersões foram submetidas à sonda de ultra-som por dois minutos, divididos em quatro pulsos de 30 segundos cada, para resuspensão e homogeneização e, então, transferidas para a célula de medida do equipamento por meio de uma bomba peristáltica, tomando-se o cuidado de eliminar bolhas de ar na célula de medida. Todas as medidas foram realizadas à 26°C, Nesta temperatura, a viscosidade e densidade do meio são, respectivamente, 0,873 mPa.s e 0,997 g.cm⁻³, para os três meios de dispersão utilizados, a saber, pirofosfato e

polifosfato de sódio e a amostra P10. A solução etanólica 20% apresenta viscosidade e densidade de 1,75 mPa.s e 0,946 g.cm⁻³, respectivamente, a 26°C. As curvas de sedimentação das dispersões acima mencionadas foram obtidas no equipamento Sedigraph 5000ET Micromeritics® cuja descrição detalhada do princípio da medida e do modo de operação encontra-se no Apêndice B.

A fim de verificar a influência da forma da partícula na velocidade de sedimentação foram preparadas e medidas 20 dispersões das amostras variando a viscosidade e a densidade do meio, estabelecendo assim, diferentes números de Reynolds (relação entre forças de inércia, densidade e viscosidade, que se contrapõem ao movimento de corpos submersos) para cada sistema disperso investigado. Tomou-se o cuidado de utilizar o dispersante que apresentou melhor resultado conforme às análises realizadas com a aplicação dos modelos estatísticos para cada amostra. Para que a lei de Stokes seja válida, o número de Reynolds deve ser menor do que 0,3. Desta forma, utilizando a equação (II.01) foi possível estabelecer valores de viscosidade e densidade do meio de dispersão a fim de que o número de Reynolds sofra variações apenas no intervalo válido para a lei de Stokes.

$$Re = \frac{\rho_f u_{St} D}{\eta} \quad (II.01)$$

Cálculos preliminares tomando a densidade do meio de dispersão aproximadamente igual a unidade foram utilizados para restringir o intervalo de variação para a viscosidade. Foram utilizados valores tabelados na literatura para encontrar meios de dispersão que apresentam, em determinada temperatura, os valores de viscosidade e densidade requeridos para variar o número de Reynolds no intervalo desejado. Como pode ser verificado pela equação (II.01), os valores de velocidade terminal de sedimentação e do diâmetro da partícula são dois parâmetros necessários para se calcular o número de Reynolds. Esses parâmetros foram obtidos através dos perfis de sedimentação otimizados, ou seja, ausência de agregados, nos quais foram aplicados os modelos estatísticos, e tamanho médio de partículas em concordância com os observados pelas micrografias eletrônicas de varredura. Desta forma foi possível determinar o diâmetro médio das partículas e através da equação (II.02), obter a velocidade terminal correspondente. Os valores dos dois parâmetros encontrados foram substituídos na equação (II.01) juntamente com a viscosidade e densidade do meio de dispersão o que possibilitou o cálculo do número de Reynolds.

$$u_{St} = \frac{(\rho_s - \rho_f)gD^2}{18\eta} \quad (\text{II.02})$$

A descrição das amostras experimentais das dispersões preparadas encontra-se na Tabela 2 e a coluna N° é apenas para identificar as amostras e correlacioná-las com os valores apresentados na Tabela 16, Capítulo III seção 5.

Tabela 2. Descrição das dispersões utilizadas para avaliar a influência da forma da partícula na velocidade de sedimentação

Amostra	Meio de Dispersão				Número de Reynolds	N°
	Viscosidade (mPa.s)	Densidade (g.cm ⁻³)	Temperatura (°C)	Descrição		
ALCOA (P0,05%); D = 2,67µm	2,030	1,121	36	Sacarose 30%	1,141E-05	1
	1,680	0,894	36	Etanol 40%	8,996E-06	2
	1,370	0,942	34	Etanol 20%	1,487E-05	3
	1,080	1,015	34	Etilenoglicol 20%	1,099E-05	4
	0,801	0,996	30	Água	3,012E-05	5
	0,737	0,994	34	Água	5,706E-05	6
	0,274	0,772	36	Acetona	3,386E-03	7
ALDRICH (P0,20%); D = 32,80 µm	7,250	1,092	36	Etilenoglicol 90%	1,172E-03	8
	2,030	1,121	36	Sacarose 30%	1,648E-02	9
	1,680	0,894	36	Etanol 40%	1,448E-02	10
	1,370	0,942	34	Etanol 20%	2,952E-02	11
	1,080	1,015	34	Etilenoglicol 20%	3,312E-02	12
	0,801	0,996	30	Água	5,460E-02	13
	0,708	0,994	36	Água	6,905E-02	14
ALDRICHMB (H0,20%); D = 4,03 µm	1,680	0,894	36	Etanol 40%	4,257E-04	15
	1,370	0,942	34	Etanol 20%	6,744E-05	16
	1,080	1,015	34	Etilenoglicol 20%	9,757E-05	17
	0,801	0,996	30	Água	1,017E-04	18
	0,737	0,994	34	Água	1,948E-04	19
	0,274	0,772	36	Acetona	1,340E-03	20

*Os números entre parênteses abaixo da designação de cada amostra corresponde a porcentagem de dispersante adicionado a cada meio, sendo: P=Pirofosfato de sódio e H=polifosfato de sódio.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Como os compostos utilizados são comerciais, numa primeira etapa verificou-se as características estruturais dos mesmos através da difratometria de raios X. Os difratogramas apresentados na Figura 2 mostram que, para a amostra da ALCOA há uma única fase cristalina identificada como α - Al_2O_3 através da ficha JCPDF 42-1468, como indicado pela Figura 5. A amostra ALDRICH, contudo, mostrou-se como uma mistura de oxihidróxido de alumínio cuja composição, ou seja a quantidade de água/hidróxido presentes na amostra não pode ser identificada apenas pela DRX.

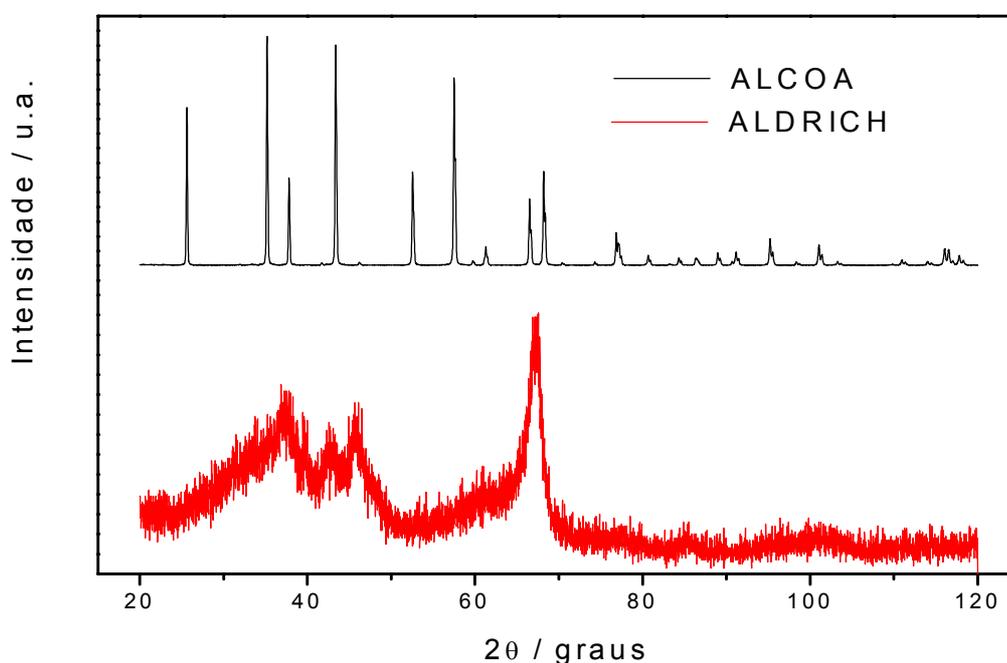


Figura 2. Difratogramas de raios X das amostras de alumina ALCOA e ALDRICH sem tratamento prévio.

Submeteu-se a amostra de alumina ALDRICH à análise térmica e o resultado é mostrado na Figura 3. A curva TG (Figura 3) mostra a perda de massa de aproximadamente 6% no intervalo de 40°C a 1200°C.

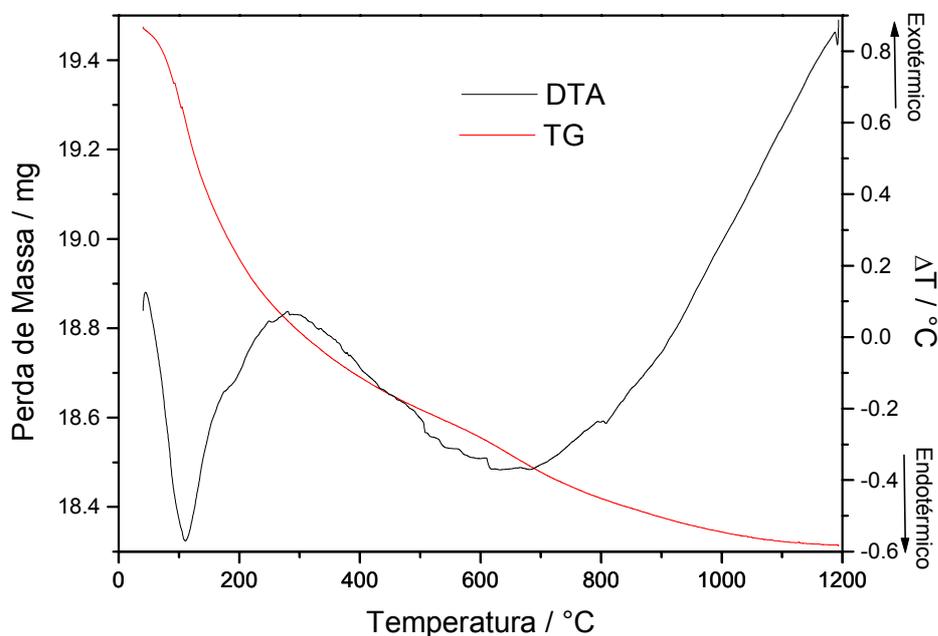


Figura 3. Curva de análise termogravimétrica (TG) e de análise térmica diferencial (DTA) para a amostra de alumina ALDRICH.

Observa-se pela Figura 3 que é muito difícil obter dados precisos quanto à composição da amostra devido à ausência de patamares bem definidos na curva TG. Contudo, através da análise térmica diferencial (DTA) nota-se muito bem definido o pico endotérmico característico de perda de água numa temperatura próxima a 110°C além de outro pico endotérmico mais alargado, na região de 400°C a 900°C, centrado em aproximadamente 600°C, característico da perda de hidroxilas, a qual ocorre lentamente num grande intervalo de temperatura. Pode-se portanto, verificar uma quantidade de água provavelmente adsorvida na amostra e também hidroxila coordenado à estrutura da α -Al₂O₃. A amostra ALDRICH foi então submetida a um tratamento térmico em mufla por 4 horas a 1100°C com uma rampa de aquecimento e de resfriamento de 20°C.min⁻¹. Após este tratamento térmico efetuou-se nova análise térmica e de difratometria de raios X. O resultado da análise térmica (Figura 4) mostra pela curva termogravimétrica que após o tratamento térmico a perda de massa que anteriormente foi de 6% passou à aproximadamente 0,73% o que está dentro do ruído do equipamento o qual encontra-se na faixa de

$\pm 1\%$. Assim, pode-se dizer que a amostra não é mais mistura de oxihidróxido de alumínio. Ainda pela Figura 4 nota-se a presença de um pico endotérmico na região de 110°C que, como anteriormente, deve ser atribuído à água adsorvida na amostra, também observada pela pequena perda de massa na curva TG, mesmo que esta encontra-se já no limite de detecção do equipamento. A explicação para este fato pode ser dada em função do gás utilizado (ar sintético). Normalmente, o gás carrega consigo pequena quantidade de água na forma de vapor que pode ser adsorvido na superfície da amostras.

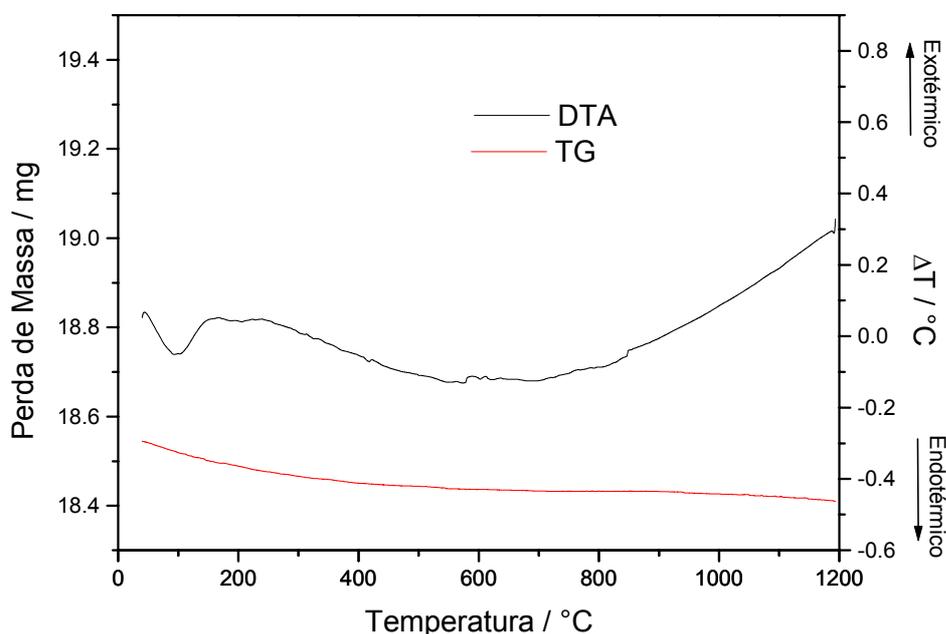


Figura 4. Curva de análise termogravimétrica (TG) e de análise térmica diferencial (DTA) para a amostra de alumina ALDRICH após o tratamento térmico em mufla por 4 horas a 1100°C com rampa de aquecimento/resfriamento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Outro fato que chama a atenção nas curvas DTA é a ausência de um patamar definido após o segundo pico endotérmico (Figuras 3 e 4). Este comportamento é típico de materiais que sofrem compactação, caso da alumina, durante o processo de aquecimento em temperaturas mais elevadas. Durante a compactação, o material perde contato com as paredes laterais e também com o fundo do cadinho e a diferença de temperatura deixa de ser medida entre a amostra e a referência, passando a ser obtida entre a amostra mais ar e a referência resultando na ausência do patamar.

A fim de comprovar o resultado revelado pela análise termogravimétrica, a amostra foi submetida a uma nova análise por difratometria de raios X, cujo resultado, apresentado na Figura 5, revelou uma única fase na amostra identificada como sendo α -Al₂O₃. Pode-se ainda observar pela comparação das Figuras 2 e 5 que após o tratamento térmico a amostra ALDRICH apresenta os mesmos picos de difração da amostra ALCOA, caracterizando a mesma estrutura cristalina.

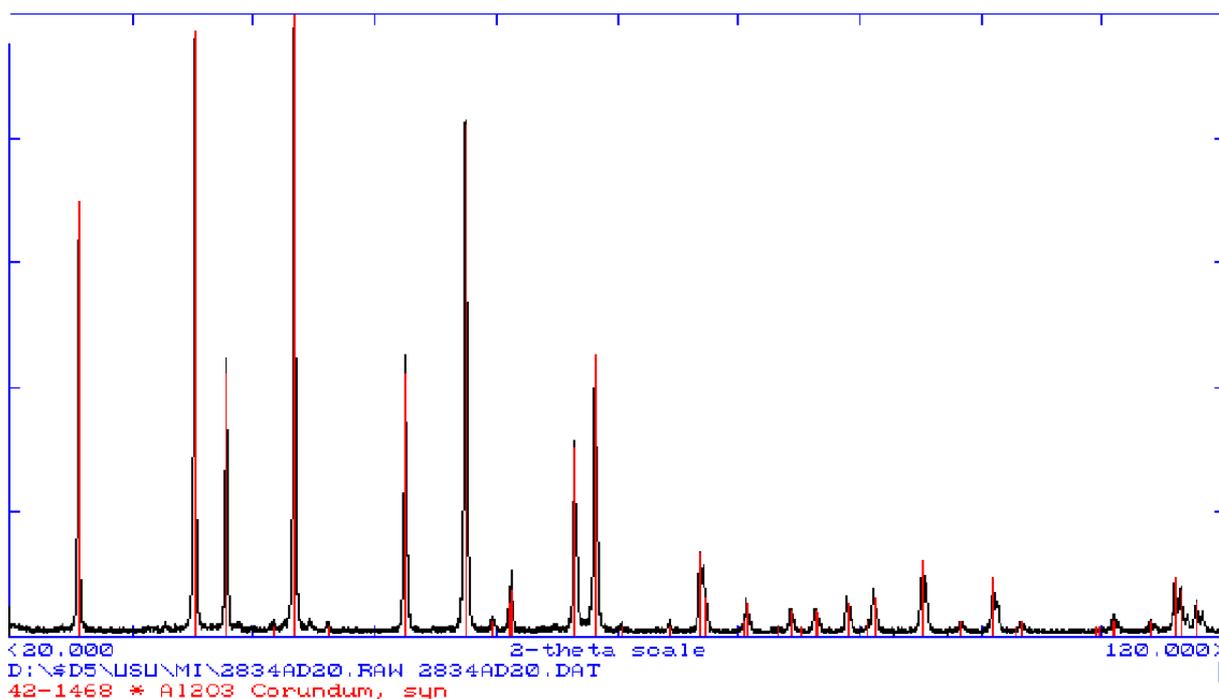


Figura 5. DRX da amostra ALDRICH após tratamento térmico a 1100°C por 4 horas comparada a ficha JCPDF n° 42-1468 (α -Al₂O₃).

Para eliminar uma variável experimental entre as amostras a alumina ALCOA também foi submetida ao mesmo tratamento térmico que a amostra ALDRICH e o difratograma de raios X não apresentou alterações. Uma vez identificada a estrutura cristalina das amostras por DRX resolveu-se usar a alumina ALDRICH para obtenção de uma terceira amostra através da passagem da mesma por um moinho de bolas tipo rolete por 3 horas a 90 rpm a fim de promover a quebra dos agregados pelo processo de moagem. Esta terceira amostra foi denominada de ALDRICHMB.

Em função dos resultados apresentados para a amostra ALDRICH, investigou-se a transição de fase da alumina por DRX e espectroscopia vibracional na região do infravermelho^{78,79}, para melhor compreender as consequências de moléculas de água adsorvidas ou coordenadas à estrutura da alumina. Os

resultados de DRX encontram-se na Figura 6, através da qual pode-se notar claramente que existe um arranjo sistemático dos planos cristalinos da amostra em função da temperatura.

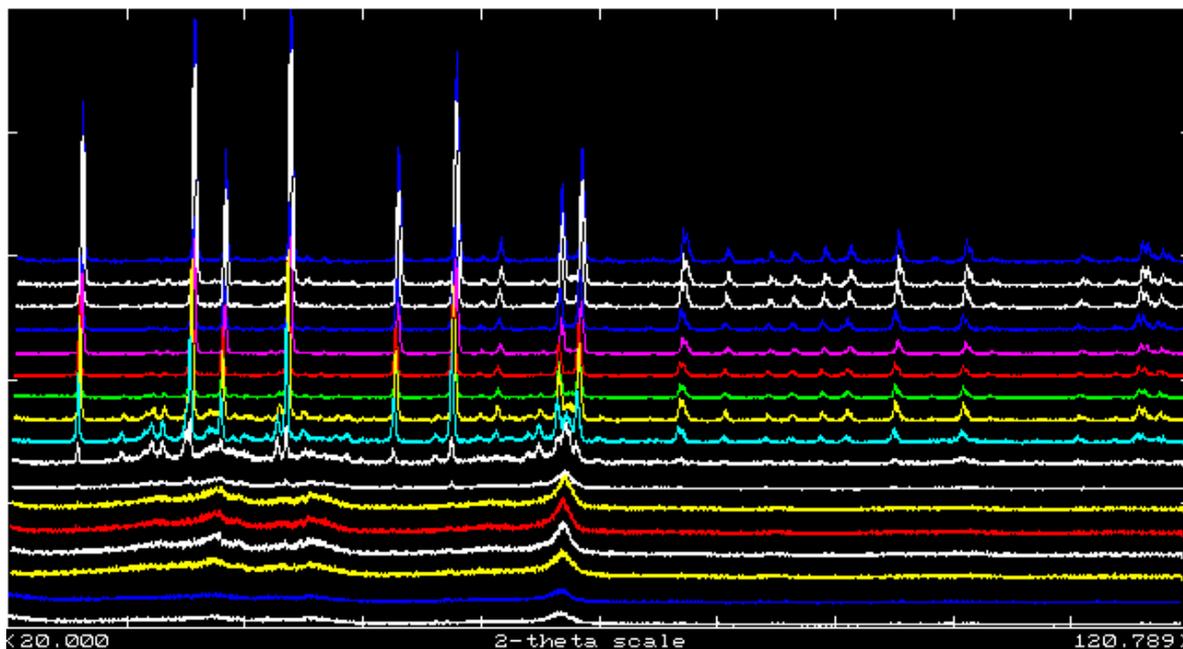


Figura 6. Difratogramas de raios X em função da temperatura para a amostra ALDRICH no intervalo de 20 a 120 em 2θ . No sentido ascendente, as temperaturas são: ambiente, 300, 600, 900, 950, 1000, 1050 e 1100 °C (após: 0, 20, 40, 80, 100, 120, 160, 180, 200 e 240 min), respectivamente.

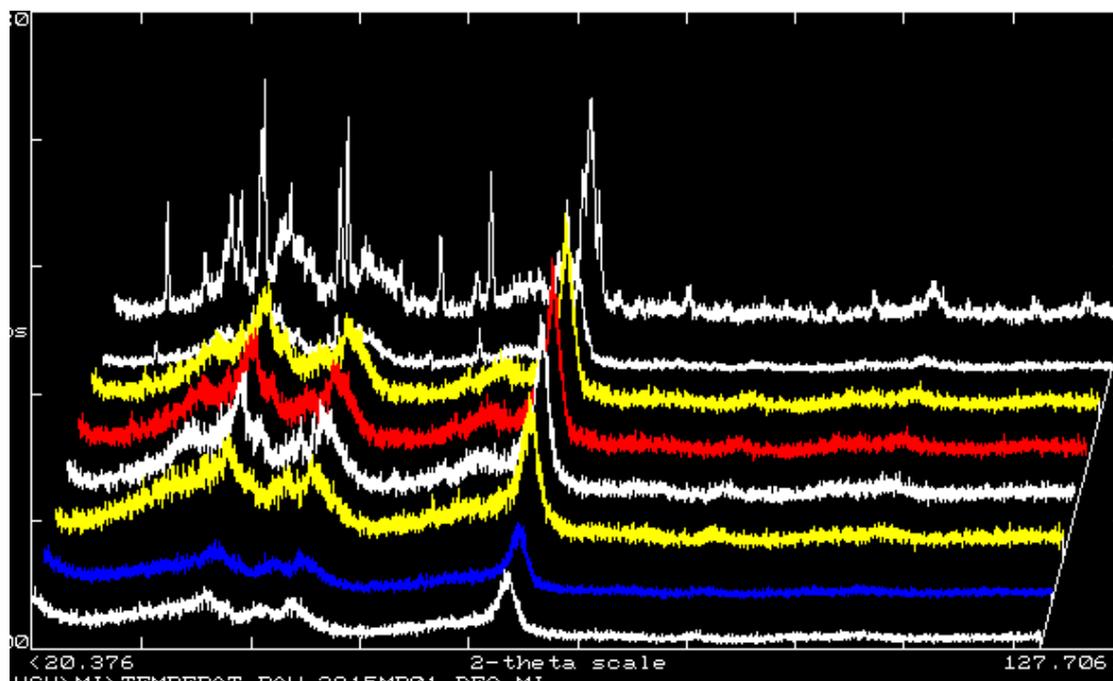


Figura 7. Difratogramas de raios X em função da temperatura para a amostra ALDRICH correspondente ao intervalo de 25°(ambiente) até 1100°C (sentido ascendente da figura) detalhando os DRX apresentado na Figura 6.

A Figura 7 apresenta apenas os oito primeiros difratogramas, tornado possível uma melhor visualização da evolução estrutural no intervalo de temperatura desde a ambiente até 1100°C, onde observa-se o início da formação da última estrutura indicada após o tratamento térmico a 1100°C por 240 min, α -Al₂O₃.

Tratando-se de amostras comerciais, fato este que não permite acesso à preparação e posteriores tratamentos aos quais a amostra foi submetida, a maior dificuldade encontra-se em caracterizar as fases presentes na amostra antes de submetê-la à qualquer tratamento prévio. Torna-se difícil visualizar através das Figuras 6 e 7 que as transições mais significativas ocorrem em torno das temperaturas de 600, 950, 1050, 1100 e 1100°C (após 40 min). Assim, as fases encontradas por DRX para estas temperaturas estão indicadas na Figura 8 e o padrão de difração da amostra após o tratamento térmico à 1100°C por 4 horas.

Antes do tratamento térmico, suspeitava-se que a amostra estava na forma de oxihidróxido de alumínio, porém, com uma pequena quantidade de água ou grupos —OH presentes, devido à baixa perda de massa apresentada na análise térmica. Esta suspeita foi confirmada por DRX e pode-se observar que a amostra ALDRICH apresenta-se como uma mistura de AlO(OH) ou diáspora e γ -Al₂O₃. A fase γ -Al₂O₃ encontra-se em maior quantidade e a fase diáspora é rica e grupos —OH justificando o pico endotérmico centrado em 600°C revelado pela análise térmica. Nesta temperatura, 600°C, aparecem padrões de difração de raios X discretos correspondentes à formação de uma nova fase, δ -Al₂O₃, embora a fase predominante continua sendo a γ -Al₂O₃. A 950°C, a fase diáspora desaparece por completo o que também foi indicado pela análise térmica através do pico endotérmico centrado em 600°C e que se estende até próximo a 900°C. Na temperatura de 950°C, a fase δ -Al₂O₃ aparece em maior quantidade ao passo que a fase γ -alumina desaparece. Inicia-se, também nesta temperatura, a formação de duas novas fases, θ -alumina e α -alumina, ambas presentes em proporções muito parecidas. Em 1050°C as três fases continuam presentes sendo que a fase δ -alumina diminui pouco e as fases α -alumina e θ -alumina aumentam. A fase α -alumina começa a aparecer em maior quantidade e com padrões de difração mais definidos indicando o início da cristalização da amostra. A 1100°C e 1100°C após 40 minutos de aquecimento, observa-se a diminuição da fase δ -alumina e a formação expressiva de ambas as fases, α -alumina e θ -alumina.

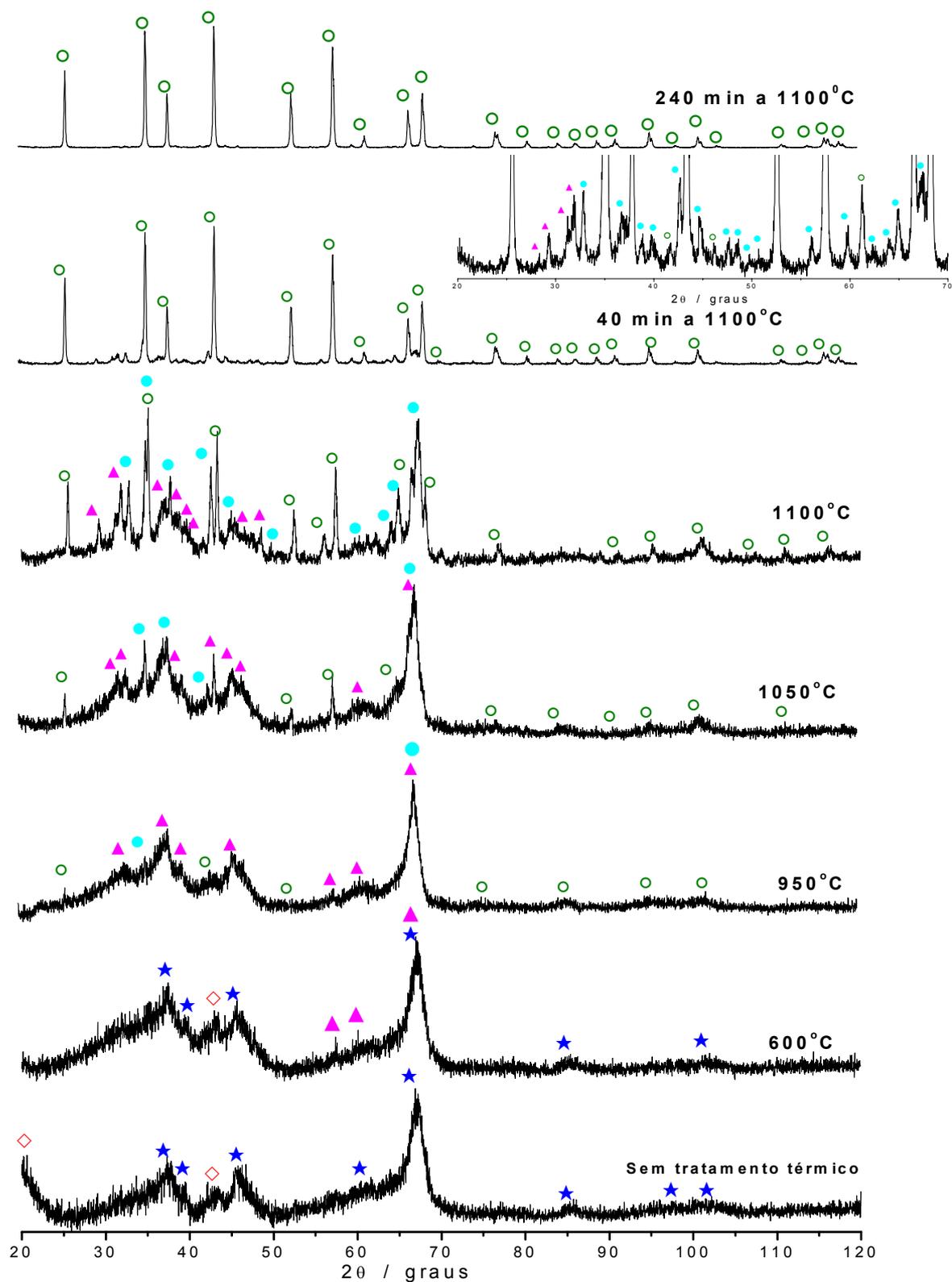


Figura 8. Padrões de DRX e identificação das fases da amostra ALDRICH em diferentes temperaturas: (\diamond) Diaspora- $\text{AlO}(\text{OH})$; (\star) γ - Al_2O_3 ; (\blacktriangle) δ - Al_2O_3 ; (\bullet) θ - Al_2O_3 ; (\circ) α - Al_2O_3 . O detalhe refere-se à temperatura de 1100°C após 40 min no intervalo de 20 a 70 graus em 2θ .

A definição dos padrões de difração também aumenta indicando que as duas fases que estão se formando são mais cristalinas de que a fase δ -alumina que apresenta padrão de difração mais alargados. Ao final do tratamento térmico apenas a fase α -alumina está presente e os padrões de difração estão completamente definidos indicando uma alta cristalinidade na amostra, o que pode ser verificado pelas Figuras 5 e 8. Com exceção da fase diáspora, os dados obtidos estão de acordo com a literatura⁷⁸, conforme verificado na Figura 9.

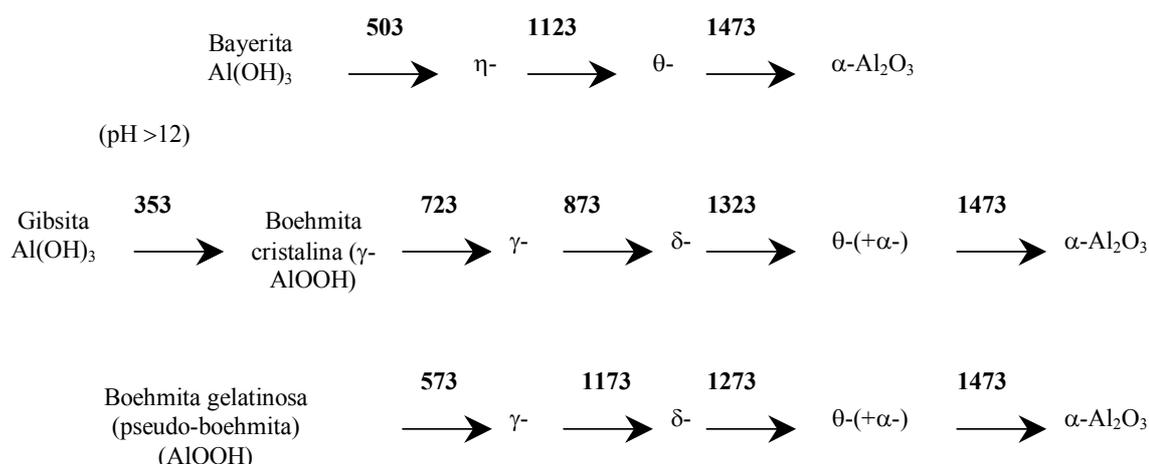


Figura 9. Transições de fase de hidróxido de alumínio até corundum. Os valores acima das setas indicam as temperaturas de transição em K.

A desidroxilação de aluminas também foi acompanhada por espectroscopia IV devido aos rearranjos estruturais dos compostos durante esse processo⁷⁹. Nos óxidos de alumínio, o átomo de alumínio pode ter diferentes tipos de coordenação com os átomos de oxigênio^{80,81}. Se a coordenação é octaédrica (AlO_6), os modos de estiramento (ν) e deformação (δ) da ligação Al-O são esperados na região de $500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ e $330\text{-}450\text{ cm}^{-1}$, respectivamente⁸⁰⁻⁸². Entretanto, numa coordenação tetraédrica (AlO_4) os modos de estiramento são esperados no intervalo restrito de $750\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ e os modos de deformação⁷⁹⁻⁸² entre 250 e 320 cm^{-1} . A coordenação Al—O em aluminas com estruturas do tipo diáspora, boemita e α -alumina é puramente octaédrica e em aluminas do tipo γ^- , δ^- e θ^- -alumina, correspondentes às fases de transição, bem como algumas aluminas hidratadas, apresentam ambos os tipos de coordenação, octaédrica e tetraédrica^{78,79}. De acordo com os resultados obtidos pela espectroscopia IV apresentados na Figura 10, nota-se frente às atribuições mencionadas na Tabela 3, que à temperatura ambiente, a amostra

ALDRICH possui coordenação octaédrica devido às bandas de absorção referentes à ligação Al—O que aparecerem na região característica da coordenação octaédrica, de 500 a 700 cm^{-1} , o que está em concordância com a literatura. Nota-se também a presença de uma banda em 1646 cm^{-1} devido à deformação da ligação H—O—H. Ainda na temperatura ambiente, aparecem duas bandas de absorção em 1161 cm^{-1} e 1092 cm^{-1} devido ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação Al—O—H, respectivamente. Os dois fatos, a presença da banda de deformação da água e dos estiramentos da ligação alumínio-hidroxila, não deixam dúvidas quanto à hidratação da amostra, o que concorda com os resultados da DRX e da análise térmica. As demais bandas em 638 cm^{-1} e 507 cm^{-1} são atribuídas respectivamente ao estiramento e a deformação da ligação Al—O devido à coordenação octaédrica; a banda em 735 cm^{-1} e o ombro em 850 cm^{-1} ao estiramento da ligação Al—O devido à coordenação tetraédrica, provavelmente pela presença da fase γ -alumina indicada pela DRX.

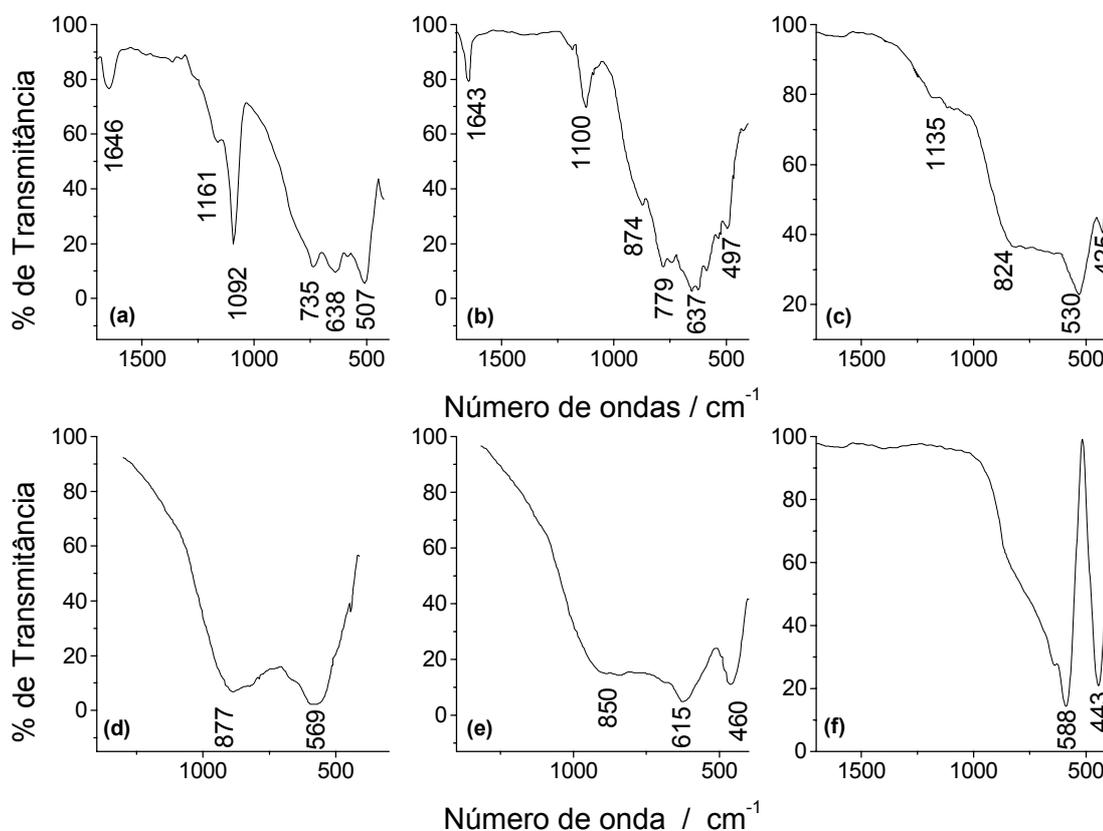


Figura 10. Espectros IV da amostra ALDRICH indicando a alteração da coordenação Al—O nas temperaturas: (a) ambiente, (b) 600°C, (c) 950°C, (d) 1050°C, (e) 1100°C e (f) 1100°C após 4 horas de aquecimento.

Para a amostra aquecida a 600°C, o espectro IV também apresenta a banda de deformação da água em 1643 cm⁻¹. Contudo, a intensidade das bandas relativas aos estiramentos simétrico e assimétrico da ligação Al—O—H, é fraca, em contraste com a intensidade média encontrada à temperatura ambiente. Este fato mostra uma diminuição no número de ligação alumínio-hidroxila em acordo com a análise térmica e com a DRX. A banda de absorção em 874 cm⁻¹ indica o aparecimento de uma fase com coordenação tetraédrica, conforme indicado também pela DRX devido às fases γ - e δ -alumina. Esta banda aparece como um ombro próximo a 850 cm⁻¹ à temperatura ambiente, indicando a mistura de fase γ -alumina e diáspora.

Tabela 3. Posição (cm⁻¹) e intensidade das bandas observadas nos espectros IV da amostra ALDRICH aquecida em diferentes temperaturas e respectivas atribuições.

Ambiente	Temperatura					Atribuição
	600°C	950°C	1050°C	1100°C	1100°C/4h	
1646 m	1643 m					δ O—H—O
1161 m	1152 fr	1135 m				δ_{as} Al—O—H
1092 f	1100 m					δ_s Al—O—H
735 mf	779 o, f	824 f	877 mf	850 mf		ν AlO ₄
638 mf	637 mf			615 mf	638 mf	ν AlO ₆
580 f	572 f	530 mf	569 mf		588 mf	
507 mf	497 f	425 f		460 mf	443 mf	δ AlO ₆

mf, muito forte; f, forte; m, média; fr, fraca; o, ombro; δ , deformação; ν , estiramento

As amostras tratadas termicamente a 950°C, 1050°C e 1100°C não apresentam a banda de deformação da água e também as bandas atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico da ligação Al—O—H, mostrando que a água adsorvida e os grupos hidroxilas estão ausentes. Contudo, ainda existe a mistura de coordenação tetra e octaédrica devido às bandas em 824 cm⁻¹, 877 cm⁻¹ e 850 cm⁻¹, atribuídas ao estiramento da ligação Al—O devido à coordenação tetraédrica octaédrica e as demais bandas ao estiramento e deformação da ligação Al—O devido à coordenação octaédrica (Tabela 3). A amostra aquecida a 1100°C por 4 horas não apresenta mais a banda atribuída à coordenação tetraédrica, mostrando apenas as bandas de deformação e estiramento devido à coordenação octaédrica, de acordo com a literatura uma vez que a única fase presente nestas condições é a

fase α -alumina cuja coordenação é puramente octaédrica. Ainda para a caracterização estrutural, a Figura 11 apresenta DRX para as três amostras com um tempo de aquisição maior (10.0 segundos por passo). Esta velocidade de varredura melhora a resolução dos difratogramas de raios X e possibilita o cálculo do tamanho médio do cristalito.

