

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“PRODUÇÃO DE Na- $\beta$ ”-ALUMINA E O SEU TRANSPORTE  
IÔNICO DO Na<sup>+</sup>.”**

**Andrew Correia Lacerda Pitoli\***

Tese apresentada como parte dos requisitos para  
obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS,  
área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine

\* bolsista Fundação Parque Tecnológico Itaipu-Brasil, FPTI-BR

**São Carlos - SP  
2019**





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

Folha de Aprovação

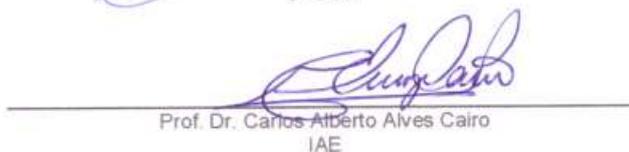
---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Andrew Correia Lacerda Pitoli, realizada em 25/02/2019:



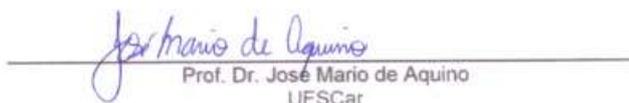
---

Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine  
UFSCar



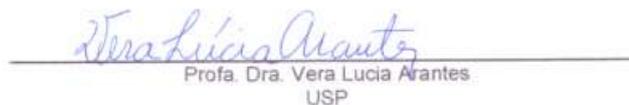
---

Prof. Dr. Carlos Alberto Alves Cairo  
IAE



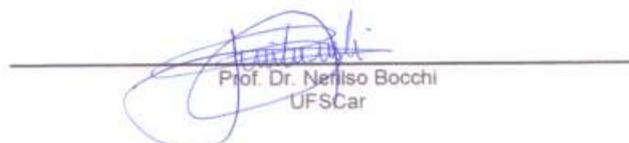
---

Prof. Dr. José Mario de Aquino  
UFSCar



---

Profa. Dra. Vera Lucia Arantes  
USP



---

Prof. Dr. Nerliso Bocchi  
UFSCar



*'I've won five championships, that's great.  
Another team won a championship this year.  
(Another) team is going to win a championship next year.  
Those things come and go, but what stays is how do you use your  
passion, and use that to inspire somebody else to create their passion, then how  
they can pass that on to the next person  
– that is true success.'*

**Kobe Bean Bryant**



## AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mulher, Roberta, por ser muito mais que uma companheira e a mãe do meu filho, Giuseppe, por me apoiar, julgar, elogiar, cobrar, aturar e, mesmo com todos os degraus que a vida nos apresentou, segurou minha mão ao subir todos eles.

Agradeço a todos os membros de minha família, em especial à minha mãe, Sisi, e à minha avó, Eni, as quais sempre priorizaram minha formação e o meu bem estar.

Agradeço Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine.

Agradeço a todos os meus amigos, em especial ao Renan, Adalberto, Rodrigo, Felipe, Eduardo(s), Pablo, Matheus, Elton, Diogo e Daniel que sempre foram essenciais em minha vida e que fazem, continuamente, esta jornada cada vez mais maravilhosa.

Agradeço ao Prof. Dr. Edson R. Leite pelos cursos ministrados e por gentilmente ceder o tubo cerâmico empregado na construção de nosso forno tubular horizontal.

Agradeço à Prof. Dr. Sonia R. B. Rocha por gentilmente ceder acesso ao forno micro-ondas adaptado instalado em seu laboratório.

Agradeço aos membros do Grupo de Eletroquímica e Polímeros, Grupo de Pesquisa & Desenvolvimento em Baterias Industriais, Fabio, Adalberto e Rodrigo, e aos membros do Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica.

Agradeço às secretárias do PPG-Q pelo dedicado e excelente trabalho, ao Ademir e ao Edilson pelas discussões e pela fabricação de partes das células eletroquímicas.

Agradeço ao Prof. Dr. J. M. D. A. Rollo por gentilmente ceder seus laboratórios para nossos trabalhos.

Agradeço ao meu amigo Adolfo Eugeni Junior pelas discussões e importantes contribuições com os fornos.

Agradeço à Universidade Federal de São Carlos e ao Departamento de Química pelas instalações concedidas para realização destes trabalhos.

Agradeço à Fundação Parque Tecnológico Itaipu-Brasil, FPTI-BR, pelo financiamento.

Aos membros da banca examinadora.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$0$	– indicação, em uso subscripto, do estado inicial do sistema
$\Delta_f G^\circ$	– potencial químico de formação em estado padrão
$\Delta_0^f m m_0^{-1}$	– variação relativa em massa do estado inicial ao estado final
$\delta_{a,geom}$	– densidade aparente geométrica, $4\pi^{-1} \text{ m D}^{-2} \text{ L}^{-1}$
$\delta_{rel}$	– densidade relativa, $\delta_{a,geom} \delta_{REF}^{-1}$
$\delta_{REF}$	– densidade de referência
$\lambda(\text{Cu}, K_{\alpha 1})$	– comprimento de onda da radiação de raios-X da transição de emissão $K_{\alpha 1}$ do Cu
$\phi_i$	– diâmetro interno
$\phi_e$	– diâmetro externo
$\sigma$	– condutividade
$\sigma_0$	– fator pré-exponencial da equação de Arrhenius para a condutividade
$2\theta$	– ângulo da medida de difração de raios-X
$(x_j)_S$	– fração molar da $j$ -ésima fase componente, no $S$ -ésimo estado
$(w_j)_S$	– fração em massa da $j$ -ésima fase componente, no $S$ -ésimo estado
$(\chi_j)_S$	– fração molar do $j$ -ésimo constituinte, no $S$ -ésimo estado
$(\omega_j)_S$	– fração em massa do $j$ -ésimo constituinte, no $S$ -ésimo estado

$a_0$	– parâmetro de rede correspondente ao eixo cristalográfico $a$
$a_{\text{Na}^+}$	– coeficiente de atividade dos íons sódio
$\text{Al}^{3+}$	– íon alumínio, portando três cargas elementares
$\text{Al}$	– alumínio, em fase sólida
$\text{Al}_{\text{oct}}$	– sítios octaédricos ocupados por íons $\text{Al}^{3+}$
$\text{Al}_{\text{tet}}$	– sítios tetraédricos ocupados por íons $\text{Al}^{3+}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	– trióxido de dialumínio, como constituinte
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$	– polimorfo cristalino alfa da fase óxido de alumínio
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \gamma)$	– polimorfo cristalino gama da fase óxido de alumínio
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \delta)$	– polimorfo cristalino delta da fase óxido de alumínio
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \eta)$	– polimorfo cristalino eta da fase óxido de alumínio
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \theta)$	– polimorfo cristalino teta da fase óxido de alumínio
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \theta')$	– polimorfo cristalino teta-linha da fase óxido de alumínio
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \theta'')$	– polimorfo cristalino teta-duas-linhas da fase óxido de alumínio
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \kappa)$	– polimorfo cristalino capa da fase óxido de alumínio
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \lambda)$	– polimorfo cristalino lambda da fase óxido de alumínio
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \rho)$	– polimorfo cristalino rô da fase óxido de alumínio

$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \chi)$	– polimorfo cristalino qui da fase óxido de alumínio
$\text{Ag}^+$	– íon prata, portanto uma carga elementar
Ag	– prata, em fase sólida
Au	– ouro, em fase sólida
$\text{Ba}^{2+}$	– íon bário, portanto duas cargas elementares
$c_0$	– parâmetro de rede correspondente ao eixo cristalográfico $c$
ca	– corrente alternada
$\text{Ca}^{2+}$	– íon cálcio, portanto duas cargas elementares
$\text{Cd}^{2+}$	– íon cádmio, portanto uma carga elementar
$\text{Ce}^+$	– íon cério, portanto uma carga elementar
CE	– contra eletrodo de polarização
CE1	– contra eletrodo de polarização, rotulado como 1
CE2	– contra eletrodo de polarização, rotulado como 2
$C_b$	– capacitância do seio dos grãos
$C_{dl}$	– capacitância de dupla camada elétrica
$C_{GB}$	– capacitância dos contornos dos grãos
$\text{CO}_2$	– dióxido de carbono, como constituinte
$\text{CO}_2(\text{g})$	– dióxido de carbono, em fase gasosa
$\text{Cu}^+$	– íon cobre, portanto uma carga elementar
cr	– cristalino
$d$	– distância interplanar
D	– diâmetro, medido com paquímetro
$e$	– número de Euler, 2,718281...
$E_a$	– energia de ativação
$\text{Eu}^{2+}$	– íon európio, portanto duas cargas elementares

f	– indicação, em uso subscripto, do estado final do sistema
Fe <sup>3+</sup>	– íon ferro, portanto três cargas elementares
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	– trióxido de diferro, como constituinte
FPTI-BR	– Fundação Parque Tecnológico Itaipu-Brasil, em Foz do Iguaçu-PR
Ga <sup>+</sup>	– íon gálio, portanto uma carga elementar
Ga <sup>3+</sup>	– íon gálio, portanto três cargas elementares
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	– trióxido de digálio, como constituinte
GEP/DQ/UFSCar	– Grupo de Eletroquímica e Polímeros do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos-SP
GP&DBI/FPTI-BR	– Grupo de Pesquisa e Desenvolvimento em Baterias Industriais da Fundação PTI-Brasil, em Foz do Iguaçu-PR
h	– índice de Miller h
h'	– índice de Miller h'
H <sub>2</sub> (g)	– hidrogênio molecular, em fase gasosa
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	– íon hidrônio, portanto uma carga elementar
I <sub>MAX</sub>	– intensidade (no padrão de difração de raios-X) do máximo de difração do pico mais intenso
I <sub>rel</sub>	– intensidade (no padrão de difração de raios-X) dividido pela intensidade do máximo de difração do pico mais intenso
I <sub>hkl,j</sub>	– intensidade (no padrão de difração de raios-X) correspondente à família de planos hkl na j-ésima fase
I	– intensidade (no padrão de difração de raios-X)