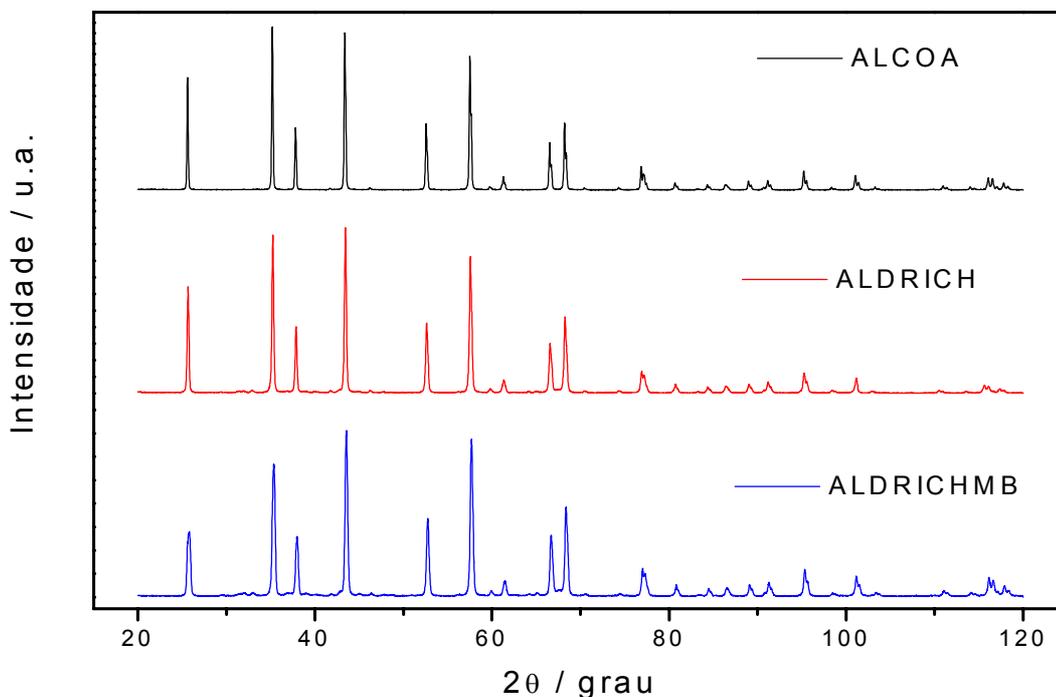


Figura 11. DRX das amostras ALCOA, ALDRICH e ALDRICHMB após tratamento térmico em mufla por 4 horas a 1100°C com rampa de aquecimento/resfriamento de 20°C.min⁻¹. Velocidade de varredura de 0.02°/10,0 segundos por passo em escala de 2θ.

A largura à meia altura dos picos de difração foi obtida dos DRX da Figura 11 com o programa FIT contido no software DIFRACT-AC da SIEMENS, utilizando a função pseudo-Voigt. Utilizou-se como padrão de difração uma amostra de BaF₂ para descontar o alargamento experimental dos picos de difração. O método de Scherrer^{76,77,83} é bastante simples e considera apenas o alargamento devido ao tamanho médio do cristalito. Scherrer relaciona o tamanho médio do cristalito (t_c) com a largura a meia altura (β_c):

$$t_c = \frac{K_S \lambda}{\beta_c \cos \theta_\beta} \quad (\text{III.01})$$

sendo que t_c é proporcional à distância d_{hkl} e K_S , denominada de constante de Scherrer a qual depende da forma dos cristalitos e admite valores próximos da unidade⁷⁶ e λ é o comprimento de onda da radiação X. A principal inconveniência

deste método é atribuir β somente ao tamanho do cristalito, desprezando a contribuição das microdeformações. Para determinar β com precisão satisfatória, deve-se corrigir o alargamento instrumental. A partir dos valores de β medido dos perfis do padrão e da amostra pode-se calcular o alargamento devido ao tamanho do cristalito. Portanto, para perfis com forma Gaussiana considera-se a relação:

$$\beta_G^2 = \beta_a^2 - \beta_p^2 \quad (\text{III.02})$$

ou Lorentziana:

$$\beta_L = \beta_a - \beta_p \quad (\text{III.03})$$

com β_a igual a largura à meia altura da amostra e β_p do padrão. Como na maioria dos casos os perfis apresentam tanto uma componente Gaussiana quanto uma Lorentziana, pode-se considerar a média:

$$\beta_c = \frac{(\beta_a^2 - \beta_p^2)^{1/2} + (\beta_a - \beta_p)}{2} \quad (\text{III.04})$$

A partir do valor de β_c corrigido da equação (III.04) e aplicando-o na equação (III.01), obtém-se o valor do tamanho médio do cristalito. Os valores obtidos para a largura à meia altura para vários picos de difração das amostras e do padrão em função de 2θ estão na Figura 12.

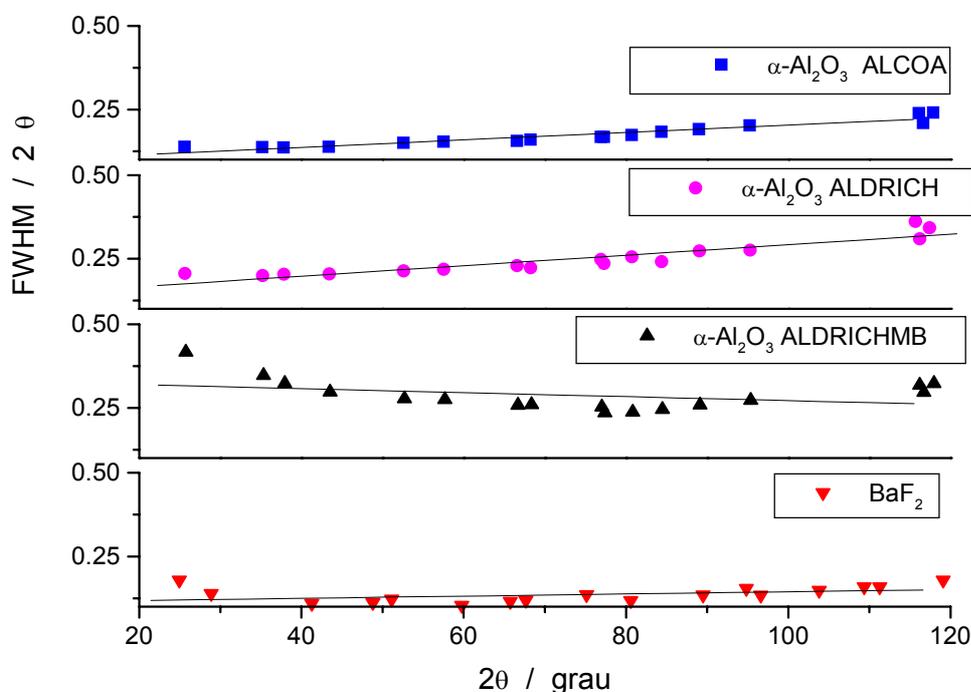


Figura 12. Evolução da largura à meia altura (FWHM) para as amostras ALCOA, ALDRICH, ALDRICHMB e para o padrão de BaF₂, com o ajuste linear (linha contínua) em cada caso.

O ajuste linear apresentado para o padrão de BaF₂ mostra ser melhor do que o obtido para as amostras bem como apresenta o menor coeficiente angular o que justifica sua escolha e utilização como padrão de difração. A análise preliminar da largura à meia altura dos picos de difração para as três amostras sugere a característica de material cristalino com tamanho médio do cristalito elevado, provavelmente da ordem de micrômetros. Esta observação provém dos baixos valores de largura à meia altura dos picos de difração de raios X da Figura 12. Os resultados obtidos de tamanho médio do cristalito para o plano (104) das três amostras estão na Tabela 4.

Tabela 4. Tamanho médio do cristalito para o plano (104) calculado para as amostras ALCOA, ALDRICH e ALDRICHMB.

Amostra	β_E	β_C	t_c (nm)
ALCOA	0.1520	0.000675	217.7 ± 2.2
ALDRICH	0.1996	0.001794	82.0 ± 2.8
ALDRICHMB	0.3465	0.004592	32.0 ± 1.7
Padrão (BaF ₂)	0.1381	—	—

Os resultados da Tabela 4 confirmam a expectativa quanto à dimensão do tamanho médio do cristalito. Contudo, nota-se que o tamanho médio do cristalito na amostra ALDRICHMB é menor do que o da amostra ALDRICH, o que não deveria acontecer somente devido à quebra mecânica dos agregados da amostra ALDRICH em moinho de bola. Este resultado pode ser explicado pelo fato de que a amostra ALDRICH se encontra na forma de grandes aglomerados como mostrado nas micrografias eletrônicas de varredura descritos na seção III.2 e, durante o tratamento térmico pode ter ocorrido uma coalescência destes aglomerados. A mesma coalescência deveria ter sido observada na amostra ALDRICHMB, contudo devido ao tratamento mecânico para quebrar os agregados antes do tratamento térmico o processo de coalescência ocorreu em aglomerados e ou partículas bem menores do que no caso da amostra ALDRICH, o que explicaria a diminuição do tamanho médio do cristalito.

Ainda pela difratometria de raios X pode-se avaliar a estrutura cristalina para as três amostras de α -Al₂O₃ tratando-se de uma estrutura cristalina hexagonal com

simetria $R\bar{3}m$ cujos parâmetros de rede calculados com o programa Dicvol⁸⁴ para as três amostras estão na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros de rede teórico (literatura) e calculados para as três amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Amostra	Parâmetro		
	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	Volume célula unitária / Å^3
Literatura	4.7588(1)	12.992(1)	254.80
ALCOA	4.75388±0.00020	12.97764±0.00066	253.99
ALDRICH	4.75956±0.00022	12.99262±0.00073	254.89
ALDRICHMB	4.76002±0.00015	12.99363±0.00048	254.96

Os números entre parênteses indicam a incerteza.

Com os resultados da microscopia eletrônica de transmissão (MET) encerram-se as investigações estruturais das amostras de alumina. Os resultados podem ser melhor discutidos se analisados separadamente para cada amostra. Primeiramente, a Figura 13 mostra os resultados para a amostra ALCOA.

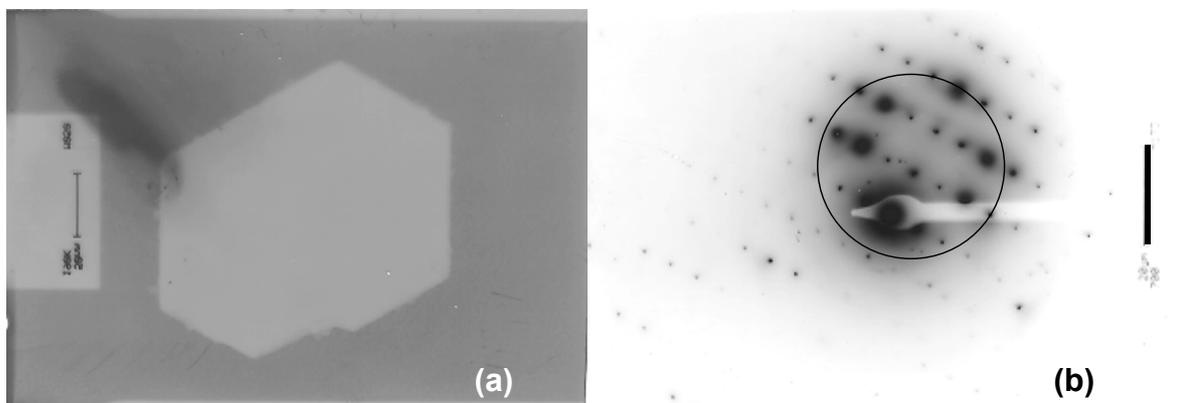


Figura 13. MET da amostra ALCOA mostrando (a) formato hexagonal do microcristal sendo a barra no valor de 50nm e com aumento de 190.000 vezes, (b) padrão de difração de elétrons obtido com longitude de câmara (L) de 700mm, a barra corresponde a 20 μ m.

A Figura 13a mostra dois microcristais sobrepostos da amostra ALCOA com forma hexagonal. O padrão de difração eletrônica mostrado na Figura 13b pode ser melhor visualizado na Figura 14 que apresenta em ampliação a região marcada por um círculo na Figura 13b. Utilizando os valores correspondentes às distâncias L, M e N entre os pontos e os valores da constante de câmara (λL) relativa à longitude de câmara (L) para o equipamento de 200kV (Tabela 6) fez-se a indexação dos

padrões de difração cujos resultados estão resumidos na Tabela 7. Os valores apresentados na Tabela 7 foram calculados conforme as equações básicas encontradas na literatura e comparados com os valores teóricos^{85,86}.

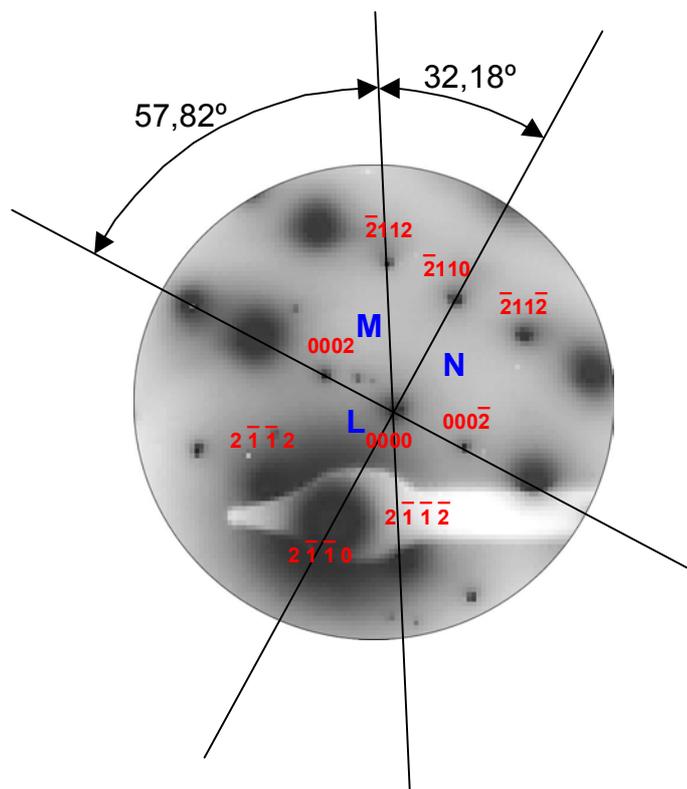


Figura 14. Padrão de difração de elétrons indicando os planos (índices de Miller) e ângulos relacionados aos principais pontos para a amostra ALCOA. A direção do feixe de elétrons corresponde a $[01\bar{1}0]$ e o plano de difração nulo a $(01\bar{1}0)$.

Tabela 6. Constantes de câmara (λL) em diferentes valores de longitude de câmara (L) para diferentes equipamentos (120 kV e 200kV)⁸⁵.

L (mm)	λL_{120} (Å.mm)	λL_{200} (Å.mm)
470	13,20	9,89
700	22,26	16,68
950	30,09	22,55

Os valores da Tabela 7 foram calculados com base no sistema hexagonal uma vez que os primeiros parâmetros que caracterizam o sistema são a razão entre as distâncias dos spots e os ângulos medidos diretamente da micrografia. Com base nos resultados apresentados na Tabela 7, pode-se concluir trata-se de cristais com empacotamento atômico do tipo hexagonal compacto (hcp) de acordo com o

esperado para estrutura corundum da α -alumina⁸⁷ onde os íons Al^{3+} com simetria octaédrica localizam-se nas cavidades octaédricas do empacotamento hexagonal compacto de íons óxido.

Tabela 7. Parâmetros relacionados à indexação do padrão de difração de elétrons da amostra ALCOA.

	Razão entre as distâncias dos spots		Ângulos (graus)	
	N/L	M/L	N^M	L^M
Observado	1,587	1,874	32,18	57,82
Teórico	1,587	1,876	32,21	57,79
Erro Relativo (%)	0,00	0,11	0,09	0,05

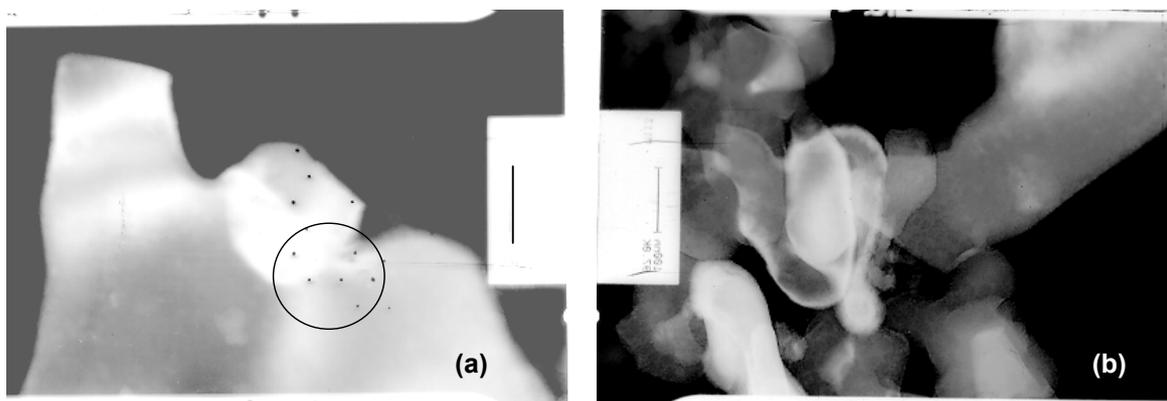


Figura 15. MET da amostra ALDRICH mostrando (a) formato hexagonal do microcristal e a difração eletrônica corresponde com longitude de câmara (L) de 470mm, barra lateral corresponde a 20 μm , (b) coalescência entre os microcristais hexagonais com aumento de 97.000 vezes sendo que a barra lateral corresponde a 100nm.

No caso da amostra ALDRICH, as micrografias apresentadas na Figura 15 indicam a existência de cristais hexagonais, com observado na Figura 15a no centro da micrografia (pouco acima do círculo indicando a área utilizada para ampliação na indexação). Contudo, a micrografia indicada na Figura 15b mostra que ocorreu coalescência dos microcristais que são da ordem de 100 a 200nm, como indicado pela barra correspondente a 100nm e aumento de 97.000 vezes. A morfologia dos microcristais ainda apresenta a forma hexagonal mesmo após a coalescência. As arestas do hexágono não encontram-se tão bem definidas como na amostra ALCOA.

Analisando o padrão de difração de elétrons da Figura 16 foi possível a indexação dos pontos de difração e o resultado está de acordo com o apresentado para a amostra ALCOA, qual seja, empacotamento hexagonal compacto (hcp).

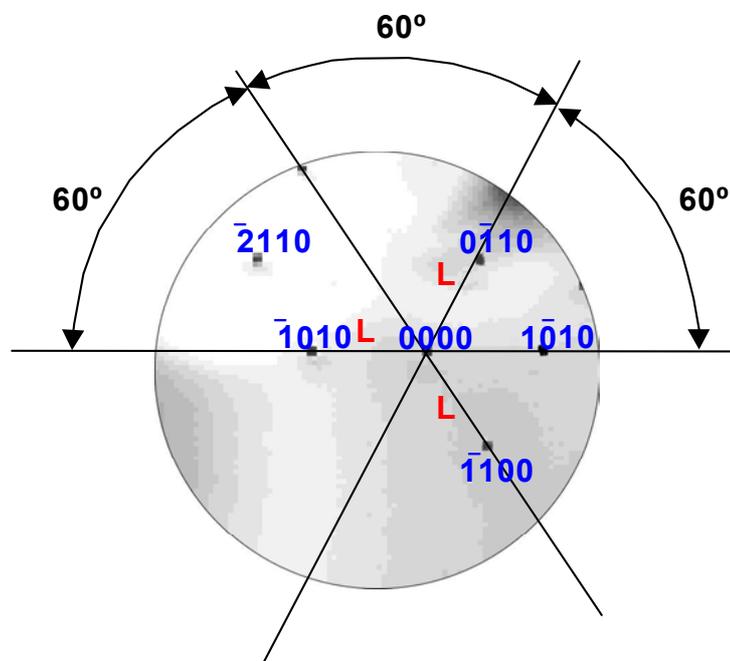


Figura 16. Padrão de difração de elétrons indicando os planos (índices de Miller) e ângulos relacionados aos principais pontos para a amostra ALDRICH. A direção do feixe de elétrons corresponde a $[0001]$ e o plano de difração nulo a (0001) .

Utilizando a mesma sistemática de cálculos realizada para a amostra ALCOA, a Tabela 8 resume os resultados encontrados e confirma o empacotamento hcp para a amostra ALDRICH em boa concordância com os valores teóricos e com o esperado para a estrutura corundum como dito anteriormente.

Tabela 8. Parâmetros relacionados à indexação do padrão de difração de elétrons da amostra ALDRICH. Os valores em negrito correspondem aos valores teóricos.

	Razão entre as distâncias dos spots	Ângulos (graus)
	$L_1=L_2=L_3$	$L_1 \wedge L_2=L_2 \wedge L_3$
Observado	1,0	60,00
Teóricos	1,00	1,00
Erro Relativo (%)	0,00	0,00

A amostra ALDRICHMB apresenta uma interpretação muito semelhante à da amostra ALDRICH, diferindo basicamente pela coalescência que se apresenta muita

mais acentuada na amostra ALDRICHMB. Este fato pode ser observado na Figura 17a que mostra os microcristais coalescidos de tal forma a não permitir uma visualização nítida das arestas hexagonais.

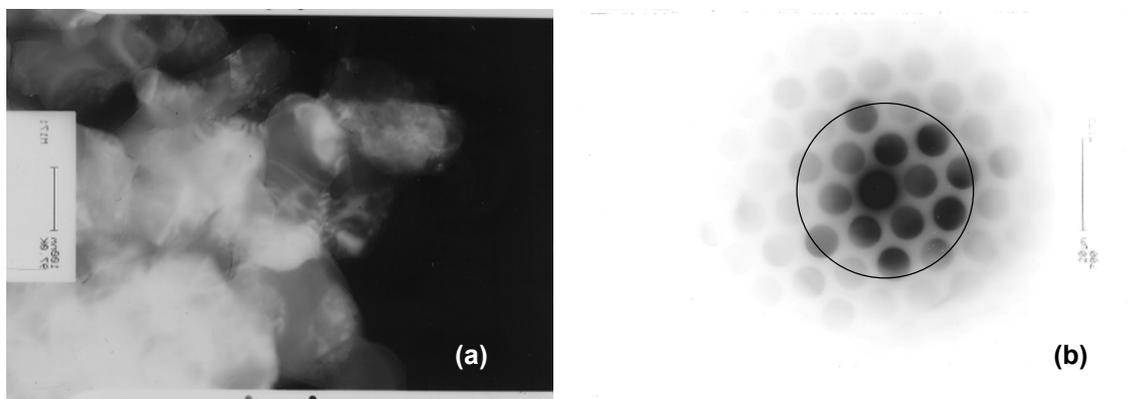


Figura 17. MET da amostra ALDRICHMB mostrando (a) intensa coalescência entre os microcristais. A barra lateral indica o valor de 100nm e o aumento é de 97.000 vezes; (b) padrão de difração de elétrons obtido com longitude de câmara (L) de 700mm, a barra corresponde a 20 μ m.

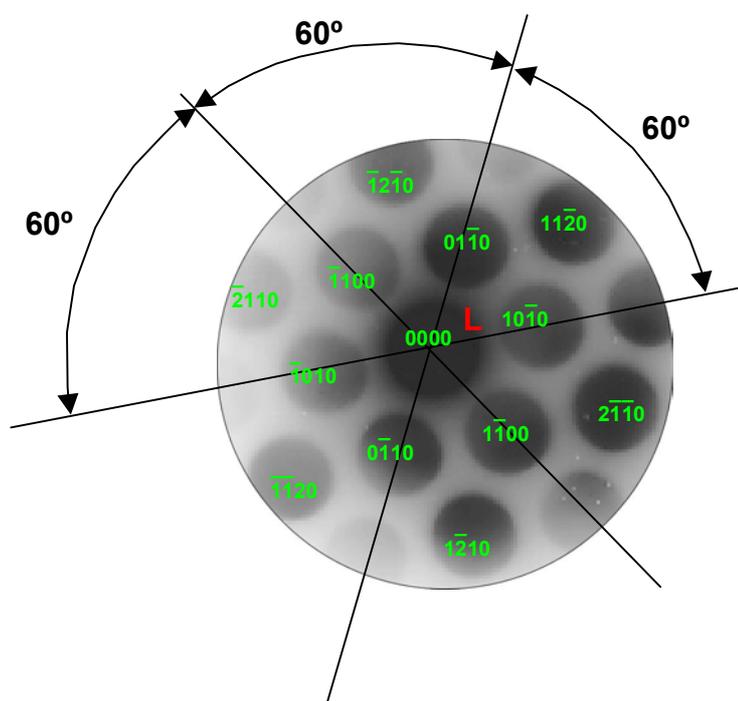


Figura 18. Padrão de difração de elétrons indicando os planos (índices de Miller) e ângulos relacionados aos principais pontos para a amostra ALDRICHMB. A direção do feixe de elétrons corresponde a [0001] e o plano de difração nulo a (0001).

A indexação dos pontos apresentados em destaque pelo círculo na Figura 17b é apresentada na Figura 18. Neste caso, assim como para as outras amostras,

o empacotamento é hcp, os valores encontrados e indicados na Tabela 9 estão em acordo com os da literatura e com os das demais amostras analisadas.

Tabela 9. Parâmetros relacionados à indexação do padrão de difração eletrônico da amostra ALDRICHMB. Os valores em negrito correspondem aos valores teóricos.

	Razão entre as distâncias dos spots	Ângulos (graus)
	$L_1=L_2=L_3$	$L_1^2=L_2^2=L_3^2$
Observado	1,0	60,00
Teóricos	1,00	1,00
Erro Relativo (%)	0,00	0,00

Não foi possível a determinação dos parâmetros de rede por difração eletrônica para as amostras porque os métodos de difração dependem da orientação do microcristal. Para a obtenção de padrões de difração de elétrons os eixos de zona do microcristal devem estar alinhados exatamente a 90° com o feixe de elétrons. Este alinhamento é obtido pela inclinação da amostra através das coordenadas xyz até que o feixe de elétrons encontre-se a 90° com relação aos eixos de zona da amostra por meio de um dispositivo do equipamento que controla a inclinação da amostra, denominado de *double tilt*. Este alinhamento garante a reprodução de resultados das medidas de distâncias interplanares sem o efeito de distorção da rede, isto é, do deslocamento dos *spots* difratados. Contudo, o equipamento utilizado na obtenção dos padrões de difração de elétrons não possui esse dispositivo de duplo controle de inclinação (o dispositivo existente atualmente controla apenas uma das direções) para permitir o alinhamento dos eixos de zona resultando na incerteza da orientação do microcristal e, conseqüentemente, impossibilitando a determinação dos espaçamentos interplanares e dos parâmetros de rede. Portanto, os resultados obtidos com a difração de elétrons permitem apenas a indexação dos padrões de difração e a conclusão de que o empacotamento atômico é do tipo hexagonal compacto (hcp). Entretanto, os parâmetros de rede encontrados por difratometria de raios X na Tabela 5 permitem concluir tratar-se da estrutura corundum.

III.2. ANÁLISE MORFOLÓGICA

A avaliação morfológica das partículas foi realizada utilizando-se três técnicas distintas: (i) microscopia eletrônica de varredura, a qual fornece, além da visualização da partícula, também a estimativa da razão axial. A razão axial pode ser definida traçando-se quatro tangentes nas extremidades da partícula de forma a obter-se um quadrado ou retângulo. Utilizando-se uma escala ordinária, obtém-se a distância entre as tangentes paralelas entre si, correspondentes aos dois eixos principais da partícula calculando-se assim, a razão axial; (ii) teoria da constante dielétrica média (TADC – Apêndice A), que permite uma estimativa qualitativa, neste caso, do fator forma (g_f) associado a forma das bandas de absorção na região do IV e com o formalismo proposto por Osborn⁴⁵; (iii) difratometria de raios X, a qual fornece também estimativas qualitativas da morfologia das partículas através da razão média das intensidades do picos de difração adjacentes. Pode-se iniciar a discussão da avaliação morfológica com as micrografias eletrônicas de varredura.

Para a amostra ALDRICHMB, Figura 19, as partículas apresentam-se como aglomerados esféricos compactos de vários tamanhos. A forma compacta dos aglomerados na amostra ALDRICHMB é devido provavelmente a ocorrência do processo de coalescência durante o tratamento térmico, como mostrados pelas micrografias eletrônicas de transmissão, com pequenos aglomerados oriundos da moagem. Na Figura 19 tem-se uma representação esquemática (abaixo à esquerda) ilustrando o contorno das partículas encontradas nas micrografias. Nesta representação é possível verificar a esfericidade das partículas uma vez os contornos mostram círculos com razão axial 1:1. Na Figura 19 também é possível observar a presença de uma partícula esferoidal com razão axial 1,13:1, indicando que a amostra não é totalmente homogênea quanto à forma, sendo constituída por partículas esféricas e com baixa ocorrência de partículas de menor esfericidade.

No caso da amostra ALDRICH (Figura 20), partículas com forma irregular, da ordem de 10 μm apresentam-se aglomeradas na forma elipsoidal com uma razão média entre os principais eixos elipsoidais de 2:1, o que pode ser melhor identificado pela representação esquemática (abaixo à esquerda) que corresponde ao contorno dos elipsóides apresentados na primeira micrografia. Nesta representação os contornos apresentam-se inclinados numa tentativa de simular a disposição que os

elipsóides aparecem na micrografia. O tamanho médio destes aglomerados é da ordem de 150 μm na direção do maior eixo elipsoidal.

Comparando as Figuras 19 e 20, pode-se afirmar que a moagem à qual foi submetida a amostra ALDRICH foi eficiente e resultou na formação de partículas menores. A compactação destas partículas e a forma esférica na amostra ALDRICHMB provavelmente deve-se a ação de dois fatores, quer sejam, à moagem que promoveu a desaglomeração e principalmente ao tratamento térmico que promoveu a aglomeração das partículas.

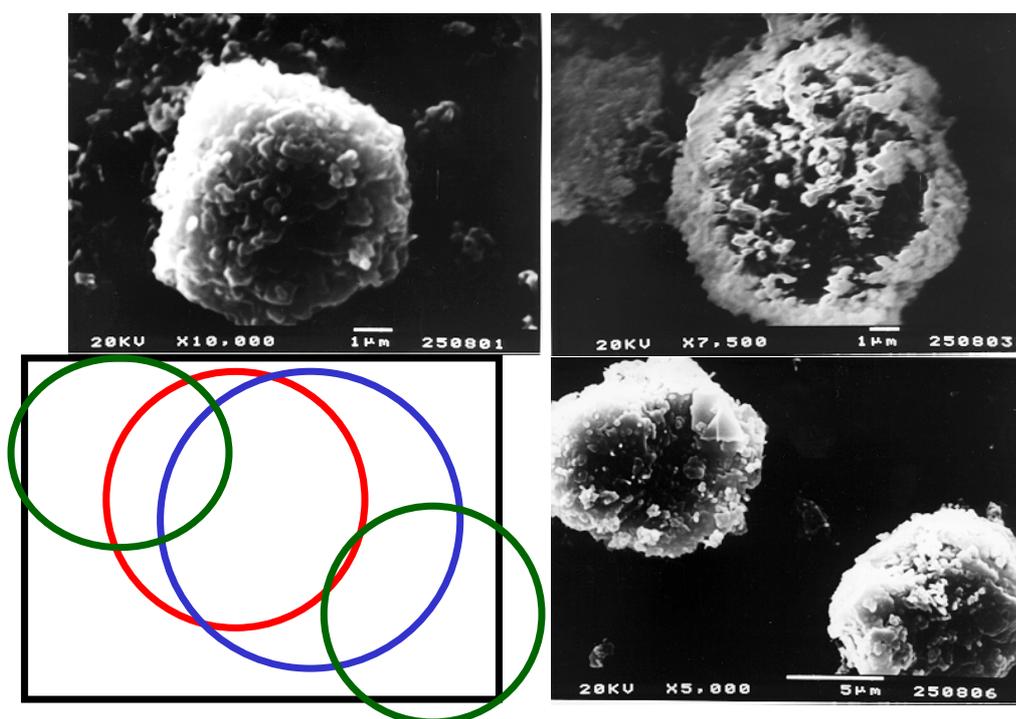


Figura 19. MEV da amostra ALDRICHMB após o tratamento térmico a 1100°C por 4 horas e rampa de aquecimento/resfriamento de 20°C.min⁻¹. A ilustração abaixo à esquerda mostra a forma esférica das partículas através da sobreposição dos contornos.

A amostra ALCOA, Figura 21, mostra-se bastante heterogênea, tanto no que se refere a forma das partículas quanto à formação e forma dos aglomerados. As partículas vão desde esferas da ordem de 3 μm , passando por plaquetas hexagonais, também da ordem de 3 μm , chegando a formar aglomerados esferoidais de tamanho muito variado. Pode-se defini-la como apresentando em sua maioria pequenas esferas e também grandes aglomerados esferoidais com razão axial de 1,2:1 como pode ser observado na representação esquemática (acima à direita) na Figura 21.

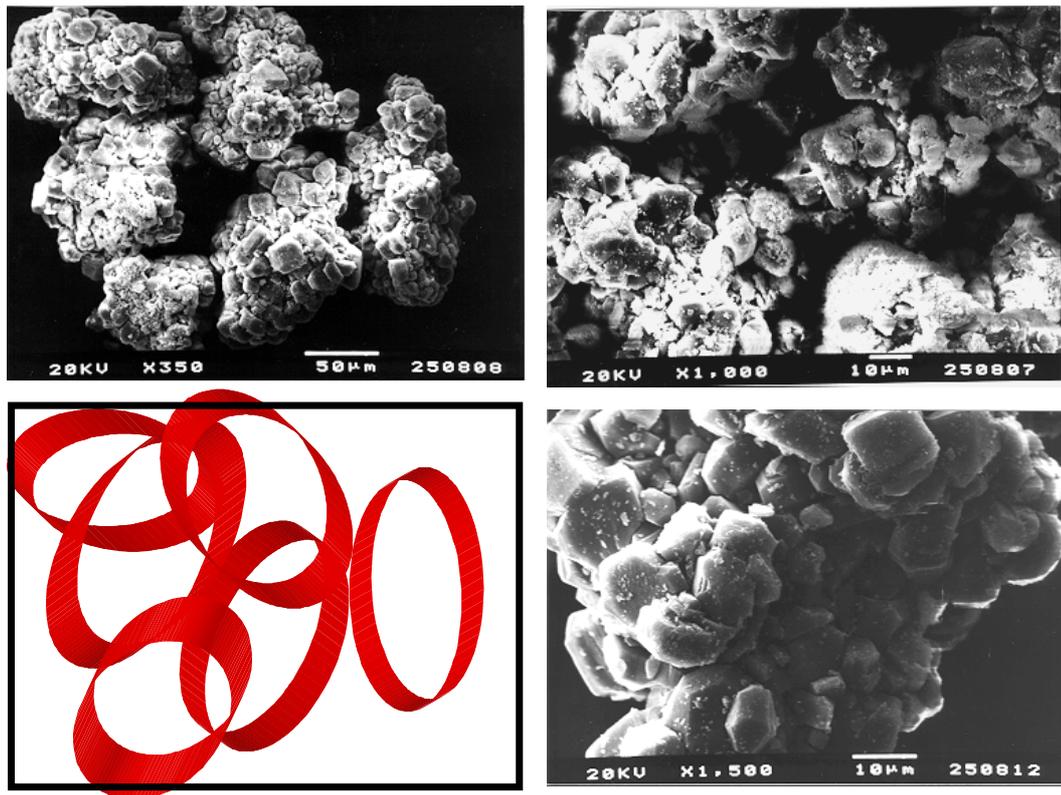


Figura 20. MEV da amostra ALDRICH após o tratamento térmico a 1100°C por 4 horas e rampa de aquecimento/resfriamento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A ilustração abaixo à esquerda mostra a elipsoidal dos aglomerados através da sobreposição dos contornos.

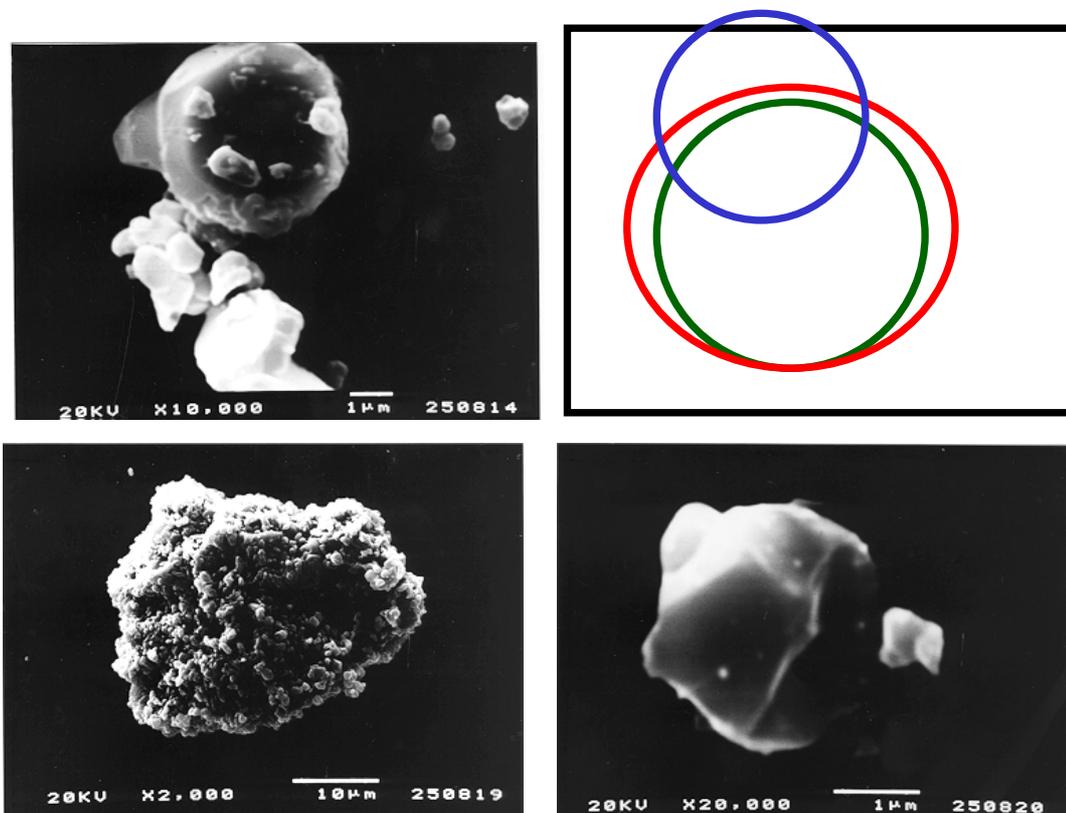


Figura 21. MEV da amostra ALCOA após o tratamento térmico a 1100°C por 4 horas e rampa de aquecimento/resfriamento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A ilustração acima à direita mostra a forma esférica/esferoidal das partículas através da sobreposição dos contornos.

Através dos espectros IV das amostras de alumina pode-se analisar qualitativamente a morfologia das partículas e ou dos aglomerados de partículas, de acordo com a teoria TADC^{28,33,39,43,44}. A Figura 22 mostra a região do espectro IV correspondente à banda característica do estiramento Al—O, na região de 380 a 385 cm^{-1} , utilizada na análise morfológica pela TADC. Nesta análise, o desdobramento da banda de absorção indica variação da morfologia da partícula, conforme descrito no Apêndice A.

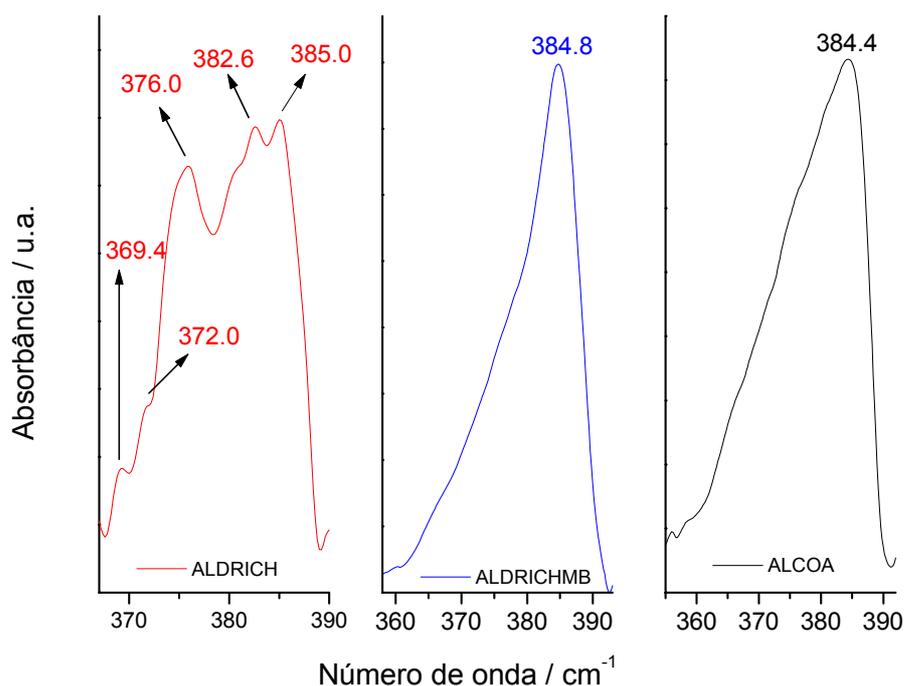


Figura 22. Espectros IV das amostras de alumina utilizados na análise morfológica qualitativa pela TADC.