ISO h6	– tolerância h6, normatizada pela ISO, International Organization for Standardization
ISO H7	– tolerância H7, normatizada pela ISO, International Organization for Standardization
In <sup>+</sup>	– íon índio, portanto uma carga elementar
k	– constante agrupada da equação que relaciona as intensidades integradas de duas famílias distintas de planos de densidade eletrônica, em fases distintas
k	– índice de Miller k
k'	– índice de Miller k'
k <sub>B</sub>	– constante de Boltzmann
K <sub>(hkl)j</sub>	– constante para a difração cada família de planos <i>hkl</i> dada pela estrutura da <i>j</i> -ésima fase
<sup>IV</sup> K <sup>+</sup>	– íon K <sup>+</sup> , com número de coordenação igual a 4
K <sup>+</sup>	– íon potássio, portando uma carga elementar
L	– espessura, medida com paquímetro
l	– índice de Miller l
l'	– índice de Miller l'
LaPE/DQ/UFSCar	– Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos-SP
Li <sup>+</sup>	– íon lítio, portanto uma carga elementar
Li <sub>2</sub> O·5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (cr)	– penta-aluminato de lítio, em fase sólida cristalina
Li <sub>2</sub> O	– monóxido de dilítio, como constituinte
LiC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (cr)	– oxalato de lítio, em fase sólida cristalina
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (cr)	– carbonato de lítio, em fase sólida cristalina

$\text{Li}_2\text{NO}_3(\text{cr})$	– nitrato de lítio, em fase sólida cristalina
MEV	– microscopia eletrônica de varredura
$m$	– massa
M	– massa molar do componente
$\mathcal{M}$	– massa molar do constituinte
$\text{MgAlO}_2(\text{cr})$	– óxido de magnésio e alumínio, tipo espinélio, em fase sólida cristalina
MgO	– óxido de magnésio, como constituinte
$\text{MoSi}_2(\text{s})$	– dissiliceto de molibdênio, em fase sólida
monocr	– monocristalino
$m\text{O}_{\beta''}$	– sítios mid-oxygen da fase Na- $\beta''$ -alumina
$m\text{O}_{\beta}$	– sítios mid-oxygen da fase Na- $\beta$ -alumina
$\text{Na}^+$	– íons sódio monovalentes
$\text{Na}_i$	– sítios intersticiais que podem ser ocupados somente por íons sódio
$\text{Na}_{\text{BR}}$	– sítios Beevers-Ross que podem ser ocupados somente por íons sódio
$\text{Na}_{\text{aBR}}$	– sítios anti-Beevers-Ross, podem ser ocupados somente por íons sódio
$\text{Na}^+$	– íon sódio, portanto uma carga elementar
$^{\text{IV}}\text{Na}^+$	– íon $\text{Na}^+$ , com número de coordenação igual a 4
$\text{Na}_2\text{NO}_2(\text{f})$	– nitrito de sódio, em fase líquida (fundida)
$\text{Na}_2\text{NO}_3(\text{f})$	– nitrato de sódio, em fase líquida (fundida)
$\text{Na}_2\text{O}$	– monóxido de dissódio, como constituinte
$\text{Na}_2\text{O}(\text{s})$	– monóxido de dissódio, em fase sólida
$\text{Na}_2\text{O}(\text{g})$	– monóxido de dissódio, em fase gasosa
$\text{NaOH}(\text{cr})$	– hidróxido de sódio, em fase sólida cristalina
$\text{Na}_2\text{Cl}(\text{cr})$	– cloreto de sódio, em fase sólida cristalina

$\text{Na}_2\text{CO}_3$	– carbonato de sódio, fase não especificada
$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr})$	– carbonato de sódio, em fase sólida cristalina
$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr}, \gamma)$	– polimorfo cristalino gama da fase carbonato de sódio
$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr}, \beta)$	– polimorfo cristalino beta da fase carbonato de sódio
$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr}, \alpha)$	– polimorfo cristalino alfa da fase carbonato de sódio
$\text{Na}_2\text{CO}_3(\alpha/\text{líquido})$	– carbonato de sódio, em fase sólida polimorfo cristalino alfa ou em fase líquida
$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{líquido}/\text{g})$	– carbonato de sódio, em fase líquida ou fase gasosa
$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$	– aluminato de sódio, em fase sólida cristalina
$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$	– polimorfo gama da fase aluminato de sódio
$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \gamma)$	– polimorfo gama da fase aluminato de sódio
$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \delta)$	– polimorfo delta da fase aluminato de sódio
$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}/\text{líquido})$	– aluminato de sódio, em fase sólida ou fase líquida
$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{líquido})$	–aluminato de sódio, em fase líquida
$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{líquido}/\text{g})$	–aluminato de sódio, em fase líquida ou fase gasosa
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\frac{1}{3} - 7 \text{ Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta'')$	–fórmula química variável da beta-duas-linhas-alumina de sódio, em fase sólida cristalina
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 9 - 11 \text{ Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta'')$	–fórmula química variável da beta-duas-linhas-alumina de sódio, em fase sólida cristalina

$\text{Na}_2\text{O}\cdot 6\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta'')$	– beta-duas-linhas-galato de sódio, em fase sólida cristalina
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$	– beta-galato de sódio, em fase sólida cristalina
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta'')$	– beta-duas-linhas-ferrato de sódio, em fase sólida cristalina
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$	– beta-ferrato de sódio, em fase sólida cristalina
$\text{Na}-\beta''\text{-alumina}(\text{cr})$	– beta-duas-linhas-alumina de sódio, em fase sólida cristalina
$\text{Na}-\beta''\text{-alumina}(\text{policr})$	– beta-duas-linhas-alumina de sódio, em fase sólida cristalina
$\text{Na}-\beta\text{-alumina}(\text{cr})$	– beta-alumina de sódio, em fase sólida cristalina
$\text{NH}_4^+$	– íon amônio, portanto uma carga elementar
$\text{Ni}^{2+}$	– íon níquel, portanto duas cargas elementares
$\text{NO}^+$	– íon nitrosênio, portanto uma carga elementar
$\text{O}^{2-}$	– íon oxigênio, portanto o negativo de duas cargas elementares
$\text{IV}\text{O}^{2-}$	– íon $\text{O}^{2-}$ , com número de coordenação igual a 4
$\text{O}_A$	– planos de íons oxigênio, em arranjo tipo A
$\text{O}_B$	– planos de íons oxigênio, em arranjo tipo B
$\text{O}_C$	– planos de íons oxigênio, em arranjo tipo C
$\text{OCP}(\text{t})$	– potencial de circuito aberto, em função do tempo
p	– pressão de compactação
$\text{Pb}^{2+}$	– íon chumbo, portanto duas cargas elementares
PID	– controlador proporcional-integral-derivativo
policr	– policristalino
PTFE	– poli(tetrafluoroetileno), polímero (comercialmente Teflon)

PVC	– poli(cloreto de polivinila), polímero
Pt(s)	– platina, em fase sólida
$r_{\text{ion}}$	– raio iônico
$\text{Rb}^+$	– íon rubídio, portanto uma carga elementar
RE1	– pseudo eletrodo de referência, rotulado como 1
RE2	– pseudo eletrodo de referência, rotulado como 2
$R_b$	– resistência do seio dos grãos
$R_{gb}$	– resistência dos contornos de grão
SiC(cr)	– carbetto de silício, em fase sólida cristalina
$\text{SiO}_2$	– dióxido de silício
$\text{Sn}^{2+}$	– íon estanho, portanto duas cargas elementares
$\text{Sr}^{2+}$	– íon estrôncio, portanto duas cargas elementares
SPST-NA	– dispositivo <i>single-punch single-throw</i> , normalmente aberto, como uma chave simples com acionamento
T	– temperatura
$T_{\text{fus}}$	– temperatura (macroscópica) de fusão
$\text{Tl}^+$	– íon telúrio, portanto uma carga elementar
$V_a$	– volume aparente
$\vec{Z}$	– vetor complexo impedância
$Z'$	– componente real de $\vec{Z}$
$Z''$	– componente imaginário de $\vec{Z}$
$ \vec{Z} $	– módulo de $\vec{Z}$
$\text{Zn}^{2+}$	– íon zinco, portanto duas cargas elementares

## LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – Padrões de referência utilizados para identificação das fases $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr}, \gamma)$ , $\text{Na}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$ , e Na- $\beta''$ -alumina(cr).....	56
TABELA 3.2 – Padrões de referência utilizados para identificação das fases Na- $\beta$ -alumina(cr) e Na- $\beta''$ -alumina(cr).....	58

## LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1.1 - Diagramas de fase por indução de dados experimentais (DE VRIES & ROTH, 1969), à pressão padrão, para o sistema pseudobinário  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ . Em (a), a Na- $\beta$ -alumina é termodinamicamente estável acima dos 1100 °C. Em (b), a Na- $\beta$ -alumina é termodinamicamente estável apenas acima dos  $\approx 1500$  °C. As linhas tracejadas horizontais correspondem às transformações em que a temperatura do estado de equilíbrio não é bem conhecida. As linhas tracejadas quase verticais correspondem aos limites estimados das regiões de composição da Na- $\beta''$ -alumina e da Na- $\beta$ -alumina, que não se sabe como variam com a temperatura..... 6
- FIGURA 1.2. Células unitárias idealizadas para uma composição particular da (b) Na- $\beta''$ -alumina,  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\frac{1}{3}\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta'')$ , e uma da (a) Na- $\beta$ -alumina,  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$ . Adaptado de (SUDWORTH, 1985) ..... 9
- FIGURA 1.3 - Seção das células unitárias evidenciando os sítios das camadas de condução da Na- $\beta''$ -alumina, acima, e da Na- $\beta$ -alumina, abaixo. Nesta figura, não estão representadas as ocupações relativas de cada sítio. Para a Na- $\beta''$ -alumina, os três planos de sítios que compõe a camada de condução estão indistinguíveis por estarem separados por  $0,17 \text{ \AA} \square c$ . Construído a partir de (BETTMAN & PETERS, 1969)..... 11
- FIGURA 1.4 - Seção da projeção perpendicular a ao eixo cristalográfico  $c$  de uma camada de condução da Na- $\beta$ -alumina. Na Na- $\beta''$ -alumina, os sítios BR e aBR (exclusivos para a Na- $\beta$ -alumina) são idênticos e, portanto, são nomeados sítios intersticiais  $\text{Na}_i$  (parcialmente ocupados apenas por íons  $\text{Na}^+$ ). Todas as posições intermediárias entre um par de sítios adjacentes BR-aBR (para a Na- $\beta$ -alumina) é um sítio *mid-oxygen*,  $\text{mO}_\beta$ , e o análogo  $\text{mO}_{\beta''}$  para a Na- $\beta''$ -alumina. As linhas tracejadas representam as trajetórias por onde os íons  $\text{Na}^+$  podem difundir e migrar. Adaptado de (SUDWORTH, 1985)..... 15
- FIGURA 1.5 - Perfil de ocupação dos sítios  $\text{Na}_{\text{BR}}$ ,  $\text{Na}_{\text{aBR}}$  e  $\text{mO}_\beta$  (por difração de nêutrons), que podem conter íons  $\text{Na}^+$ , na camada de condução da Na- $\beta$ -alumina. O perfil de ocupação foi obtido por síntese de Fourier a partir de uma seção unidimensional da densidade de sódio a diferentes temperaturas (ROTH *et al.*, 1976). Uma medida equivalente para a Na- $\beta''$ -alumina é inexistente na literatura ..... 17

FIGURA 1.6 - Efeito dos tipos de eletrodos sobre os registros de condutividade da Na- $\beta$ -alumina monocristalina. Diagramas de Arrhenius para os registros de condutividade (em corrente alterna) em estado estacionário de corrente contínua nula para distintas temperaturas para a Na- $\beta$ -alumina monocristalina (amostras comerciais), (a) entre eletrodos invertíveis de bronze de sódio e tungstênio, Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>, adaptado de (WHITTINGHAM & HUGGINS, 1971) e (b) entre eletrodos bloqueadores de Au, Al e Ag (todos com o mesmo perfil) (também amostras comerciais), adaptado de (HOOPER, 1977), ambos interpretados pelos autores como correspondente aos efeitos da condução pelo seio do monocristal 22

FIGURA 1.7 - Efeito da temperatura sobre os registros de espectros de impedância eletroquímica da Na- $\beta$ '-alumina policristalina. Espectros de Impedância Eletroquímica em estado estacionário de corrente contínua nula para distintas temperaturas para a, (a) Na- $\beta$ -alumina monocristalina (amostras comerciais) entre eletrodos bloqueadores de alumínio e (b) Na- $\beta$ -alumina policristalina (amostras produzidas pelos autores) entre eletrodos bloqueadores de prata. À direita, representações dos circuitos equivalentes mais simples que dariam origem ao mesmo padrão observado nos espectros (e que se vê com mais clareza às mais baixas temperaturas) e do perfil esquemático desta interpretação, em que R<sub>B</sub> é a resistência do seio dos grãos, R<sub>GB</sub> é a resistência do contorno dos grãos, C<sub>GB</sub> é a capacitância do contorno dos grãos, e C<sub>dl</sub> é a capacitância observada como efeito dos eletrodos bloqueadores. Adaptado de (HOOPER, 1977) ..... 26

FIGURA 1.8 - Efeito do tipo de sistema cristalino sobre os diagramas de Arrhenius da Na- $\beta$ -alumina. Diagramas de Arrhenius para os registros de condutividade (em corrente alterna) em estado estacionário de corrente contínua nula para distintas temperaturas para a Na- $\beta$ -alumina monocristalina (acima, amostra comercial) e policristalina (abaixo, produzida pelos autores). A curvatura para baixo às altas temperaturas indica mudança de mecanismo de condução em série) montada entre eletrodos bloqueadores de Au, Al e Ag. A linha tracejada indica a condução interpretada, a partir das medidas de impedância, para o seio dos grãos. Adaptado de (HOOPER, 1977) ..... 27

FIGURA 1.9 - (a) Condutividade versus o inverso da temperatura para os registros de condutividade (em corrente alterna) em estado estacionário de corrente contínua nula para distintas temperaturas para a Na- $\beta$ '-alumina policristalina (amostras comerciais dopadas com óxido de lítio e óxido de

magnésio) montada entre eletrodos bloqueadores de Ag. Na faixa de temperaturas em que esta medida foi realizada, de 25 °C até 500 °C, não se observa uma curvatura nas imediações de 200 °C (nem na representação de  $\log(\sigma T)$ , construído por nós em (b)), distinto do observado para a Na- $\beta$ -alumina policristalina. Adaptado de (OMROD & KIRK, 1977)..... 27

FIGURA 1.10 - Efeito da temperatura sobre os registros de espectros de impedância eletroquímica da Na- $\beta''$ -alumina policristalina. Espectros de Impedância Eletroquímica em estado estacionário de corrente contínua nula para distintas temperaturas para a Na- $\beta''$ -alumina policristalina (amostras comerciais em que se desconhece sobre a presença de dopantes) montada entre eletrodos de Au, (a) a 230 °C, 327 °C e 379 °C (da direita para a esquerda), e (b) a -135 °C. Em (c), uma representação do circuito equivalente mais simples que daria origem ao mesmo padrão observado no espectro (e que se veria apenas a -135 °C) apresentando dois arcos de círculo seguido de um elemento de fase constante (de tangente aproximada 70 °), em que  $R_b$  é a resistência do seio dos grãos,  $R_{gb}$  é a resistência do contorno dos grãos,  $C_b$  é a capacitância do seio dos grãos,  $C_{gb}$  é a capacitância do contorno dos grãos, e  $C_{dl}$  é a capacitância observada como efeito dos eletrodos bloqueadores. Adaptado de (LILLEY & STRUTT, 1979) ..... 32

FIGURA 1.11 - Interpretação, segundo (LILLEY & STRUTT, 1979) sobre as contribuições da condutividade por seio e contornos dos grãos da Na- $\beta''$ -alumina policristalina. Diagramas de Arrhenius para os registros de condutividade (em corrente alterna) em estado estacionário de corrente contínua nula para distintas temperaturas para a Na-  $\beta''$  -alumina policristalina montada entre eletrodos bloqueadores de Au. Adaptado de (LILLEY & STRUTT, 1979) ..... 34

FIGURA 1.12 - Efeito da temperatura sobre a condutividade (visto pela sua recíproca, a resistividade) da Na- $\beta''$ -alumina e Na- $\beta$ -alumina monocristalinas e policristalinas. Registros de condutividade com eletrodos de Na com passagem de corrente contínua (densidade de corrente omitida) para os sistemas policristalino e registros em estado estacionário de corrente contínua nula a 1 MHz entre eletrodos bloqueadores de Pt para os sistemas monocristalinos. O policristal de Na- $\beta''$ -alumina era dopado com MgO. Dados segundo (KUMMER, 1972)..... 36

FIGURA 1.13 - Efeito do tamanho dos grãos sobre a condutividade da Na- $\beta''$ -alumina policristalina. Diagramas de Arrhenius (para a resistividade, e não condutividade) para os registros de condutividade (em corrente alterna a 30 kHz) em estado estacionário de corrente contínua nula para distintas temperaturas para duas amostras de Na- $\beta''$ -alumina policristalina (amostras produzidas pelos autores de mesma composição química inicial e dopadas com óxido de lítio), com menores tamanho de grãos (e menor condutividade, acima) e maiores tamanhos de grãos (e maior condutividade, abaixo) montada entre eletrodos de nitrato e nitrito de sódio fundidos. Adaptado de (VIRKAR, et al., 1978)..... 37

FIGURA 1.14 - Efeito da temperatura máxima na etapa de sinterização, por períodos de 60 min, sobre a densidade aparente (medido à temperatura ambiente, e que cresce com a temperatura máxima na etapa de sinterização) para corpos a verde de Na- $\beta''$ -alumina do tipo paralelepípedo. Adaptado de (YOUNGBLOOD *et al.*, 1977). O eixo da ordenada à direita corresponde ao grau volumétrico de sinterização, a ser adotada nesta tese como uma medida do nível de sinterização e que, quantitativamente, indicaria o efeito da sinterização com redução em volume ..... 42

FIGURA 1.15 – Efeito da sinterização sobre o sistema modelo simples de Kuczynski (KUCZYNSKI, 1949), partícula em contato a um bloco. Imagens em microscópio metalográfico de partículas de cobre ( $\approx 40 \mu\text{m}$ ) sinterizadas em blocos de cobre por (a) 4 h a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $0,72 T_{\text{fus}}(\text{Cu}$ , macroscópico), ampliação de  $800\times$ ), (b) 2 h a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $0,79 T_{\text{fus}}(\text{Cu}$ , macroscópico), ampliação de  $900\times$ ), (c) 1 h a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $0,86 T_{\text{fus}}(\text{Cu}$ , macroscópico), ampliação de  $1000\times$ ), (d) 0,5 h a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $0,93 T_{\text{fus}}(\text{Cu}$ , macroscópico), ampliação de  $600\times$ ) ..... 46

FIGURA 1.16 – Efeito da sinterização sobre partículas em linha de NaCl ( $\approx 70 \mu\text{m}$ ) a  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  por (a) 1 min e (b) 90 min, segundo os dados de Kingery & Berg (KINGERY & BERG, 1955). Imagens registradas (na temperatura assinalada) em microscópio óptico (por reflexão) de luz polarizada, adaptado para uso de câmara aquecedora..... 48