No caso da amostra ALDRICHMB, uma única banda de absorção é observada no espectro IV em 384,8 cm^{-1} . Contudo, essa banda apresenta um pequeno alargamento indicando a presença de partículas com simetria esférica distorcida (esferoidal). A quantidade de partículas com simetria esférica é pequena devido à definição da banda próximo ao pico de absorção. A presença de partículas esféricas também está indicada em pequena quantidade na micrografia (Figura 20) de acordo com os resultados de espectroscopia IV.

A análise por MEV para a amostra ALCOA (Figura 21) mostra partículas esféricas e esféricas o que foi comprovado pelo espectro IV (Figura 22) que apresenta uma única banda, característica de partículas esféricas. Contudo, o

espectro IV da amostra ALCOA (Figura 22) apresenta forte alargamento na região de menor comprimento de onda, indicando falta de homogeneidade morfológica e a presença de partículas esferoidais, baseado na orientação do vetor da constante dielétrica (TADC). O mesmo resultado foi observado para a amostra ALDRICHMB, como mostrado anteriormente, porém em menor intensidade. O alargamento no caso da amostra ALCOA é bastante intenso apesar de não resultar no desdobramento da banda de absorção no IV (Figura 22). A intensidade do alargamento pode ser associada à quantidade de partículas com simetria diferente da esférica e, concordando com os resultados mostrados pela MEV, a amostra ALCOA apresenta-se bastante heterogênea quanto à forma das partículas.

No caso da amostra ALDRICH o espectro IV apresenta o desdobramento da banda de absorção previsto pela TADC como característico de partículas elipsoidais, resultados esses confirmados pela MEV (Figura 19). O desdobramento da banda de absorção e a banda em 376 cm^{-1} estão em acordo com a TADC que prevê, no caso de partículas elipsoidais, a presença de duas bandas intensas devido ao fator de despolarização paralelo e perpendicular ao eixo de incidência do feixe de luz. O desdobramento da banda de absorção pode ser atribuído à contribuição do terceiro tensor dielétrico (Apêndice A), que varia na geometria elipsoidal. A agregação irregular das partículas resultando em elipsóide é confirmada pelo resultados de MEV da Figura 19.

Osborn⁴⁵ associou a relação axial de partículas elípticas com um fator de desmagnetização no caso de materiais magnéticos. Para materiais que não apresentam propriedades magnéticas, o fator de desmagnetização corresponde à despolarização elétrica e, na TADC é conhecido como fator forma (g_f). Assim, utilizando o formalismo proposto por Osborn, é possível estimar o fator forma relacionado à despolarização das partículas, utilizando a razão axial encontrada por MEV. Um programa computacional que permite a simulação e o ajuste de um espectro a um conjunto de dados experimentais³³. Infelizmente, a entrada de dados para o programa (“input”) só é permitida quando os espectros são obtidos em um espectrômetro específico o que inviabilizou a utilização do programa.

Outra forma de obter a estimativa de g_f é dada por DRX (Figura 23) considerando a da razão das intensidade de reflexões adjacentes, como por exemplo, $I_{204}/(I_{204}+I_{116})$ ou $I_{204}/(I_{204}+I_{113})$ ^{33,44}.

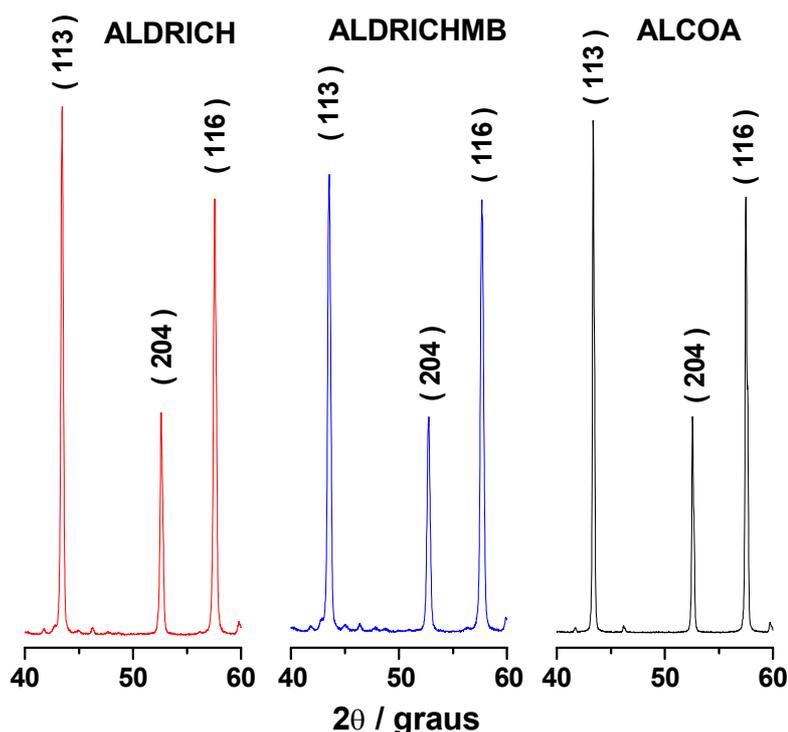


Figura 23. DRX utilizados na avaliação qualitativa da morfologia das amostras de alumina

Contudo, os resultados encontrados por DRX sugerem cautela porque apesar dos valores encontrados concordarem com os das demais técnicas, até o momento, não foi encontrado nenhum embasamento teórico que justifique a determinação de morfologia por DRX. Alguns autores³³ realizaram medidas experimentais mas não reportaram os fundamentos teóricos envolvidos. Estas medidas foram realizadas com as partículas supostamente orientadas na forma de filme. Neste trabalho de dissertação, os resultados apesar de satisfatórios, foram obtidos pelo método do pó sem utilizar nenhuma técnica preparativa no sentido de orientar as partículas da amostra. Os resultados foram obtidos com diferentes picos adjacentes resultando em valores semelhantes, deixando algumas dúvidas tais como: se qualquer reflexão adjacente pode ser utilizada, se a amostra necessita realmente estar orientada e, principalmente qual o fenômeno físico que permite a difração de raios X caracterizar morfologia. Portanto, neste trabalho, esta teoria foi aplicada com ressalvas e os resultados da caracterização morfológica, estão baseados sobretudo nos valores obtidos pelas outras técnicas utilizadas. Ressalta-se ainda que tentativas de responder as questões estão sendo feitas, tanto no campo de estudos como também através de contatos, inclusive com o autor³³, porém sem se concretizar até o presente momento. A Tabela 10 resume os resultados encontrados para o fator

forma (g_f), segundo a TADC e o formalismo proposto por Osborn, para a razão das intensidades de reflexões adjacentes (DRX) e para a razão axial média (MEV).

Tabela 10. Fator forma, razão axial e razão das intensidades relativas encontrados pelas diferentes técnicas de caracterização morfológica para as amostras de alumina.

Amostra	Razão axial (MEV)	g_f médio	$I_{204}/(I_{204}+I_{116})$	$I_{204}/(I_{204}+I_{113})$
ALCOA	0.95	0.32	0.32	0.32
ALDRICH	0.59	0.21	0.26	0.25
ALDRICHMB	0.99	0.33	0.33	0.33

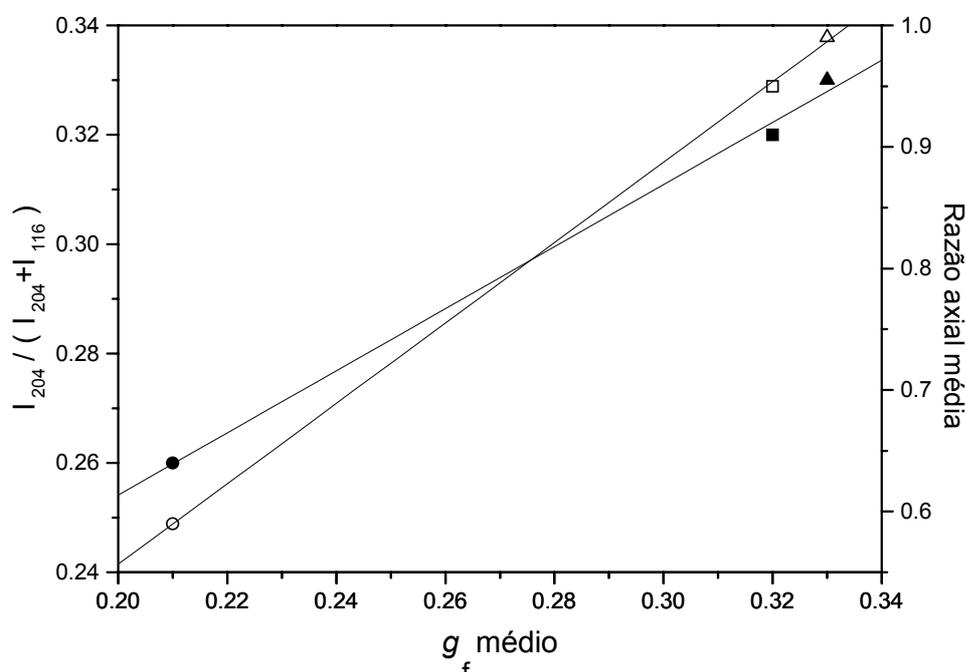


Figura 24. Fator forma versus razão das intensidades obtidas por DRX (símbolos cheios) e razão axial média obtida por MEV (símbolos abertos). O ajuste linear indica o grau de concordância entre as técnicas com coeficiente de correlação linear, R: (●,■,▲) $0,999\pm 0,005$ e (○,□,△) $0,9999\pm 0,0003$. Os símbolos abertos ou cheios representam as amostras: (●,○) ALDRICH, (■, □) ALCOA; (▲,△) ALDRICHMB.

O grau de concordância entre as técnicas pode ser avaliado através da representação gráfica dos valores de g_f (TADC/Orborn) versus os valores obtidos pela razão axial média (MEV) e os obtidos pela a razão das intensidades (DRX). Este gráfico resulta na reta de acordo com o grau de concordância entre duas técnicas, como mostrado na Figura 24.

Resumidamente, os resultados mostram que o fator g_f de 0,33 apresentado pela amostra ALDRICHMB indica alta esfericidade, ou seja, pode-se afirmar que, em

geral, as partículas desta amostra são esféricas, como indicado pelas outras duas técnicas de caracterização morfológica utilizadas. No caso da amostra da ALCOA, o fator de 0,32 indica esfericidade, contudo, nem todas as partículas são esféricas e a amostra não é tão homogênea quanto à amostra ALDRICHMB no que diz respeito a morfologia. A amostra ALDRICH possui um fator forma de 0,21 o que indica elipsóides de razão axial aproximadamente 2:1^{18,45}.

Os resultados obtidos com as três técnicas de caracterização são consistentes com a forma das partículas das amostras e coerentes entre si, como indicado pelo coeficiente de correlação linear (R) indicado na Figura 24. Contudo, a técnica que utiliza a razão das intensidades das reflexões de raios $X^{33,88}$ e a teoria da constante dielétrica média que faz uso do desdobramento das bandas características da ligação oxigênio-metal^{18,24,28,32,40}, poderiam ser questionadas quanto aos resultados se esses são relativos à forma da partícula ou do microcristal. Porém, como mostrado por MET, na seção anterior, o microcristal possui forma hexagonal o que leva a concluir que as análises morfológicas dizem respeito às partículas ou aglomerados dessas e não aos microcristais porque caso contrário, os valores de fator forma encontrados pelas duas técnicas seria o mesmo para todas as amostras.

III.3. CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE

Os resultados das medidas de área superficial (BET) estão na Tabela 11. Os valores apresentados na Tabela 11 estão coerentes com os tamanhos de partículas observados por MEV (seção anterior). As micrografias indicaram que o tamanho de partícula da amostra ALCOA é de 3 μ m, da amostra ALDRICHMB de 8 μ m e da amostra ALDRICH variavam bastante porém se apresentavam como grandes aglomerados elipsoidais. Como os valores de área superficial específica são dados em relação a um grama de amostra, as partículas menores devem apresentar uma maior área superficial específica porque o número de partículas por grama é maior. Assim, a diferença no valor da área superficial entre as amostras ALCOA e ALDRICHMB deve ser pequena, o que realmente ocorre como pode ser visto na Tabela 11. Já no caso da amostra ALDRICH, as partículas são consideravelmente maiores e há menor número de partículas por grama de amostra, resultando no baixo valor de área de superfície, significativamente menor do que das outras amostras.

Tabela 11. Resultado de área superficial pelo método de BET das amostras ALCOA, ALDRICH e ALDRICHMB.

Amostra	Área superficial (m²/g)
ALCOA	12,6875
ALDRICH	2,40697
ALDRICHMB	8,95512

O tempo decorrido entre a preparação e a realização das medidas de microeletroforese não excedeu 4 horas. Esse dado torna-se relevante ao considerar a facilidade de hidratação dos óxido metálicos devido à permanência das partículas em suspensão por um período prolongado⁵⁷. Os resultados obtidos para a mobilidade eletroforética estão na Figura 25.

O ponto de carga zero (PCZ), ou seja, onde a rede de prótons ao redor da partícula é compensada pela presença de ânions, perfazendo uma carga total igual a zero, encontra-se nos valores de pH 4,53, 4,78, e 5,17 para as amostras ALCOA, ALDRICH e ALDRICHMB, respectivamente. Nas medidas de potencial zeta o ponto isoelétrico (PIE), onde a rede de cargas ao redor da partícula é zero, está situado

nos valores de pH 4,55, 4,75 e 5,14, respectivamente para as amostras ALCOA, ALDRICH e ALDRICHMB (Figura 26).

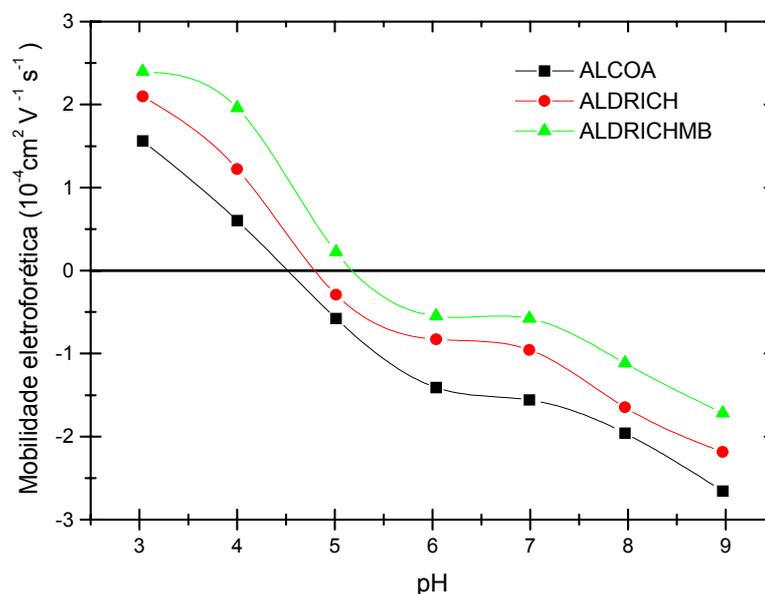


Figura 25. Mobilidade eletroforética das partículas de alumina dispersas em água ultra-pura e força iônica constante de 10^{-3}M em NaCl.

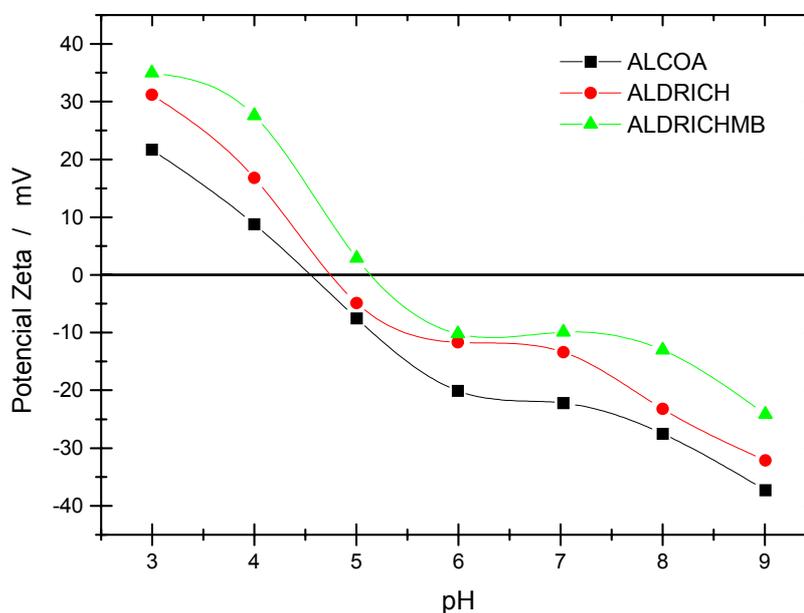


Figura 26. Potencial zeta das partículas de alumina dispersas em água ultra-pura e força iônica constante de 10^{-3}M em NaCl.

Segundo a literatura^{57,58}, o PCZ para partículas de alumina em meio aquoso encontra-se ao redor de pH 9,3 e o PIE em pH 9,2. Os valores obtidos para as

amostras analisadas estão muito diferentes dos propostos pela literatura sugerindo alguma alteração na superfície das partículas.

Este fato pode ser explicado pela adsorção de moléculas de água ou grupos hidroxilas na superfície das partículas⁵⁷. Esta adsorção resulta na hidratação da superfície fazendo com que ao invés da estrutura corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) a superfície da partícula passe a apresentar-se na forma de $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ e/ou $\gamma\text{-AlOOH}$, cujos valores de PCZ encontram-se ao redor de pH 5,0 e pH 8,0, respectivamente para as estruturas⁵⁷. Este fato mostra que a adsorção de água ou grupos hidroxilas na superfície da partícula tende a abaixar os valores de pH do PCZ.

Investigou-se então a possível hidratação da superfície das partículas de alumina por espectroscopia IV. Como os valores de pH do PCZ e PIE para todas as amostras encontram-se ao redor de pH 5,0, apenas a amostra ALCOA foi submetida à análise por espectroscopia IV e os resultados obtidos, considerados extensivos às demais amostras.

As vibrações fundamentais dos óxidos estão localizadas na região de baixa frequência do espectro infravermelho ($\bar{\nu} < 1200 \text{ cm}^{-1}$). Como discutido anteriormente na seção IV.1 devido às diferentes coordenações do átomo de alumínio com os átomos de oxigênio⁷⁹, é possível verificar alterações na superfície da partícula de alumina por espectroscopia IV porque na estrutura α -alumina, a coordenação é puramente octaédrica e, em aluminas hidratadas, a coordenação é tetraédrica ou uma mistura de tetra e octaédrica. Assim, no caso de aluminas hidratadas deve aparecer uma banda de absorção no intervalo de 750 cm^{-1} a 850 cm^{-1} devido ao estiramento da ligação Al—O coordenados tetraedricamente, que não ocorre no caso de coordenação octaédrica.

A fim de facilitar a discussão dos resultados obtidos, resolveu-se dividir o espectro IV em três regiões de interesse: (i) a região denominada R_I compreende a faixa espectral de 400 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} , onde deve aparecer a banda de estiramento atribuída à ligação Al—O coordenados tetraedricamente ($750\text{-}850 \text{ cm}^{-1}$), a banda de deformação ($440\text{-}480 \text{ cm}^{-1}$) e de estiramento ($520\text{-}580 \text{ cm}^{-1}$) da ligação Al—O devido à coordenação octaédrica, as deformações simétrica (1100 cm^{-1}) e assimétrica (1160 cm^{-1}) da ligação Al—O—H; (ii) a R_{II} situa-se de 1300 cm^{-1} a 1900 cm^{-1} onde aparece a banda de deformação da ligação H—O—H em 1640 cm^{-1} ; (iii) R_{III} compreende a faixa de 2200 cm^{-1} a 3800 cm^{-1} onde surgem as bandas atribuídas aos estiramentos

simétrico (3100 cm^{-1}) e assimétrico (3300 cm^{-1}) da ligação Al—O—H e também ao estiramento da ligação H—O—H ($3400\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$).

Os espectros infravermelho das amostras após o tratamento térmico são utilizados como padrões na comparação dos espectros adquiridos para as amostras obtidas através da filtração das partículas presentes nas dispersões analisadas quanto aos potenciais eletrocinéticos. Os espectros IV da Figura 27 referem-se à R_1 da amostra ALCOA logo após o tratamento térmico a 1100°C por 4 horas, denominada de amostra seca. Nessas condições a amostra encontra-se na forma de α -alumina conforme os resultados mostrados por DRX e espectroscopia IV na seção III.1. A banda bastante forte na amostra seca em 442 cm^{-1} deve-se à deformação da ligação Al—O devido à coordenação octaédrica. Em 590 cm^{-1} e 642 cm^{-1} observa-se as estiramentos da ligação Al—O também devidos à coordenação octaédrica. Nos espectros IV das partículas submetidas as medidas eletrocinética, Figura 27(a-g), observa-se a presença de quatro bandas de absorção. As bandas ao redor das absorções em 440 cm^{-1} , 590 cm^{-1} e 640 cm^{-1} são atribuídas igualmente àquelas da amostra seca. A banda que aparece na região de 830 cm^{-1} na forma de ombro, é atribuída ao estiramento da ligação Al—O devido à coordenação tetraédrica, tipicamente de aluminas hidratadas.

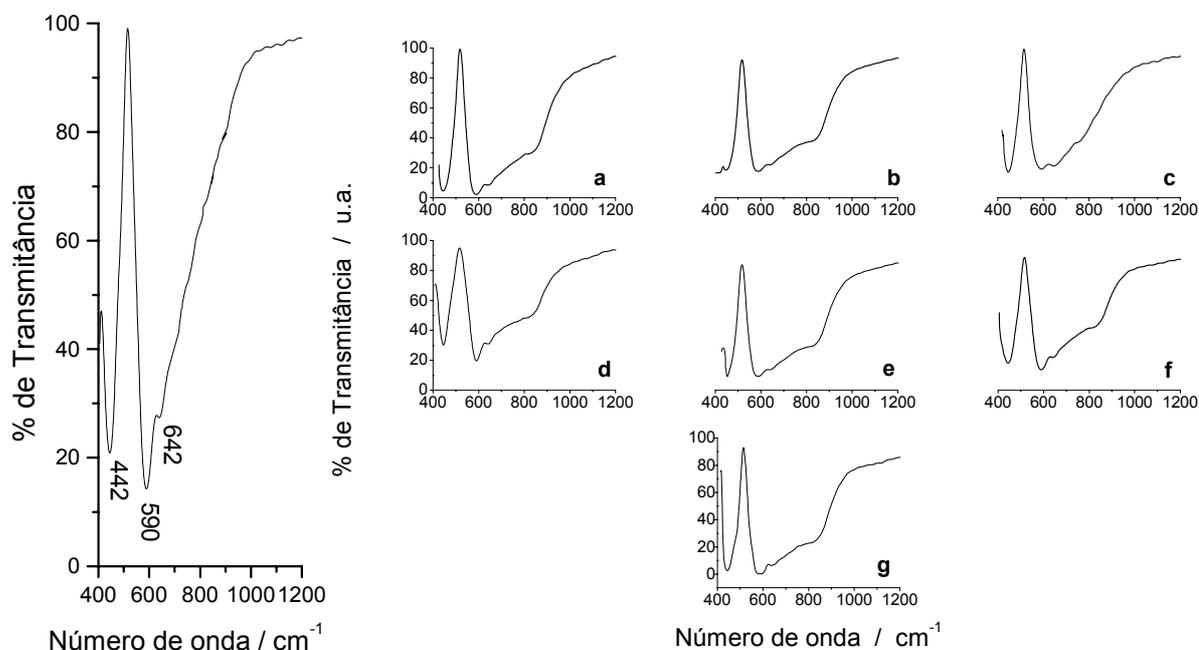


Figura 27. Espectros IV (R_1) da amostra ALCOA seca e obtidos como as partículas que foram submetidas as medidas de potencial eletrocinético em pH: (a) 3, (b) 4, (c) 5, (d) 6, (e) 7, (f) 8, e (g) 9.

A Figura 28 mostra os espectros IV referente a R_{II} . A amostra seca não apresenta bandas nesta região, indicando a ausência da banda de deformação da ligação H—O—H em 1640 cm^{-1} . Nos demais espectros (a-g), relativos às partículas submetidas às medidas de potencial eletrocinético, pode-se dizer que a banda de deformação da água também não aparece. Isso deve-se ao fato de que o intervalo em porcentagem de transmitância dos espectros é muito estreito e nessas condições, o que se observa é praticamente o sinal de ruído do equipamento. As bandas de fraquíssima intensidade observadas na região de $1600\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$, provavelmente devem-se à vapores presentes na câmara da amostra ou no detector durante a realização das medidas ou mesmo a quantidade muito pequena de água adsorvida na superfície das partículas proveniente da própria atmosfera. Estas bandas não podem ser utilizadas como determinantes da presença de água nas amostras.

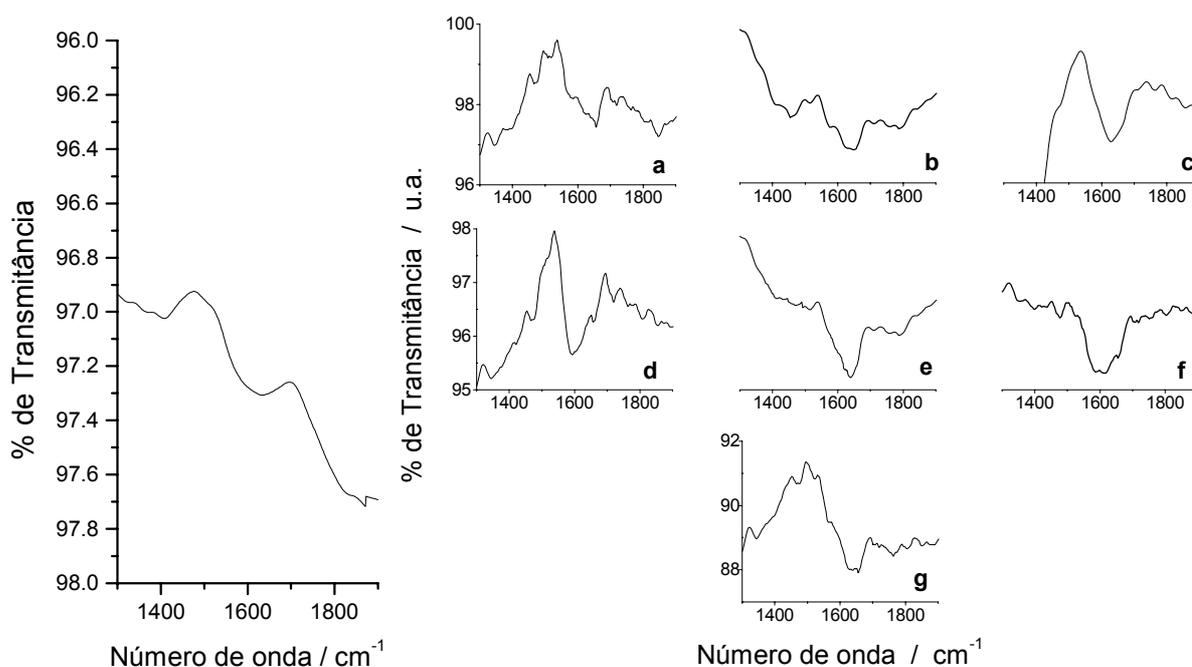


Figura 28. Espectros IV (R_{II}) da amostra ALCOA seca e obtidos como as partículas que foram submetidas as medidas de potencial eletrocinético em pH: (a) 3, (b) 4, (c) 5, (d) 6, (e) 7, (f) 8, e (g) 9.

Na R_{III} (Figura 29) a amostra seca também não apresenta bandas. Os demais espectros (a-g) apresentam uma banda alargada de fraca intensidade na região de $2700\text{ a }3600\text{ cm}^{-1}$. Essa banda, confirma a presença de água ou grupos hidroxilas porque nesta região ocorrem as vibrações do estiramento da ligação H—O—H relativas a água de rede. Ainda nesta região estão presentes os estiramentos dos

hidroxicomplexos ($3000\text{-}3760\text{ cm}^{-1}$) gerando uma sobreposição de bandas. Esses estiramentos, $\nu_{as}(\text{Al})\text{O-H}$ e $\nu_s(\text{Al})\text{O-H}$ são observados na região de 3100 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} , respectivamente.

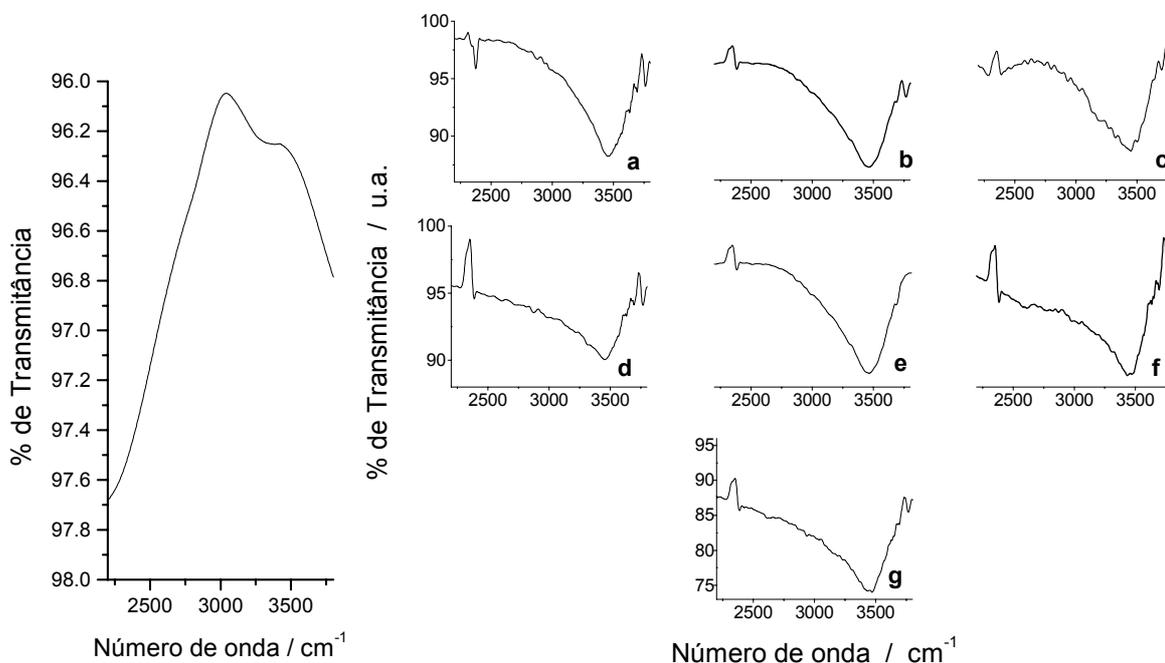


Figura 29. Espectros IV (R_{III}) da amostra ALCOA seca e obtidos como as partículas que foram submetidas as medidas de potencial eletrocinético em pH: (a) 3, (b) 4, (c) 5, (d) 6, (e) 7, (f) 8, e (g) 9.

Pode-se afirmar, portanto, que a amostra ALCOA mostrou a presença de grupos -OH adsorvidos na superfície das partículas e também pequena quantidade de moléculas de água ligadas à rede cristalina na superfície do óxido. A presença das vibrações de estiramento devido à coordenação tetraédrica na região de 830 cm^{-1} e também dos estiramentos devido à coordenação octaédrica mostra uma mudança na estrutura da α -alumina o que pode justificar o abaixamento do pH isoelétrico para esta amostra como verificado nas medidas de potencial eletrocinéticos. A fase presente na superfície das amostras provavelmente é a $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$, a qual possui PCZ próximo a pH 5,0 quando dispersa em água. A ocorrência dessa fase na superfície da partícula promove alteração na dupla camada elétrica e o conseqüente abaixamento do PIE ou PZC para valores próximos a pH 5,0. Estes valores de PCZ indicam que polifosfatos de maneira geral, que apresentam alta densidade de carga negativa devido à carga dos oxigênios, apresentam melhores efeitos como agente dispersante para os óxidos de alumínio

deste trabalho, se utilizados até pH 5,0 em solução aquosa, ou seja, onde as partículas apresentam carga superficial positiva, uma vez que os grupos fosfatos ligam-se eletrostaticamente através das cargas negativas dos seus oxigênios à superfície positiva do óxido.

A espectroscopia IV foi utilizada ainda para identificar a adsorção dos sais de fosfato na superfície das partículas submetidas à sedimentometria. Após a análise, a dispersão foi filtrada e as partículas secas em estufa a 80°C. Os resultados da espectroscopia IV são mostrados na Figura 30. Todos os espectros IV referentes às amostras (Figura 30), apresentam bandas na região de 3200 a 3800 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\nu_{\text{H-O-H}}$ e na região de 1640 cm^{-1} atribuída à deformação $\delta_{\text{H-O-H}}$, devido à hidratação da superfície das partículas durante a sedimentometria, semelhante ao ocorrido durante as análises eletrocinéticas (seção III.3).

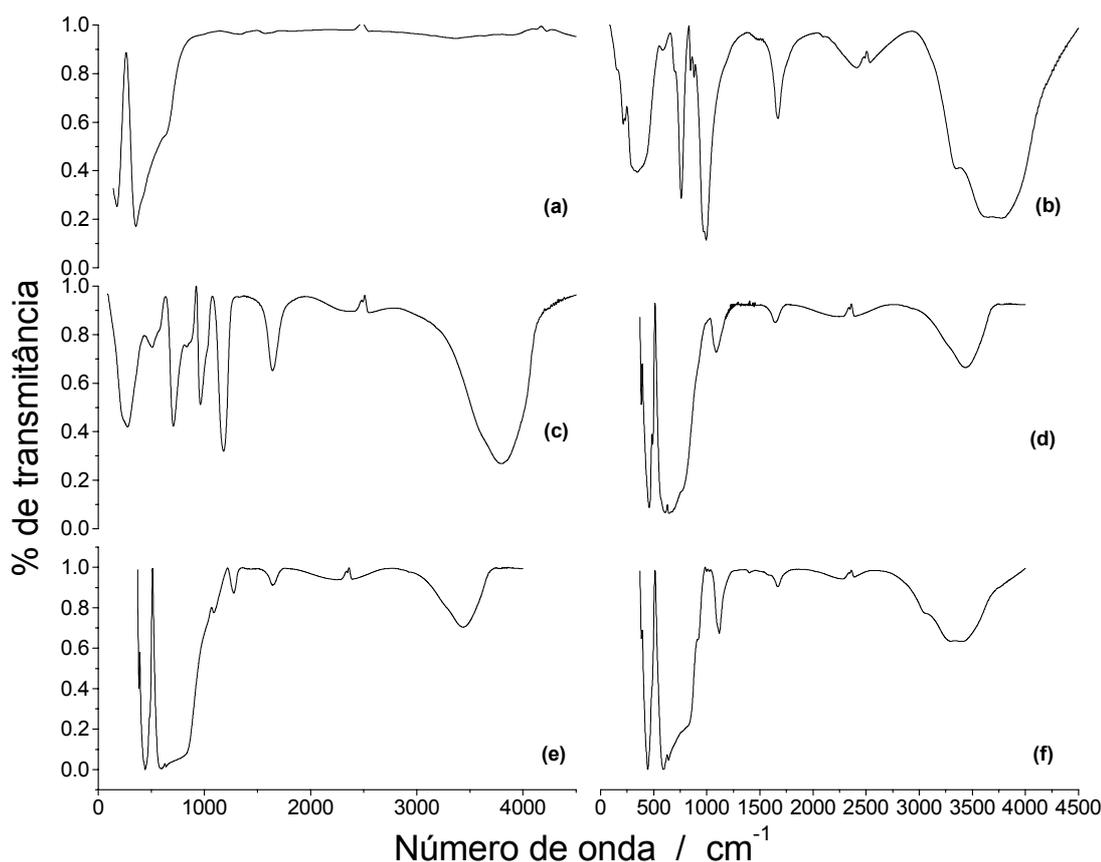


Figura 30. Espectros IV dos padrões: (a) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) pirofosfato de sódio hexahidratado, (c) polifosfato de sódio e das amostras submetidas à sedimentometria: (d) ALCOA, (e) ALDRICHMB e (f) ALDRICH, indicando a adsorção dos sais de fosfato.

Outro indício da hidratação é o alargamento das bandas relativas ao óxido de alumínio coordenado octaedricamente (Figura 30a), devido à sobreposição da banda atribuída ao estiramento da ligação ν_{Al-O} devido à coordenação tetraédrica na região de 830 cm^{-1} , típica de aluminas hidratadas, conforme discutido anteriormente na seção III.1. Nesta região, também ocorre sobreposição de bandas relativas aos sais de fosfato intensificando o alargamento da banda como pode ser verificado através da Figuras 30b e 30c.

Observando os espectros IV das amostras (Figuras 30d, 30e e 30f), nota-se o aparecimento de uma banda na região de 1100 cm^{-1} , que no caso da amostra ALDRICHMB aparece como um ombro, devido ao estiramento da ligação ν_{P-O} . A amostra ALDRICHMB apresenta uma banda na região de 1300 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação $\nu_{P=O}$. Esta banda não aparece nos espectros das amostras ALCOA e ALDRICH porque ambas as amostras foram dispersas em solução de pirofosfato de sódio que também não apresentou banda nesta região (Figura 30b). No caso da amostra ALDRICHMB dispersa em solução de polifosfato de sódio há a presença da banda assim como também no espectro do padrão de polifosfato (Figura 30c). Os espectros das amostras apresentam ainda, uma banda larga na região de $2000\text{ a }2300\text{ cm}^{-1}$ atribuída ao estiramento da ligação ν_{P-OH} . Estes resultados confirmam a adsorção dos sais de fosfato na superfície das partículas de alumina.

III.4. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS SAIS DE POLIFOSFATO DE TETRAETILAMONIOMAGNÉSIO

Os polifosfatos, em geral, são utilizados como agentes de dispersão para partículas de alumina devido à alta densidade de cargas negativas dos grupos PO_4^{3-} ao longo das cadeias que possuem tamanho variando de dois grupos até cadeias com mais de 20 grupos fosfatos. A natureza da adsorção do surfactante na interface sólido-solução aquosa é controlada pela molhabilidade da superfície, carga de superfície, os íons determinantes do potencial da superfície e pelas propriedades dos surfactantes tais como: comprimento das cadeias hidrofílicas e hidrofóbicas, natureza dos grupos cabeça com carga iônica⁸⁹. A adsorção do surfactante pode ocorrer por vários mecanismos: (1) interações coulômbicas entre a superfície sólida carregada e os contra-íons presentes no surfactante; (2) formação de ligação covalente com a superfície sólida e (3) atração hidrofóbica entre cadeias de hidrocarboneto quando o surfactante utilizado possui características orgânicas^{58,60,66}.

Trabalhos anteriores^{72,73} mostraram que concentrações acima de 1% de polifosfatos de sódio agem como coagulantes ao invés de dispersarem as partículas de alumina. Da mesma forma, concentrações menores do que 0,05% agem de maneira semelhante. Analogamente ao mecanismo de atração dos tensoativos o tamanho das cadeias de polifosfatos pode ser um dos fatores que mais contribuem no controle da agregação ou dispersão das partículas uma vez que cadeias muito grandes podem agir como elos e interagir com várias partículas ao mesmo tempo causando a formação de aglomerados.

Para verificar esta suspeita e encontrar a cadeia de polifosfato que melhor atue como agente de dispersão para as partículas de alumina isolou-se as várias cadeias do polifosfato de sódio comercial utilizado como agente de dispersão. Dentre as várias técnicas de separação estudadas, a cromatografia por troca iônica mostrou-se mais viável porque preserva a cadeia de polifosfato além de ser uma técnica eficiente na separação das cadeias.

A resina Dowex 1-X4 utilizada está na forma básica e é uma resina trocadora de íons cloreto. As diversas cadeias de polifosfato apresentam densidade eletrônica diferenciada pela quantidade de grupos fosfato presentes o que pode ser compreendido pela Figura 31.

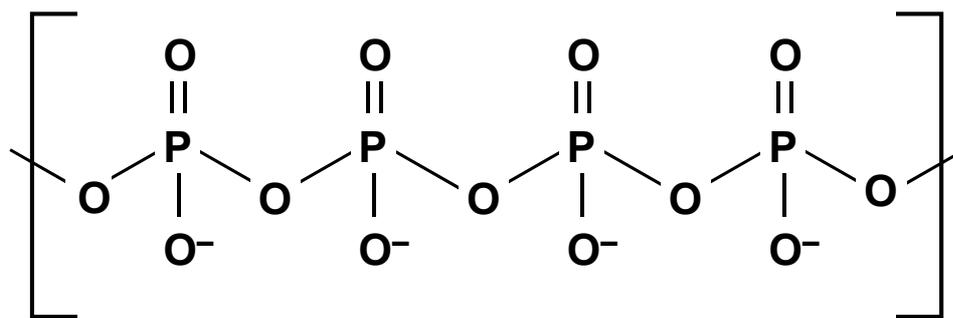


Figura 31. Representação esquemática da cadeia de polifosfato em solução aquosa.

Os diferentes tamanhos de cadeia ficam retidos em posições distintas na coluna cromatográfica e são eluídos separadamente de acordo com a força iônica do eluente. Apesar da separação ser eficiente, o método adotado é demorado e bastante trabalhoso. Cada uma das quarenta frações de 25 mL coletadas foram analisadas pelo método do azul de molibdênio para grupos fosfatos. Na tentativa de evitar que as frações fossem testadas individualmente, montou-se um sistema de análise contínua semelhante à análise por injeção em fluxo (FIA) porém, ao invés de utilizar uma microcoluna, foi utilizado a coluna cromatográfica conforme descrita na seção III.2.8. Todo o fluxo foi coordenado por bombas peristálticas desde a passagem do eluente pela coluna até a injeção dos reagentes para o teste do azul de molibdênio e passagem por um registrador acoplado ao espectrofotômetro, o qual media a diferença de transmitância da solução indicando a presença de grupos fosfatos. Uma vez que os dados adquiridos mostrassem a presença de grupos fosfatos, uma nova eluição seria feita e coletadas apenas as frações nos tempos indicados pelo registro anteriormente obtido.

O sistema montado mostrou-se eficiente porém não suficientemente resistente. Como o teste do azul de molibdênio necessita que o meio esteja acidificado (ácido sulfúrico 5M) e, para o desenvolvimento mais rápido da cor, a solução deve ser aquecida a 90°C, as mangueiras utilizadas não suportaram as condições do meio reacional e romperam-se. Foram testadas três tipos de mangueira e nenhuma resistiu ao tempo total para a eluição completa da coluna, que é de 40 horas.

Optou-se então pela cromatografia convencional, coletando-se amostras em frações de 25 mL e os testes foram realizados simultaneamente com a coleta devida à hidrólise dos polifosfatos que acontece em poucas horas em meio aquoso⁹⁰. Para a passagem do eluente com gradiente de força iônica, foi montado um dispositivo

que permite a obtenção de um gradiente linear de concentração de eletrólitos. Durante a passagem da amostra, a resina desorveu os íons cloreto e adsorveu os íons das cadeias de polifosfato através das cargas negativas dos oxigênios. Durante a eluição, o processo é inverso porque, devido ao aumento da força iônica, os íons cloretos são adsorvidos e provocam a desorção dos grupos fosfatos.

Para o teste do azul de molibdênio, o meio ácido e o aquecimento promovem a quebra da cadeia de polifosfatos levando a formação de ortofosfatos que formam um complexo com o molibdato de amônio, de composição incerta. O sulfato de hidrazina atua como redutor do complexo formado e a cor azul é proporcional à quantidade de ortofosfato presente na solução. A intensidade da cor foi medida em um espectrofotômetro a 820 nm e o processo completo resultou na curva de eluição mostrada na Figura 32.

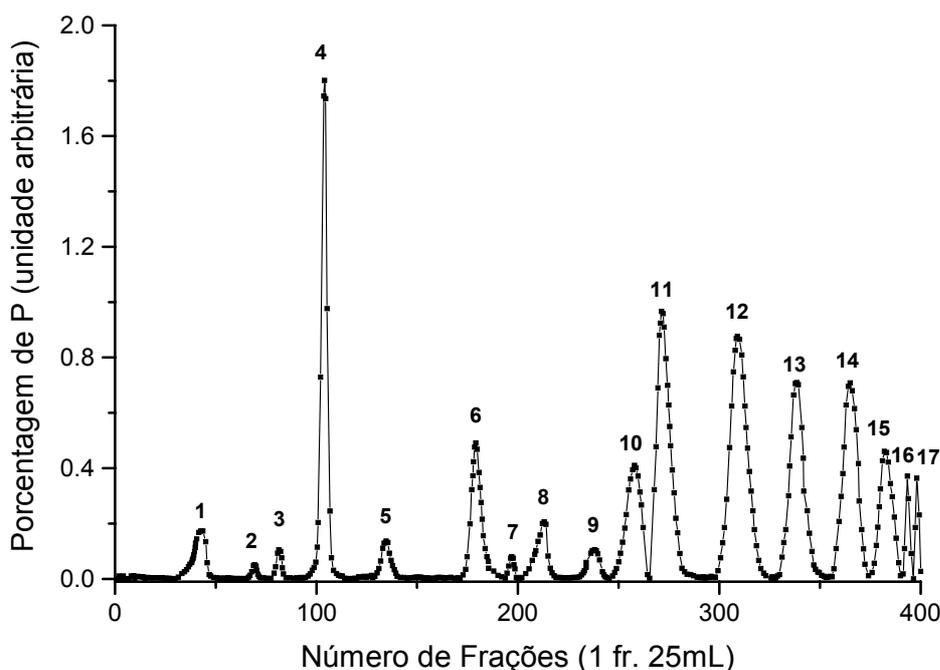


Figura 32. Curva de eluição linear de polifosfatos de sódio da coluna de troca iônica a pH 4,5.

A Tabela 12 mostra a porcentagem relativa de fósforo para cada componente individual obtido com a eluição. Os valores das porcentagens foram calculados através da integração dos picos obtidos na curva da Figura 32.

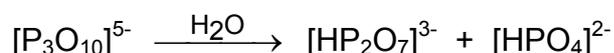
Cada componente particular eluído apresenta-se diluído devido à quantidade de eluente em cada fração do componente coletado, por exemplo, o componente correspondente ao pico 4 na Figura 32 foi isolado somente após 18 frações

consecutivas de 25mL, num total de 450mL. Assim, cada componente foi concentrado pela adição de um grama da mesma resina o que provoca a reabsorção dos grupos fosfatos e a liberação de íons cloreto da resina. Assim novamente uma eluição foi realizada com pequeno volume de solução de cloreto de tetraetilamônio 1M o qual provoca a dessorção das cadeias de polifosfatos devido à força iônica elevada da solução, resultando na concentração do componente isolado em cerca de 100 vezes.

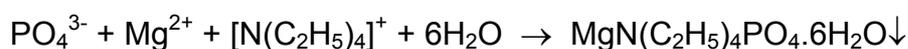
Tabela 12. Porcentagem relativa de fósforo calculada pela integração de cada pico da curva de eluição.

Nº do pico	% de Fósforo	Nº do pico	% de Fósforo
1	2.55	10	6.93
2	0.30	11	14.68
3	0.68	12	17.54
4	11.96	13	11.59
5	1.39	14	11.97
6	5.57	15	7.00
7	0.51	16	1.66
8	2.58	17	1.60
9	1.49		

Em soluções aquosas à temperatura ambiente os polifosfatos sofrem hidrólise em poucas horas. A reação de hidrólise é favorecida com o aumento da temperatura ou acidez do meio, levando as cadeias de polifosfato a ortofosfato, conforme o exemplo para a reação de tripolifosfato:



Devido à facilidade de hidrólise das cadeias de polifosfato, imediatamente após a concentração dos componentes foram preparados sais de magnésio dos mesmo. Os sais foram preparados em meio amoniacal com adição de alguns mililitros de acetona e a solução de cloreto de magnésio. Nestas condições ocorre a precipitação dos sais de polifosfato de tetraetilamoniomagnésio o que impede a hidrólise das cadeias de polifosfato. A reação pode ser escrita de maneira simplificada da seguinte forma:



Devido ao elevado valor do pH do meio (aproximadamente 12), ocorreu simultaneamente a precipitação de hidróxido de magnésio o que foi verificado pela forma gelatinosa do precipitado antes de ser seco. Para promover a purificação desde precipitado, efetuou-se a recristalização em meio etanólico resultando num sal finamente dividido e cristalino.

A DRX foi utilizada na caracterização dos sais de polifosfato de tetraetilamoniomagnésio.

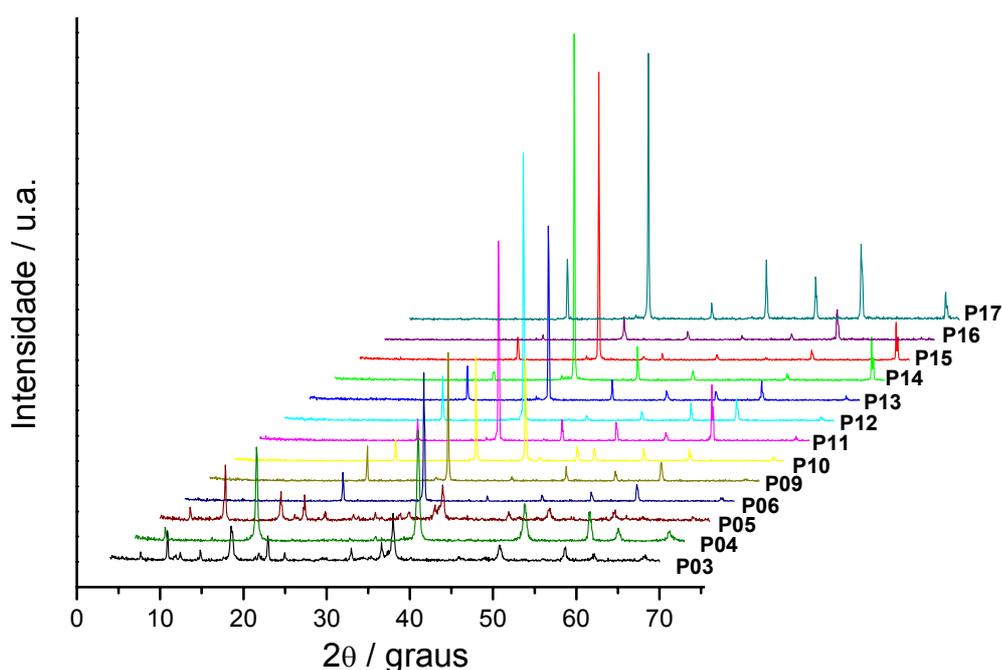


Figura 33. DRX dos sais de polifosfato de tetraetilamoniomagnésio (amostras P03 a P17) obtidos pelo método do pó no intervalo de 4 a 70 graus em escala de 2θ .

A DRX não constitui-se numa boa técnica de caracterização para os sais de fosfato por vários motivos. Dentre os quais, nota-se que as amostras P03, P04 e P05 da Figura 33 apresentam difratogramas distintos entre si e das demais amostras, sendo que P01 e P02 possuem DRX idênticos a P03 e por isso não são mostradas na figura. A partir de P06, os difratogramas apresentam as mesmas reflexões e, de acordo com a literatura⁹¹, a fase mostrada trata-se de cloreto de amônio. Como na preparação destes sais foram utilizados cloreto de magnésio e cloreto de tetraetilamônio, era esperada a presença de contaminantes como o próprio cloreto de amônio, porém em pequena quantidade. A eliminação da impureza é relativamente difícil visto que os sais, ou seja, o cloreto e os polifosfatos, apresentam características de solubilidade muito semelhantes e condições drásticas de acidez

ou basicidade não podem ser utilizadas a fim de não destruírem as cadeias de polifosfato. A ausência dos difratogramas de raios X das amostras P07 e P08 se deve as quantidades insuficientes de amostra para a análise por DRX.

Apesar dos DRX mostrarem apenas as difrações relativas ao cloreto de amônio não significa que o sal de polifosfato não está presente, como será mostrado adiante pelos resultados de espectroscopia IV e ^{31}P MAS RMN. Observando a Figura 32, espera-se que a amostra P06 corresponde à uma cadeia de tetrafosfato, considerando que as amostras P01, P02 e P03 apresentam os mesmos difratogramas e que foram as primeiras porções retiradas da coluna cromatográfica, correspondendo a ortofosfatos⁹⁰. A formação de cadeias de polifosfatos não cristalinos e a presença de cloreto de amônio cristalino, mesmo em pequenas quantidades, gera uma intensidade de difração que mascara a baixa intensidade, características de materiais não-cristalinos.

Outro ponto negativo na utilização da DRX nas análises dos sais de polifosfato reside no fato de que os difratogramas das três amostras P03, P04 e P05 que apresentam reflexões distintas das do cloreto de amônio não podem ser identificadas diretamente na literatura devido à ausência de padrões de difração conhecidos. Os sais formados não estão indexados na base de dados de difratogramas de raios X e causam certa insegurança em atribuir a formação de alguma fase específica dos compostos investigados. Sendo assim, a DRX apesar de não constituir em uma técnica apropriada de análise neste caso, revelou algumas informações interessantes sobre a pureza dos sais isolados.

A Figura 34 mostra os espectros IV para as amostras P03, P04, P05, P06 e P08. As amostras P01 e P02 apresentaram espectros semelhantes ao da amostra P03 e a amostra P07 não foi caracterizada devido à pequena quantidade de amostra obtida. Nota-se variação das bandas nos espectros IV referentes às amostras P03 até P06. A partir da amostra P08, os espectros IV têm comportamento muito semelhantes, assim como mostrado pela DRX. Contudo, as bandas atribuídas aos diferentes modos vibracionais das ligações P—O, P—OH e O—P—O estão presentes em todos os espectros, evidenciando a formação dos sais de fosfato. A presença de cloreto de amônio indicado pelo DRX como única fase presente pode ser descartada uma vez que o cloreto de amônio apresenta basicamente vibrações na região 1400 cm^{-1} e $3000\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$ devido ao estiramento $\nu_{\text{N-H}}$ e deformação $\delta_{\text{N-H}}$, respectivamente^{92,93}. Neste região, todos os espectros apresentam bandas

dos sais de amônio. Todavia, as bandas na região abaixo de 1400 cm^{-1} , características das ligações de fósforo evidenciam a formação dos sais fosfato, esperados. Todos os testes qualitativos de fósforo realizados nas amostras da Figura 34 indicaram a presença de fosfato. A análise dos espectro IV torna-se mais simples quando feita através de regiões. A discussão a seguir sobre as atribuições das bandas vibracionais está indicada resumidamente na Tabela 13. Iniciando pela região do infravermelho próximo ($14000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$), que para os espectros apresentados compreende-se na faixa de $5500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, nota-se sempre a presença de bandas de fraca ou muito fraca intensidade na região de $4800\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Estas bandas são atribuídas à forte combinação de bandas devido aos harmônicos da ligação C—H⁹⁴. Os espectros dos sais fosfato com cadeias pequenas (P03-P06) apresentam bandas na região de $3800\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ características $\nu_{\text{H-O-H}}$. Tratando-se de sais de pequeno comprimento de cadeia, a hidratação dos mesmo é facilitada gerando bandas bem definidas nesta região. Contudo, pode-se observar que todos os espectros mostram uma sobreposição de bandas na região de $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Nesta região pode-se também atribuir a presença de água devido ao $\nu_{\text{O-H}}$ que ocorre na região de $3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$. Finalizando a discussão sobre existência de água, a banda na região de $1650\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, característica da $\delta_{\text{H-O-H}}$, está presente na maioria dos espectros na forma de um pequeno e discreto ombro. Em alguns espectros, a mesma não pode ser identificada devido à sobreposição de outras bandas na mesma região. Sobre a água, é evidente que a mesma está presente em todos os espectros, o que é normalmente esperado em se tratando de sais de fósforo devido à grande facilidade com que os mesmos são hidratados, principalmente àqueles de menor tamanho de cadeia. Na região de $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ torna-se muito complicado fazer atribuições com alto grau de segurança porque nesta região, além das vibrações da água, ocorrem também as vibrações características dos sais de amônio quaternário^{95,96} ($3300\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) devido aos $\nu(\text{N—R}_4^+)$. Como os espectros são de sais de polifosfato de tetraetilamoniomagnésio as vibrações de amônio quaternário ocorrem devido à presença do grupo tetraetilamônio. Ainda nesta região, existe a contribuição do $\nu_{\text{C-H}}$ devido aos grupos etila que ocorre na região de $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$. Desta forma, justifica-se a existência de uma banda muito larga na região de $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ e o frequente aparecimento de ombros nesta banda.

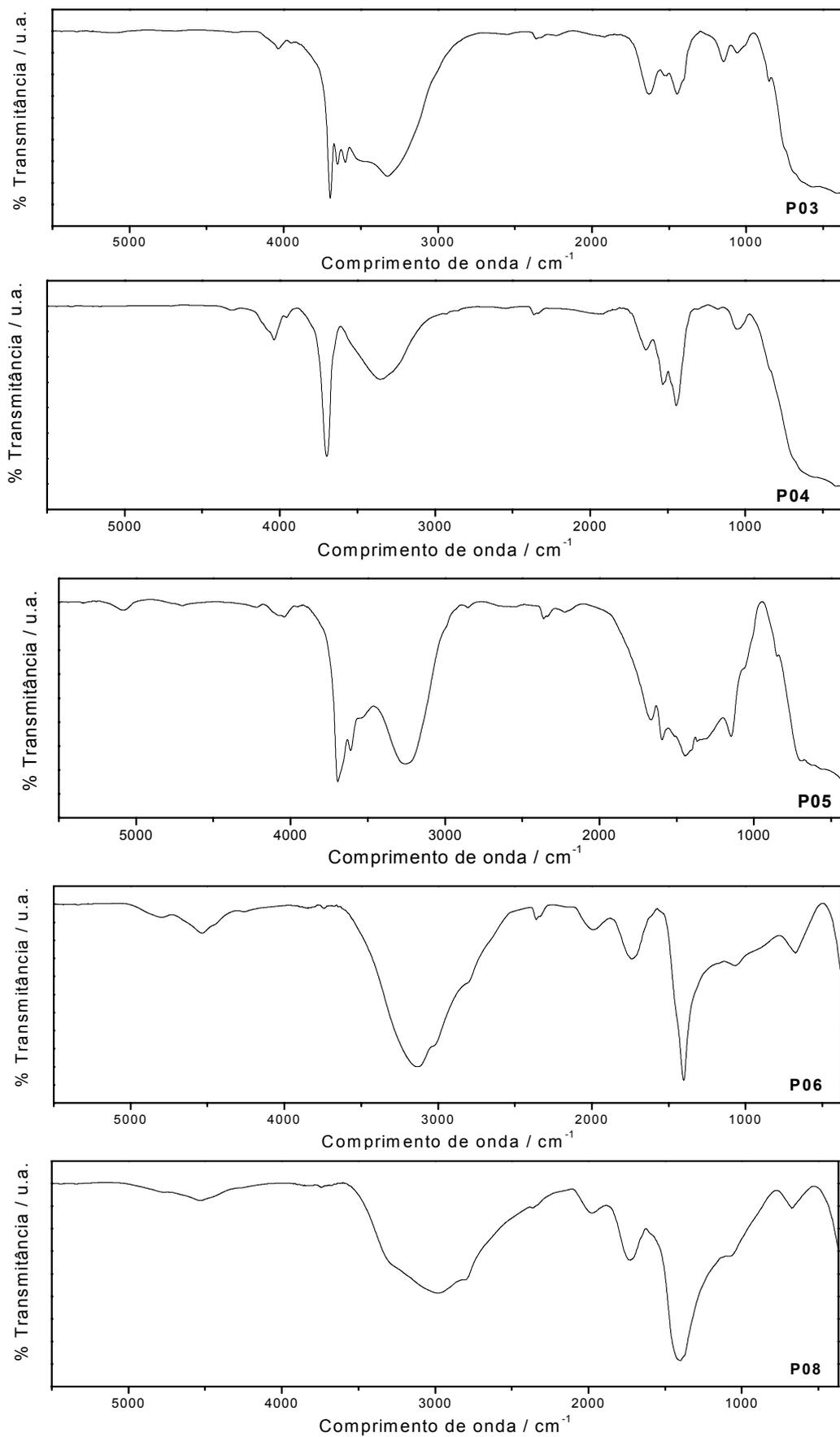


Figura 34. Espectros IV dos sais de polifosfatos obtidos pela separação cromatográfica

Tabela 13. Posição (cm^{-1}) e intensidade das bandas observadas nos espectro IV dos sais de polifosfato de tetraetilamoniomagnésio e suas respectivas atribuições.

Amostras Atribuições	Combinação de bandas	VO-H		VC-H alifático	VP-OH	$\delta_{\text{P-OH}}$	$\delta_{\text{O-H}}$	$\delta_{\text{C-N}}$ VP=O	VP-O	VO-P-O assim.
		VH-O-H	VC-H ν (NR_4^+)							
P03	4033 fr, o	3697 mf	3484 mf, o		2362 mfr		1630 m	1445 m	1063 fr	850 m, o
		3649 mf	3326 mf, l		2228 mfr					
		3698 mf								
P04	4037 fr	3697 mf	3352 m, l		2362 mfr		1644 m	1444 f	1052 fr	600 mf, o
	3959 mfr, o				1919 mfr					
P05	4039 fr	3694 mf	3252 mf, l	2850 mfr	2360 mfr		1666 f	1443 mf	1063 m, o	850 m, o
		3609 mf			2226 mfr			1368 f, o		695 mf, o
		3543 f, o								
P06	4797 mfr	3846 mfr	3131 mf	2799 m, o	2358 fr	1731 m		1399 mf	1066 m	669 mm
	4534 fr	3741 mfr	3020 mf, o		1980 fr					
	4258 mfr									
P08	4535 fr		3287 f, o	2983 f	2362 fr, o	1723 m		1399 mf	1068 m, o	669 fr
				2790 f, o	1976 fr					
P09	4774 mfr, o		3281 f, o	2976 f	2363 fr, o	1720 m		1399 mf	1079 m, o	670 fr
	4535 fr			2804 f, o	1968 fr					
P10	4774 mfr, o		3067 f, l	2790 f, o	1966 fr	1716 m	1639 m,o	1399 mf	1074 m, o	634 fr
	4531 fr									
	4259 mfr, o									
P11	4795 fr		3107 mf, l	2805 m, o	2299 mfr	1739 m	1607 fr, o	1400 mf	1064 f	690 m
	4534 m		3023 mf, o		1989 fr					
	4259 mfr, o									
P12	4771 fr		3020 f, l	2800 m, o	1976 fr	1724 m	1600 m,o	1401 mf	1075 m, o	685 fr
	4530 m									
	4260 mfr,o									
P13	4780 fr		3101 f, l	2807 m, o	2303 mfr	1732 m	1599 fr, o	1400 mf	1074 m, o	692 fr
	4533 m		3020 f, o		1985 fr					
	4266 mfr									
P14	4778 mfr		3047 f, l	2805 m, o	1980 fr	1728 m	1640 fr, o	1402 mf	1074 m	666 fr
	4536 fr		3020 f, o							
P15	4786 mfr		3091 f, l	2802 m, o	1984 fr	1736 m	1641 fr, o	1401 mf	1074 m	679 fr
	4536 fr		3017 f, o							
	4269 mfr									
P16	4784 fr		3075 mf, l	2804 f, o	1983 fr	1733 m	1601 fr, o	1403 mf	1078 m	673 fr
	4534 m									
	4265 mfr									
P17	4782 mfr		3068 f, l	2804 f, o	2365 fr, o	1740 m	1649 fr, o	1398 mf	1092 m, o	671 fr
	4531 fr				1986 fr					
	4260 mfr									

f, forte; mf, muito forte; m, média; fr, fraca; mfr, muito fraca; o, ombro; l, larga, ν , estiramento; δ , deformação

A banda na região de 2900 – 2800 cm^{-1} atribuída ao $\nu_{\text{C-H}}$ devido às cadeias alifáticas confirma a existência dos grupos etila nas moléculas investigadas⁹⁵⁻⁹⁷. Vibrações características do $\nu_{\text{O-H}}$ devido à presença do grupo P—OH^{96,98,99}, ocorrem na região de 2400 – 1950 cm^{-1} e são de fraca ou média intensidade. Todos os espectros apresentam bandas nesta região, sendo que estas bandas são fracas ou muito fracas, evidenciando a presença dos grupos fosfatos. Na precipitação dos sais ocorre competição entre os íons H^+ e Mg^{2+} pelos oxigênios livres e com alta densidade de carga negativa dos grupos fosfato.

Preferencialmente, os íons magnésio possuem maior afinidade devido à elevada carga positiva, contudo, em alguns pontos da cadeia podem aparecer o grupo P—OH, principalmente em cadeias maiores. Ainda, em cadeias com número par de átomos de fósforo, as quais possuem número ímpar de oxigênios livres, conseqüentemente um deles fica livre das ligações com os íons magnésio e susceptível à ligação com o íon hidrogênio. Este fato explica o aparecimento de bandas muito fracas nesta região para os compostos de cadeia pequena e ainda, como pode ser visto mais adiante, a inexistência da banda na região de 1740-1600 cm^{-1} atribuída à $\delta_{\text{P-OH}}$ para os compostos de cadeia pequena. Nesta região, (1740–1600 cm^{-1}) o aparecimento de uma banda de média intensidade mostra a vibração devido à $\delta_{\text{P-OH}}$ a partir da amostra P06, confirmando a presença dos grupos P—OH nas cadeias de tamanho maior, o que pode ser explicado pela competição dos íons H^+ e Mg^{2+} e pelo grupos terminais de fósforo nas cadeias com número par de átomos de fósforo.

Na região de 1450–1400 cm^{-1} , aparece uma banda bem definida e muito forte. Caracteristicamente, nesta região ocorrem as vibrações devido ao $\nu_{\text{P=O}}$ ^{95,96,98,100} e à $\delta_{\text{C-N}}$ relativa a sais de amônio quaternário⁹⁶. Esta banda pode ser atribuída à sobreposição das duas vibrações porque tanto o estiramento quanto a deformação apresentam as mesmas características, ou seja, são bem definidas e muito forte. Outra evidência da presença dos grupos fosfatos é nitidamente encontrada na região de 1100–1000 cm^{-1} onde ocorrem as vibrações devido ao $\nu_{\text{P-O}}$ ^{95,96,100,101}. Todos os espectros apresentam esta banda, sendo que em alguns aparece na forma de um ombro de média intensidade. Quanto as intensidades, vale ressaltar que para as amostras P03 e P04, esta banda aparece com intensidade fraca e, nas demais como uma banda de média para forte. Este fato indica que existe uma diferença no

tamanho das cadeias de polifosfato, uma vez que todas as amostras foram feitas respeitando-se a proporção de 1:100 (m/m) em relação ao suporte de KBr utilizado, o que permite fazer observações semi-quantitativas com relação as intensidades das bandas. Em $900 - 600 \text{ cm}^{-1}$ os espectros apresentam uma banda devido ao $\nu_{\text{O-P-O}}$ assimétrico^{95,96,98,102,103}. Alguns espectros, dependendo da definição, podem apresentar duas bandas nesta região devido ao estiramento simétrico. Contudo, não é usual a presença da banda devido ao estiramento simétrico nesta região, sendo mais comum a banda em 700 cm^{-1} devido ao estiramento assimétrico⁹⁶.

Os espectros de ^{31}P MAS RMN foram obtidos para as amostras P04, P06, P10 e P14 e estão na Figura 35. Os resultados de RMN de sólidos, diferentemente dos de líquido, não apresentam separação bem definida das regiões onde ocorrem os picos de absorção relativo à ressonância de ^{31}P . Assim, a deconvolução das curvas se faz necessária para identificação das espécies presentes. Todos os espectros mostrados na Figura 35 apresentam pequenos picos na região de $-40,0$ a $-35,0$ ppm e $5,0$ a $10,0$ ppm denominadas de bandas laterais de giro (*spinning side bands-ssb*)^{98,100}. Essas bandas são frequentemente observadas simetricamente dispostas em ambos os lados de um pico de absorção mais intenso. As bandas laterais de giro resultam da falta de homogeneidade no campo magnético e no suporte da amostra girando. Elas são facilmente reconhecidas devido ao seu aparecimento simétrico e porque a sua separação do pico de absorção é igual a velocidade de giro⁹⁷. As atribuições relativas aos picos encontrados pela deconvolução dos espectros na faixa de interesse, ou seja, onde ocorrem as absorções de ^{31}P estão na Tabela 14. A atribuição dos diferentes tipos de absorção segue uma nomenclatura característica no caso de grupos fosfatos, como pode ser verificado na Figura 36.

As bandas observadas na região de $1,5$ a $-4,0$ ppm são atribuídas à ortofosfatos livres (Q^0)¹⁰⁴, presentes em todas as amostras analisadas, o que já era esperado porque durante a recristalização dos sais em meio etanólico, parte das cadeia pode ter sofrido hidrólise gerando grupos ortofosfatos livres que ficaram na amostra. Na faixa de $-6,0$ a $-12,0$ ppm encontram-se as absorções relativas ao grupo terminal das cadeias de polifosfato (Q^1)¹⁰⁵⁻¹⁰⁷. Este sinal encontra-se presente em todas as amostras analisadas indicando que os sais tratam-se de polifosfatos porque a presença de Q^1 indica que mais de um grupo fosfato está presente. Mesmo no caso de pirofosfatos, existe a ligação P-O-P a que gera um sinal na região de Q^1 .

As ligações de grupo terminal monodentado, observadas em todas as amostras na faixa de -15,0 a -20,0 ppm^{104,108}, sugere que as amostras analisadas apresentam número par de grupos fosfatos. Este fato é facilmente explicado ao analisar-se os íons magnésio, com duas cargas positiva, que devem ligar-se a dois átomos de oxigênio dos grupos fosfatos.

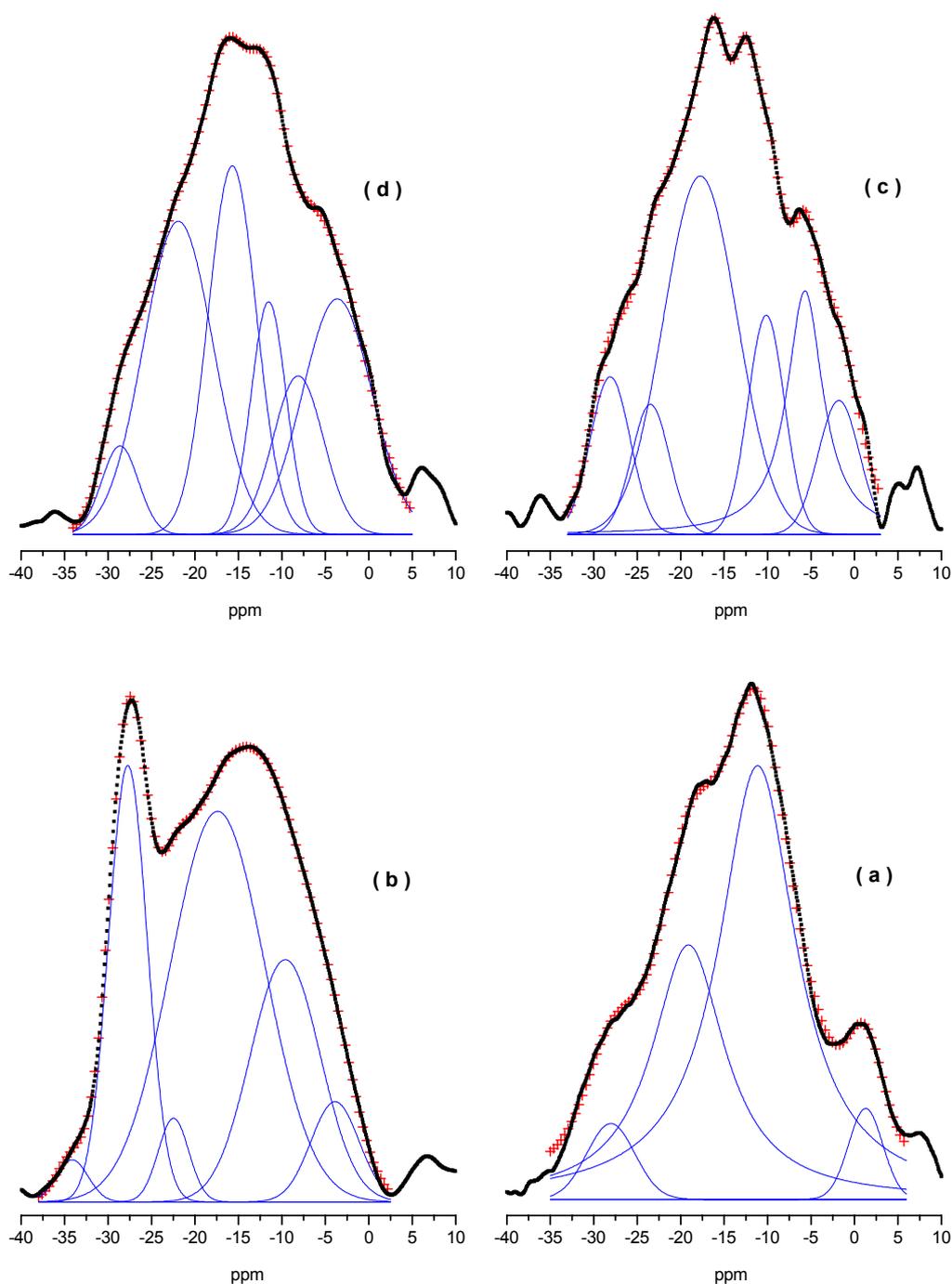


Figura 35. Espectros de ³¹P MAS RMN das amostras (a) P04, (b) P06, (c) P10 e (d) P14, (—) Gaussiana deconvoluídas e (+++++) somatória das Gaussiana.

associada ao fato de que existem grupos terminais, ligação de grupo terminal monodentado e ligação de grupo intermediário bidentado na amostra, permiti inferir a presença da espécie pirofosfato, no caso, pirofosfato de tetraetilamoniomagnésio. Apesar de parecer contraditória a ausência de cadeias intermediárias e a presença de ligações de grupos bidentados de cadeias intermediárias na mesma amostra, isto pode ser explicado pela disposição da ligação de um grupo bidentado numa cadeia intermediária. O íon magnésio encontra-se ligado aos dois átomos de oxigênio provenientes de dois grupos fosfatos distintos. Essa disposição, é a mesma encontrada numa cadeia de pirofosfato, e portanto, o deslocamento químico deve ser semelhante. Ainda, as amostras P01, P02 e P03, primeiras isoladas pela cromatografia⁹⁰, apresentam DRX e espectros IV idênticos, resultado que sugere tratar-se de ortofosfatos e indica que a amostra P04 deve possuir a primeira cadeia diferente de ortofosfato, ou seja, pirofosfato. Esta afirmação é comprovada pelos resultados de ³¹P MAS RMN, conforme discutido acima, e como as quatro amostras analisadas indicaram ter número par de grupos fosfatos, pode-se esperar que a amostra P06 é tetrafosfato, P10 é octafosfato e P14 é dodecafosfato de tetraetilamoniomagnésio, devido ao tempo em que as mesma foram obtidas durante a cromatografia por troca iônica (Figura 32).

III.5. ANÁLISE POR SEDIMENTAÇÃO GRAVITACIONAL

A sedimentometria foi utilizada na determinação do tamanho médio das partículas de alumina nas amostras ALCOA, ALDRICH e ALDRICHMB, utilizando dispersões preparadas em soluções aquosas de polifosfato de sódio e pirofosfato de sódio em diferentes concentrações. Apenas no caso da amostra ALDRICH, devido ao fato de o tamanho das partículas ser maior do que para as demais amostras, houve a necessidade de aumentar a viscosidade do meio de dispersão a fim de reduzir a velocidade de queda livre e possibilitar a obtenção de perfis de sedimentação apropriados. Assim, para aumentar a viscosidade foi utilizada solução etanólica 20% para compor o meio de dispersão juntamente com os sais de fosfato empregados para as demais amostras. Para amostra ALCOA, também foram preparadas dispersões utilizando a amostra P10 isolada pela cromatografia de troca iônica. A preparação e características das amostras estão descritas no Capítulo II, seção II.2.10. A escolha dos sais de fosfato foi feita porque, além da sua indicação na literatura como dispersante para alumina^{4,5,51}, trabalhos anteriores^{72,73} haviam mostrado bons resultados com estes sais em concentrações ao redor de 1% nas dispersões de alumina. Utilizando concentrações dos sais de polifosfato acima de 1% e abaixo de 0,05%, ocorre agregação das partículas na suspensão^{72,73} e por isso, a faixa de concentração dos sais para realização das medidas foi fixada entre 1,00 e 0,05% (m/v). As medidas foram realizadas no equipamento Sedigraph 5000ET Micromeritics® e os detalhes sobre a técnica de medida encontram-se no Apêndice B.

Inicialmente os sistemas foram ajustados para minimizar a ocorrência de agregação quer entre as partículas ou mesmo com os aglomerados já existentes, mostrados nas micrografias eletrônicas (Figuras 19, 20 e 21). O ajuste levou em conta principalmente a concentração de alumina e do agente dispersante e a natureza do agente dispersante, ou seja, a diferença no tamanho da cadeia fosfórica, uma vez que o pirofosfato de sódio apresenta cadeia com dois grupos fosfatos e o polifosfato de sódio apresenta cadeias distintas com número de grupos fosfatos indefinido. A concentração de alumina de 4,0g, 3,5g e 2,0g, respectivamente para as amostras ALCOA, ALDRICHMB e ALDRICH em 25 mL de solução, foi estipulada de acordo com a queda da intensidade do feixe de raios X do equipamento. O sedígrafo possui um medidor que registra a intensidade do feixe

transmitido em mA. Ao passar a solução aquosa do agente dispersante, denominada meio de dispersão, sem a adição da amostra, o equipamento registra uma leitura no medidor. A concentração de partículas da amostra na dispersão, deve ser tal que a intensidade do feixe transmitido seja reduzida em 40% a 50% do valor registrado apenas com o meio de dispersão. Para satisfazer essa condição experimental de medida, as concentrações foram definidas conforme os valores mencionados anteriormente.

Para facilitar a interpretação dos dados reais experimentais obtidos com os perfis de sedimentação, os modelos estatísticos de distribuição Normal (N), Lognormal (LN) e de Rosin-Rammler (RR) foram utilizados conforme a metodologia descrita no Apêndice C. A escolha do modelo estatístico que melhor representa o conjunto de dados experimentais é feita mais facilmente se ao invés de analisar diretamente as curvas acumuladas de sedimentação, a análise for efetuado sobre o conjunto de dados linearizados. Assim, foi desenvolvido um programa que possibilita a linearização dos dados experimentais baseado na distribuição normal inversa descrito no Apêndice D. Este programa gera um novo conjunto de dados efetuando sobre os dados experimentais um cálculo baseado na normal inversa. O novo conjunto de dados é denominado de $\langle z_N \rangle$ quando representado graficamente contra o diâmetro de Stokes em escala linear, gera uma reta se a distribuição do tamanho de partículas for normal. Se o conjunto de dados gerado pelo programa e representado graficamente contra o diâmetro de Stokes em escala logarítmica mostra uma reta, a distribuição do tamanho de partículas é lognormal e, o conjunto de dados é denominado de $\langle z_{LN} \rangle$. Quanto ao modelo de Rosin-Rammler, a linearização é realizada por cálculos matemáticos simples envolvendo a equação principal da distribuição cujo desenvolvimento da linearização encontra-se no Apêndice C. Contudo, como mostrado no Apêndice C, o método de linearização dos resultados para as distribuições N e LN apresenta falta de ajuste nas extremidades das curvas, ou seja, quando os valores de $\langle z_N \rangle$ ou $\langle z_{LN} \rangle$ aproximam-se de 3 e -3. A imprecisão pode ser maior dependendo da dispersão dos pontos experimentais nas regiões de porcentagem de massa acumulada próximo a 100% e no final da curva de sedimentação, próximo a 0%. Ainda, a curva experimental próxima aos valores de 0% de massa acumulada, isto é, onde as partículas apresentam diâmetro pequeno comparado à média, sofre forte influência de outros movimentos

hidrodinâmicos tais como: (i) o movimento Browniano, que consiste num movimento aleatório provocado por colisões com moléculas do meio dispersante ou mesmo com outras partículas que, por serem muito pequenas, sofrem deslocamento mensurável; (ii) as correntes de convecção devido à processos de transmissão de calor que são acompanhados por um transporte de massa efetuado pelas correntes que se formam no seio do fluido, induzido pela própria passagem do raio X o qual provoca variação da temperatura na amostra no decorrer da análise. O segundo movimento, ou seja, as correntes de convecção, está entre os principais responsáveis pela oscilações que os perfis de sedimentação apresentam na região de tamanhos de partículas menores, isto é, na região entre 0,2 a 0,8 μm , dependendo das características do sistema disperso analisado. As consequências desses movimentos podem ser verificadas na Figura 37 que ilustra a oscilação nos valores de porcentagem de massa acumulada no final da curva de sedimentação. A intensa oscilação na porcentagem de massa acumulada indicada pelo ruído nas curvas, contribui de forma bastante significativa para a falta de ajuste dos modelos estatísticos nesta região, essencialmente na região menor do que seis por cento de massa acumulada onde, no caso das amostras analisadas, o diâmetro da partícula é menor do que 0,7 μm e os movimentos hidrodinâmicos que provocam interferência na sedimentação, são mais pronunciados.