FIGURA 3.1 – Padrão de difração de raios-X utilizado como padrão de referência para a fase Na- $\beta''$ -alumina(policr) às temperaturas próximas à ambiente. Note a descontinuidade na escala de intensidade para melhoras o nível de detalhamento dos picos menos intensos. O padrão de linhas abaixo

corresponde à síntese de intensidade do máximo de difração e posições dos picos. Chamamos a atenção do leitor para a descontinuidade no eixo de intensidade .....	55
FIGURA 3.2 – Reatores cerâmicos empregados neste trabalho. (a) Vista em corte e (b) vista superior da base e tampa do reator cilíndrico de fundo chato. (c) Vista em perspectiva e (d) vista em corte da base e tampa do reator cuboide de fundo chato. Todos em $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ .....	63
FIGURA 3.3 – Medida de distribuição de tamanho de partículas (em escala logarítmica) do reagente precursor fonte de $\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizado .....	65
FIGURA 3.4 – Padrão de difração de raios-X de uma amostra da fonte de $\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizada, APC-G da Alcoa. O padrão de linhas abaixo corresponde ao padrão de referência da fase $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ .....	66
FIGURA 3.5 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma amostra da fonte de $\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizada, APC-G da Alcoa. Imagem registrada em microscópio eletrônico de varredura FEI Inspect S 50 .....	66
FIGURA 3.6 – Padrão de difração de raios-X de uma amostra da fonte de $\text{Na}_2\text{O}$ utilizada, carbonato de sódio anidro da Synth. O padrão de linhas abaixo corresponde ao padrão de referência da fase $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr}, \gamma)$ .....	68
FIGURA 3.7 – Relação entre as frações em massa e molar do constituinte $\text{Na}_2\text{O}$ e a razão das frações molares dos constituintes, $\chi_A/\chi_N$ .....	71
FIGURA 3.8 – Padrão de difração de raios-X de uma amostra da mistura física $(x_A)_0 = 0,500$ e $(x_{\text{NC}})_0 = 0,500$ , $(\chi_A/\chi_N) = 1$ , na região de composição química do aluminato de sódio, $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$ .....	74
FIGURA 3.9 – Padrão de difração de raios-X de uma amostra da fonte de $\text{Na}_2\text{O}$ utilizada, carbonato de sódio anidro da Synth. O padrão de linhas abaixo corresponde ao padrão de referência da fase $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr}, \gamma)$ .....	75
FIGURA 3.10 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma amostra da mistura física $(x_A)_0 = 0,833$ e $(x_{\text{NC}})_0 = 0,167$ , $(\chi_A/\chi_N) = 5$ . Imagem registrada em microscópio eletrônico de varredura FEI Inspect S 50 .....	76

- FIGURA 3.11 – Programa de temperatura variável no tempo empregados no tratamento térmico do método para produção da fase  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$ ..... 78
- FIGURA 3.12 – Padrão de difração de raios-X de uma amostra de aluminato de sódio produzido em nossos trabalhos. Os padrões de linhas abaixo correspondem aos padrões de referência das fases  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr}, \gamma)$ ..... 79
- FIGURA 3.13 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma amostra da fase  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$  particulada produzida em nossos trabalhos. Imagem registrada em microscópio eletrônico de varredura FEI Inspect S 50..... 80
- FIGURA 3.14 – Programa de temperatura variável no tempo empregados no tratamento térmico do método para produção da fase  $\text{Na}-\beta''$ -alumina(cr) ..... 82
- FIGURA 3.15 – Padrão de difração de raios-X do produto, ao estado final, a partir de misturas físicas  $(x_A/x_{\text{NC}})_0 = 6$ , submetidas por 3 h a 1200 °C. Chamamos a atenção do leitor para a descontinuidade no eixo de intensidade. 84
- FIGURA 3.16 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma amostra da fase  $\text{Na}-\beta''$ -alumina(cr) particulada produzida em nossos trabalhos. Imagem registrada em microscópio eletrônico de varredura FEI Inspect S 50..... 85
- FIGURA 3.17 – Três peças do molde metálico para produção de corpos a verde com geometria de placas planas circulares. As duas chapas metálicas para apoio foram omitidas nesta representação. Estas três peças foram construídas em aço VC-131, temperado e revenido. M8x12 assinala um tipo de rosca ..... 87
- FIGURA 3.18 – Representação esquemática do porta-amostra em vidro construído para transportar e suportar os corpos a verde para aferição das massas. Construído com três lâminas de vidro unidas por resina epóxi ..... 91
- FIGURA 3.19 – Nível de compactação do corpo a verde de  $\text{Na}-\beta''$ -alumina(cr) particulada avaliado a partir da variação do grau volumétrico de sinterização em função da pressão de compactação uniaxial. Corpo a verde produzidos individualmente sem uso de agentes ligantes e lubrificantes ..... 92
- FIGURA 3.20 – Programa de temperatura variável no tempo para a etapa de sinterização de corpos a verde de  $\text{Na}-\beta''$ -alumina(cr). Os períodos isotérmicos a 1000 °C e 1260 °C foram para iniciar a formação dos pescoços, e a 1460 °C foi

para buscar finalizar a sinterização e promover a eliminação de tensões nos contornos de grãos ..... 96

FIGURA 3.21 – Efeito da variação de massa de  $\text{Na}_2\text{O}$  para um sistema de composição inicial  $[0,833 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,167 \text{ Na}_2\text{O}]$  ou  $[(\chi_{\text{Al}_2\text{O}_3}/\chi_{\text{Na}_2\text{O}}) = 5]$ , visto a partir da variação da fração molar final de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $(\chi_{\text{Al}_2\text{O}_3})_f$ , em função da variação relativa em massa do sistema devido à vaporização de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $[\Delta_0^f m_{\text{Na}_2\text{O}} m_0^{-1}]$ . Esta composição química inicial global corresponde a uma mistura de  $[0,97 \text{ Na-}\beta''\text{-alumina}(\text{cr}) + 0,03 \text{ Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})]$  em equilíbrio a temperaturas abaixo de aproximadamente  $1550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Curva teorica ..... 108

FIGURA 3.22 – Efeito da variação de massa de  $\text{Na}_2\text{O}$  para um sistema de composição inicial  $[0,833 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,167 \text{ Na}_2\text{O}]$  ou  $[(\chi_{\text{Al}_2\text{O}_3}/\chi_{\text{Na}_2\text{O}}) = 5]$ , visto a partir da variação da razão das frações iniciais dos constituintes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $(\chi_{\text{Al}_2\text{O}_3}/\chi_{\text{Na}_2\text{O}})_0$ , em função da variação relativa em massa do sistema devido à vaporização de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $[\Delta_0^f m_{\text{Na}_2\text{O}} m_0^{-1}]$ . Esta composição química inicial global corresponderia a uma mistura de  $[0,97 \text{ Na-}\beta''\text{-alumina}(\text{cr}) + 0,03 \text{ Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})]$  em equilíbrio. Curva obtida teoricamente ..... 110

FIGURA 3.23 – Efeito da variação de massa de  $\text{Na}_2\text{O}$  sobre sistemas binários  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , visto a partir da variação da razão das frações molares iniciais dos constituintes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $(\chi_{\text{Al}_2\text{O}_3}/\chi_{\text{Na}_2\text{O}})_0$ , em função da variação relativa em massa devido à vaporização de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $[\Delta_0^f m_{\text{Na}_2\text{O}} m_0^{-1}]$ . Curvas obtidas teoricamente ..... 111

FIGURA 4.1 – Diagrama experimental proposto para o sistema pseudobinário  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Diagrama modificado a partir dos diagramas de De Vries & Roth (DE VRIES & ROTH, 1969). Nesta proposta, não existiria uma região em que as fases  $\text{Na-}\beta''\text{-alumina}(\text{cr})$  e  $\text{Na-}\beta\text{-alumina}(\text{cr})$  poderiam coexistir em equilíbrio e, como uma primeira aproximação, seus limites de composição química (linhas tracejadas verticais) não variariam com a temperatura. Transformações em que apenas temperaturas aproximadas são conhecidas estão indicadas por linhas tracejadas horizontais. As letras maiúsculas sublinhadas correspondem às regiões onde foram realizados os experimentos que levaram à proposta deste diagrama ..... 112

FIGURA 4.2 – Atribuição dos picos de difração de raios X dos produtos de um experimento na região A (ver FIG. 4.1), em 86 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 950 °C, onde coexistiriam  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ . Gráficos de acordo experimental-referencial para as posições de todos os picos de difração de raios X (que não se sobrepõem) dos produtos sólidos. Amostras de 40,0 g (misturas físicas: 0,1477 g  $\text{g}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr}, \gamma, \text{part.})$  + 0,8523 g  $\text{g}^{-1}$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha, \text{part.})$ ) tratadas por 40 h a 950 °C, em condições de sistema aberto. Resfriamento a  $-5\text{ °C min}^{-1}$  até 200 °C (150 min, seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões. Composição molar: [1  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  : 6  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ], uma composição típica da Na- $\beta''$ -alumina(cr) ..... 113

FIGURA 4.3 – Correlações envolvendo as integrais de pico de DRX dos produtos sólidos, atribuídos às fases  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ , para experimentos a distintas composições químicas na região A (ver FIG. 4.1). (a) Dependência entre a composição química e as integrais de quatro picos (dois do  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$  e dois do  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ ). (b) Dependência entre a integral do pico (1 1 3) do  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  e as integrais de outros três picos (dois do  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$  e um do  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ ). Amostras de 40,0 g tratadas por 40 h às temperaturas assinaladas na figura, em condições de sistema aberto. Resfriamento a  $-5\text{ °C min}^{-1}$  até 200 °C, seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões. Tempo de exposição de 0,6 s por passo a 0,02 °(2 $\theta$ ) por passo. CPS: contagens por segundo. Cada (h k l) corresponde a uma família de planos cristalográficos com os índices de Miller assinalados. Pontos em uma mesma linha vertical correspondem à mesma composição química. Composições molares dos experimentos, da esquerda para direita na figura (a): [1  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  : 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ] (composição do  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$ , após decomposição do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  com perda de  $\text{CO}_2$ ), [1:2], [1:3], [1:4], e [1:6] (esta última é uma composição típica da Na- $\beta''$ -alumina(cr), após decomposição do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  com perda de  $\text{CO}_2$ )..... 114