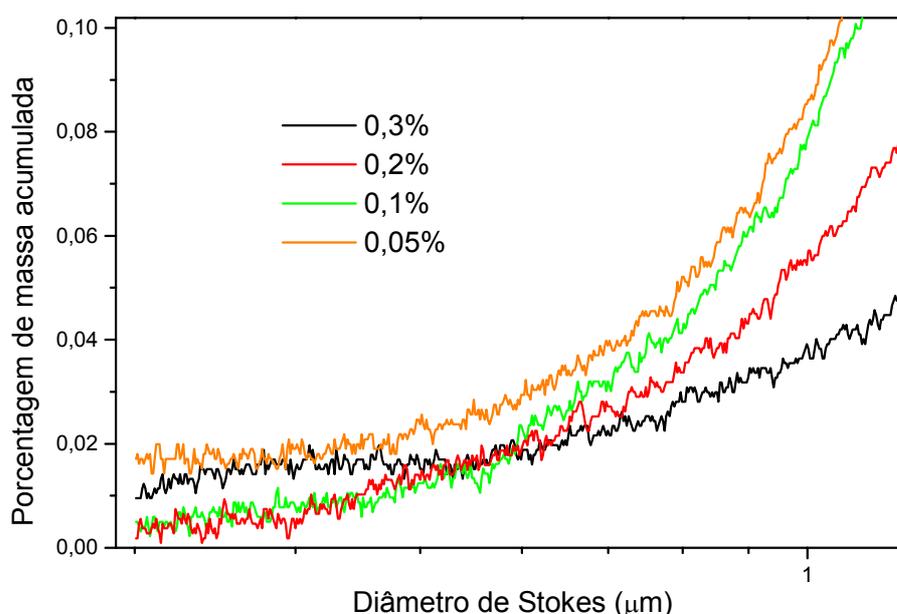


Figura 37. Parte final da curva de sedimentação mostrando as oscilações devido ao movimentos aleatórios (correntes de convecção, principalmente) de partículas pequenas que concorrem com a sedimentação. Amostra ALCOA dispersa em solução aquosa de pirofosfato de sódio em diferentes concentrações.

Os perfis de sedimentação foram escolhidos através de dois critérios principais: (i) investigando-se sistemas através da obtenção de várias curvas de sedimentação com o mesmo sistema de partículas, variando-se um ou mais parâmetros tais como: a concentração ou a natureza do agente dispersante; o método utilizado para homogeneizar e suspender as partículas, como por exemplo, banho ou sonda de ultra-som, agitação magnética ou mecânica, as curvas que apresentam comportamento muito próximos, alcançando total ou semitotal sobreposição entre si, constituem sistemas dispersos otimizados ou muito próximos de atingir esta condição, com relação a presença de aglomerados de partículas¹²⁵; (ii) a linearização dos dados experimentais constitui-se no segundo critério utilizado para escolha do perfil de sedimentação. Com a aplicação dos modelos de linearização, através do coeficiente de correlação linear (R), pode-se determinar uma tendência na correlação entre o perfil de sedimentação e um dos modelos estatísticos empregados para facilitar a interpretação dos dados reais experimentais. Assim, pressupondo-se que se o sistema possui uma tendência com relação à determinado modelo estatístico, a linearização segundo esse modelo apresenta, na média, os melhores coeficientes de correlação linear e, o melhor deles, ou seja, a melhor linearização, possa refletir as melhores condições experimentais para o sistema. No cálculo dos coeficientes de correlação linear para os modelo N e LN, os pontos situados abaixo de -3 e acima de 3 no eixo das ordenadas não foram considerados devido à falta de precisão no modelo de linearização discutido anteriormente e descrito no Apêndice C. Para o modelo RR, não foram considerados os pontos onde não ocorre variação no eixo das ordenadas, ou seja, os pontos referentes ao início da curva de sedimentação onde as partículas ainda não iniciaram o processo de sedimentação e a porcentagem de massa é igual a 100%. O primeiro critério, contudo, possui uma indicação muito confiável e preferencialmente deve ser adota em relação ao segundo. Entretanto, os resultados apresentados a seguir, indicam que existe concordância entre os dois critérios e ambos podem ser utilizados em conjunto.

As curvas experimentais de sedimentação e a linearização através da aplicação dos modelos LN, RR e N para a amostra ALCOA utilizando como agente de dispersão solução de pirofosfato de sódio e de polifosfatos de sódio em diferentes concentrações são mostradas nas Figuras 38 e 39, respectivamente.

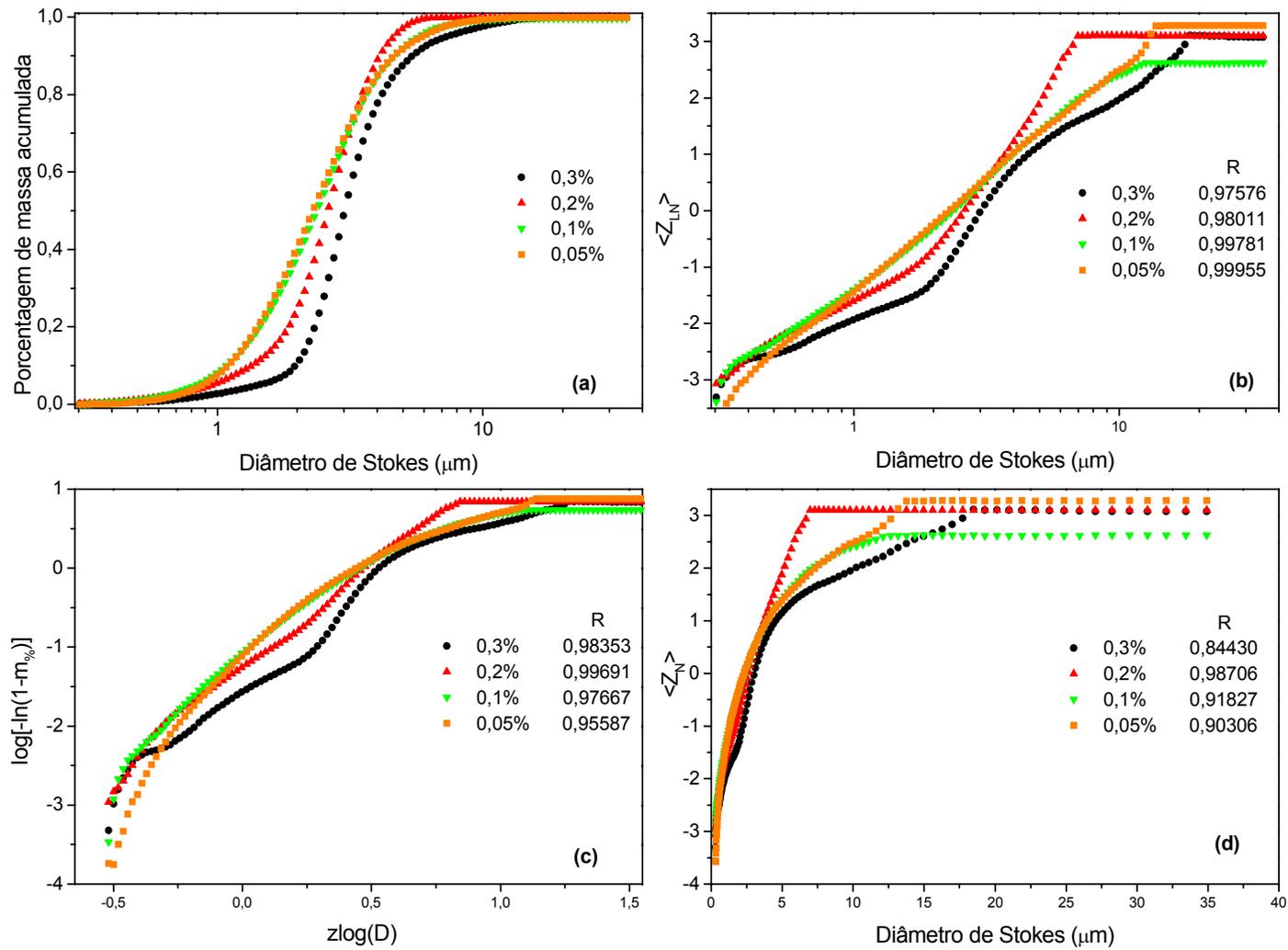


Figura 38. Curvas de sedimentação da amostra ALCOA em solução aquosa de pirofosfato de sódio: (a) experimental; e linearização segundo os modelos estatísticos: (b) LN, (c) RR e (d) N.

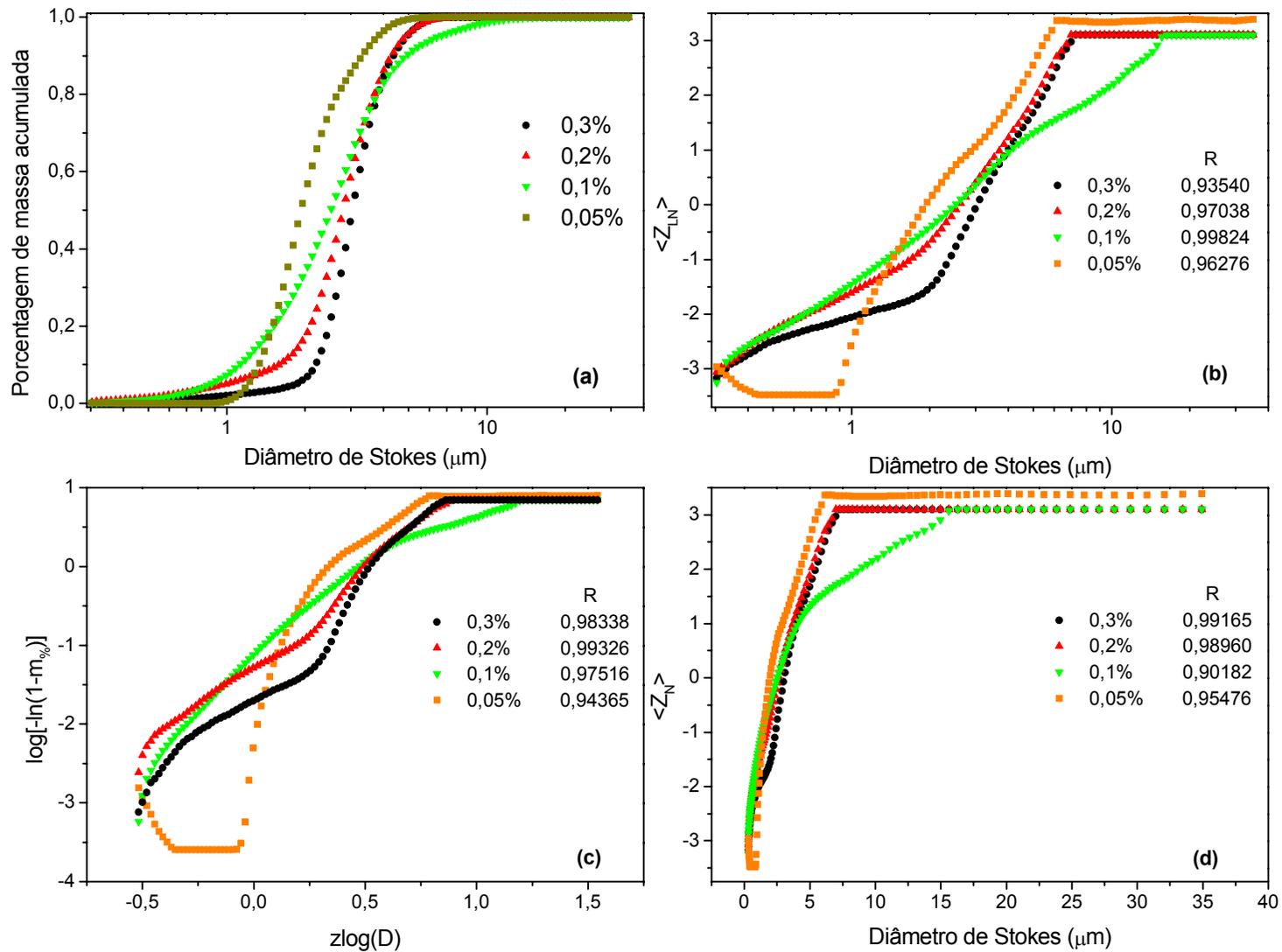


Figura 39. Curvas de sedimentação da amostra ALCOA em solução aquosa de polifosfato de sódio: (a) experimental; e linearização segundo os modelos estatísticos: (b) LN, (c) RR e (d) N.

Analisando primeiramente a Figura 38, nota-se que as curvas experimentais de sedimentação utilizando como agente dispersante pirofosfato de sódio (Figura 38a), apresentam sobreposição entre os perfis de sedimentação relativos às concentrações de 0,1% e 0,05% do agente dispersante. Assim, de acordo com o primeiro critério adotado para escolha do perfil de sedimentação, uma dessas duas curvas ou mesmo ambas, representa o sistema otimizado quanto à aglomeração de partículas. Utilizando polifosfato de sódio como agente dispersante (Figura 39a) as curvas de sedimentação não apresentam nenhuma sobreposição eficaz entre si indicando a falta de efetividade do dispersante no intervalo de variação de concentração escolhido. Assim, o pirofosfato de sódio, que apresentou melhores resultados, comporta-se como agente dispersante efetivo para as partículas de alumina, na concentração de 0,1% ou 0,05%.

Para determinar com maior precisão qual a concentração de pirofosfato é mais efetiva na dispersão das partículas, foi utilizado o segundo critério para a escolha do perfil de sedimentação. Desta forma, analisando o coeficiente de correlação linear obtidos com a linearização dos dados experimentais com o pirofosfato de sódio como agente dispersante, nota-se os melhores coeficientes provêm do modelo LN (Figura 38b, c e d), sendo que a média (média aritmética simples, soma-se os quatro valores encontrados para o modelo e dividi-se por quatro) entre o coeficiente de correlação linear obtida para cada modelo é de 0,9883, 0,9782, 0,9132, respectivamente para os modelos LN, N e RR. Verificando a Figura 38b que mostra o resultado da linearização através da aplicação do modelo LN, nota-se que as concentrações 0,1% e 0,05% do agente dispersante apresentam os melhores coeficientes de correlação linear e, ainda, que o coeficiente correspondente a concentração de 0,05% é ligeiramente melhor do que o da concentração 0,1%. Desta forma, a concentração de 0,05% de pirofosfato de sódio foi a escolhida como a que otimiza o sistema com relação à formação de aglomerados.

Deve-se levar em conta que a linearização dos dados experimentais apresenta falta de precisão nas extremidades da curva de sedimentação, como discutido anteriormente e que ambos os critérios adotados para a escolha do melhor perfil de sedimentação para o sistema concordam entre si, apresentando os mesmos resultados. Este fato pode ser melhor observado comparando as Figuras 38a e 38b,

sendo que na primeira, as duas curvas que se sobrepõem são as que apresentam os melhores coeficientes de correlação na segunda figura em questão.

Uma vez escolhido o perfil de sedimentação mais adequado para o sistema, e sabendo que o modelo LN é o mais indicado para ser utilizado para facilitar a interpretação dos dados experimentais para a curva de sedimentação da amostra ALCOA, este foi ajustado à curva experimental a fim de obter os parâmetros da distribuição experimental, tais como, média e desvio-padrão mais refinados do que àqueles obtidos diretamente pelo registrador do equipamento Sedigraph 5000ET. O ajuste do modelo estatístico é realizado através do método de minimização do χ^2 , sendo que os valores menores do que $1,0 \times 10^{-4}$ são considerados bons ajustes. Este valor limite pode sofrer pequenas variações, dependendo da dispersão dos pontos experimentais, não sendo admitido valores maiores do que $3,0 \times 10^{-4}$ o que corresponde a um ajuste inferior a 90% da curva¹¹⁰. Os resultados dos parâmetros encontrados pelo ajuste do modelo LN aos dados da amostra ALCOA são mostrados na Figura 40.

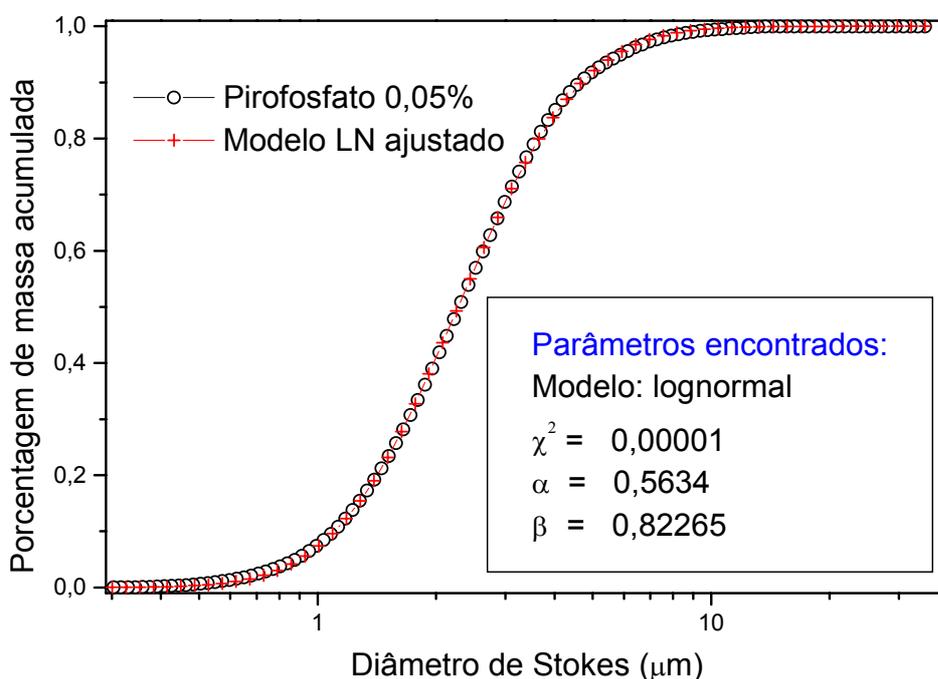


Figura 40. Curva de sedimentação da amostra ALCOA em solução aquosa de pirofosfato de sódio 0,05% (m/v): (—○—) experimental e (—+—) modelo LN ajustado à curva experimental.

A equação (III.01) é a equação principal e define a função densidade de probabilidade do modelo LN. A equação (III.02) corresponde a distribuição

acumulada de probabilidade, a qual representa a probabilidade da variável D assumir valores menores do que D_i .

$$f(D) = \frac{1}{\alpha D \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{[\ln(D) - \beta]^2}{2\alpha^2}} \quad (\text{III.01})$$

$$F(D) = \frac{1}{\alpha D \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{D_i} \exp\left\{-\frac{[\ln(D) - \beta]^2}{2\alpha^2}\right\} dD \quad (\text{III.02})$$

Resolvendo a integral da equação (III.02), obtém-se uma expressão mais simples envolvendo a função erro (Erf) representada pela equação (III.03) a qual foi utilizada no ajuste aos dados experimentais. O desenvolvimento matemático do modelo é abordado no Apêndice C item C.2.

$$F(D) = 0,5 + 0,5 \times \text{Erf}\left[\left(\frac{\ln(D) - \beta}{\alpha}\right) \frac{1}{\sqrt{2}}\right] \quad (\text{III.03})$$

Nas equações acima, α e β são parâmetro relacionados à média e à variância (desvio padrão ao quadrado) da distribuição, respectivamente através das seguintes equações:

$$e^{\beta + \alpha^2 / 2} \quad (\text{III.04})$$

$$e^{2\beta + 2\alpha^2} \quad (\text{III.05})$$

Deve-se ressaltar que a variância é igual ao segundo momento centrado na origem e que menos a média ao quadrado corresponde ao segundo momento centrado na média o qual é o parâmetro de interesse pois está relacionado com o desvio padrão em relação a média. Desta forma, a média é obtida diretamente da equação (III.04) e o desvio padrão é obtido fazendo-se a variância menos a média ao quadrado e extraíndo-se a raiz quadrada do valor encontrado. Esses resultados são apresentados na Tabela 15.

A amostra P10 de polifosfato isolada da cromatografia por troca iônica e caracterizada como sendo um sal de octafosfato de tetraetilamoniomagnésio foi testada como agente dispersante para a amostra ALCOA cujas curvas de sedimentação em duas concentrações diferentes estão apresentadas na Figura 41. O perfil de sedimentação para ambas as concentrações é muito diferente dos obtidos para todas as demais amostras utilizando os sais de piro e polifosfato de sódio e, sugere que o sistema investigado é monodisperso. Numa primeira

abordagem, poderia-se sugerir que a dispersão floculou, contudo, o perfil de sedimentação correspondente a uma curva de floculação deve apresentar um sobressalto representado por um repentino ganho de massa (aumento na porcentagem de massa acumulada) e logo em seguida, uma queda brusca na porcentagem de massa acumulada com pequena variação do diâmetro de Stokes. Entretanto, o que se observa na Figura 41 é uma queda bastante brusca na porcentagem de massa acumulada praticamente sem variação significativa do diâmetro de Stokes, sugerindo que o diâmetro das partículas é o mesmo em toda a extensão sedimentando assim, com a mesma velocidade de queda livre, ou seja, um sistema monodisperso. Esse comportamento deve ser melhor investigado antes de se fazer considerações com relação ao mesmo. Portanto, os sais de tetraetilamoniomagnésio não foram utilizados nas demais amostras e serão investigados oportunamente para que se possa obter informações sobre o comportamento do mesmo como dispersante frente à partículas de alumina.

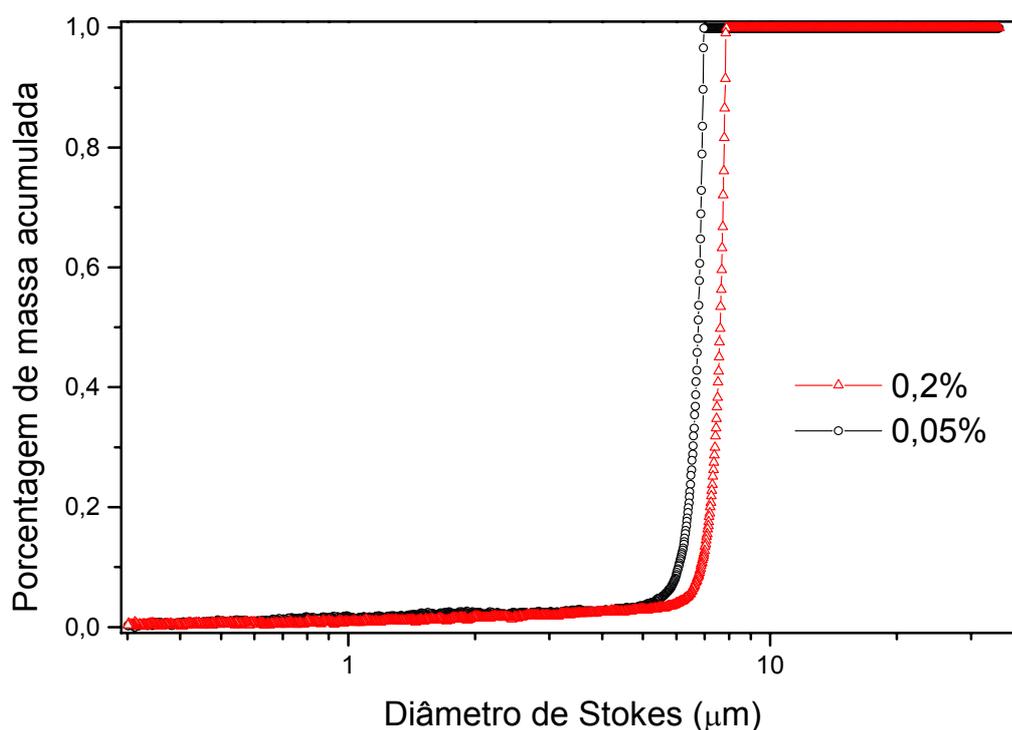


Figura 41. Curvas de sedimentação para a amostra ALCOA utilizando a amostra P10 como agente dispersante.

Para a amostra ALDRICH, devido à rápida sedimentação das partículas em solução aquosa dos sais de fosfato, a viscosidade da suspensão foi elevada através da adição de etanol ao meio de dispersão. A concentração etanólica que apresentou

curvas de sedimentação satisfatórias foi de 20% (v/v) em água. Assim, o meio de dispersão foi constituído de uma solução etanólica 20% em adição as diferentes concentrações dos sais de fosfato utilizados, como dito anteriormente.

As curvas de sedimentação para a amostra ALDRICH estão representadas nas Figuras 42 e 43 utilizando os sais de piro e polifosfato de sódio, respectivamente, e a análise dos resultados foi feita de modo similar à apresentada para a amostra ALCOA para a escolha do melhor perfil de sedimentação.

Verificando as curvas experimentais de sedimentação nas Figuras 42a e 43a, observa-se boa sobreposição entre as curvas referentes às concentrações de 0,1% e 0,2% relativas ao sal de pirofosfato de sódio. Outra sobreposição, menos efetiva, pode ser observada com as concentrações de 0,2% e 0,05% utilizando o polifosfato de sódio como agente dispersante (Figura 43a). Desta forma, analisando os coeficientes de correlação linear, os melhores valores médios, relativo à cada modelo estatístico individual, referem-se aos perfis de sedimentação utilizando a o modelo N e o sal de pirofosfato de sódio, sendo que os valores encontrados são: (i) pirofosfato de sódio: 0,9695, 0,9580 e 0,9919, respectivamente para os modelos LN, RR e N e (ii) polifosfato de sódio: 0,8368, 0,9252 e 0,9713, para os modelos LN, RR e N, respectivamente. Analisando a Figura 42d, referente a linearização obtida com o modelo N, observa-se que os melhores coeficientes de correlação linear são exatamente os das concentrações 0,1% e 0,2% de pirofosfato de sódio que apresentaram boa sobreposição. Ainda, o coeficiente relativo à concentração de 0,2% de pirofosfato de sódio é melhor que o encontrado para a amostra de alumina dispersa em 0,1% de pirofosfato de sódio. Desta forma, pode-se inferir que o perfil de sedimentação que apresenta melhores resultados quanto à minimização de aglomerados é referente a amostra dispersa em pirofosfato de sódio 0,2% e que a melhor linearização ocorreu com o modelo N.

Uma análise mais minuciosa em relação a esse perfil de sedimentação mostra que a região da curva com partículas menores do que 10 μm não apresentou linearização, apesar do coeficiente de correlação linear ser muito bom. Entretanto, observando a curva experimental de sedimentação na Figura 42a a porcentagem de massa acumulada correspondente à faixa de tamanhos de 0 a 10 μm não ultrapassa a 3% da extensão total da amostra. Sendo assim, 97% da extensão total da amostra analisada é responsável pelo bom coeficiente de correlação linear o que possibilita confiar na escolha do perfil de sedimentação.

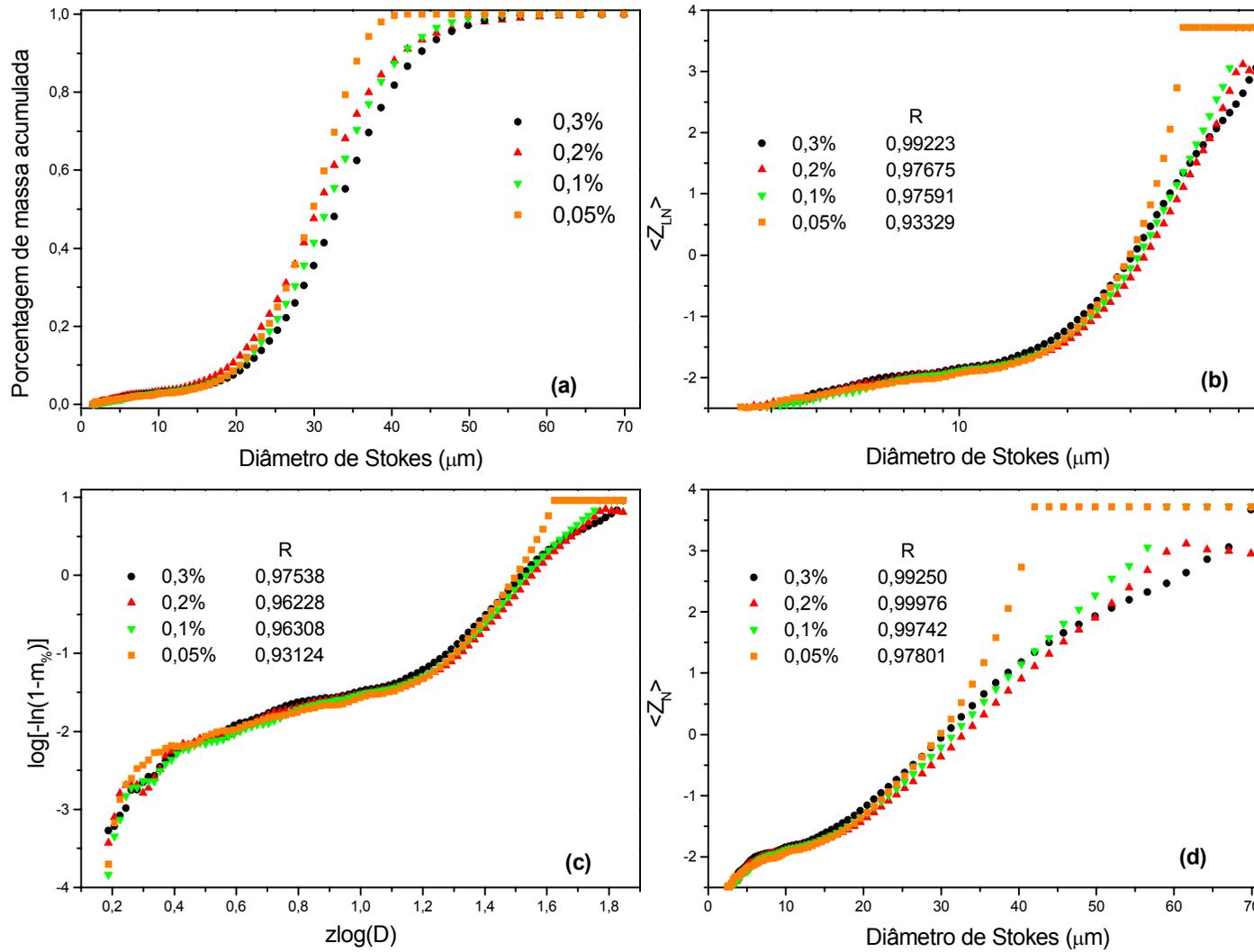


Figura 42. Curvas de sedimentação da amostra ALDRICH em solução etanólica 20% (v/v) de pirofosfato de sódio: (a) experimental; e linearização segundo os modelos estatísticos: (b) LN, (c) RR e (d) N.

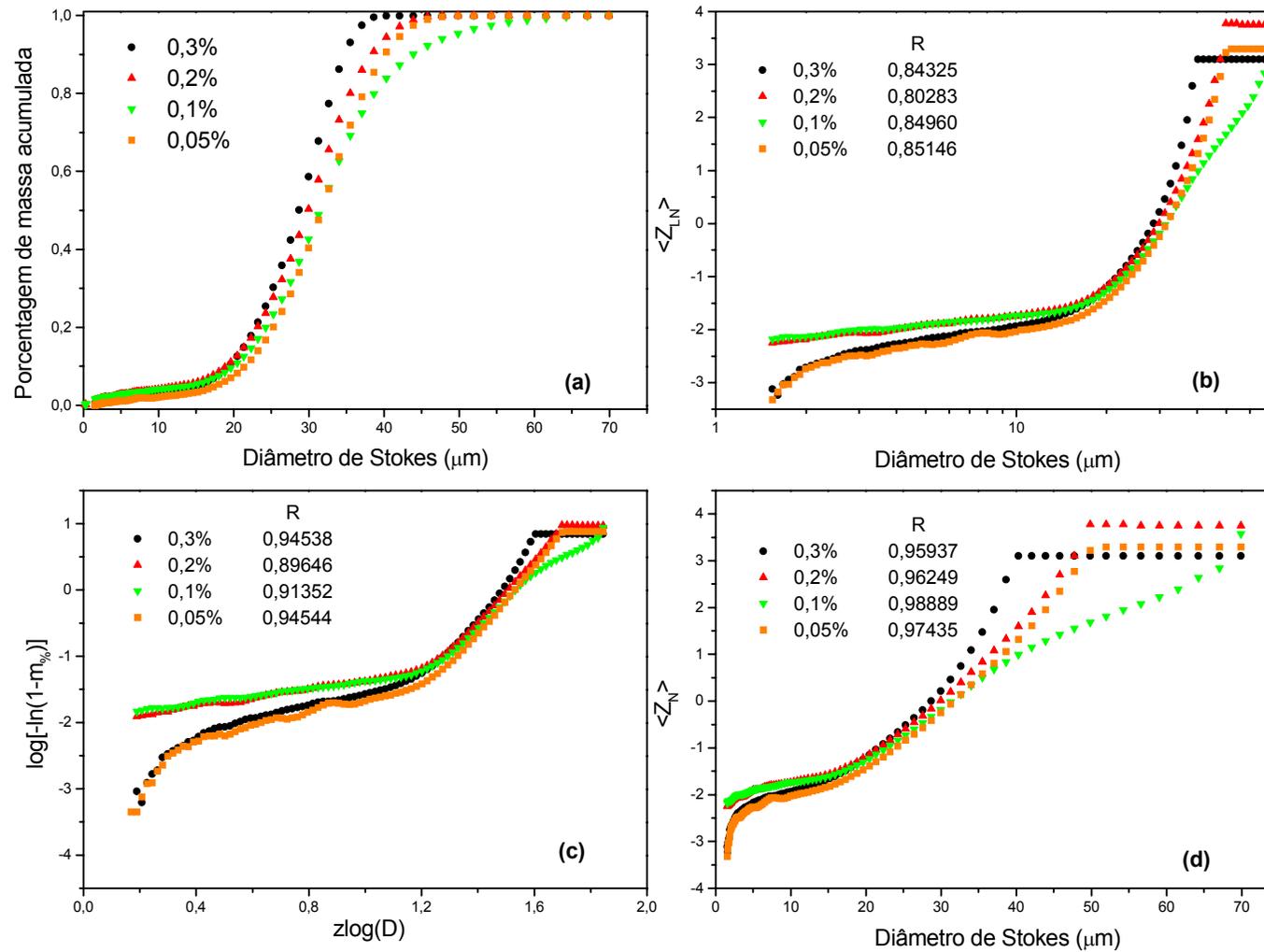


Figura 43. Curvas de sedimentação da amostra ALDRICH em solução etanólica 20% (v/v) de polifosfato de sódio: (a) experimental; e linearização segundo os modelos estatísticos: (b) LN, (c) RR e (d) N.

O modelo N, que apresentou melhor coeficiente de correlação foi ajustado aos dados experimentais da curva de sedimentação da amostra ALDRICH dispersa em solução de pirofosfato de sódio 0,2%, assim como no caso do modelo LN para a amostra ALCOA, a fim de obter os parâmetros da distribuição que conduzem à média e ao desvio padrão da distribuição experimental. O resultado deste ajuste é apresentado na Figura 44.

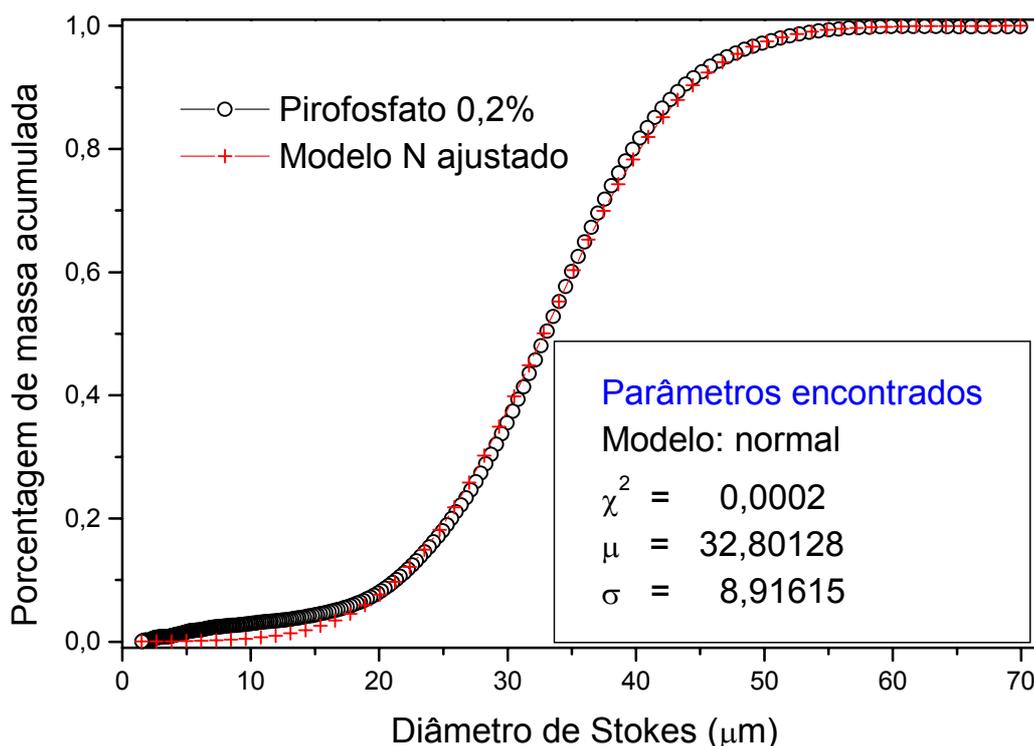


Figura 44. Curva de sedimentação da amostra ALDRICH em solução etanólica 20% (v/v) de pirofosfato de sódio 0,2% (m/v): (— o —) experimental e (— + —) modelo N ajustado à curva experimental.

No caso do modelo N, a equação (III.06) define a função densidade de probabilidade e a equação (III.07) a distribuição acumulada de probabilidade a qual representa a probabilidade da variável D assumir valores menores do que D_i .

$$f(D) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(D-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{III.06})$$

Assim como para o modelo LN, resolvendo-se a integral da equação (III.07), a mesma pode ser escrita de forma mais simples através da função erro (Erf) como mostrado pela equação (III.08).

$$F(D) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{Di} \exp\left[-\frac{(D-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] dD \quad (\text{III.07})$$

$$F(D) = 0,5 + 0,5 \times \text{Erf}\left[\frac{(D-\mu)}{\sigma} \frac{1}{\sqrt{2}}\right] \quad (\text{III.08})$$

A equação (III.08) foi ajustada à curva experimental de sedimentação sendo que os parâmetros μ e σ representam a média e o desvio padrão da distribuição, respectivamente.

Observando a Figura 44, é possível notar a falta de ajuste do modelo N na região da curva correspondente ao intervalo de 0 a 6% na escala de porcentagem de massa acumulada. Nesta região da curva, como discutido anteriormente, devido à pequena quantidade de partículas em suspensão presentes na célula de medida e também ao tempo decorrido de análise, o que provoca aumento da temperatura da suspensão pela incidência de raios X, as correntes de convecção passam interferir no movimento de sedimentação das partículas. Mesmo com a falta de ajuste nesta região, o valor de $2,0 \times 10^{-4}$ encontrado para χ^2 está dentro da faixa correspondente à um bom ajuste do modelo, sugerindo ajuste maior do que 90% da curva.

Seguindo o mesmo procedimento adotado para as outras amostras, o perfil de sedimentação para a amostra ALDRICHMB foi escolhido com base nos dois critérios determinados anteriormente. Os resultados das análises referente a amostra ALDRICHMB estão apresentadas nas Figuras 45 e 46, respectivamente para as amostras dispersas em piro e polifosfato de sódio em diferentes concentrações. As curvas experimentais de sedimentação mostradas na Figura 45a relativas à amostra dispersa em pirofosfato de sódio, apresenta boa sobreposição entre as curvas obtidas nas concentrações de pirofosfato de 0,3%, 0,1% e 0,05% enquanto que no caso das curvas obtidas em polifosfato de sódio (Figura 46a), as concentrações que apresentam boa sobreposição são 0,2%, 0,1% e 0,05%. Desta forma, analisando a média dos coeficientes de correlação para cada um dos modelos de linearização empregados para ambos os dispersantes tem-se que: (i) pirofosfato de sódio: 0,9905, 0,9554 e 0,9029, respectivamente para os modelos LN, RR e N e no caso de polifosfato de sódio: 0,9873, 0,9580 e 0,9919 para os modelos LN, RR e N, respectivamente. Apesar de os resultados não mostrarem diferença marcante entre os dois dispersantes, melhores valores médios dos coeficientes de correlação podem ser observado com o polifosfato de sódio.

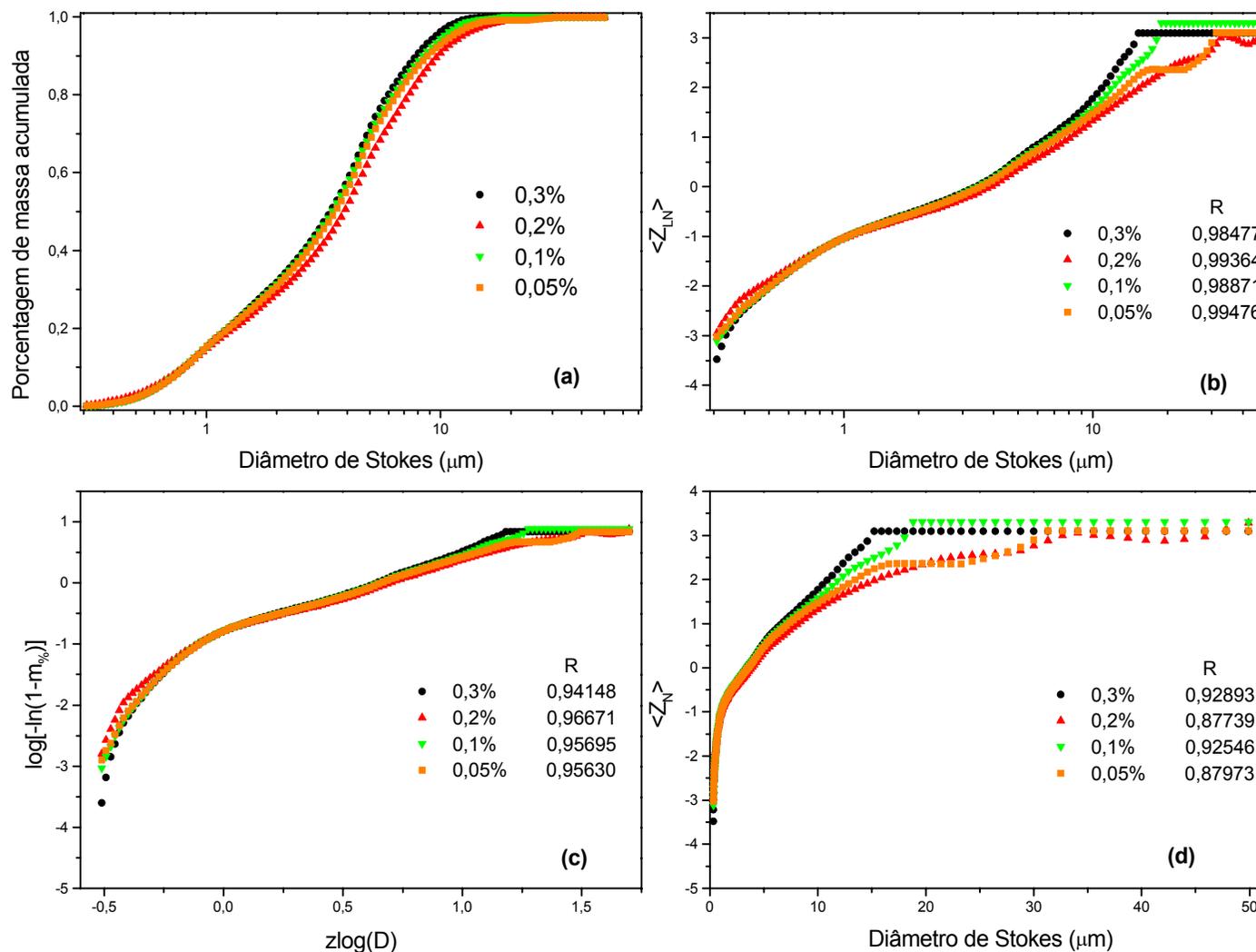


Figura 45. Curvas de sedimentação da amostra ALDRICHMB em solução de pirofosfato de sódio: (a) experimental; e linearização segundo os modelos estatísticos: (b) LN, (c) RR e (d) N.

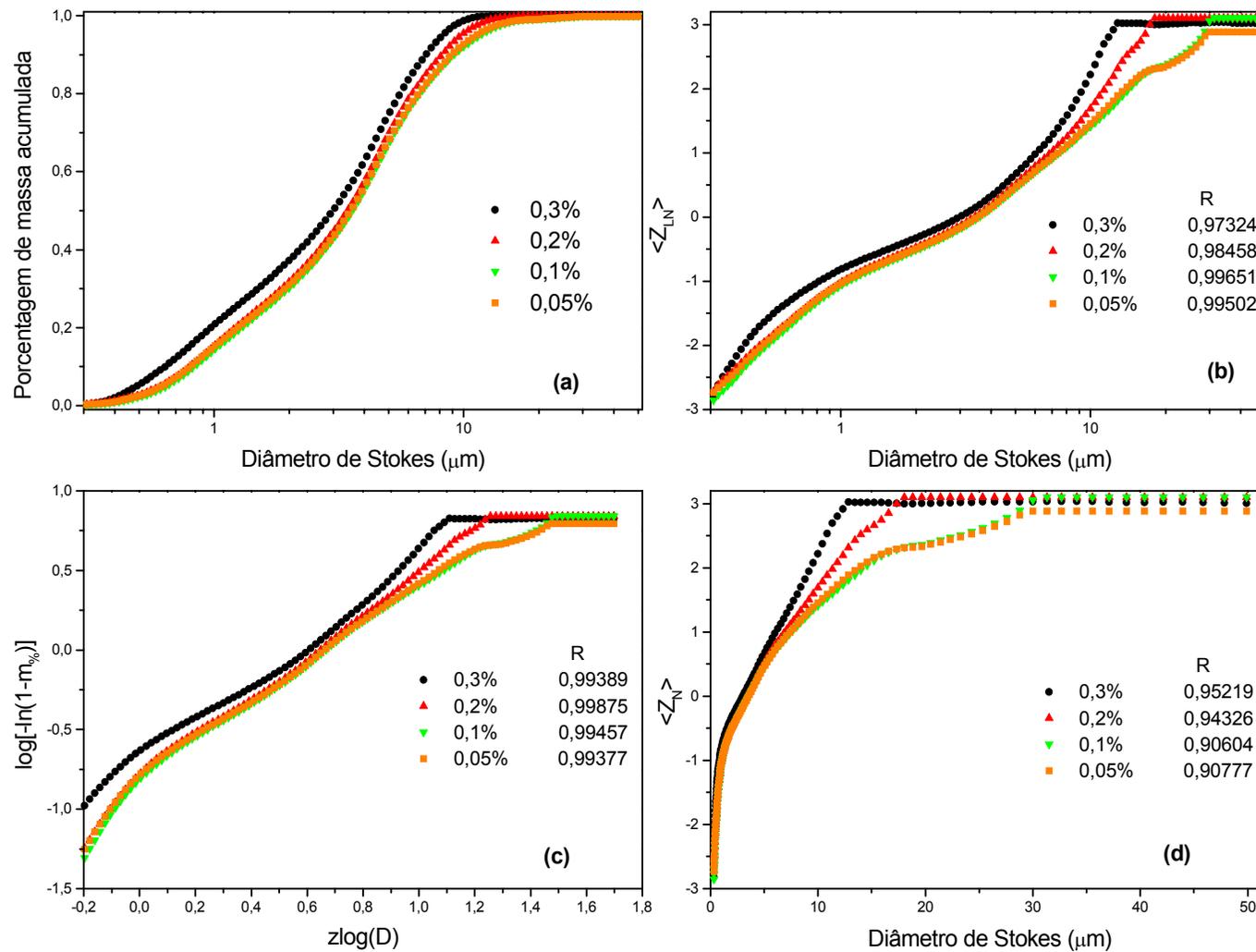


Figura 46. Curvas de sedimentação da amostra ALDRICHMB em solução de polifosfato de sódio: (a) experimental; e linearização segundo os modelos estatísticos: (b) LN, (c) RR e (d) N.

Observando os resultados mostrados para o polifosfato de sódio como agente dispersante, nota-se que os melhores coeficientes de correlação são encontrados com a aplicação do modelo RR e que o melhor coeficiente corresponde ao perfil de sedimentação obtido na concentração de 0,2% do sal (Figura 46c). Esta concentração está em concordância com o primeiro critério de escolha, uma vez que a curva experimental de sedimentação obtida apresentou sobreposição com outras duas curvas, 0,1% e 0,05%.

Assim, escolhido o perfil de sedimentação, o modelo RR foi ajustado a curva de sedimentação obtida com a concentração de 0,2% de polifosfato de sódio a fim de encontrar os parâmetros do modelo que possibilitem o cálculo da média e do desvio-padrão da distribuição experimental. O ajuste apresentando na Figura 47.

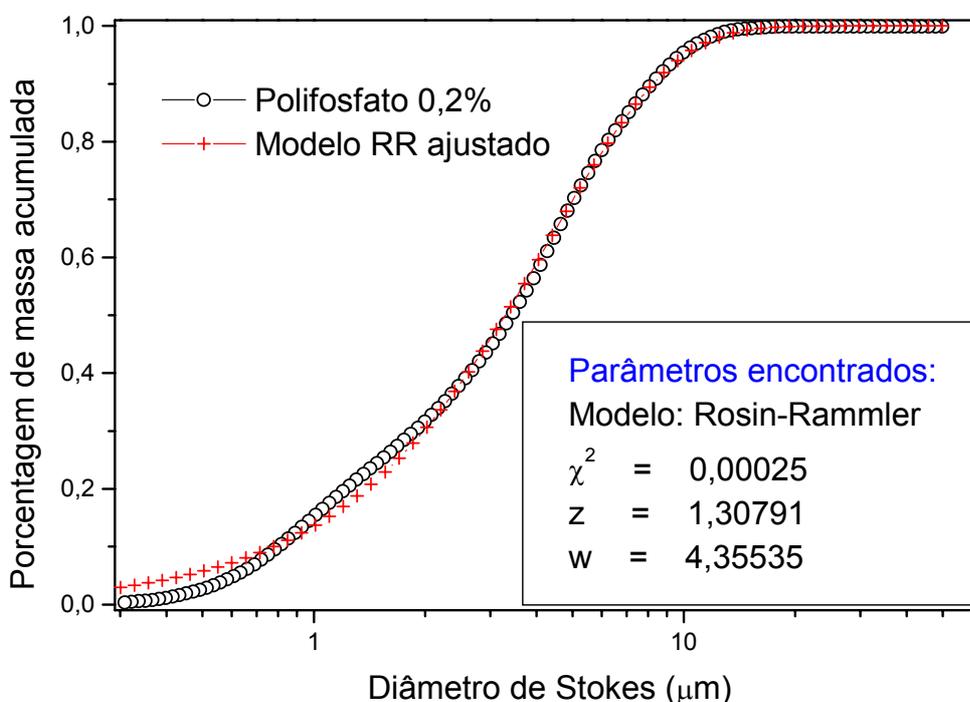


Figura 47. Curva de sedimentação da amostra ALDRICHMB em solução de polifosfato de sódio 0,2% (m/v): (—○—) experimental e (—+—) modelo RR ajustado à curva experimental.

A função densidade de probabilidade de Rosin-Rammler é definida pela equação (III.09) e a distribuição acumulada de probabilidade pela equação (III.10).

$$f(D) = \frac{z}{w} \left(\frac{D}{w} \right)^{z-1} e^{-\left(\frac{D}{w} \right)^z} \quad (\text{III.09})$$

$$F(D) = 1 - e^{-\left(\frac{D}{w} \right)^z} \quad (\text{III.10})$$

Nas equações acima, z e w são parâmetro à serem estimados e estão relacionados à média e à variância (desvio padrão ao quadrado) da distribuição, respectivamente através das seguintes equações:

$$w \Gamma\left(1 + \frac{1}{z}\right) \quad (\text{III.11})$$

$$w^2 \Gamma\left(1 + \frac{2}{z}\right) \quad (\text{III.12})$$

Nessas equações, $\Gamma(\)$ representa a função gama da expressão entre parênteses. O desenvolvimento do modelo, bem como a função gama são mostrados no Apêndice C, item C.3. Aqui, assim como para o modelo LN, a variância é igual ao segundo momento centrado na origem e que menos a média ao quadrado corresponde ao segundo momento centrado na média o qual é o parâmetro de interesse pois está relacionado com o desvio padrão em relação a média. Desta forma, a média é obtida diretamente da equação (III.11) e o desvio padrão fazendo-se a variância menos a média ao quadrado e extraindo-se a raiz quadrada do valor encontrado. Esses resultados são apresentados na Tabela 15.

A Figura 47 indica que o modelo RR não se ajustam na extremidade inferior da curva experimental de sedimentação e também há uma imprecisão menor no ajuste do modelo no intervalo de 1 a 2 μm . Isto mostra, que o modelo não é totalmente adequado para esta distribuição de partículas, contudo, dentre os três modelos utilizados é o mais satisfatório. As curvas de sedimentação das Figuras 45a e 46a inferem duas distribuições de tamanho, provavelmente devido ao processo de moagem. A falta de ajuste do modelo nesta região, também pode ser explicada pela presença das duas distribuições, contudo, o valor encontrado para χ^2 de $2,5 \times 10^{-4}$, dentro da faixa correspondente a bom ajuste, mostra que o modelo RR pode ser usado para representar essa distribuição, apesar de não ser exatamente indicado, uma vez que mesmo o valor de χ^2 está muito próximo do limite superior exigido para ajuste de 90% dos pontos experimentais.

Através dos parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos estatísticos às curvas de sedimentação, calculou-se a média e o desvio padrão para as dispersões apresentadas nas Figuras 42, 44 e 47. Os valores foram obtidos através das equações apresentadas neste capítulo, que correspondem ao primeiro e segundo

momentos dos modelos estatísticos apresentadas na Tabela 17 do Apêndice C Os valores encontrados, estão resumidos na Tabela 15.

Tabela 15. Valores da média e desvio padrão das distribuições de tamanho de partícula das amostras de alumina calculados através do ajuste dos modelos estatísticos.

Amostra	Média (μm)	Desvio padrão (μm)	Modelo
ALCOA	2,6680	1,6314	Lognormal (LN)
ALDRICH	32,80	8,91	Normal (N)
ALDRICHMB	4,027	3,098	Rosin-Rammler (RR)

Os resultados de tamanho apresentados na Tabela 15 estão em boa concordância com os das micrografias eletrônicas, representando distribuições amplas de tamanho devido ao elevado valor do desvio padrão quando comparado ao valor da média. Usualmente, o equipamento Sedigraph 5000ET não possibilita a obtenção do desvio padrão o qual constitui-se num importante parâmetro da distribuição mostrando como é a dispersão dos pontos em relação à média. Esta informação, permite diferenciar uma distribuição larga de outra estreita, o que significa o grau de polidispersão encontrado para o sistema em análise. Ressalta-se ainda que os valores médios, estão muito próximos daqueles esperados por MEV, considerando que em micrografias contendo poucas partículas, são se pode estimar um valor médio de tamanho devido à falta de representatividade.

Um fato que chamou a atenção, é que para todas as amostras, o coeficiente de correlação linear obtido com o modelo que descreve a distribuição experimental, apresenta valores mais próximos da unidade (valor ideal em se tratando do coeficiente de correlação linear) à medida que se aproxima da concentração escolhida como ideal. Por exemplo, observando a Figura 38b, que mostra a linearização dos dados experimentais através da aplicação do modelo LN, os coeficientes de correlação linear aproximam-se da unidade à medida que a concentração diminui. Uma vez que o perfil de sedimentação escolhido como ideal corresponde a concentração de 0,05% em pirofosfato de sódio, o que se observa é uma melhora progressiva dos coeficientes de correlação ao se aproximar dessa concentração. Este fato também é observado para os demais sistemas e parece mostrar que a linearização, através de seus coeficientes de correlação linear, pode ser utilizada para determinar faixas de concentração restritas, facilitando encontrar a

concentração ideal do dispersante utilizado. Por exemplo, ao invés de se preparar cinco soluções de concentração variando de 0,5% a 0,1% e testar todas, pode-se preparar três soluções (0,5%, 0,3% e 0,1%), aplicar o modelo e determinar se a concentração ideal está na faixa superior ou inferior e assim restringir a investigação para esta faixa, poupando tempo e custos. Contudo, esse fato é apenas uma sugestão e carece de investigações mais aprofundadas para que se possa fazer alguma afirmação.

A influência da forma da partícula na velocidade de sedimentação foi investigada estabelecendo a variação do número de Reynolds (Re) no intervalo previsto para a região de escoamento laminar ($Re < 0,3$), onde o emprego das equações de Stokes é permitido (Apêndice B). Este procedimento foi adotado a fim de possibilitar a representação gráfica do coeficiente de arraste (C_D) versus o número de Reynolds (Re) conforme a Figura 52 no Apêndice B.

A fim de verificar a influência da forma da partícula na velocidade de sedimentação foram preparadas e medidas 20 dispersões das amostras variando a viscosidade e a densidade do meio, estabelecendo assim, diferentes números de Reynolds que estivessem dentro da faixa estabelecida pela lei de Stokes, para cada sistema disperso investigado. Tomou-se o cuidado de utilizar o dispersante que apresentou melhor resultado conforme às análises realizadas com a aplicação dos modelos estatísticos para cada amostra.

O número de Reynolds, definido pela equação (III.13), foi estabelecido através da variação de ρ_f (densidade do meio de dispersão) e η (viscosidade do meio de dispersão) de tal forma que o mesmo sofra variações apenas no intervalo válido para a lei de Stokes.

$$Re = \frac{\rho_f u_{St} D}{\eta} \quad (III.13)$$

Inicialmente, foram realizados cálculos preliminares tomando a densidade do meio de dispersão aproximadamente igual a unidade, já que as dispersões foram preparadas em meio aquoso (densidade da água $0,997 \text{ g.cm}^{-3}$ a 25°C), ou mais precisamente, os meios de dispersão utilizados possuem densidade igual a $0,997 \text{ g.cm}^{-3}$ (piro e polifosfato de sódio) e mesmo no caso da dispersão em 20% de etanol, a densidade do meio é de $0,947 \text{ g.cm}^{-3}$ na temperatura de trabalho, ou seja, 26°C . desta forma, pode-se estabelecer um intervalo de viscosidade, ou seja,

determinar valores máximos e mínimos, no qual o número de Reynolds fique limitado na faixa prevista pela lei de Stokes para escoamento laminar.

Como pode ser verificado pela equação (III.13), os valores de velocidade terminal de sedimentação e do diâmetro da partícula são dois parâmetros necessários para se calcular o número de Reynolds além da viscosidade e densidade do meio de dispersão. Esses parâmetros foram obtidos através dos perfis de sedimentação otimizados, ou seja, ausência de aglomerados, nos quais foram aplicados os modelos estatísticos, discutidos anteriormente. Assim, o diâmetro da partícula para cada amostra utilizado para calcular o número de Reynolds é o apresentado na Tabela 15 e através da equação (III.14), calculou-se a velocidade terminal correspondente para cada sistema. Os valores dos demais parâmetros necessários para o cálculo da velocidade terminal de sedimentação pela equação (III.14) são: densidade da partícula de alumina (ρ_s) de $4,00 \text{ g.cm}^{-3}$, densidade (ρ_f) e viscosidade (η) do meio de dispersão, correspondendo a do perfil de sedimentação otimizado e já discutido anteriormente neste Capítulo e no Capítulo II, seção II.2.10.

$$u_{St} = \frac{(\rho_s - \rho_f)gD^2}{18\eta} \quad (\text{III.14})$$

Os valores do diâmetro médio de Stokes (Tabela 15) e da velocidade terminal de sedimentação para o respectivo sistema de partículas, foram então substituídos na equação (III.13). Nesta equação, tomando a densidade do meio igual a unidade, foi possível realizar os cálculos preliminares citados anteriormente e estabelecer a faixa de viscosidade de trabalho procurada.

Uma vez conhecido valores limites para a viscosidade, utilizando valores tabelados na literatura⁵¹, estabeleceu-se os diferentes meios de dispersão que apresentam, em determinada temperatura, os valores de viscosidade e densidade requeridos para definir o número de Reynolds para cada uma das 20 dispersões à serem submetidas à análise, conforme indicado na Tabela 2 (Capítulo II, seção II.2.10)

Definidos os meios de dispersão à serem utilizados e respectivamente, o número de Reynolds associado à cada um deles, realizou-se as análises por sedimentometria das 20 dispersões e os resultados encontrados para as análises, ou seja, o diâmetro médio das partículas nas condições experimentais do sistema,

foram utilizados no cálculo da velocidade terminal da partícula, cujo valor obtido foi utilizada para calcular o coeficiente de arraste (C_D).

O modelo proposto por Stokes, trata exclusivamente de partículas esféricas e nestas condições, o coeficiente de arraste é dado pela equação (III.15):

$$C_D = \frac{F_D}{\pi \frac{D^2}{4} \times \rho_f \frac{u^2}{2}} \quad (\text{III.15})$$

A força de arraste (F_D) sobre a partícula esférica é definida pela equação (III.16):

$$F_D = \frac{\pi}{6} (\rho_s - \rho_f) g D^3 \quad (\text{III.16})$$

Em se tratando de partículas não esféricas, as equações (III.15) e (III.16) podem ser escritas de forma mais genérica. Na equação (III.15) o primeiro termo do denominador que envolve o diâmetro ao quadrado, nada mais é do que a área de um círculo, ou seja, a área projetada por uma partícula esférica. No caso da equação (III.16), o valor de $(\pi/6)D^3$ nada mais é do que o volume ocupado por uma partícula esférica. Desta forma, reescrevendo as equações de forma a englobar o que foi discutido acima, tem-se:

$$C_D = \frac{F_D}{A_p \times \rho_f \frac{u^2}{2}} = \frac{F_D}{\frac{1}{2} \rho_f u^2 A_p} \quad (\text{III.17})$$

$$F_D = Vg(\rho_s - \rho_f) \quad (\text{III.18})$$

sendo que A_p é a área projetada pela partícula durante a sedimentação e V o volume da partícula.

O equipamento fornece os valores de diâmetro médio na forma do diâmetro de Stokes, ou como também chamado, diâmetro esférico equivalente que relaciona a velocidade de queda livre com o diâmetro de partícula esféricas. No caso de partículas não esféricas, o equipamento relaciona o diâmetro da partícula com o diâmetro de uma esfera do mesmo material que sedimenta à mesma velocidade, ou seja, determina diâmetros esféricos equivalentes.

Neste ponto, faz-se necessário um breve desenvolvimento matemático das equações de Stokes, a fim de relacionar o diâmetro de Stokes obtido pelo equipamento, tendo como base partículas esféricas, com a forma real da partícula investigada, ou seja, elipsoidal.

Como o equipamento, no caso de partículas não esféricas, iguala a velocidade de queda livre da mesma com a velocidade de queda livre de uma esfera e assim emite o valor do diâmetro de Stokes, pode-se imaginar obter uma relação através das velocidades de queda livre entre as formas das partículas, esferas e elipsóides. Seguindo o raciocínio proposto por Stokes^{4,5}, admitindo que quando a velocidade terminal de sedimentação de uma esfera é atingida, o arraste sobre a partícula sedimentando em um fluido viscoso de extensão infinita é devido inteiramente às forças viscosas no interior do fluido, o autor deduziu a seguinte equação:

$$F_D = 3\pi D\eta u_{St} \Rightarrow u_{St} = \frac{F_D}{3\pi D\eta} \quad (\text{III.19})$$

Analisando a expressão para a F_D na equação (III.19), nota-se que a mesma trata a força de arraste como o produto entre o coeficiente friccional para uma esfera ($f=3\pi\eta D$) e a sua velocidade terminal de sedimentação. Assim, utilizando a equação do coeficiente friccional para um elipsóide, é possível obter uma expressão semelhante a equação (III.19) para a sua velocidade terminal de sedimentação:

$$F_D = 6\pi\eta(ab^2)^{\frac{1}{3}}u \Rightarrow u = \frac{F_D}{6\pi\eta(ab^2)^{\frac{1}{3}}} \quad (\text{III.20})$$

sendo que $2a$ é igual ao comprimento do maior eixo e $2b$ ao do menor eixo do elipsóide. Então, o que é necessário, é encontrar uma relação entre as equações (III.19) e (III.20) ou, simplesmente, a relação entre o diâmetro de Stokes obtido como equipamento e os parâmetros que definem, o eixo do elipsóide. Existem três caminhos para chegar a esta relação: (i) como mostrado pela equação (III.18), a força de arraste é função do volume da partícula. Assim, substituindo a expressão para o volume do elipsóide na equação (III.18), encontra-se a expressão para a força de drenagem sobre o elipsóide e substituindo na equação (III.20), obtém-se uma expressão para calcular a velocidade terminal de sedimentação de uma partícula elipsoidal. Igualando-se, agora, a expressão encontrada para a velocidade terminal de sedimentação da partícula elipsoidal com a da partícula esférica (III.14), é possível determinar a relação procurada entre o diâmetro de Stokes e os parâmetros que definem os eixos elipsoidais; (ii) pode-se também, relacionar diretamente as equações para a força de arraste envolvendo o coeficiente friccional para ambas as formas de partícula; (iii) outra maneira, muito mais simples, é

encontrar a relação direta entre o volume do elipsóide e da esfera, uma vez que, para o cálculo da força de arraste dada pela equação (III.18), o único parâmetro é distinto entre as duas formas de partícula é a expressão para o volume. Os três caminhos, evidentemente, levam à mesma relação e assim, optou-se por seguir a terceira metodologia proposta para encontrar a relação:

Para a amostra ALDRICHMB, que possui forma esférica, o diâmetro obtido pelo equipamento é o mesmo que para a partícula e nenhuma relação necessita ser aplicada. No caso da amostra ALCOA e ALDRICH, as mesmas possuem forma elipsoidal com razão axial de 1,2:1 ($a/b=1,2$) e 2:1 ($a/b=2$), respectivamente. Assim, tem-se as seguintes relações, dada as expressões:

$$V_{\text{esfera}} = \frac{\pi}{6} D^3 \quad (\text{III.21})$$

$$V_{\text{elipsóide}} = \frac{4}{3} \pi ab^2 \quad (\text{III.22})$$

Igualando-se as equações (III.21) e (III.22), fazendo $a=2b$ para a amostra ALDRICH e $a=1,2b$ no caso da amostra ALCOA, tem-se:

$$b_{\text{AD}} = \frac{D}{2,5198} \quad (\text{III.23})$$

$$b_{\text{AL}} = \frac{D}{2,1253} \quad (\text{III.24})$$

onde b_{AD} e b_{AL} correspondem a metade do comprimento do eixo menor do elipsóide respectivamente para as amostras ALDRICH e ALCOA.

Essas relações tornam-se importantes porque as alterações na viscosidade e densidade do meio de dispersão provocam mudança no raio hidrodinâmico da partícula, o qual está diretamente associado à forma das mesmas e interfere na velocidade de sedimentação. Ainda partículas irregulares tendem à sedimentar-se de forma à minimizar os efeitos de resistência ao escoamento do meio, fator esse, o principal responsável pela mudança na velocidade de sedimentação da partícula. Desta forma, espera-se que um elipsóide, sedimento orientado de forma que o maior eixo encontre-se na vertical descrevendo uma normal com a extremidade inferior da célula de amostra. Assim, um observador colocado nesta posição, ou seja, no fundo da célula de medida, verá somente a área da partícula relativa ao menor eixo do elipsóide, ou seja, a área projetada pela partícula durante a sedimentação, é um círculo de raio b .

Utilizando as equações (III.23) e (III.24), é possível, agora, relacionar o diâmetro medido pelo sedígrafo e a área projetada pela partícula elipsoidal durante a sedimentação e assim, encontrar os valores para os parâmetros necessários para calcular o coeficiente de arraste (C_D) definido na equação (III.17).

Uma vez obtido o diâmetro de Stokes para as 20 dispersões analisadas, o valor de b é calculado pelas equações (III.23) e (III.24) e o seu valor substituído nas expressões abaixo:

$$F_D = \frac{4}{3} \pi (\rho_s - \rho_f) g a b^2 \quad (\text{III.25})$$

$$u = \frac{2(\rho_s - \rho_f)g(ab^2)^{2/3}}{9\eta} \quad (\text{III.26})$$

$$A_p = \pi b^2 \quad (\text{III.27})$$

Substituindo os valores encontrados com as equações (III.25), (III.26) e (III.27) na equação (III.17) e tomando o cuidado de usar a relação a/b para cada sistema de partículas, obtém-se o valor de C_D o qual é representado graficamente contra os valores de Re estabelecidos para cada sistema analisado. Vale lembrar que a viscosidade e a densidade de cada meio de dispersão analisado, encontram-se determinadas na Tabela 2, apresentada no Capítulo II, seção II.2.10. A Tabela 16 resume os valores encontrados aplicando o procedimento e as equações descritas acima e a Figura 48, apresenta os dados de C_D representados graficamente versus Re .

Os resultados obtidos nesta investigação, encontram-se na Figura 48. Nota-se através da Figura 48 que existe uma relação linear para o conjunto de dados obtidos para uma mesma amostra, ou seja, a mesma forma. Contudo, ao observar todo o conjunto de dados obtidos é possível verificar que existem desvios entre as diferentes formas das amostras e que o conjunto não descreve exatamente uma reta. A cada conjunto de dados individuais, isto é, para uma mesma amostra, foram ajustadas equações aos pontos experimentais, a saber: equação (III.28), (III.29) e (III.30), ao conjunto de dados obtidos com as dispersões da amostra ALDRICH, ALDRICHMB e ALCOA, respectivamente.

$$C_D = \frac{44,2}{Re} \quad (\text{III.28})$$

$$C_D = \frac{24}{Re} \quad (\text{III.29})$$

$$C_D = \frac{27,9}{Re} \quad (\text{III.30})$$

Tabela 16. Valores utilizados no cálculo do coeficiente de arraste, C_D .

Amostras	Nº	A_p (μm^2)	D (μm)	b (μm)	F_D (N)	u ($\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	C_D	Re
ALCOA	1	6,218	2,99	1,407	$3,953 \times 10^{-13}$	6,910	$2,375 \times 10^6$	$1,141 \times 10^{-5}$
	2	4,558	2,56	1,205	$2,677 \times 10^{-13}$	6,604	$3,013 \times 10^6$	$8,996 \times 10^{-6}$
	3	4,738	2,61	1,228	$2,793 \times 10^{-13}$	8,287	$1,822 \times 10^6$	$1,487 \times 10^{-5}$
	4	2,727	1,98	0,932	$1,190 \times 10^{-13}$	5,905	$2,466 \times 10^6$	$1,099 \times 10^{-5}$
	5	3,616	2,28	1,073	$1,829 \times 10^{-13}$	10,63	$8,997 \times 10^5$	$3,012 \times 10^{-5}$
	6	4,958	2,67	1,256	$2,939 \times 10^{-13}$	15,84	$4,749 \times 10^5$	$5,706 \times 10^{-5}$
	7	22,76	5,72	2,691	$3,103 \times 10^{-12}$	210,1	$8,005 \times 10^3$	$3,386 \times 10^{-3}$
ALDRICH	8	535,5	32,9	13,06	$5,320 \times 10^{-10}$	236,6	$3,249 \times 10^4$	$1,173 \times 10^{-3}$
	9	565,3	33,8	13,41	$5,711 \times 10^{-10}$	883,1	$2,311 \times 10^3$	$1,648 \times 10^{-2}$
	10	445,3	30,0	11,91	$4,308 \times 10^{-10}$	906,9	$2,631 \times 10^3$	$1,448 \times 10^{-2}$
	11	532,3	32,8	13,02	$5,543 \times 10^{-10}$	1309	$1,291 \times 10^3$	$2,952 \times 10^{-2}$
	12	404,7	28,6	11,35	$3,587 \times 10^{-10}$	1232	$1,150 \times 10^3$	$3,312 \times 10^{-2}$
	13	382,4	27,8	11,03	$3,315 \times 10^{-10}$	1580	$6,977 \times 10^2$	$5,460 \times 10^{-2}$
	14	379,6	27,7	10,99	$3,282 \times 10^{-10}$	1776	$5,517 \times 10^2$	$6,905 \times 10^{-2}$
ALDRICHMB	15	67,35	9,20	—	$1,267 \times 10^{-11}$	86,40	$5,637 \times 10^4$	$4,256 \times 10^{-4}$
	16	14,66	4,32	—	$1,266 \times 10^{-12}$	22,70	$3,559 \times 10^5$	$6,744 \times 10^{-5}$
	17	13,20	4,10	—	$1,057 \times 10^{-12}$	25,32	$2,460 \times 10^5$	$9,757 \times 10^{-5}$
	18	9,186	3,42	—	$6,172 \times 10^{-13}$	23,91	$2,361 \times 10^5$	$1,017 \times 10^{-4}$
	19	12,69	4,02	—	$1,003 \times 10^{-12}$	35,91	$1,232 \times 10^5$	$1,948 \times 10^{-4}$
	20	13,85	4,20	—	$1,228 \times 10^{-12}$	113,3	$1,791 \times 10^4$	$1,340 \times 10^{-3}$

* Apenas para facilitar a correlação entre esta Tabela e a Tabela 2 (Capítulo II, seção II.2.10).

A equação (III.29), corresponde exatamente ao previsto pela lei de Stokes para esferas sedimentando em regime de escoamento laminar, o que está de acordo com a forma esférica encontrada para a amostra ALDRICHMB. Contudo, existe uma variação no numerador das equações (III.28) e (III.30) em decorrência da forma da partícula. Apesar de descrever equações semelhantes a prevista por Stokes, cada forma em especial provoca mudanças no comportamento da relação entre C_D e Re, a qual pode ser observada pela alteração na inclinação da reta em decorrência da mudança provocada no coeficiente angular da equação (III.29).

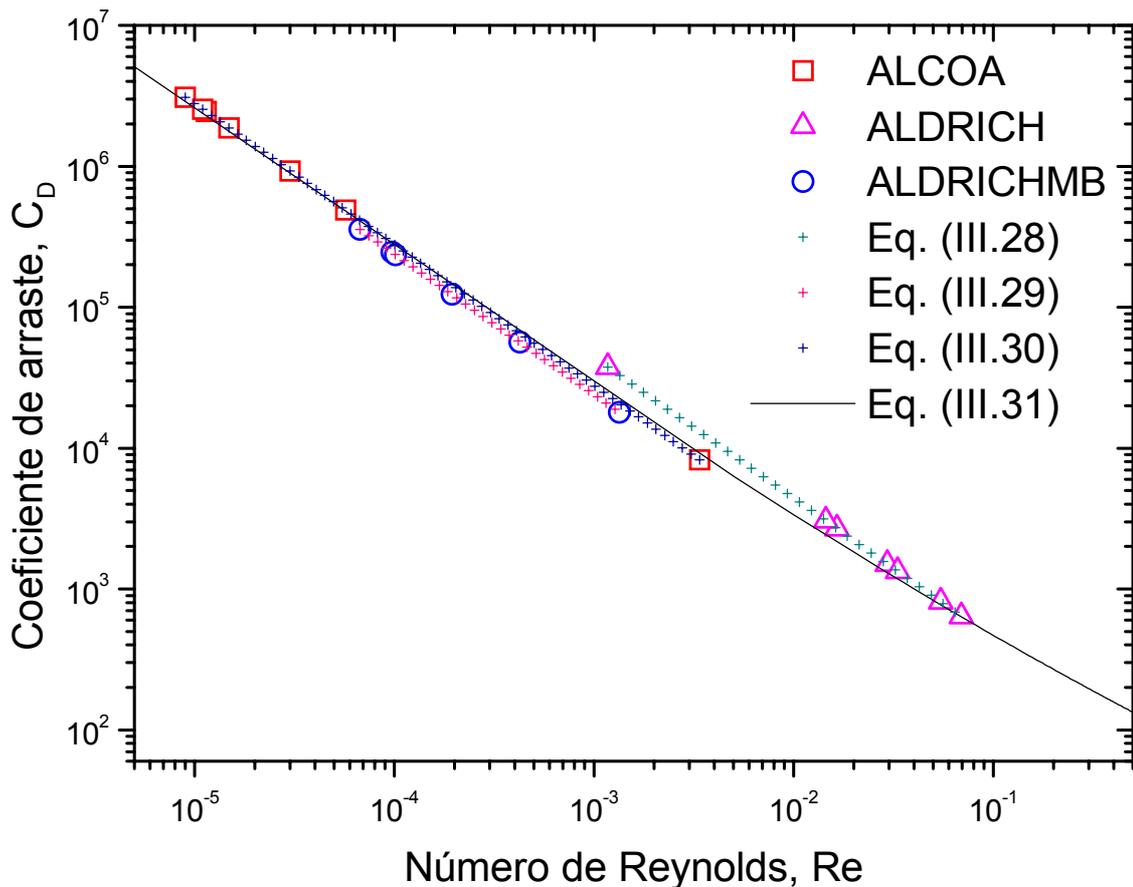


Figura 48. Relação experimental entre o coeficiente de arraste (C_D) e o número de Reynolds (Re) para as diferentes formas e meios de dispersão utilizados na investigação da influência da forma na velocidade de sedimentação.

Outro fato a destacar é que quanto mais distante da forma esférica, maior é a inclinação imposta à reta, o que pode ser observado pelos valores crescentes encontrados no numerador das equações: 27,9 para a amostra ALCOA, que possui forma esferoidal, e 44,2 para a amostra ALDRICH a qual apresenta forma elipsoidal. Assim, de acordo com os resultados discutidos acima, ao tratar um conjunto de dados com partículas de várias morfologias, devido aos desvios na inclinação de cada reta relacionada a uma forma individual, encontra-se um desvio na lei de Stokes, o qual pode ser dado através da equação (III.31) que corresponde ao ajuste efetuado sobre todo o conjunto de dados experimentais.

$$C_D = \frac{25}{Re} \left(1 + 2,2Re^{0,4} \right) \quad (\text{III.31})$$

A equação (III.31), pode ser generalizada da seguinte forma;

$$C_D = \frac{(24 + \kappa)}{Re} (\gamma + \varphi Re^\phi) \quad (\text{III.32})$$

sendo que κ , γ , φ e ϕ são parâmetros à serem estimados e diretamente relacionado a forma da partícula. A utilização do diâmetro esférico do volume equivalente, ou simplesmente, diâmetro esférico equivalente, facilita a concordância dos dados de velocidade terminal para várias formas de partículas. Contudo, isso confere um erro relativamente elevado que pode ser minimizado ou totalmente corrigido empregando-se a equação (III.32) que é muito semelhante a encontrada na literatura para partículas com dimensões milimétricas⁶.

Pode-se assim, inferir um termo de proporcionalidade na equação de sedimentação proposta por Stokes para uma partícula esférica, generalizando a equação para um conjunto de formas distintas, obtendo-se assim, resultados mais precisos que não levam em conta o diâmetro esférico equivalente, mas sim o comportamento da partícula sedimentando de acordo com sua forma, assumindo que partículas não esféricas adquirem direção preferencial durante a sedimentação a fim de minimizarem os efeitos de resistência do meio.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados deste trabalho, com os objetivos de verificar a influência da forma da partícula na velocidade de sedimentação trabalhando-se com amostras reais, ou seja, que apresentam heterogeneidade morfológica e ampla distribuição de tamanho e também a influência de sais de fosfato na sedimentação de dispersões de alumina, pode-se concluir que a natureza e a concentração dos sais de fosfato utilizados interferem, como relatado na literatura, na estabilidade coloidal das dispersões. Os resultados apresentados na seção III.5, mostram claramente que as concentrações interferem na estabilidade cinética coloidal. Contudo, quanto a natureza dos sais, mais especificamente o tamanho das cadeias de polifosfato, não se pode tirar uma conclusão satisfatória uma vez que os sais isolados por cromatografia apresentaram resultados diferentes do esperado e devem ser analisados com mais cuidado. Ainda quanto à curva de sedimentação obtida com o sal isolado por cromatografia, o resultado sugere comportamento de amostra monodispersa, o que merece atenção e investigações mais aprofundadas antes de se fazer alguma afirmação.

Os modelos de linearização embasados em distribuições estatísticas teóricas apresentaram-se satisfatórios auxiliando na escolha do perfil de sedimentação que apresenta uma condição ótima de dispersão. Contudo, a imprecisão no processo de linearização nas extremidades da curva experimental deve ser melhor estudada a fim de melhorar a aplicação da metodologia em experimentos de determinação de partículas por sedimentação gravitacional. Os modelos estatísticos ajustados às curvas de sedimentação otimizadas facilitaram a interpretação dos dados experimentais além do que, possibilitaram a obtenção de um novo parâmetro, o desvio padrão, que costumeiramente não é obtido através da curva de sedimentação emitida pelo equipamento de medida, o Sedigraph 5000ET da Micromeritics[®], utilizado neste trabalho. Ainda quanto aos modelo estatísticos, as interferências no final da curva de sedimentação, inerente ao próprio sistema, devido aos movimentos hidrodinâmicos que perturbam a sedimentação nessa etapa da análise, fazem com que o modelo não apresente ajuste ideal em toda a extensão da curva de sedimentação. Mesmo assim, pode-se verificar que o ajuste ocorre em aproximadamente 97% da curva o que garante reprodutibilidade. A obtenção do desvio padrão acrescenta uma informação importante quanto à dispersão da

distribuição do tamanho das partículas em relação à média, ou seja, se a distribuição é larga ou estreita, ou seja, acrescenta informa sobre o grau de polidispersividade.