FIGURA 4.4 – Atribuição dos picos de difração de raios X dos produtos sólidos de experimentos na região B (ver FIG. 4.1), onde somente existiria a Na- $\beta''$ -alumina(cr): (a) estágio inicial da transformação à Na- $\beta''$ -alumina(cr) e (b) transformação completa à Na- $\beta''$ -alumina(cr). Gráficos de acordo experimental-referencial para as posições de todos os picos de difração de raios X (que não se sobrepõem) dos produtos sólidos. Amostras de 40,0 g (misturas físicas: 0,1477 g  $\text{g}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr}, \gamma, \text{part.})$  + 0,8523 g  $\text{g}^{-1}$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha, \text{part.})$ )

tratadas por (a) 150 h a 1000 °C, e (b) por 10 h a 1400 °C, ambos em condições de sistema aberto. Resfriamento a  $-5\text{ °C min}^{-1}$  até 200 °C, seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões. Composição molar:  $[1\text{ Na}_2\text{CO}_3 : 6\text{ Al}_2\text{O}_3]$ , uma composição típica da Na- $\beta''$ -alumina(cr) (após decomposição do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  com perda de  $\text{CO}_2$ ) ..... 115

FIGURA 4.5 – Atribuição dos picos de difração de raios X dos produtos sólidos de experimentos na região C (ver FIG. 4.1), onde coexistiriam Na- $\beta$ -alumina(cr) e  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (cr): (a) a Na- $\beta''$ -alumina(cr), formada a temperaturas mais baixas, não se decompõe após 20 min a 1560 °C e (b) decomposição completa da Na- $\beta''$ -alumina(cr) em Na- $\beta$ -alumina(cr) e  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (cr), após 3 h a 1560 °C. Gráficos de acordo experimental-referencial para as posições de todos os picos de difração de raios X (que não se sobrepõem) dos produtos sólidos. Amostras de 40,0 g (misturas físicas:  $0,1477\text{ g g}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (cr,  $\gamma$ , part.) +  $0,8523\text{ g g}^{-1}$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (cr,  $\alpha$ , part.)) tratadas por (a) 20 min a 1560 °C, e (b) por 3 h a 1560 °C, ambos em condições de sistema aberto. Resfriamento a  $-5\text{ °C min}^{-1}$  até 200 °C, seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões. Composição molar:  $[1\text{ Na}_2\text{CO}_3 : 6\text{ Al}_2\text{O}_3]$ , uma composição típica da Na- $\beta''$ -alumina(cr) (após decomposição do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  com perda de  $\text{CO}_2$ ) ..... 116

FIGURA 4.6 – Atribuição dos picos de difração de raios X dos produtos sólidos de experimentos na região D (ver FIG. 4.1), onde coexistiriam Na- $\beta''$ -alumina(cr) e  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (cr). Gráficos de acordo experimental-referencial para as posições de todos os picos de difração de raios X (que não se sobrepõem) dos produtos sólidos. Amostras de 40,0 g (misturas físicas:  $0,2573\text{ g g}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (cr,  $\gamma$ , part.) +  $0,7427\text{ g g}^{-1}$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (cr,  $\alpha$ , part.)) tratadas por 10 h a 1400 °C, em condições de sistema aberto. Resfriamento a  $-5\text{ °C min}^{-1}$  até 200 °C, seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões. Composição molar:  $[1\text{ Na}_2\text{CO}_3 : 3\text{ Al}_2\text{O}_3]$ , uma composição mais rica em  $\text{Na}_2\text{O}$  que a Na- $\beta''$ -alumina(cr) (após decomposição do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  com perda de  $\text{CO}_2$ ) ..... 118

FIGURA 4.7 – Correlações envolvendo as integrais de pico de DRX dos produtos sólidos, atribuídos às fases Na- $\beta''$ -alumina(cr) (indicado na figura por  $\beta''$ ) e  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (cr,  $\beta$ ), para experimentos a distintas composições químicas na região D (ver FIG. 4.1). (a) Dependência entre a composição química e as integrais de quatro picos (dois da Na- $\beta''$ -alumina(cr) e dois do  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (cr,  $\beta$ )). (b) Dependência entre a integral do pico (0 0 6) da

Na- $\beta''$ -alumina(cr) e as integrais de outros três picos (um da Na- $\beta''$ -alumina(cr) e dois do  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$ ). Amostras de 40,0 g tratadas por 10 h a 1400 °C, em condições de sistema aberto. Resfriamento a  $-5\text{ °C min}^{-1}$  até 200 °C, seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões. Tempo de exposição de 0,6 s por passo a  $0,02\text{ °}(2\theta)$  por passo. CPS: contagens por segundo. Cada (h k l) corresponde a uma família de planos cristalográficos com os índices de Miller assinalados. Pontos em uma mesma linha vertical correspondem à mesma composição química. Composições molares dos experimentos, da esquerda para direita na figura (a): [1  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  : 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ] (composição do  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$ , após decomposição do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  com perda de  $\text{CO}_2$ ), [1:2], [1:3], [1:4], e [1:6] (esta última é uma composição típica da Na- $\beta''$ -alumina(cr), após decomposição do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  com perda de  $\text{CO}_2$ )..... 119

FIGURA 4.8 – Atribuição dos picos de difração de raios X dos produtos sólidos de experimentos na região E (ver FIG. 4.1), onde coexistiriam Na- $\beta''$ -alumina(cr) e  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ . Gráficos de acordo experimental-referencial para as posições de todos os picos de difração de raios X (que não se sobrepõem) dos produtos sólidos. Amostras de 40,0 g (misturas físicas: 0,1035 g  $\text{g}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr}, \gamma, \text{part.})$  + 0,8965 g  $\text{g}^{-1}$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha, \text{part.})$ ) tratadas por 10 h a 1400 °C, em condições de sistema aberto. Resfriamento a  $-5\text{ °C min}^{-1}$  até 200 °C, seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões. Composição molar: [1  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  : 9  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ], uma composição típica da Na- $\beta$ -alumina(cr) (após decomposição do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  com perda de  $\text{CO}_2$ )..... 120

FIGURA 4.9 – Correlações envolvendo as integrais de pico de DRX dos produtos sólidos, atribuídos às fases Na- $\beta''$ -alumina(cr) (indicado na figura por  $\beta''$ ) e  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ , para experimentos a distintas composições químicas na região E (ver FIG. 4.1). (a) Dependência entre a composição química e as integrais de cinco picos (três da Na- $\beta''$ -alumina(cr) e dois do  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ ). (b) Dependência entre a integral do pico (1 1 3) do  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  e as integrais de outros quatro picos (três da Na- $\beta''$ -alumina(cr) e um do  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ ). Amostras de 40,0 g tratadas por 10 h a 1400 °C, em condições de sistema aberto. Resfriamento a  $-5\text{ °C min}^{-1}$  até 200 °C, seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões. Tempo de exposição de 0,6 s por passo a  $0,02\text{ °}(2\theta)$  por passo. CPS: contagens por segundo. Cada (h k l) corresponde a uma família de planos cristalográficos com os índices de Miller

assinalados. Pontos em uma mesma linha vertical correspondem a picos no mesmo padrão de difração de raios X. Composições molares dos experimentos, da esquerda para direita na figura (a): [1 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : 7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] (limite inferior aproximado de Na<sub>2</sub>O na Na-β''-alumina(cr), após decomposição do Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> com perda de CO<sub>2</sub>), [1:9], [1:11], e [0:1] (composição do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α))..... 121

FIGURA 4.10 – Atribuição dos picos de difração de raios X dos produtos sólidos de experimentos na região E (ver FIG. 4.1), onde coexistiriam Na-β''-alumina(cr) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α), mas que os diagramas de De Vries & Roth (DE VRIES & ROTH, 1969) propõem que existiria Na-β-alumina(cr). Gráficos de acordo experimental-referencial para as posições de todos os picos de difração de raios X (que não se sobrepõem) dos produtos sólidos. Amostras de 40,0 g (misturas físicas: 0,1035 g g<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(cr, γ, part.) + 0,8965 g g<sup>-1</sup> de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α, part.)) tratadas por 10 h a 1400 °C, em condições de sistema aberto. Resfriamento a -5 °C min<sup>-1</sup> até 200 °C, seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões. Composição molar: [1 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : 9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], uma composição típica da Na-β-alumina(cr) (após decomposição do Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> com perda de CO<sub>2</sub>) ..... 122

FIGURA 4.11 – Experimentos individuais de produção de Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr) a distintos tratamentos térmicos, assinaladas na figura. Padrões de difração de raios X dos produtos sólidos após resfriamento, registrados a (25 ± 4) °C. Amostras de 40,0 g (misturas físicas: 0,5097 g g<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(cr, γ, part.) + 0,4903 g g<sup>-1</sup> de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α, part.)) tratadas por 40 h às temperaturas assinaladas na figura, em condições de sistema aberto. Composição molar: [1 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]. Resfriamento a -5 °C min<sup>-1</sup> até 200 °C, seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões 124

FIGURA 4.12 – Atribuição dos picos de Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, β) aos produtos sólidos da reação completa por 40 h a 900 °C. Gráficos de acordo experimental-referencial para todas as posições dos picos do padrão de difração de raios X, registrados a (25 ± 4) °C, dos produtos sólidos. Amostra de 40,0 g (misturas físicas: 0,5097 g g<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(cr, γ, particulado) + 0,4903 g g<sup>-1</sup> de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α, particulado)) tratadas por 40 h a 900 °C, em condições de sistema aberto. Composição molar: [1 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]. Resfriamento a -5 °C min<sup>-1</sup> até 200 °C, seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões. Padrão de referência para Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, β): (MORRIS *et al.*, 1981)..... 126

FIGURA 4.13 – Variação, com o aumento da temperatura, das integrais de quatro picos, observados em todos os produtos sólidos (ver FIG. 4.15), atribuídos (a) dois somente ao reagente  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr}, \gamma)$  e (b) dois somente ao reagente  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ . Estes picos não se sobrepõem entre os picos das fases  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr}, \gamma)$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  e  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$ . Cada par de pontos para uma mesma temperatura foram registrados no mesmo padrão de difração de raios X. Amostras de 40,0 g (misturas físicas:  $0,5097 \text{ g g}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr}, \gamma, \text{pó})$  +  $0,4903 \text{ g g}^{-1}$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha, \text{pó})$ ) tratadas individualmente por 40 h às temperaturas assinaladas na figura, em condições de sistema aberto. Composição molar inicial:  $[1 \text{ Na}_2\text{CO}_3 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3]$ . Resfriamento a  $-5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões de difração de raios X a  $(25 \pm 4) \text{ }^\circ\text{C}$ . Tempo de exposição de 0,6 s por passo a  $0,02 \text{ }^\circ(2\theta)$  por passo. CPS: contagens por segundo. Cada (h k l) corresponde a uma família de planos cristalográficos com os índices de Miller assinalados ..... 127

FIGURA 4.14– Variação, com o aumento da temperatura, das integrais de dois picos, observados em todos os produtos sólidos, atribuídos somente à fase  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$ . Estes picos não se sobrepõem entre os picos das fases  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr}, \gamma)$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ . Cada par de pontos para uma mesma temperatura foram registrados no mesmo padrão de difração de raios X. Amostras de 40,0 g (misturas físicas:  $0,5097 \text{ g g}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr}, \gamma, \text{pó})$  +  $0,4903 \text{ g g}^{-1}$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha, \text{pó})$ ) tratadas individualmente por 40 h às temperaturas assinaladas na figura, em condições de sistema aberto. Composição molar inicial:  $[1 \text{ Na}_2\text{CO}_3 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3]$ . Resfriamento a  $-5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões de difração de raios X a  $(25 \pm 4) \text{ }^\circ\text{C}$ . Tempo de exposição de 0,6 s por passo a  $0,02 \text{ }^\circ(2\theta)$  por passo. CPS: contagens por segundo. Cada (h k l) corresponde a uma família de planos cristalográficos com os índices de Miller assinalados. 128

FIGURA 4.15 – (a) Variação em massa devido à perda de  $\text{CO}_2(\text{g})$  por decomposição do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Registros da massa dos produtos sólidos, resfriados a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , após 40 h às temperaturas assinaladas na figura e em condições de sistema aberto. Amostras de 40,0 g (preenchendo todo o cadinho). Resfriamento a  $-5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , seguido de registro imediato da massa, nesta temperatura. Na figura, as linhas tracejadas envolvidas são estimativas do erro experimental,  $\pm 1 \%$  ..... 130

FIGURA 4.16 – Massa calculada dos reagentes e produtos para os experimentos de formação de  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$  por 40 h a distintas temperaturas. Valores calculados a partir da EQ. 4.2, utilizando a perda em massa total do sistema sólido devido à perda de  $\text{CO}_2(\text{g})$  como variável independente, e supondo a reação global  $[\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2]$  ..... 131

FIGURA 4.17 – (a) Massa calculada do produto  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$  (acima) e sua primeira derivada (abaixo), e (b) massa calculada do reagente  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr})$  (acima) e sua primeira derivada (abaixo). Valores calculados a partir da EQ. 4.1, utilizando a perda em massa total do sistema sólido devido à perda de  $\text{CO}_2(\text{g})$  como variável independente, e supondo a reação global  $[\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2]$ . A primeira derivada foi calculada como a média aritmética das derivadas numéricas imediatamente acima e abaixo do ponto..... 133

FIGURA 4.18 – Imagem de MEV mostrando as superfícies (a) do reagente  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  puro e (b) do produto  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$  puro, dos processos antes analisados. Previamente ao registro da imagem, as amostras foram tratadas termicamente por 10 h a 300 °C, seguida de armazenamento em dessecador sem umidade. Com o intuito de mostrar regiões superficiais da amostra, a imagem foi registrada em microscópio eletrônico de varredura FEI Inspect S 50, a 5 kV e detector de elétrons secundários ..... 135

FIGURA 4.19 – Atribuição de picos de difração de raios X para o produto  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$  formado por reação sólido/gás sem mistura dos reagentes. Gráfico de acordo experimental-referencial para as posições de todos os picos do padrão de difração de raios X, registrados a  $(25 \pm 4)$  °C, dos produtos sólidos de uma amostra inicialmente contendo apenas  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ . Sistema experimental: um cadinho contendo 1,0 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  e outro cadinho contendo 1,0 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr})$ , ambos tratados por 40 h a 950 °C em condições de sistema fechado (em bomba calorimétrica com tampa roscada). Resfriamento a  $-5$  °C  $\text{min}^{-1}$  até 200 °C, seguido de abertura, retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro do padrão ..... 136

FIGURA 4.20 – Atribuição dos picos de difração de raios X da mistura física particulada reagente de  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr})$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ , na composição global igual à uma composição típica da Na- $\beta''$ -alumina(cr). Gráficos de acordo experimental-referencial para as posições de todos os picos de difração de raios X (que não se

sobrepõem) das fases presentes. Amostras de 10,0 g produzidas por calcinação por 40 h a 950 °C de misturas de 15,8 % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(cr) + 84,2 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α), [1 mol : 5<sup>1</sup>/<sub>3</sub> mol], em condições de sistema aberto. Resfriamento a -5 °C min<sup>-1</sup> até 200 °C (150 min), seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões. Composição molar: [1 Na<sub>2</sub>O : 5<sup>1</sup>/<sub>3</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], uma composição típica da Na-β''-alumina(cr) ..... 138

FIGURA 4.21 – Atribuição dos picos de difração de raios X dos produtos sólidos de um experimento para síntese da Na-β''-alumina(cr). Gráficos de acordo experimental-referencial para as posições de todos os picos de difração de raios X (que não se sobrepõem) dos produtos sólidos. Amostras de 10,0 g produzidas por tratamento térmico por 2,0 h a (1200 ± 4) °C dos produtos da calcinação previamente analisados, em condições de sistema aberto. Este tratamento térmico foi realizado sobre os produtos sólidos do tratamento térmico apresentado na FIG. 4.20. Resfriamento a -5 °C min<sup>-1</sup> até 200 °C (200 min), seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões. Composição molar: [1 Na<sub>2</sub>O : 5<sup>1</sup>/<sub>3</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], uma composição típica da Na-β''-alumina(cr)..... 139

FIGURA 4.22 – Evolução de três integrais de pico de DRX dos produtos sólidos de misturas físicas de Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, β) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α), na composição global igual à composição da Na-β''-alumina(cr), tratadas para síntese da Na-β''-alumina a 1200 °C por distintos períodos. Estes três picos não se sobrepõem aos demais picos. Pico (0 0 3) da fase Na-β''-alumina(cr) em ≈ 8,0 °(2θ). Pico (1 2 0) da fase Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, β) em ≈ 30,0 °(2θ). Pico (0 1 2) da fase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α) em ≈ 26,0 °(2θ). Amostras de 10,0 g de misturas físicas particuladas tratadas pelos períodos assinalados na figura a (1200 ± 4) °C, em condições de sistema aberto. Composição molar inicial: 31,6 % Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, β) + 68,4 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α), equivalente a 15,8 % Na<sub>2</sub>O + 84,2 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou [1 : 5<sup>1</sup>/<sub>3</sub>]. Δt = 0 corresponde a amostras não tratadas a 1200 °C. Resfriamento a -5 °C min<sup>-1</sup> até 200 °C (200 min), seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões. Tempo de exposição de 0,6 s por passo a 0,02 °(2θ) por passo. CPS: contagens por segundo ..... 140

FIGURA 4.23 – Primeira derivada, em função do tempo, de três integrais de pico de DRX dos produtos sólidos de misturas físicas particuladas de Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, β) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α), na composição global igual à composição da

Na-β''-alumina(cr), tratadas para síntese da Na-β''-alumina a 1200 °C por distintos períodos. Em cada ponto, a derivada numérica foi obtida pela média aritmética das primeiras derivadas imediatamente à esquerda e à direita do ponto. Note que os máximos dos picos estão coincidentemente centrados em Δt = 1 h ..... 141

FIGURA 4.24 – Atribuição dos picos de difração de raios X dos produtos sólidos de um experimento para síntese da Na-β''-alumina(cr) em apenas a reação sólido/gás seria possível. Gráficos de acordo experimental-referencial para as posições de todos os picos de difração de raios X (que não se sobrepõem) dos produtos sólidos do cadinho inicialmente contendo apenas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α). Cadinho #1: inicialmente, amostra de 1,0 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α, partículas 1,5–5,0 μm), ao final, ganho de +23,0 mg. Cadinho #2: amostra de 1,0 g Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, β, partículas 1,0–5,0 μm), perda de –42 mg. Ambos cadinhos (não porosos e em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α)) tratados termicamente por 3,0 h a (1200 ± 4) °C dentro da mesma bomba calorimétrica (em aço) com tampa roscada, em condições de sistema fechado. Resfriamento a –5 °C min<sup>-1</sup> até 200 °C (200 min), seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões. Composição molar: [1 Na<sub>2</sub>O : 5<sup>1</sup>/<sub>3</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], uma composição típica da Na-β''-alumina(cr)..... 143