Quanto à forma da partícula, pode-se concluir que esta influencia diretamente na velocidade de sedimentação provavelmente devido à orientação preferencial que a partícula assume para minimizar os efeitos de resistência à sedimentação impostos pelo meio de dispersão. Analisando um conjunto individual de partículas de mesma morfologia e diferente de esferas, pode-se concluir que o mesmo descreve uma reta no gráfico que relaciona C_D e Re , semelhante ao comportamento de partículas esféricas previstos pela lei de Stokes. Contudo, foi constatado um aumento na inclinação da reta, através do aumento do coeficiente angular da reta, à medida que a partícula diminui o grau de esfericidade. Ainda quanto a forma das partículas, analisando o conjunto de dados com três morfologia distintas, pode-se concluir que existe uma curvatura no comportamento linear esperado para a lei de Stokes devido à influência da forma da partícula. Ajustando uma equação a este conjunto de dados, obtém-se a seguinte expressão:

$$C_D = \frac{(24 + \kappa)}{Re} (\gamma + \varphi Re^\phi)$$

sendo que κ , γ , φ e ϕ são parâmetros à serem estimados e diretamente relacionado a forma da partícula. A utilização do diâmetro esférico do volume equivalente, ou simplesmente, diâmetro esférico equivalente, facilita a concordância dos dados de velocidade terminal para várias formas de partículas. Contudo, isso confere um erro relativamente elevado que pode ser minimizado ou totalmente corrigido empregando-se a equação acima que é muito semelhante a encontrada na literatura para partículas com dimensões milimétricas⁶. Conclui-se portanto, que é possível acrescentar um termo de proporcionalidade encontrado para a relação de Stokes levando-se em conta os efeitos da forma da partícula.

Os resultados da linearização sugerem a possibilidade de uma relação entre o coeficiente de correlação linear e a efetividade do dispersante, sendo que ocorre uma melhora progressiva no coeficiente à medida em que se aproxima a concentração do dispersante correspondente à condição ótima de dispersão. Contudo, este fato carece de investigações mais aprofundadas antes que se possa fazer algum tipo de afirmação.

Os difratogramas de raios X em conjunto com os espectros IV permitiram caracterizar as diferentes fases formadas durante o tratamento térmico sendo que a

fase inicial à temperatura ambiente e a fase final após 1100°C/4horas, diáspora e corundum, respectivamente, apresentam coordenação puramente octaédrica para os átomos de alumínio no óxido enquanto que todas as fases intermediárias apresentam mistura de coordenação octa e tetraédrica. Assim, é possível acompanhar a desidroxilação dos óxidos de alumínio utilizando DRX e espectroscopia IV em conjunto. A caracterização estrutural, permitiu concluir que o tamanho médio de cristalito das amostras é da ordem de micrômetro, que ocorreu processo de coalescência durante o tratamento térmico com as amostras ALDRICH e ALDRICHMB, sendo este processo responsável pela diminuição do tamanho médio de cristalito da amostra ALDRICHMB e que o empacotamento atômico nas amostras é do tipo hcp sendo que os microcristais apresentam forma hexagonal, conforme os resultados de MET.

No que tange à forma das partículas ou dos aglomerado de partículas, as três técnicas utilizadas (TADC, MEV e DRX) apresentam boa concordância de resultados levando a concluir que a amostra ALCOA apresenta-se heterogênea quanto a morfologia, porém apresentado, em média, partículas esferoidais com razão axial em torno de 1,2:1. A forma das partículas da amostra ALDRICHMB pode ser considerada esférica e no caso da amostra ALDRICH, a forma restringe-se a elipsóides com razão axial de 2:1.

As análises de superfície levam a concluir que as partículas apresentam rápida hidratação superficial em meio aquoso devido à formação da fase α -Al(OH)₃, a qual é responsável pelo abaixamento do pH do PCZ e do PIE. Quanto aos sais de polifosfato isolados pela cromatografia por troca iônica, pode-se identificar a formação dos sais de tetraetilamoniomagnésio e atribuir o tamanho da cadeia fosfórica para quatro amostras analisadas por ³¹P MAS RMN, as quais foram identificadas como piro-, tetra-, octa- e dodecafosfato de tetraetilamoniomagnésio.

Como perspectivas para trabalhos futuros, um número maior de outras formas de partículas bem como meios de dispersão seria necessário para testar a aplicabilidade da aproximação encontrar neste trabalho. Ainda, seria interessante investigar o comportamento de sistemas reais mesclando com resultados de sistemas homogêneos quanto à forma e com estreita distribuição de tamanho, para também verificar a concordância entre os resultados obtidos e o termo de proporcionalidade proposto neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. P. C. Hiemenz, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, INC., New York, 1986.
2. D. J. Shaw, *Introdução à química dos colóides e de superfície*, Edgar Blücher, Ed. da USP, São Paulo, 1975.
3. R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, vol. **1-2**, Oxford University Press, New York, 1992.
4. T. Allen, *Particle Size Measurement, Powder Technology Series*, 4th ed., Chapman & Hall, New York, 1990.
5. T. Allen, *Sedimentation Methods of Particle Size Measurement, Plenary lecture presented at PSA'85*, ed. Lloyd, P. J., Wiley, New York, 1985.
6. G. V. Madhav and R. P. Chhabra, *Powder Technol.*, **78**, pp. 77-83, 1994.
7. M. Masumoto and W. A. Mcgrhan, *Mater. Res. Soc. Bull.*, **5**, pp. 44-49, 1996.
8. E. Matijevic, *Chem. Mater.*, **5**, pp. 412-426, 1993.
9. E. Matijevic, *Langmuir*, **10**, pp. 8-16, 1994.
10. I. M. Kolthoff, P. J. Elving, and F. H. Stross, *Treatise on Analytical Chemistry, Parte III - Analytical chemistry in industry*, vol. **4**, editor Orr, C., John Wiley & Sons, New York, 1986.
11. K. Okamoto, Y. Okazaki, and S. Uedaira, *J. Magn. Magn. Mater.*, **155**, 1-3, pp. 60-66, 1996.
12. M. P. Morales, S. A. Walton, L. S. Richard, C. J. Serna, D. P. E. Dickson, and K. O'Kradly, *J. Magn. Magn. mater.*, **190**, 357, pp. 370-1998.
13. *Metals Handbook, Powder Metallurgy*, vol. **7**, 9th ed., American Society of Metals, New York, 1984.
14. J. H. Perry, *Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill, New York, 1941.
15. A. F. Taggart, *Handbook of Mineral Dressing*, Wiley, New York, 1945.
16. T. Allen and A. A. Khan, *Chem. Eng.*, **May**, pp. 108-112, 1970.
17. L. Genzel and T. P. Martin, *Surface Sci.*, **34**, pp. 33-49, 1973.
18. S. Hayashi, N. Nakamori, and H. Kanamori, *J. Phys. Soc. Japan*, **46**, 1, pp. 176-183, 1979.
19. S. Hayashi, J. Hiroto, H. Kanamori, and R. Ruppini, *J. Phys. Soc. Japan*, **46**, pp. 1602-1608, 1979.

20. C. J. Serna, M. Ocaña, and J. E. Iglesias, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **20**, pp. 473-484, 1987.
21. S. Hayashi, N. Nakamori, and H. Kanamori, *J. Opt. Soc. Japan*, **46**, pp. 176-180, 1979.
22. J. T. Luxon and R. Summitt, *J. Chem. Phys.*, **50**, pp. 1366-1371, 1969.
23. C. J. Serna, J. L. Rendon, and J. E. Iglesias, *Spectrochim. Acta*, **38A**, 7, pp. 797-802, 1982.
24. M. Ocaña, V. Fornés, J. V. Garcia-Ramos, and C. J. Serna, *Phys. Chem. Minerals*, **14**, pp. 527-532, 1987.
25. S. Hayashi, M. Itto, and H. Kanamori, *Solid State Commun.*, **44**, pp. 75-77, 1982.
26. S. Hayashi and H. Kanamori, *Phys. Rev. B*, **26**, pp. 7079-7083, 1982.
27. K. Yshikawa, N. Fujima, and H. Komura, *J. Appl. Phys.*, **57**, pp. 973-975, 1985.
28. M. Ocaña, V. Fornés, J. V. Garcia-Ramos, and C. J. Serna, *J. Solid State Chem.*, **75**, pp. 364-372, 1988.
29. H. C. Van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, Wiley, New York, 1957.
30. V. V. Bryksin, Y. M. Gerbstein, and D. N. Mirlin, *Solid State Commun.*, **9**, pp. 669-671, 1971.
31. R. Ruppin and J. Nahum, *J. Phys. Chem. Solids*, **35**, pp. 1311-1316, 1974.
32. L. Genzel and T. P. Martin, *Phys. Stat. Sol.*, **51**, pp. 91-99, 1972.
33. M. Andrés Vergés and C. J. Serna, *J. Mater. Sci. Lett.*, **7**, pp. 970-972, 1988.
34. T. González-Carreño, M. P. Morales, M. Gracia, and C. J. Serna, *Mater. Lett.*, **18**, pp. 151-155, 1993.
35. A. López, F. J. Lázaro, T. González-Carreño, M. P. Morales, and C. J. Serna, *J. Magn. Magn. Mater.*, **140-144**, pp. 383-384, 1995.
36. M. P. Morales, C. Pecharroman, T. González-Carreño, and C. J. Serna, *J. Solid State Chem.*, **108**, pp. 158-163, 1994.
37. M. Ocaña, M. Andres, M. Martinez, C. J. Serna, and E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.*, **163**, pp. 262-268, 1994.
38. M. Ocaña, M. Andres, and C. J. Serna, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **79**, pp. 169-175, 1993.
39. M. Ocaña, D. Levy, and C. J. Serna, *J. Non-Cryst. Solids*, **147-148**, pp. 621-626, 1992.
40. M. Ocaña and C. J. Serna, *Spectrochim. Acta*, **47A**, 6, pp. 765-774, 1991.
41. M. Ocaña, C. J. Serna, and E. Matijevic, *Mater. Lett.*, **12**, pp. 32-36, 1991.

42. C. Pecharroman, M. Ocaña, and C. J. Serna, *J. Appl. Phys.*, **80**, 6, pp. 3479-3483, 1996.
43. C. Pecharroman, M. Ocaña, P. Tartaj, and C. J. Serna, *Mater. Res. Bul.*, **29**, 4, pp. 417-426, 1994.
44. L. C. Varanda, M. Jafellicci Jr, R. Magnani, M. R. Davolos, F. A. Sigoli, R. H. M. Godoi, and R. F. C. Marques, *J. Non-Cryst. Solids*, **247**, 1-3, 1999.
45. J. A. Osborn, *Phys. Rev.*, **67**, 11-12, pp. 351-357, 1945.
46. K. T. Miller, R. M. Melant, and C. F. Zukoski, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 10, pp. 2545-2556, 1996.
47. P. C. Hidber, T. J. Graule, and L. J. Gauckler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 7, pp. 1857-1867, 1996.
48. C. Knösche, H. Friedrich, and M. Stintz, *Part. Part. Syst. Charact.*, **14**, pp. 175-180, 1997.
49. Y. Hirata, I. Haraguchi, and Y. Ishihara, *J. Mater. Res.*, **7**, 9, pp. 2572-2578, 1992.
50. Y. Hirata and J. Kamikakima, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**, 1, pp. 8-12, 1992.
51. C. Bernhardt and G. D. R. Freiberg, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **29**, 1-2, pp. 79-139, 1988.
52. *British Standard Methods for the Determination on Particle Size Distribution, Recommendations for Gravitational Liquids Sedimentation Methods for Powders and Suspensions*, vol. **BS 3406 - Part 2**, 1984.
53. B. Hoffmann and C. Bernhardt, *Part. Charact.*, **3**, pp. 163-172, 1986.
54. D. Meyer, *Surfaces, interfaces and colloids: principles and applications*, VCH Publisher Inc., New York, 1990.
55. H. Lüth, *Surface and Interfaces of Solid Materials*, 3 edition, Springer, New York, 1996.
56. L. D. Frederickson Jr., *Anal. Chem.*, **26**, 12, pp. 1883-1885, 1954.
57. W. Stumm, *Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1992.
58. W. Stumm, *Aquatic Surface Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1987.
59. F. M. Doyle, S. Raghavan, P. Somasundaran, and G. W. Warren, *Innovations in materials processing using aqueous, colloids & surface chemistry*, The Metallurgical Society, Warrendale, PA, 1988.

60. R. J. Pugh and L. Bergström, *Surface and colloidal chemistry in advanced ceramic processing, Surfactant Science Series*, vol. **51**, Dekker, New York, 1994.
61. G. Y. Onoda and L. L. Hench, *Ceramic processing before firing*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1978.
62. D. W. Fuerstenau, R. Herrera-Urbina, and J. S. Hanson, *Adsorption of processing additives and the dispersion of ceramic powders, Ceramic Powder Science*, vol. **1**, In: Ceramic Transactions, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1988.
63. R. Moreno, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71**, 10, pp. 1521-1531, 1992.
64. R. Moreno, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71**, 11, pp. 1647-1657, 1992.
65. P. C. Hidber, T. J. Graule, and L. J. Gauckler, *Carboxylic acids as dispersants for alumina slurries*, In: Handbook on characterization techniques for the solid-solution interface., American Ceramic Society, Westerville, OH, 1994.
66. R. J. Pugh, *Dispersion and stability of ceramic powders in liquids, Surfactant Science Series*, vol. **51**, In: Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing, Dekker, New York, 1994.
67. M. D. Sacks and T. Y. Tseng, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 4, pp. 242-247, 1983.
68. K. S. Chou and L. J. Lee, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 9, pp. 1622-1627, 1989.
69. J. Cesarano III and I. A. Aksay, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 12, pp. 1062-1067, 1988.
70. J. Cesarano III and I. A. Aksay, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 4, pp. 250-255, 1988.
71. C. C. Chou and M. Senna, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 7, pp. 1129-1133, 1987.
72. L. C. Varanda, M. Jafelicci Jr, R. Magnani, R. F. C. Marques, and R. H. M. Godoi, *Powder Techn.*, 1999. Submetido.
73. L. C. Varanda, *Distribuições de Tamanho de Partículas em Dispersões Coloidais de Alumina*, Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, 1996.
74. M. K. Sharma and R. P. Chhabra, *Chem. Eng. Process.*, **30**, pp. 61-65, 1991.
75. A. Unnikrishnan and R. P. Chhabra, *Chem. Eng. Process.*, **28**, pp. 121-126, 1990.
76. J. I. Langford and A. J. C. Wilson, *J. Appl. Cryst.*, **11**, pp. 102-113, 1978.
77. H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1978.
78. C. Morterra and G. Magnacca, *Catalysis Today*, **27**, pp. 497-532, 1996.

79. G. K. Priya, P. Padmaja, A. D. Warriar, D. Damodaran, and G. Aruldas, *Mater. Sci. Lett.*, **16**, pp. 1584-1587, 1997.
80. P. Colomban, *J. Mater. Sci. Letters*, **7**, 12, pp. 1324-1326, 1988.
81. P. Colomban, *J. Mater. Sci.*, **24**, 8, pp. 3002-3010, 1989.
82. D. Mazza, M. Vallino, and G. Busca, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, pp. 1929-1938, 1992.
83. B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction, Series in Metallurgy and Materials*, 2nd ed., Addison-Wesley, New York, USA, 1978.
84. A. Boultif and D. Louer, *J. Appl. Cryst.*, **24**, pp. 987-993, 1991.
85. D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission electron microscopy*, vol. **1-4**, Plenum Press, New York, 1996.
86. M. H. Loretto, *Electron beam analysis of materials*, Chapman & Hall, New York, 1984.
87. I. Náray-Szabó, *Inorganic crystal chemistry*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1969.
88. M. Andrés Vergés and M. Martínez-Gallego, *J. Mater. Sci.*, **27**, pp. 3756-3762, 1992.
89. J. S. Jeon, R. P. Sperline, S. Raghavan, and J. B. Hiskey, *Colloids Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, **111**, pp. 29-38, 1996.
90. H. Waki and M. Hatano, *Polyhedron*, **1**, 1, pp. 69-75, 1982.
91. JCPDF-ICDD Diffraction database, Powder Diffraction File PDF 2 Database Sets 1-44, NIST Crystal Data (1993), Vol. ICDD_DD_93A, CD-ROM, 1994.
92. F. A. Miller and C. H. Wilkins, *Anal. Chem.*, **24**, 8, pp. 1253-1294, 1952.
93. W. A. Pliskin and R. P. Eischens, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, pp. 1156-1159, 1955.
94. B. Buchanan, *Handbook of Near Infrared analysis, In: Practical Spectroscopy*, vol. **13**, Chapman & Hall, New York, 1992.
95. K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1978.
96. G. Socrates, *Infrared characteristic group frequencies. Tables and charts*, 2nd ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 1994.
97. R. M. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Morrill, *Spectrometric identification of inorganic compounds*, 5th ed., John Wiley & Sons Inc, New York, 1991.
98. M. A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, F. J. Romero, and J. R. Ruiz, *J. Colloid. Interface Sci*, **202**, pp. 456-461, 1998.

99. M. A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, and F. J. Romero, *J. Colloid. Interface Sci.*, **179**, pp. 290-297, 1996.
100. C. J. Williamson and P. O'Brien, *J. Mater. Chem.*, **4**, 4, pp. 565-570, 1994.
101. N. Zouari, M. Ben Amor, T. Mhiri, A. Daoud, and J. M. Réau, *J. Alloys Comp.*, **240**, pp. 70-75, 1996.
102. A. Yasukawa, S. Ouchi, K. Kandori, and T. Ishikawa, *J. Mater. Chem.*, **6**, 8, pp. 1401-1405, 1996.
103. K. Molt, M. Pohl, R. Seidel, and B. Mayer, *Mikrochim. Acta*, **116**, pp. 101-109, 1994.
104. E. C. d. O. Lima and F. Galembeck, *J. Colloid Interface Sci.*, **165**, 1994.
105. J. C. MacDonald and M. Mazurek, *J. Magn. Reson.*, **72**, pp. 48-60, 1987.
106. D. R. Gard, J. C. Burquin, and J. K. Gard, *Anal. Chem.*, **64**, pp. 557-561, 1992.
107. T. Glonek, J. R. van Wazer, M. Mudgett, and T. C. Myers, *Inorg. Chem.*, **11**, 3, pp. 567-570, 1972.
108. C. J. Williamson and P. O'Brien, *J. Mater. Chem.*, **4**, 4, pp. 565-570, 1994.
109. Gard, Janice K., Gard, David R., and Callis, Clayton F. *Quantitative analysis of inorganic phosphates using ³¹P NMR spectroscopy*. In: Phosphorus Chemistry: Developments in American Science, Chapter 3, editors Walsh, E. N., Griffith, E. J., Quin, L. D., and Parry, R. W., American Chemical Society, New York, pp. 41-55. 1992.
110. P. L. Meyer, *Probabilidade: aplicações à estatística*, Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1980.
111. R. Cataliotti, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **7**, pp. 3467-3472, 1974.
112. R. W. Cohen, G. D. Cody, M. D. Cutts, and B. Abeles, *Phys. Rev. B*, **8**, pp. 3689-3696, 1973.
113. R. Fucks, *Phys. Rev. B*, **11**, pp. 1732-1739, 1975.
114. C. G. Granqvist and O. Hunderi, *Phys. Rev. B*, **16**, pp. 3513-3519, 1977.
115. K. H. Rieder, M. Ishigame, and L. Genzel, *Phys. Rev. B*, **6**, pp. 3804-3809, 1972.
116. J. A. Hunt, T. R. Steyer, and D. R. Huffman, *Surface Sci.*, **36**, pp. 454-459, 1973.
117. K. Yamamoto, D. C. Tran, H. Shimizu, and K. Abe, *J. Phys. Soc. Japan*, **42**, pp. 587-594, 1977.

118. M. Andrés Vergés, A. Mifsud, and C. J. Serna, *J Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 6, pp. 959-963, 1990.
119. M. P. Morales, C. J. Serna, F. Bødker, and S. Mørup, *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**, pp. 5461-5467, 1997.
120. M. Ocaña, C. J. Serna, and E. Matijevic, *Colloid Polym Sci.*, **273**, 7, pp. 681-686, 1995.
121. C. Kaito, K. Fujita, H. Shibahara, and M. Shiojiri, *J. App. Phys.*, **42**, pp. 5161-5164, 1976.
122. V. L. Streeter and E. B. Wylie, *Mecânica dos Fluidos*, 7ª ed., McGraw Hill do Brasil, São Paulo, 1980.
123. G. Herdan, *Small Particle Statistics*, Butterworths, London, 1960.
124. Instruction Manual Sedigraph 5000ET - Particle size analyser, 1987.
125. P. A. Webb and C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics Instrument Corporation, USA, 1997.

A PÊNDICE A

TEORIA DA CONSTANTE DIELÉTRICA MÉDIA - TADC

Propriedades ópticas de pequenas partículas metálicas ou dielétricas vêm sendo objeto de muitos estudos teóricos e experimentais^{29-31,111-117}. Vários cálculos de espectros de absorção têm sido realizado com base na teoria Mie^{29-31,116} a qual permite calcular a absorção e o espalhamento de uma secção transversal para partículas de tamanho arbitrário. Entretanto, para partículas muito menores do que o comprimento de onda da radiação incidente, uma teoria mais simples e em alguns casos mais genérica, conhecida como teoria da constante dielétrica média (TADC) ou teoria do meio efetivo, pode ser aplicada com sucesso. Esta teoria foi iniciada por Maxwell-Garnett¹⁸, tem sido discutida por Genzel e Martin^{17,32} e aplicada por vários autores^{23,24,28,33,34,36,37,39,40,42-44,111-115,118-120}. Na TADC, um sistema de partículas suportado em um material hospedeiro é caracterizado pela constante dielétrica média.

Quando a densidade de partículas na matriz hospedeira tende a um limite inferior, a TADC é reduzida a teoria Mie, como postulado por Genzel e Martin³². Por outro lado, no caso contrário, ou seja, de alta densidade de partículas, a teoria Mie não é válida devido à negligência das interações entre partículas. A TADC pode prever a dependência dos espectros com a densidade, sendo que as interação das partículas são aproximadamente incorporadas na teoria. Deve-se enfatizar que diversos experimentos^{30,32,112} têm demonstrado a dependência da densidade com o deslocamento nas bandas de absorção e mudanças na forma do espectro vibracional infravermelho e Raman, resultando num acordo qualitativo com a predição da TADC. Ademais, a TADC tem a vantagem de ser aplicada confiavelmente para o cálculo de outras quantidades ao lado do coeficiente de absorção, tais como refletibilidade e perda de energia eletrônica^{32,113}.

A TADC engloba várias equações que incluem propriedades dielétricas, podendo-se assim discutir efeitos morfológicos através dos formatos das bandas nos espectros de absorção na região do infravermelho. O modelo pode ser entendido

considerando um sistema de pequenas partículas elipsoidais suportadas em uma material hospedeiro, conforme mostrado na Figura 49. A razão para a escolha de partículas elipsoidais é que pode-se ter expressões analíticas para as propriedades dielétricas da matéria e discutir-se o efeito da forma através da variação contínua da razão axial.

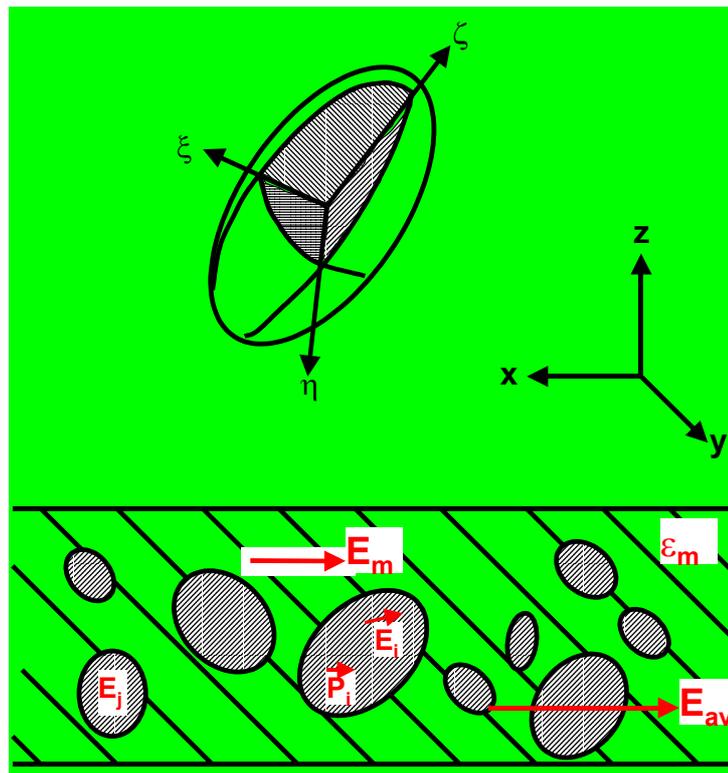


Figura 49. Modelo teórico de pequenas partículas elipsoidais orientadas randomicamente dispersas em um material hospedeiro. Adaptado de S, Hayashi et al. (ref. 21).

Vários parâmetros físicos são abordados: campo elétrico (E) dentro e fora do elipsóide, fator de despolarização (L_j), constante dielétrica do material hospedeiro (ϵ_m), polarização induzida no interior do elipsóide (P_i), campo elétrico médio (E_{av}), polarização média (P_{av}) e um fator denominado de fator de preenchimento (f) que exprime a fração do volume ocupado por uma partícula em relação ao volume total da amostra.

Numa primeira suposição considera-se o tensor dielétrico de um cristal biaxial e pressupõe-se que o tensor dielétrico e o eixo elipsoidal são paralelos. Estudos de crescimento microcristalino suportam a validade desta consideração para alguns casos¹²¹. Inicialmente, deve-se conhecer a expressão do campo elétrico e da polarização induzida em um elipsóide por um campo elétrico. Convenientemente, a

Figura 49 apresenta um sistema de coordenadas (ξ, η, ζ) dispostas para serem paralelas aos eixos elipsoidais. Pode-se assim, especificar o tensor dielétrico para um cristal biaxial pelos três componentes diagonais: $\varepsilon_\xi, \varepsilon_\eta, \varepsilon_\zeta$, o qual é dado pela expressão:

$$E_i^b = \begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}_\xi & 0 & 0 \\ 0 & \hat{\varepsilon}_\eta & 0 \\ 0 & 0 & \hat{\varepsilon}_\zeta \end{pmatrix} E_m^b \quad (\text{A01})$$

com

$$\hat{\varepsilon}_j = \left[1 + L_j \left(\frac{\varepsilon_j}{\varepsilon_m} - 1 \right) \right]^{-1}, \quad j = \xi, \eta, \zeta \quad (\text{A02})$$

E_i^b e E_m^b correspondem aos valores de campos interno e externo ao elipsóide referido ao sistema de coordenadas, L_j é o fator de despolarização correspondente ao $j^{\text{ésimo}}$ eixo elipsoidal e ε_m é a constante dielétrica do meio, ou seja, do material hospedeiro. A relação de normalização, $\sum_j L_j = 1$ é válida para qualquer elipsóide.

Desde que o inverso de L_j é aproximadamente proporcional ao $j^{\text{ésimo}}$ eixo elipsoidal, os valores de L_j podem ser estimados pela razão axial dos elipsóides²⁹. Tomando $L_j = 1/3$ e $\varepsilon_m = \varepsilon$ nas equações (A01) e (A02), encontra-se a relação proposta por Genzel e Martin para uma esfera isotrópica³². A polarização interna induzida de um elipsóide, P_i^b , referida ao mesmo sistema de coordenadas utilizado anteriormente, é escrita analogamente às equações (A01) e (A02):

$$P_i^b = \frac{1}{4\pi} \begin{pmatrix} \tilde{\varepsilon}_\xi & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{\varepsilon}_\eta & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{\varepsilon}_\zeta \end{pmatrix} E_m^b \quad (\text{A03})$$

com

$$\tilde{\varepsilon}_j = (\varepsilon_j - 1) \hat{\varepsilon}_j, \quad j = \xi, \eta, \zeta \quad (\text{A04})$$

Uma vez que o interesse está centrado no campo e na polarização média utilizando um sistema de coordenadas simples (x, y, z) pode-se orientar E_i^b , E_m^b e P_i^b segundo o sistema de coordenadas desejado. Esta transformação pode ser feita facilmente especificando-se a orientação do sistema de coordenadas utilizado relativa ao sistema de coordenadas requerido (x, y, z) aplicando-se relações de co-

senos. Denota-se então, os campos e a polarização relativa ao sistema de coordenadas cartesianas sem o sobrescrito b. Em geral, E_i e P_i não são paralelos a E_m e suas direções dependem da orientação do elipsóide. Contudo, se o elipsóide encontra-se randomicamente orientado as componentes de E_i e P_i perpendiculares a E_m se cancelaram devido a média rotacional. Consequentemente, o campo e a polarização resultantes devem ser na direção de E_m . Pode-se assim, definir o campo (E_{av}) e a polarização (P_{av}) média para o sistema em questão, através das seguintes equações:

$$E_{av} \equiv (1-f)E_m + f\langle E_i \rangle \quad (A05)$$

$$P_{av} \equiv (1-f)P_m + f\langle P_i \rangle \quad (A06)$$

com

$$P_m = \frac{\varepsilon_m - 1}{4\pi} E_m \quad (A07)$$

onde f é o fator de preenchimento e a notação $\langle \rangle$ denota a média rotacional. O cálculo de $\langle E_i \rangle$ e $\langle P_i \rangle$ pode ser obtido ²⁹ resultando em:

$$\langle E_i \rangle = \frac{1}{3} (\hat{\varepsilon}_\xi + \hat{\varepsilon}_\eta + \hat{\varepsilon}_\zeta) E_m \quad (A08)$$

$$\langle P_i \rangle = \frac{1}{12\pi} (\tilde{\varepsilon}_\xi + \tilde{\varepsilon}_\eta + \tilde{\varepsilon}_\zeta) E_m \quad (A09)$$

Das equações (A05) a (A09) e da definição da constante dielétrica média dada pela equação (A10) obtêm-se a constante dielétrica média, dada pela equação (A11).

$$P_{av} \equiv \frac{\varepsilon_{av} - 1}{4\pi} E_{av} \quad (A10)$$

$$\varepsilon_{av} = 1 + \frac{3(1-f)(\varepsilon_m - 1) + f(\tilde{\varepsilon}_\xi + \tilde{\varepsilon}_\eta + \tilde{\varepsilon}_\zeta)}{3(1-f) + f(\hat{\varepsilon}_\xi + \hat{\varepsilon}_\eta + \hat{\varepsilon}_\zeta)} \quad (A11)$$

A fim de derivar uma equação simples para determinar as frequências das bandas de absorção pode-se modificar o lado direito da equação (A11) definindo uma constante dielétrica efetiva, ε_{eff} , por:

$$\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_m} \equiv \frac{1}{3} (\hat{\varepsilon}_\xi + \hat{\varepsilon}_\eta + \hat{\varepsilon}_\zeta) \quad (A12)$$

Em termos de ε_{eff} , o denominador do segundo termo do lado direito da equação (A11) pode ser reescrito como:

$$Q = \varepsilon_{\text{eff}}(1-f) + \varepsilon_m(2+f) \quad (\text{A13})$$

Em geral, uma banda de absorção ocorre em um limite da ε_{av} e considerando então $Q=0$, obtém-se a seguinte equação:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = -\frac{2+f}{1-f} \varepsilon_m \quad (\text{A14})$$

As equações (A12) e (A14) combinadas agora geram as condições para as bandas de absorção. Na prática, cálculos numéricos de ε_{eff} podem ser requeridos para determinar as frequências de absorção. Contudo, pode-se derivar uma equação simples para o caso de f ser menor do que a unidade. Para pequenos valores de f , a equação (A14) dá a condição limite para o lado esquerdo da equação (A12), enquanto cada termo do lado direito da equação (A12) possui seu próprio limite como pode ser visto pela equação (A02). Se esses limites são separados uns dos outros, somente um termo do lado direito da equação (A12) diverge próximo ao limite, e os outros dois termos podem ser negligenciados. Portanto, conservando um dos termos do lado direito da equação (A12) e combinando com a equação (A14), obtém-se:

$$\varepsilon_j(\omega_j) = \varepsilon_m \left[1 - \frac{3-2f}{3L_j(1-f)} \right] \quad j = \xi, \eta, \zeta \quad (\text{A15})$$

com ω_j igual a frequência da banda de absorção. Deve-se levar em conta que as frequências estão relacionadas também com os modos de frequência de fónon longitudinais e transversais (*LO- e TO-phonon modes*), as quais podem ainda ser paralelas ou perpendicular ao eixo c , eixo este paralelo ao eixo ξ . Desta forma, partículas esferoidais possuem dois dos três fatores de despolarização iguais, $L_\xi=L_\eta=L_\perp$ e $L_\zeta=L_\parallel$, sendo que a relação $2L_\perp+L_\parallel=1$ deve ser mantida. A aplicação da equação (A15) leva às duas frequência de absorção ω_\parallel e ω_\perp , resultando das combinações de ε_\parallel com L_\parallel e ε_\perp com L_\perp . A Figura 50 ilustra a dependência das frequências de absorção ω_\parallel e ω_\perp com os fatores de despolarização L_\parallel e L_\perp (dependência da forma) no caso de partículas de ZnO.

O limite da teoria em relação ao tamanho das partículas refere-se à dispersão das mesmas no material hospedeiro e ao comprimento de onda utilizado^{20,118}. As partículas devem encontrar-se muito separadas entre si na matriz e os comprimentos de onda na região do infravermelho podem ser utilizados. As

limitações da TADC tornam-se críticas em regiões espectrais situadas no visível e ultravioleta^{20,118}.

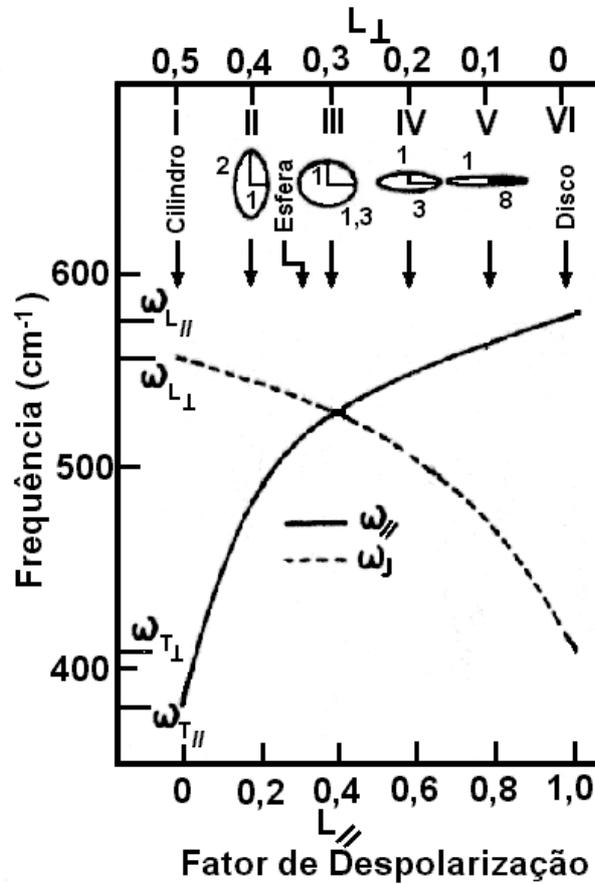


Figura 50. Dependência do fator de despolarização (fator forma) com as frequências de absorção $\omega_{||}$ e ω_{\perp} para partículas esferoidais de ZnO. Adaptado de S. Hayashi et al. (ref. 21)

APÊNDICE B

TEORIA DA SEDIMENTAÇÃO EM CAMPO GRAVITACIONAL

Três forças atuam simultaneamente sobre uma partícula que sedimenta sob ação da gravidade em um fluido viscoso: a força gravitacional, atuando para baixo, a força de empuxo e a força de arraste, estas últimas atuando para cima, como mostrado na Figura 51.

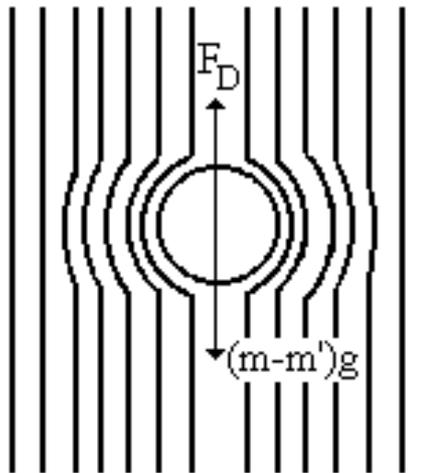


Figura 51. Forças que atuam sobre uma partícula sedimentando em um fluido sob ação da gravidade

A equação do movimento resultante é dada por:

$$mg - m'g - F_D = m \frac{du}{dt} \quad (\text{B01})$$

com m igual a massa da partícula, m' a massa do volume do fluido deslocado pela partícula, F_D a força de arraste ou arrasto e u a velocidade da partícula. Quando a velocidade terminal é alcançada, a força de arraste é igual à força motriz da partícula, isto é, a diferença entre a atração gravitacional e o empuxo de Archimedes. Para uma esfera sedimentando num fluido a equação do movimento torna-se:

$$F_D = (m - m')g \quad (\text{B02})$$

$$F_D = \frac{\pi}{6} (\rho_s - \rho_f) g D^3 \tag{B03}$$

Análises dimensionais sobre problemas, em geral, envolvendo movimento de partículas sob condições de equilíbrio mostra uma relação singular entre dois grupos dimensionais, o número de Reynolds o qual é uma relação entre forças de inércia e viscosa, e o coeficiente de arraste (C_D). O número de Reynolds (Re) limite diferencia os regimes de escoamento laminar e turbulento ao redor de corpos submersos. O valor limite é específico para cada situação. Considerando a viscosidade do fluido:

$$Re = \frac{\rho_f u D}{\eta} \tag{B04},$$

$$C_D = \frac{\text{força de arraste}}{\text{área da secção transversal} \times \text{pressão dinâmica na partícula}}$$

isto é:

$$C_D = \frac{F_D}{\pi \frac{D^2}{4} \times \rho_f \frac{u^2}{2}} \tag{B05}$$

A relação experimental entre o número de Reynolds e o coeficiente de arraste é mostrada graficamente na Figura 52. Este gráfico é dividido em três regiões: uma região de fluxo laminar ou região de Stokes; uma região intermediária e uma região de fluxo turbulento ou região de Newton^{4,122}.

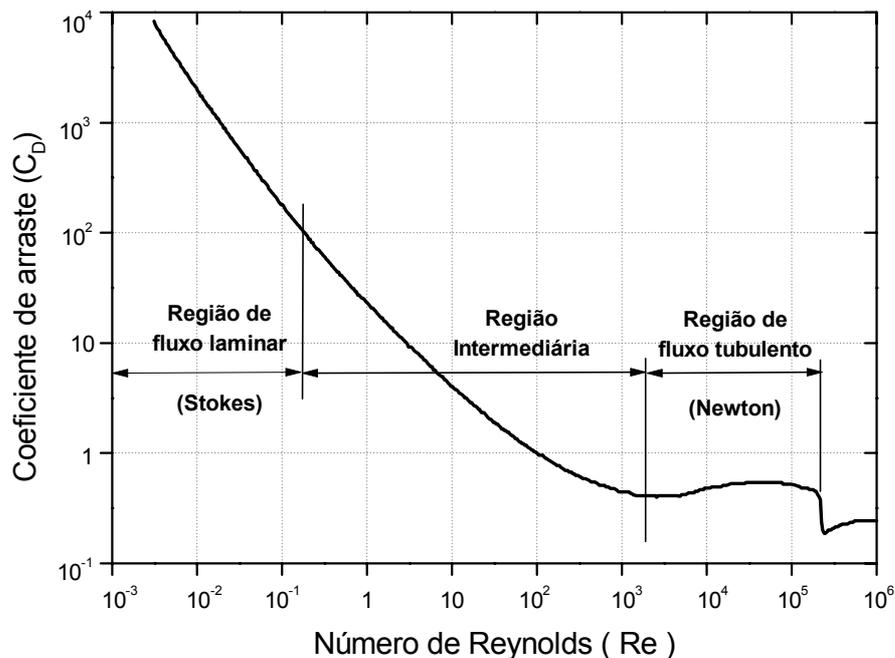


Figura 52. Relação experimental entre o coeficiente de arraste e o número de Reynolds para uma esfera sedimentando em um líquido. Adaptado de Allen, 1990 (ref. 4).