FIGURA 4.25 – Imagem de MEV mostrando as superfícies (a) de uma amostra da mistura física particulada dos reagentes Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, β) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α) e (b) do produto Na-β''-alumina(cr) particulado puro, dos processos antes analisados. Composição molar inicial em (a): 18,8 % Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, β) + 81,2 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α), equivalente a 15,8 % Na<sub>2</sub>O + 84,2 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou [1 : 5<sup>1</sup>/<sub>3</sub>]. Misturas físicas reagentes produzidas por calcinação (para eliminação de CO<sub>2</sub>) de misturas de 15,8 % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(cr) + 84,2 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α), [1 : 5<sup>1</sup>/<sub>3</sub>], por 40 h a 950 °C. Previamente ao registro da imagem, as amostras foram tratadas termicamente por 10 h a 300 °C, seguida de armazenamento em dessecador sem umidade. Com o intuito de mostrar regiões superficiais da amostra, a imagem foi registrada em microscópio eletrônico de varredura FEI Inspect S 50, a 5 kV e detector de elétrons secundários ..... 145

FIGURA 4.26 – (a) Evolução da perda de massa devido à vaporização incongruente de Na<sub>2</sub>O da Na-β''-alumina (particulada sem compactação e conformada em corpos a verde) tratadas termicamente por 30 min a distintas temperaturas entre 1200 °C e 1600 °C, e (b) sua primeira derivada. Particulado

de Na-β''-alumina: amostras de 10,0 g, ≈ 3,0 μm, 15,8 % Na<sub>2</sub>O e 84,2 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, [1 : 5<sup>1/3</sup>] mol/mol. Corpos a verde circulares delgados de Na-β''-alumina (sem ligantes ou lubrificantes): m<sub>0</sub> = 10,0 g, ( $\bar{D}$ )<sub>0</sub> = 50,0 mm e ( $\bar{h}$ )<sub>0</sub> = 3,0–3,3 mm, (δ<sub>a</sub>)<sub>0</sub> = 1,57–1,70 g cm<sup>-3</sup>, tratados enterrados em particulado suporte de Na-β''-alumina de mesma composição, em cadinhos circulares de base plana. Resfriamento a -5 °C min<sup>-1</sup> até 200 °C (200–280 min), seguido de retirada das membranas, imediata aferição das dimensões e massa (a 200 °C), seguido de armazenamento sem umidade. Supondo perda de massa apenas por perda de Na<sub>2</sub>O, amostras com massa entre 10,0 g e 9,72 g teriam composições globais igual às composições variáveis da Na-β''-alumina, assinalada no gráfico pela área hachurada. Em (b), a primeira derivada foi obtida numericamente no ponto pela média aritmética das derivadas imediatamente antes e depois do ponto (vide que as derivadas dos pontos extremos foram omitidos) ..... 147

FIGURA 4.27 – (a) Evolução da perda de massa devido à vaporização incongruente de Na<sub>2</sub>O da Na-β''-alumina (particulada sem compactação e conformada em corpos a verde circulares delgados) a 1400 °C e (b) sua primeira derivada. Particulado de Na-β''-alumina: amostras de 10,0 g, ≈ 3,0 μm, 15,8 % Na<sub>2</sub>O e 84,2 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, [1 : 5<sup>1/3</sup>] mol/mol. Corpos a verde circulares delgados de Na-β''-alumina (sem ligantes ou lubrificantes): m<sub>0</sub> = 10,0 g, ( $\bar{D}$ )<sub>0</sub> = 50,0 mm e ( $\bar{h}$ )<sub>0</sub> = 3,0–3,3 mm, (δ<sub>a</sub>)<sub>0</sub> = 1,57–1,70 g cm<sup>-3</sup>, tratados enterrados em particulado suporte de Na-β''-alumina de mesma composição, em cadinhos circulares de base plana. Resfriamento a -5 °C min<sup>-1</sup> até 200 °C (200–280 min), seguido de retirada das membranas, imediata aferição das dimensões e massa (a 200 °C), seguido de armazenamento sem umidade. Supondo perda de massa apenas por perda de Na<sub>2</sub>O, amostras com massa entre 10,0 g e 9,72 g teriam composições globais igual às composições variáveis da Na-β''-alumina, assinalada no gráfico pela área hachurada. Em (b), a primeira derivada foi obtida numericamente no ponto pela média aritmética das derivadas imediatamente antes e depois do ponto (vide que as derivadas dos pontos extremos foram omitidos) ..... 148

FIGURA 4.28 – Densidade relativa (a 200 °C) das membranas individualmente produzidas a partir da sinterização de corpos a verde de Na-β''-alumina(cr) em função dos tratamentos térmicos a distintos períodos de permanência entre 1200 °C e 1600 °C. Densidade geométrica aparente calculada considerando as membranas sinterizados como sólidos geométricos cilíndricos de diâmetro médio  $\bar{D}$  e espessura média  $\bar{h}$ , tal que,  $\delta_a = (4m)/(\pi \bar{h} \bar{D}^2)$ . Corpos a verde

circulares delgados de Na-β''-alumina (sem ligantes ou lubrificantes):  $m_0 = 10,0$  g,  $(\bar{D})_0 = 50,0$  mm e  $(\bar{h})_0 = 3,0-3,3$  mm,  $(\delta_a)_0 = 1,57-1,70$  g cm<sup>-3</sup>, tratados enterrados em particulado suporte de Na-β''-alumina de mesma composição, em cadinhos circulares de base plana. Resfriamento a  $-5$  °C min<sup>-1</sup> até 200 °C (200–280 min), seguido de retirada das membranas, imediata aferição das dimensões e massa (a 200 °C), seguido de armazenamento sem umidade. Todas as membranas eram sem deformações plásticas ou fraturas. Densidade de referência igual a 3,26 g cm<sup>-3</sup> (YOUNGBLOOD, *et al.*, 1978). Todas as membranas tratadas por 3,0 h acima dos 1550 °C sofreram decomposição completa da Na-β''-alumina(cr) em Na-β-alumina(cr) e Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr), detectado por difração de raios X..... 151

FIGURA 4.29 – Densidade relativa (a 200 °C) das membranas individualmente produzidas a partir da sinterização de corpos a verde de Na-β''-alumina(cr) em função dos tratamentos térmicos a distintos períodos de permanência entre 1580 °C e 1600 °C. Com o objetivo de melhorar a condutividade iônica (a partir do alívio de tensões e diminuição de gradientes de concentração), após o período às temperaturas máximas, resfriaram-se a  $-5$  °C min<sup>-1</sup> até 1460 °C (24–28 min), permanência por 3,0 h a 1460 °C, resfriamento a  $-5$  °C min<sup>-1</sup> até 200 °C (252 min), seguido de retirada das membranas, imediata aferição das dimensões e massa (a 200 °C), e armazenamento sem umidade. Densidade geométrica aparente calculada considerando as membranas sinterizadas como sólidos geométricos cilíndricos de diâmetro médio  $\bar{D}$  e espessura média  $\bar{h}$ , tal que,  $\delta_a = (4m)/(\pi \bar{h} \bar{D}^2)$ . Corpos a verde circulares delgados de Na-β''-alumina (sem ligantes ou lubrificantes):  $m_0 = 10,0$  g,  $(\bar{D})_0 = 50,0$  mm e  $(\bar{h})_0 = 3,0-3,3$  mm,  $(\delta_a)_0 = 1,57-1,70$  g cm<sup>-3</sup>, tratados enterrados em particulado suporte de Na-β''-alumina de mesma composição, em cadinhos circulares de base plana. Todas as membranas eram sem deformações plásticas ou fraturas. Densidade de referência igual a 3,26 g cm<sup>-3</sup> (YOUNGBLOOD, *et al.*, 1978). Extensão da decomposição da Na-β''-alumina(cr) em Na-β-alumina(cr) e Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr) após tratamento nestas temperaturas: (i) não detectada até 30 min, (ii) parcial em 1,0 h, e (iii) completa em 3,0 h..... 153

FIGURA 4.30 – Perda de massa devido à vaporização incongruente de Na<sub>2</sub>O de corpos a verde de Na-β''-alumina em função (a) da temperatura máxima de tratamento (entre 1580 °C e 1600 °C), e (b) do tempo de permanência nestas temperaturas (entre 30,0 min e 3,0 h). Estas amostras correspondem às amostras

na apresentadas na FIG. 4.10. Na-β''-alumina: ≈ 3,0 μm, 15,8 % Na<sub>2</sub>O e 84,2 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, [1 : 5<sup>1/3</sup>] mol/mol. Corpos a verde circulares delgados de Na-β''-alumina (sem ligantes ou lubrificantes): m<sub>0</sub> = 10,0 g, (D̄)<sub>0</sub> = 50,0 mm e (h̄)<sub>0</sub> = 3,0–3,3 mm, (δ<sub>a</sub>)<sub>0</sub> = 1,57–1,70 g cm<sup>-3</sup>, tratados enterrados em particulado suporte de Na-β''-alumina de mesma composição, em cadinhos circulares de base plana. Com o objetivo de melhorar a condutividade iônica (a partir do alívio de tensões e diminuição de gradientes de concentração), após o período às temperaturas máximas, resfriaram-se a -5 °C min<sup>-1</sup> até 1460 °C (24–28 min), permanência por 3,0 h a 1460 °C, resfriamento a -5 °C min<sup>-1</sup> até 200 °C (252 min), seguido de retirada das membranas, imediata aferição das dimensões e massa (a 200 °C), e armazenamento sem umidade. Supondo perda de massa apenas por perda de Na<sub>2</sub>O, amostras com massa entre 10,0 g e 9,72 g teriam composições globais igual às composições variáveis da Na-β''-alumina, assinalada no gráfico pela área hachurada..... 154