Stokes admitiu que quando a velocidade terminal é atingida a arraste sobre uma partícula esférica sedimentando em um fluido viscoso de extensão infinita é devida inteiramente às forças viscosas no interior do fluido, e deduziu a expressão

$$F_D = 3\pi D\eta u_{St} \quad (B06)$$

com u_{St} igual a velocidade terminal de Stokes. Substituindo na equação (B06) para uma partícula esférica obtém-se a equação da velocidade terminal de Stokes, a qual relaciona o tamanho ou volume esférico da partícula com a velocidade de sedimentação:

$$u_{St} = \frac{(\rho_s - \rho_f)gD^2}{18\eta} \quad (B07)$$

A relação entre o coeficiente de arraste e o número de Reynolds para uma partícula esférica na região do fluxo laminar é obtida das equações (B03), (B04) e (B05):

$$C_D = \frac{24}{Re} \quad (B08)$$

Nestas condições, C_D tende aos valores regidos pela equação (B08) com baixos valores dos números de Reynolds (Figura 52). Formas irregulares não podem ser descritas por uma dimensão linear simples. Contudo, a lei de Stokes pode ser utilizada para especificar o tamanho de partículas não esféricas porque admite que uma partícula não esférica com dimensões equivalentes a uma partícula esférica possui mesma velocidade de sedimentação. No caso de partículas não esféricas, a sedimentação ocorre com orientação específica da partícula de modo a minimizar os efeitos relativos à resistência ao escoamento do fluido. Nesta situação, a equação (B03) assume uma forma mais genérica levando em conta a área projetada da partícula durante a sedimentação (A_p) em complementação ao modelo esférico proposto por Stokes⁶. Assim, utilizando a área projetada pela partícula durante o processo de sedimentação, as equações (B03) e (B05) podem ser reescritas da seguinte forma:

$$F_D = mg \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_s} \right) = \frac{C_D \rho_f u^2 A_p}{2} \quad (B09)$$

$$C_D = \frac{F_D}{\frac{1}{2} \rho_f u^2 A_p} \quad (B10)$$

Ainda, partículas que apresentam diâmetro pequeno comparado à média, sofre forte influência de outros movimentos hidrodinâmicos tais como: (i) o movimento Browniano, que consiste num movimento aleatório provocado por colisões com moléculas do meio dispersante ou mesmo com outras partículas que, por serem muito pequenas, sofrem deslocamento mensurável; (ii) as correntes de convecção devido à processos de transmissão de calor que são acompanhados por um transporte de massa efetuado pelas correntes que se formam no seio do fluido, induzido pela própria passagem do raio X o qual provoca variação da temperatura na amostra no decorrer da análise^{1,3,4,73}. Esses efeitos limitam o uso da sedimentação gravitacional para análise de tamanho de partículas menores que aproximadamente 0,1 μm , cujo movimento Browniano excede o movimento gravitacional⁴ e mesmo no caso de partículas maiores, próximas a 1 μm , as correntes de convecção exercem grande interferência.

A análise do tamanho de partículas por sedimentação pode ser realizada por várias técnicas^{1,3,4,10}. Nesta parte, trata-se apenas da análise de tamanho de partículas por sedimentação gravitacional utilizando raios X, técnica utilizada neste trabalho.

Quando se aplica a lei de Stokes a um determinado sistema, uma partícula de diâmetro esférico equivalente D sedimentará a uma distância h num tempo t de acordo com:

$$D = \left[\frac{18\eta}{(\rho_s - \rho_f)g} \right]^{\frac{1}{2}} \left(\frac{h}{t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B11})$$

Conseqüentemente, depois de um determinado intervalo de tempo t_i todas as partículas maiores do que o diâmetro correspondente D_i terão caído abaixo de uma determinada distância h da superfície uma suspensão inicialmente uniforme de partículas. Se a concentração uniforme inicial de partícula é C_0 g/mL e a concentração após o tempo t_i na distância h é C_i g/mL, então P_i , a porcentagem de massa de partículas menores do que D_i é dada por:

$$P_i = 100 \frac{C_i}{C_0} \quad (\text{B12})$$

Obtendo valores de C_i após vários tempos, os valores correspondentes de P_i e D_i podem ser calculados. O conjunto de pares de dados (P_i, D_i) quando

representados graficamente reproduzem uma distribuição de diâmetros esféricos equivalentes de partículas integral, ou cumulativa.

O Sedigraph 5000ET utiliza um feixe de raios X de baixa energia para medir concentração de partícula em termos da transmitância da suspensão sedimentando em relação à suspensão inicial homogênea, levando em conta a transmitância da parede da célula de medida e do meio dispersante. A transmitância de raios X é função da concentração do sólido suspenso. O feixe de raios X é colimado na direção vertical através de fendas, de tal forma a não perturbar, ou perturbar o mínimo possível, a suspensão em análise.

Quando um feixe de raios X é passado perpendicularmente através da célula de medida que possui uma seção transversal retangular, a fração da radiação incidente transmitida pela cela preenchida com partículas dispersadas em um líquido é determinada por:

$$\frac{I}{I_0} = \exp[-(a_l\phi_l + a_s\phi_s)L_1 - a_cL_2] \quad (\text{B13})$$

sendo que I e I_0 são as intensidades transmitida e incidente, respectivamente; a_l , a_s e a_c iguais aos coeficientes de absorção de raios X do líquido, sólido e das paredes da célula de amostra, respectivamente; ϕ_l e ϕ_s são respectivamente a fração de massa do líquido e do sólido presentes na suspensão e L_1 a espessura interna da célula de amostra na direção da radiação e L_2 a espessura total das paredes da célula.

Usando-se a relação $\phi_l = 1 - \phi_s$ e definindo-se a transmitância (T) como a razão entre as transmitâncias da célula preenchida com a suspensão e da célula preenchida com o líquido puro (meio dispersante), obtém-se a seguinte equação:

$$T = \exp[-\phi_s(a_s - a_l)L_1] \quad (\text{B14})$$

ou

$$\ln T = -A\phi_s \quad (\text{B15})$$

sendo A uma constante do aparelho em particular e dos componentes da suspensão. Colimando o feixe de raios X através de fendas, de tal forma que as dimensões do feixe na direção horizontal seja pequena o suficiente para ser comparada à profundidade de sedimentação h , os valores de T medidos depois de intervalos de tempo específicos podem ser usados para calcular a distribuição de tamanho de partícula, através da equação:

$$P_i = 100 \left(\ln \frac{T_i}{T_o} \right) \tag{B16}$$

A amostra é circulada pela célula de medida através de uma bomba peristáltica até que uma porção representativa esteja presente na célula. Satisfeita essa condição, deve-se tomar o cuidado de retirar bolhas de ar da célula de medida e uma vez iniciada a análise, a circulação cessa. O feixe de raios X inicia a varredura próximo ao fundo da célula de medida. A célula é deslocada para baixo enquanto as partículas sedimentam através de um sistema que possui um parafuso milimétrico acoplado à célula de medida, de tal forma que a célula é varrida primeiro a uma altura onde as partículas maiores sedimentam e então para as alturas de partículas menores e menores. Isto permite medidas de um alcance largo de tamanhos de partícula sem ter que esperar que a sedimentação das partículas menores percorra toda extensão da célula de medida.

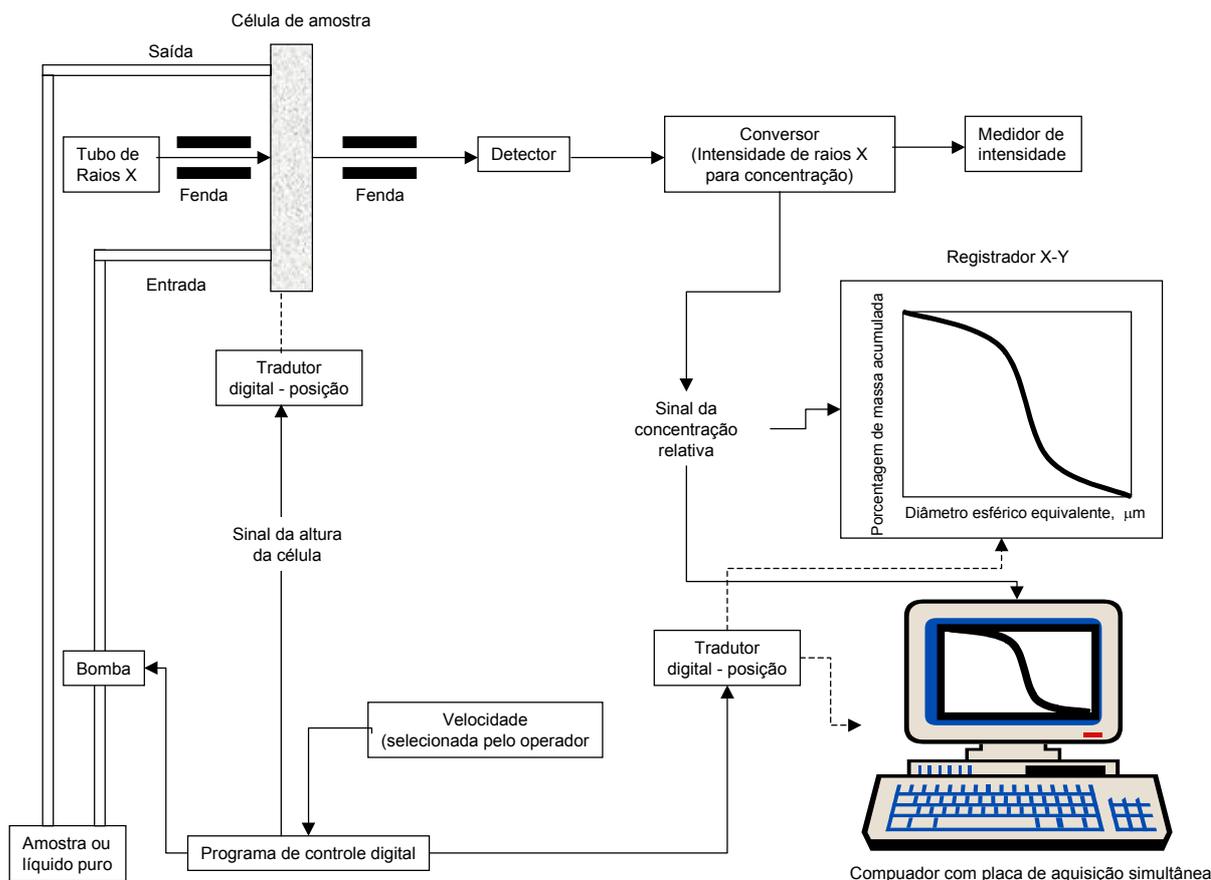


Figura 53. Diagrama esquemático do sedígrafo Micromeritics Sedigraph 5000ET

O equipamento necessita de uma linha de base que é obtida através da varredura da célula de medida preenchida apenas com o meio de dispersão, sem a presença de partículas sólidas ou mesmo bolhas de ar. Além da linha de base, é necessário definir o valor correspondente a cem por cento de massa na célula de medida, o que é realizado de forma semelhante a obtenção da linha de base, porém com a célula preenchida com a suspensão de partículas. O diâmetros de partícula em qualquer ponto da célula de medida são determinados pela posição da cela e os decorreram tempo desde que sedimentação começou^{124,125}. Os demais dados necessários para que o equipamento possa completar a medida do tamanho são introduzidos por computador acoplado ao equipamento e provido de uma placa de aquisição de dados para armazenar os resultados da análise. Um esquema geral do funcionamento do Sedigraph 5000ET é apresentado na Figura 53.

A

PÊNDICE C

MODELOS ESTATÍSTICOS

As funções de distribuição são caracterizadas por certos parâmetros, denominados momentos^{1,110}. A definição de momento é muito semelhante a definição utilizada pela física, tais como: momento de inércia, momento de torque, etc. São momentos de uma distribuição de tamanho de partículas, o diâmetro médio:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum n_i x_i \quad (C01)$$

com n_i igual ao número de partículas com diâmetro x_i e N o número total de partículas, $N = \sum n_i$. Além deste diâmetro médio aritmético, ou primeiro momento, existe o diâmetro médio geométrico, o diâmetro harmônico, etc., todos visando caracterizar o centro de determinadas distribuições. O desvio padrão é outro parâmetro que caracteriza uma distribuição, cujo quadrado é conhecido como segundo momento em relação à média. A expressão do desvio padrão é dada por:

$$\sigma = \left[\frac{\sum [n_i (x_i - \bar{x})^2]}{N - 1} \right]^{1/2} \quad (C02)$$

De uma forma geral os momentos são definidos pela expressão:

$$k^{\text{ésimo}} \text{ momento} = \sum f_i (x_i - x_0)^k \quad (C03)$$

com $f_i = n_i / \sum n_i$ e x_0 , é zero ou a média, caracterizando respectivamente, o momento centrado na origem ou o momento centrado na média. O expoente k refere-se ao momento; por exemplo, se $k = 3$, tem-se o terceiro momento. Quando se conhece a função densidade de probabilidade $f(x)$ da distribuição, tem-se

$$k\text{th momento} = \int_0^{+\infty} (x - x_0)^k f(x) dx \quad (C04)$$

Existem duas maneiras básicas de se obter os momentos de uma distribuição: através da função denominada de função geratriz de momentos ou diretamente pela definição dada pela equação (C04). Os dois métodos, serão descritos adiante, o primeiro foi utilizado na distribuição normal e o segundo nas

Lognormal e de Rosin-Rammler, utilizadas neste trabalho. A utilização de um ou outro método está relacionada com a dificuldade dos cálculos envolvidos e depende da função densidade de probabilidade que define a distribuição¹¹⁰.

C.1. MODELO DA DISTRIBUIÇÃO NORMAL OU DE GAUSS

O modelo de Gauss é geralmente utilizado na análise de tamanho de partículas resultantes de processos de condensação e de precipitação. Essa distribuição é dada pela função densidade de probabilidade (C05) e pela distribuição acumulada de probabilidade indicada pela equação (C06), a qual representa a probabilidade da variável x assumir valores menores do que x_0 :

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (C05)$$

$$F(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{x_0} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] dx \quad (C06)$$

Outro modo de se escrever a função (C06) é através da função erro definida por:

$$Erf[y] = \int_0^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}y^2} d(y) \quad (C07)$$

originando a expressão equação (C08) para a distribuição acumulada de probabilidade

$$F(x) = 0,5 + 0,5 \times Erf\left[\frac{(x-\mu)}{\sigma} \frac{1}{\sqrt{2}}\right] \quad (C08)$$

O desvio padrão, por sua vez, corresponde aos pontos de inflexão da curva normal e pode ser calculado a partir da distribuição acumulada subtraindo-se do diâmetro médio o diâmetro correspondente à probabilidade acumulada de 15,87% (ou 84,13%, com sinal negativo). As curvas correspondentes a função de densidade de probabilidade e a distribuição acumulada de probabilidade estão representadas na Figura 54.

Na distribuição normal os pontos se distribuem simetricamente em torno da média aritmética μ , ou diâmetro médio. Portanto, na distribuição acumulada, o ponto de ordenada 0,5 (ou 50%) possui abscissa igual à média. Além disso, a média

corresponde ao ponto de densidade de probabilidade máxima e, ainda, coincide com a mediana e com a moda.

O cálculo dos momentos da distribuição normal e, conseqüentemente, o cálculo da média e do desvio padrão, pode ser feito pela função geratriz de momentos, definida pela expressão:

$$M_x(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{kx}f(x)dx = E(e^{kx}) \tag{C09}$$

Desenvolvendo e^{kx} em série de potência,

$$e^{kx} = 1 + kx + \frac{(kx)^2}{2!} + \frac{(kx)^3}{3!} + \dots + \frac{(kx)^n}{n!} + \dots \tag{C10}$$

e, portanto, devido a propriedades da integral indefinida,

$$E(e^{kx}) = 1 + kE(x) + \frac{k^2E(x^2)}{2!} + \frac{k^3E(x^3)}{3!} + \dots + \frac{k^nE(x^n)}{n!} + \dots \tag{C11}$$

Admitindo-se que essa expressão é derivável para cada termo da série, derivando e fazendo $k=0$, verifica-se que somente o primeiro termo dessa derivada é diferente de zero, ou seja

$$M'(0) = E(x)$$

e analogamente, para as derivadas de ordem superior, tem-se

$$\begin{aligned} M''(0) &= E(x^2) \\ &\vdots \\ M'''(0) &= E(x^3) \\ &\vdots \\ M^n(0) &= E(x^n) \\ &\vdots \end{aligned}$$

Assim, a derivada $n^{\text{ésima}}$ de $M_x(k)$, calculada para $k = 0$, fornece o momento de ordem n da variável x . Fazendo-se, portanto, $n = 1, 2, \dots$, obtém-se os momentos centrados na origem. Para obter a função geratriz de momentos da distribuição normal, procede-se da seguinte maneira:

$$M_x(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{kx}f(x)dx \tag{C12}$$

onde $f(x)$ é dado pela expressão (C05), ou seja,

$$M_x(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{kx} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx \tag{C13}$$

fazendo

$$\frac{x - \mu}{\sigma} = s$$

então

$$x = s\sigma + \mu \quad \text{e} \quad dx = \sigma ds$$

a equação (C13) passa a ser escrita da seguinte forma:

$$Mx(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{k(s\sigma + \mu)} e^{-\frac{s^2}{2}} ds \tag{C14}$$

desenvolvendo a equação (C14), tem-se:

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ks\sigma + k\mu} e^{-\frac{s^2}{2}} ds \\ &= \frac{e^{k\mu}}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}(-2ks\sigma + s^2)} ds \end{aligned} \tag{C15}$$

Completando o quadrado do termo $s^2 - 2ks\sigma$, tem-se:

$$s^2 - 2ks\sigma = (s - k\sigma)^2 = s^2 - 2ks\sigma + k^2\sigma^2 = (s - k\sigma)^2 - k^2\sigma^2$$

e pode-se rescrever a integral dada por (C15) da seguinte maneira:

$$Mx(k) = \frac{e^{k\mu} e^{k^2\sigma^2/2}}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}(s-k\sigma)^2} ds$$

fazendo

$$s - k\sigma = u \quad \text{e} \quad du = ds,$$

obtem-se

$$Mx(k) = \frac{e^{k\mu} e^{k^2\sigma^2/2}}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{u^2}{2}} du \tag{C16}$$

A integral do segundo membro da equação (C16) é a função erro e pode ser escrita da seguinte forma:

$$I = \int_0^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}x^2} dx \quad \text{e} \quad I = \int_0^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}y^2} dy$$

Elevando I ao quadrado, pode-se rescrever a integral como:

$$I^2 = \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}(x^2+y^2)} dx dy \tag{C17}$$

Reescrevendo a equação (C17) utilizando o sistema de coordenadas polares:

$$I^2 = \int_0^{+\infty} \int_0^{2\pi} r e^{-\frac{1}{2}r^2} d\theta dr$$

e resolvendo a integral:

$$\begin{aligned} &= \left(\int_0^{+\infty} r e^{-\frac{1}{2}r^2} dr \right) \theta \Big|_0^{2\pi} \\ &= -2\pi \int_0^{+\infty} r e^{-\frac{1}{2}r^2} dr \end{aligned}$$

fazendo

$$-\frac{1}{2}r^2 = a \quad e \quad da = -rdr,$$

$$I^2 = 2\pi \int_{-\infty}^0 e^a da = 2\pi e^a \Big|_{-\infty}^0 = 2\pi$$

chega-se ao resultado da função erro,

$$I = \sqrt{2\pi} \tag{C18}$$

Substituindo o valor de (C18) na equação (C16), tem-se

$$M_X(k) = \frac{e^{k\mu + \frac{k^2\sigma^2}{2}}}{\sqrt{2\pi}}$$

ou seja, a função geratriz de momentos da normal é dada por:

$$M_X(k) = e^{k\mu + \frac{k^2\sigma^2}{2}} \tag{C19}$$

Então, calculando-se o primeiro e o segundo momentos, tem-se, respectivamente,

$$M'_X(0) = E(X) = \mu \tag{C20}$$

e

$$M''_X(0) = E(X^2) = \mu^2 + \sigma^2 \tag{C21}$$

ou

$$E(X^2) - \mu^2 = \sigma^2 \tag{C22}$$

isto é, o primeiro momento é a média e o segundo momento menos a média ao quadrado, fornece o variância (desvio padrão elevado ao quadrado) da distribuição normal. Esses momentos estão listadas na Tabela 17.

Uma distribuição de probabilidade pode ser linearizada quando o conjunto de dados é representado graficamente numa escala de probabilidades. Contudo, a construção de uma escala de probabilidade não é corriqueira e deve ser específica

para cada função de densidade, ou seja, para cada tipo de distribuição. Assim, foi desenvolvido um programa que possibilita a linearização dos dados experimentais baseado na distribuição normal inversa descrito no Apêndice D. Este programa gera um novo conjunto de dados efetuando sobre os dados experimentais um cálculo baseado na normal inversa. O novo conjunto de dados é denominado de $\langle Z_N \rangle$ quando representado graficamente contra o diâmetro de Stokes em escala linear, gera uma reta se a distribuição do tamanho de partículas for normal. Se o conjunto de dados gerado pelo programa e representado graficamente contra o diâmetro de Stokes em escala logarítmica mostra uma reta, a distribuição do tamanho de partículas é lognormal e, o conjunto de dados é denominado de $\langle Z_{LN} \rangle$.

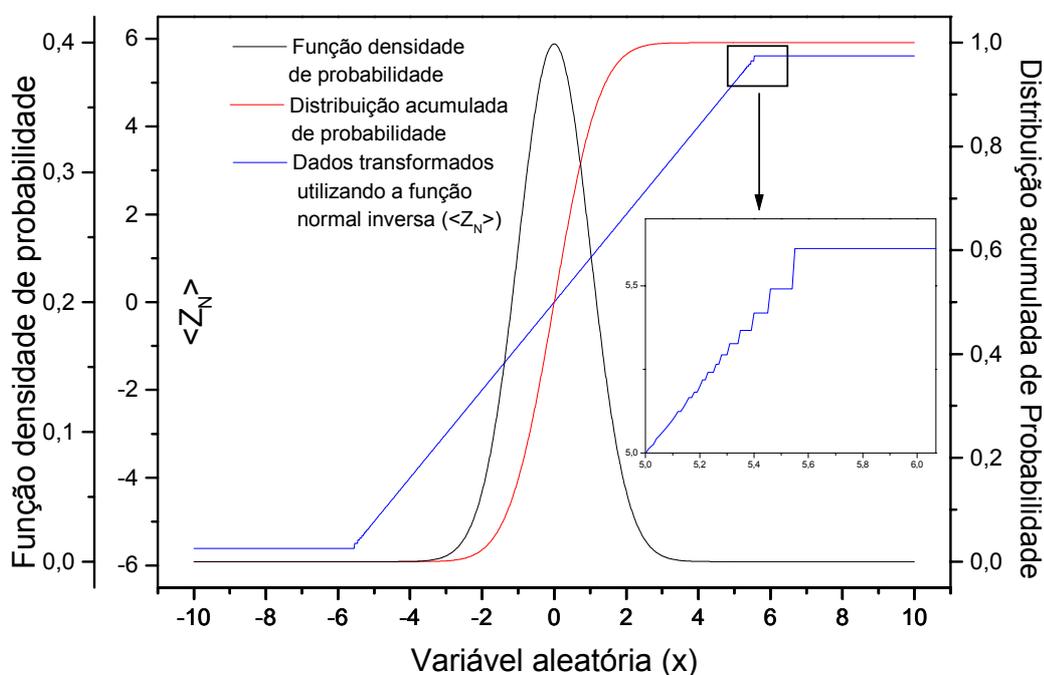


Figura 54. Simulação da função densidade de probabilidade, distribuição acumulada de probabilidade e dados transformados pelo programa de linearização para uma distribuição normal com $\mu=0$ e $\sigma=1$. O detalhe indica a falta de precisão nas extremidades da curva devido à aproximação do programa.

O recurso é de grande importância porque trabalha-se com representações lineares, ao invés de curvas, o que facilita a interpretação dos resultados. A representação gráfica do resultado gerado por esse programa encontra-se na Figura 54, juntamente com a representação da função de densidade de probabilidade e a distribuição acumulada de probabilidade para o modelo normal. Vale ressaltar que o

programa desenvolvido, devido às aproximações necessárias, falha nas extremidades das curvas. Contudo, pode-se garantir que 97,5% dos pontos, situados no intervalo de ± 3 desvios-padrões garantem a confiabilidade do programa, como pode ser observado na Figura 54.

C.2. MODELO DA DISTRIBUIÇÃO LOGARÍTMICA NORMAL OU LOGNORMAL

Uma variável possui distribuição lognormal se o seu logaritmo ter distribuição normal. A distribuição lognormal é utilizada com maior frequência na análise de tamanho de partículas de pós produzidos por moagem, pulverização ou até mesmo por processos naturais.

A expressão (C23) define a função densidade de probabilidade e a expressão (C24) a distribuição acumulada de probabilidade do modelo lognormal, a qual representa a probabilidade da variável x assumir valores menores do que x_0 , são definidas pelas equações abaixo e estão representadas graficamente na Figura 55.

$$f(x) = \frac{1}{\alpha x \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{[(\ln(x) - \beta)]^2}{2\alpha^2}} \quad (C23)$$

$$F(x) = \frac{1}{\alpha x \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{x_0} \exp\left\{-\frac{[\ln(x) - \beta]^2}{2\alpha^2}\right\} dx \quad (C24)$$

De modo análogo ao modelo normal, a expressão (C24) também pode ser escrita através da função erro:

$$F(x) = 0,5 + 0,5 \times \text{Erf}\left[\left(\frac{\ln x - \beta}{\alpha}\right) \frac{1}{\sqrt{2}}\right] \quad (C25)$$

Pode-se calcular os momentos para o modelo lognormal. Contudo, o método mais indicado para o cálculo dos momentos do modelo lognormal em relação a origem, é o da definição, dada por (C04). Assim, substituindo a equação (C23) em (C04), tem-se:

$$Mx_k = \int_0^{+\infty} \frac{1}{x\alpha\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln x - \beta)^2}{2\alpha^2}} x^k dx \quad (C26)$$

fazendo

$$\frac{\ln x - \beta}{\alpha} = s$$

sendo

$$\ln x = s\alpha + \beta,$$

$$x = e^{(s\alpha + \beta)} \quad e \quad dx = x\alpha ds$$

a equação (C26) pode ser escrita da seguinte maneira:

$$Mx_k = \int_0^{+\infty} \frac{1}{x\alpha\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}s^2} e^{k(s\alpha + \beta)} x\alpha ds \tag{C27}$$

desenvolvendo a equação (C27), tem-se:

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{s^2}{2}} e^{ks\alpha + k\beta} ds \\ &= \frac{e^{k\beta}}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{s^2}{2}} e^{ks\alpha} ds \\ &= \frac{e^{k\beta}}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{+\infty} \exp\left[-\frac{1}{2}(s^2 - 2ks\alpha)\right] ds \end{aligned} \tag{C28}$$

Completando o quadrado do termo $s^2 - 2ks\alpha$:

$$s^2 - 2ks\alpha = (s - k\alpha)^2 = s^2 - 2ks\alpha + k^2\alpha^2 = (s - k\alpha)^2 - k^2\alpha^2$$

pode-se rescrever a integral de da equação (C28) da seguinte forma:

$$Mx_k = \frac{e^{k\beta} e^{k^2\alpha^2/2}}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}(s-k\alpha)^2} ds \tag{C29}$$

fazendo

$$s - k\alpha = u \quad e \quad du = ds,$$

e substituindo na equação (C29), tem-se:

$$Mx_k = \frac{e^{k\beta} e^{k^2\alpha^2/2}}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{+\infty} e^{-u^2/2} du \tag{C30}$$

A integral da equação (C30) é a função erro e analogamente à dedução para a distribuição normal, tem-se

$$I = \sqrt{2\pi} \tag{C31}$$

e substituindo (C31) na equação (C30), tem-se

$$Mx_k = \frac{e^{k\beta} e^{\frac{k^2\alpha^2}{2}}}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{2\pi} \tag{C32}$$

Portanto, a expressão para o k -ésimo momento é dada por:

$$Mx(k) = e^{k\beta + \frac{k^2\alpha^2}{2}} \tag{C33}$$

As equações que definem os dois primeiros momentos para a distribuição lognormal, ou seja, substituindo o valor de k por 1 e 2 respectivamente, são mostradas na Tabela 17.

O programa desenvolvido para linearizar as distribuições acumuladas de probabilidade, de modo análogo ao modelo normal, também pode ser aplicado para o modelo lognormal, como pode ser verificado na Figura 55. A linearização também apresenta problemas nas extremidades da curva o que não pode ser verificado na Figura 55 devido ao intervalo simulado neste caso.

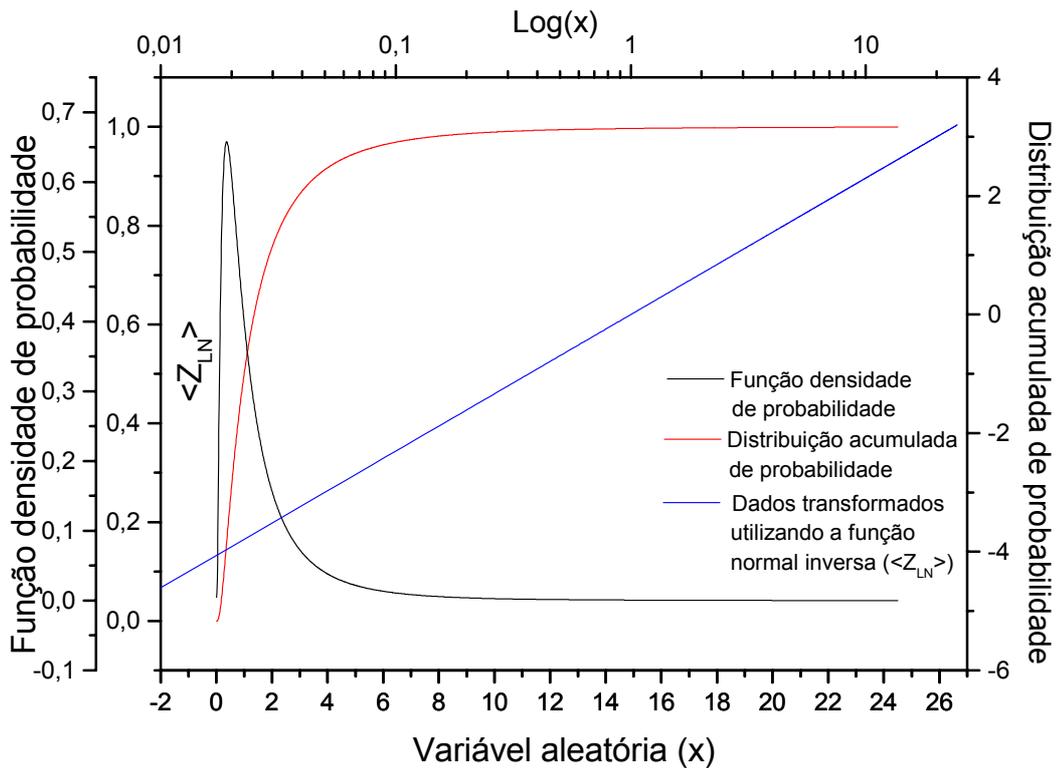


Figura 55. Simulação da função densidade de probabilidade, distribuição acumulada de probabilidade e dados transformados pelo programa de linearização para uma distribuição lognormal com $\beta=1$ e $\alpha=0.5$.

C.3. MODELO DA DISTRIBUIÇÃO DE ROSIN-RAMMLER

A distribuição de Rosin-Rammler tem sido usada na determinação da distribuição de tamanho de partículas de aerossol, é assimétrica como a lognormal, possuindo uma certa afinidade com a mesma, sendo que trata-se de uma modelo empírico e como tal, um pouco mais flexível quanto aos seus parâmetros característicos. A função densidade de probabilidade de Rosin-Rammler é definida pela expressão (C34) e a distribuição acumulada de probabilidade pela expressão (C35). A representação gráfica das duas expressões encontra-se na Figura 56. Nessas expressões, n e d são os parâmetros a serem estimados.

$$f(x) = \frac{z}{w} \left(\frac{x}{w} \right)^{z-1} e^{-\left(\frac{x}{w}\right)^z} \quad (C34)$$

$$F(x) = 1 - e^{-\left(\frac{x}{w}\right)^z} \quad (C35)$$

Para o cálculo do k -ésimo momento é preferível, assim como no caso da distribuição lognormal, utilizar a definição geral dada pela equação (C04). Assim,

$$Mx_k = \int_0^{+\infty} x^k \frac{z}{w} \left(\frac{x}{w} \right)^{z-1} e^{-\left(\frac{x}{w}\right)^z} dx \quad (C36)$$

A resolução da integral na equação (C36) não é mostrada passo a passo como nos casos anteriores devido à quantidade de cálculos e equações resultantes serem em número muito maior do que os demais modelos utilizados. Contudo, o resultado da resolução é indicado pela equação (C37).

$$w^k \Gamma\left(1 + \frac{k}{z}\right) \quad (C37)$$

onde Γ indica a função Gama, definida por:

$$\Gamma(t) = \int_0^{+\infty} x^{t-1} e^{-x} dx \quad \text{para } t > 0 \quad (C38)$$

Substituindo-se os valores de k na equação (C37) determina-se, como anteriormente, os momentos da distribuição de Rosin-Rammler, cujas expressões estão apresentados na Tabela 17.

Diferentemente dos modelos normal e lognormal, o modelo de Rosin-Rammler pode ser facilmente linearizado sem a necessidade de nenhum artifício computacional, somente utilizando transformações matemáticas na equação (C35). Chamando $F(x)$ de y e rearranjando a equação (C35), tem-se:

$$1 - y = e^{-\left(\frac{x}{w}\right)^z} \tag{C39}$$

Aplicando logaritmo neperiano nos dois lados da equação (C39), tem-se:

$$-\ln(1 - y) = \left(\frac{x}{w}\right)^z \tag{C40}$$

Finalmente, aplicando logaritmo na base 10 nos dois lados da equação (C40) obtém-se a equação (C35) linearizada cuja representação gráfica é mostrada na Figura 56.

$$\log[-\ln(1 - y)] = z \log(x) - z \log(w) \tag{C41}$$

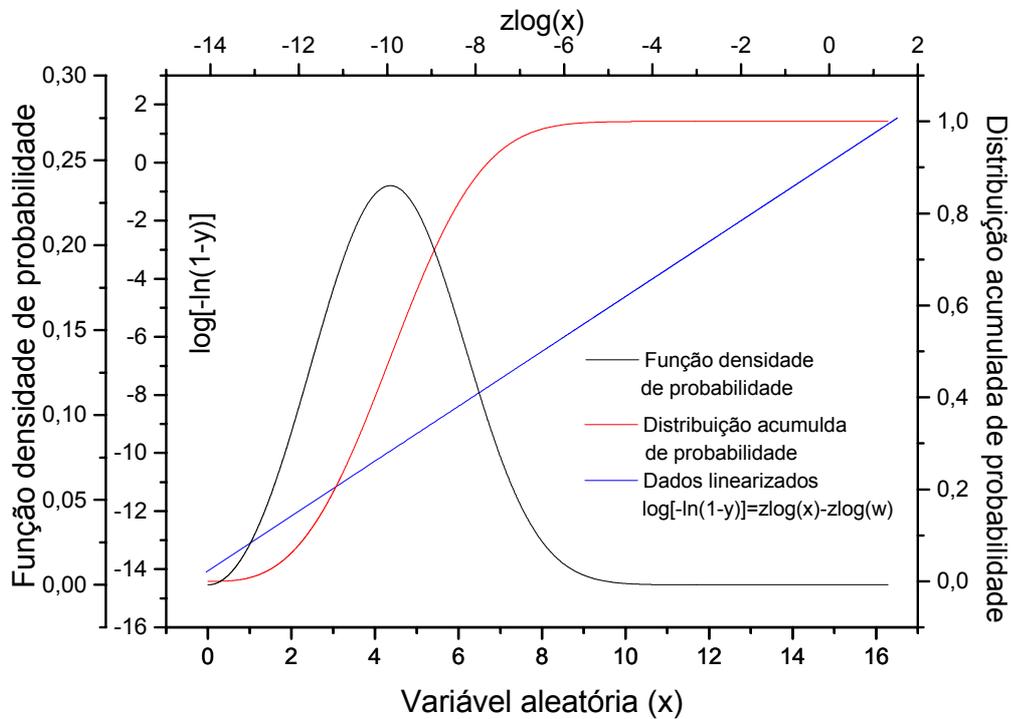


Figura 56. Simulação da função densidade de probabilidade, distribuição acumulada de probabilidade e dados linearizados para uma distribuição de Rosin-Rammler com $n=3$ e $d=5$

Tabela 17. Expressão para o cálculo da média e do desvio padrão para os modelos normal, lognormal e Rosin-Rammler através dos momentos centrados na origem.

Modelo	Primeiro momento (Média)	Segundo Momento (Variância)
NORMAL	μ	$\mu^2 + \sigma^2$
LOGNORMAL	$e^{\beta + \alpha^2 / 2}$	$e^{2\beta + 2\alpha^2}$
ROSIN-RAMMLER	$d \Gamma\left(1 + \frac{1}{n}\right)$	$d^2 \Gamma\left(1 + \frac{2}{n}\right)$

Deve-se lembrar, como citado anteriormente, que a variância (quadrado do desvio padrão) é igual ao segundo momento centrado na origem e que menos a média ao quadrado corresponde ao segundo momento centrado na média.

A PÊNDICE D

PROGRAMA DE LINEARIZAÇÃO BASEADO NA DISTRIBUIÇÃO NORMAL INVERSA

```

(*****
(*   Programa para gerar um conjunto de dados através do cálculo da   *)
(*   Distribuição Normal Inversa                                     *)
(*****)
PROGRAM Pnormal;
  Uses wincrt;
  TYPE
    vetor = array [1..2500] of real;
  VAR
    i,n          : integer;
    pp           : real;
    xobs, pobs   : vetor;
    arq          : text;
    op          : char;
  PROCEDURE arquivo(var x,p:vetor; var n0:integer);
  Var
    i,j          :integer;
    arqentr      :text;
    arqnome      :string[11];
  Begin
    writeln;
    write('Nome do arquivo de dados = '); readln(arqnome);
    assign(arqentr,arqnome);
    reset(arqentr);
    writeln;
    write('No. de valores: N=');      readln(n0);
    i:=1;
    while (i<=n0) and (not(eof(arqentr))) do
      begin
        read(arqentr,x[i]);
        readln(arqentr,p[i]);
        {p[i]:= p[i]/100;}
        i:=i+1;
      end;
  End;
  PROCEDURE teclado(var x,p:vetor; var n0:integer);
  Var
    i,j          :integer;
  Begin
    writeln;
    write('No. de valores: N=');      readln(n0);
    writeln; writeln('Entre os pares (x,p)');
    i:=1;
    while (i<=n0) do
      begin
        write('x[' ,i ,']= '); readln(x[i]);
        write(' p[' ,i ,']= '); readln(p[i]);
        i:=i+1;
      end;
  End;

```

```

(*****
*)
***** Aproximação para Normal Cumulativa Inversa - Ap_Inv_N_2 *****
*)
(*****)

FUNCTION Ap_Inv_N_2 ( pe : REAL ) : REAL ;
CONST
  a : ARRAY [0..3] OF REAL =
    ( 2.5066282, -18.6150006, 41.3911977, -25.4410605 ) ;
  b : ARRAY [1..4] OF REAL =
    ( -8.4735109, 23.0833674, -21.0622410, 3.1308291 ) ;
  c : ARRAY [0..3] OF REAL =
    ( -2.7871893, -2.2979648, 4.8501413, 2.3212128 ) ;
  d : ARRAY [1..2] OF REAL =
    ( 3.5438892 , 1.6370678 ) ;
VAR
  que,q2,rq,aux                                     : REAL ;

BEGIN
  IF ( pe < 0 ) OR ( pe > 1 )
  THEN BEGIN
    WRITE ( #7, 'Probabilidade em Ap_Inv_N_2 ' ) ;
    IF ( pe < 0 )
      THEN WRITELN ( 'menor do que zero.' )
      ELSE WRITELN ( 'maior do que um.' ) ;
    Halt ;
  END ;
  IF ( pe > 0 ) AND ( pe < 1 )
  THEN BEGIN
    que := pe - 0.5 ;
    IF Abs(que) <= 0.42
    THEN BEGIN
      q2 := que * que ;
      aux := que*((a[3]*q2+a[2])*q2+a[1])*q2+a[0] ;
      Ap_Inv_N_2 := aux /
        (((b[4]*q2+b[3])*q2+b[2])*q2+b[1])*q2+1)
    ;

      END
    ELSE BEGIN
      IF que <= 0 THEN rq := Sqrt (-Ln(pe))
      ELSE rq := Sqrt (-Ln(1-pe)) ;
      aux := ((c[3]*rq+c[2])*rq+c[1])*rq+c[0] ;
      aux := aux / ((d[2]*rq+d[1])*rq+1) ;
      IF que >= 0 THEN Ap_Inv_N_2 := aux
      ELSE Ap_Inv_N_2 := -aux ;
    END ;
  END
  ELSE IF pe=0 THEN Ap_Inv_N_2 := -1.0e10
  ELSE IF pe=1 THEN Ap_Inv_N_2 := 1.0e10

END;

```

```
(*****)  
(* *)  
(*          PROGRAMA PRINCIPAL          *)  
(* *)  
(*****)  
  
BEGIN  
  assign(arq,'C:\Sedigraf\RESULT.DAT'); rewrite(arq);  
  writeln('*****');  
  writeln;  
  writeln('Entrada por teclado: (1)');  
  writeln;  
  writeln('Entrada por arquivo: (2)');  
  writeln;  
  write('digite (1) ou (2):          ');readln(op);  
  if (op = '1') then  
    Teclado(xobs,pobs,n)  
  else  
    Arquivo(xobs,pobs,n);  
  for i:=1 to n do  
  begin  
    pp:= Ap_Inv_N_2(pobs[i]);  
    writeln(arq,xobs[i]:10:5,' ',pp:10:5);  
  end;  
  close(arq);  
  writeln;  
  writeln('O programa foi executado com total sucesso!');  
END.
```