FIGURA 4.31 – Atribuição dos picos de difração de raios X dos produtos sólidos que foram membranas (inicialmente de Na-β''-alumina(cr)) sinterizadas a 1590 °C (a) por 30,0 min e (b) por 3,0 h. Em (a), não observa-se indícios da decomposição da Na-β''-alumina(cr) em Na-β-alumina(cr) e Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr). Em (b), a decomposição já foi completa. Gráficos de acordo experimental-referencial para as posições de todos os picos de difração de raios X (que não se sobrepõem) dos produtos sólidos. Na-β''-alumina: ≈ 3,0 μm, 15,8 % Na<sub>2</sub>O e 84,2 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, [1 : 5<sup>1/3</sup>] mol/mol. Corpos a verde circulares delgados de Na-β''-alumina (sem ligantes ou lubrificantes): m<sub>0</sub> = 10,0 g, (D̄)<sub>0</sub> = 50,0 mm e (h̄)<sub>0</sub> = 3,0–3,3 mm, (δ<sub>a</sub>)<sub>0</sub> = 1,57–1,70 g cm<sup>-3</sup>, tratados enterrados em particulado suporte de Na-β''-alumina de mesma composição, em cadinhos circulares de base plana..... 156

FIGURA 4.32 – Imagem de MEV mostrando as superfícies (a) de uma amostra da Na-β''-alumina(cr) particulada pura e (b) o produto da sinterização deste mesmo particulado a 1590 °C. Particulado de Na-β''-alumina: ≈ 3,0 μm, 15,8 % Na<sub>2</sub>O e 84,2 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, [1 : 5<sup>1/3</sup>] mol/mol. Previamente ao registro da imagem, as amostras foram tratadas termicamente por 10 h a 300 °C, seguida de armazenamento em dessecador sem umidade. Com o intuito de mostrar regiões superficiais da amostra, a imagem foi registrada em microscópio eletrônico de varredura FEI Inspect S 50, a 5 kV e detector de elétrons secundários ..... 157

## RESUMO

PRODUÇÃO DE Na-β"-ALUMINA E O SEU TRANSPORTE IÔNICO DO Na<sup>+</sup>. Na presente tese de doutorado, a fim de estudar o transporte iônico do Na<sup>+</sup> na Na-β"-alumina(cr), nós começamos por estudar os estágios de produção de membranas de Na-β"-alumina(cr) condutoras de íons Na<sup>+</sup>. Para isto, nós estudamos os estágios de (i) síntese da Na-β"-alumina(cr) particulada a partir de misturas físicas de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(cr) and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α) em pó, como precursores, (ii) conformação de corpos a verde (*i. e.*, arranjo de partículas geometricamente compactados) e, por fim, (iii) sinterização de membranas com geometria de placas planas circulares. No estágio de síntese, identificamos a fase Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr) como um intermediário estável, e obtivemos Na-β"-alumina(cr) a temperaturas tão baixas quanto 1000 °C em forno tradicional tubular horizontal aquecido por Efeito Joule, construído por nós. No estágio de conformação, obtivemos corpos a verde, de forma reprodutível, em um molde metálico cilíndrico oco (projetado exclusivamente para este fim) sem uso de agentes ligantes nem lubrificantes. No estágio de sinterização, produzimos membranas e (em algumas) menor volume aparente nos corpos a verde tratados termicamente.. Durante a sinterização, registramos perdas de massa para todas as membranas produzidas, provavelmente devido à indesejável sublimação incongruente de Na<sub>2</sub>O da Na-β"-alumina(cr). As extensões das perdas de massa seriam maiores quanto maiores as temperaturas e maiores os períodos isotérmicos empregados no estágio de sinterização. Estas perdas de massa podiam ser atenuadas por uso de particulado-de-suporte, de mesma composição dos corpos a verde) envolvendo totalmente os corpos a verde. As profundidades das perdas de massa teriam sido o suficiente para deslocar a composição global do sistema para menores conteúdos de Na<sub>2</sub>O na região de composição variável da Na-β"-alumina(cr). Fomos capazes de determinar a região de temperaturas a qual o controle cinético da sinterização mudaria de mecanismos que causariam sinterização com redução em volume, a aproximadamente 1550 °C (limite superior da estabilidade térmica da Na-β"-alumina(cr)). Para o estágio de sinterização, também desenvolvemos e adaptamos um forno micro-ondas doméstico em um forno capaz de conduzir programas de aquecimento com controle de temperatura variável no tempo para até 1520 °C. Interpretações sobre os possíveis processos cinéticos estudados estão apresentados, junto às suas prováveis respectivas equações químicas. Por fim, conduzimos medidas eletroquímicas preliminares (galvanostáticas, de potencial de circuito aberto, e de espectroscopia de impedância eletroquímica) em uma célula de dois compartimentos na qual nossas membranas foram imersas em sais fundidos condutores de íons Na<sup>+</sup>. Estes resultados indicaram que o transporte iônico do Na<sup>+</sup> através das membranas foi atingido, embora não fomos capazes de controlar o sistema em estudo.

## ABSTRACT

PRODUCTION OF Na- $\beta''$ -ALUMINA AND ITS Na<sup>+</sup> ION TRANSPORT. In the present doctorate thesis, in order to study the Na<sup>+</sup> ion transport in Na- $\beta''$ -alumina(cr), we started by studying the production stages of Na- $\beta''$ -alumina(cr) sodium ion conductive membranes. In order to do so, we studied the stages of (i) synthesis of Na- $\beta''$ -alumina(cr) powder from physical mixtures of powder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(cr) and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr,  $\alpha$ ) precursors, (ii) forming of green-bodies (*i. e.*, geometrically compacted particle arrays) and, at last, (iii) sintering of circular flat plates membranes. In the synthesis stage, we identified the phase Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr) as a stable intermediate, and obtained Na- $\beta''$ -alumina(cr) at temperatures as low as 1000 °C in a traditional tubular horizontal Joule Effect heated furnace built by us. In the forming stage, we were able to reproducibly obtain green-bodies in a cylindrically hollow metal die (projected exclusively for this purpose) without usage of binding nor lubricant agents. In the sintering stage, we were able to produce sintered membranes with noticeably higher mechanical resistance and (in some of them) lower apparent volume of the heat treated green-bodies. During sintering, we registered mass losses for every produced membrane, probably due to undesired incongruent sublimation of Na<sub>2</sub>O from Na- $\beta''$ -alumina(cr). The extent of mass losses would be higher for higher temperatures and higher isothermal periods employed in the sintering stage. These losses could be attenuated by the usage of support-powder, with the same composition as the green-bodies, burying the green-bodies. The depth of mass losses would've been enough to shift the system's global composition to lesser Na<sub>2</sub>O contents in the Na- $\beta''$ -alumina(cr) variable composition region. We were able to determine the temperature region in which the sintering kinetic control would shift from mechanisms that would cause sintering without apparent volume shrinkage to mechanisms that would cause sintering with shrinkage, at about 1550 °C (Na- $\beta''$ -alumina(cr) upper thermal stability limit). For the sintering stage, we also developed and adapted a household microwave oven into a furnace able to conduct controlled time-variable temperature heating schedules up to 1520 °C. Interpretations about the possible kinetic processes studied are presented, alongside their respective probable chemical equations. At last, we were able to conduct preliminary electrochemical measurements (galvanostatic, open circuit potential measurements, and electrochemical impedance spectroscopy) on a two-compartment cell in which our membranes (acting as separators) were immersed in Na<sup>+</sup> ion conductive molten salts. These results indicated that Na<sup>+</sup> ion transport through the membranes was achieved, yet we weren't able to control the system in study.

# SUMÁRIO

1. <u>INTRODUÇÃO</u> .....	1
1.1. Na-β"-alumina e Na-β-alumina: Uma Visão Histórica.....	3
1.1.1. Sistema Pseudobinário Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	4
1.1.2. Estruturas Cristalinas .....	9
1.1.3. Soluções Sólidas e Polimorfos Cristalinos .....	19
1.1.4. Transporte Iônico .....	21
1.1.5. Aspectos Gerais da Produção de Membranas na Literatura.....	39
1.2. Sinterização .....	44
2. <u>OBJETIVOS</u> .....	50
3. <u>MATERIAIS E MÉTODOS</u> .....	51
3.1. Registro dos Padrões de Difração de Raios-X.....	51
3.1.1. Padrões de Referência Utilizados .....	52
3.2. Reatores Cerâmicos Empregados .....	62
3.3. Reagentes Precursores Empregados .....	64
3.3.1. O Reagente Precursor Fonte de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Utilizado.....	64
3.3.2. O Reagente Precursor Fonte de Na <sub>2</sub> O Utilizado .....	67
3.4. Métodos para Síntese dos Particulados.....	69
3.4.1. Método para Obtenção de Misturas Físicas.....	72
3.4.2. Método para Produzir Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (cr) Particulado.....	77

3.4.3. Método para produzir Na-β''-alumina(cr) particulada .....	81
3.5. Método para produção de membranas Sinterizadas de Na-β''-alumina.....	86
3.5.1. Método para produzir corpos a verde de Na-β''-alumina.....	87
3.5.2. Método para sinterizar corpos a verde de Na-β''-alumina .....	94
3.6. Método para avaliar a extensão da sublimação de Na <sub>2</sub> O.....	105
4. <u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u> .....	112
4.1. Proposta de Modificação do Diagrama de Fases Parcial Que Inclui a Na-β''-alumina.....	112
4.2. Formação de Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (cr) por Reação de Estado Sólido .....	125
4.3. Síntese do particulado de Na-β''-alumina .....	138
4.4. Vaporização Incongruente de Na <sub>2</sub> O da Na-β''-alumina .....	147
4.3. Sinterização de Corpos a Verde de Na-β''-alumina .....	151
5. <u>CONCLUSÕES</u> .....	158
6. <u>REFERÊNCIAS</u> .....	160
7. <u>APÊNDICES</u> .....	167

# 1. INTRODUÇÃO

O projeto desta tese de doutorado está relacionado ao Projeto de Baterias de Níquel-Sódio do Grupo de Eletroquímica e Polímeros, GEP/DQ/UFSCar em São Carlos-SP, e do Grupo de Pesquisa & Desenvolvimento em Baterias Industriais da Fundação Parque Tecnológico Itaipu-Brasil, GP&DBI/FPTI-BR em Foz do Iguaçu-PR, em que, no futuro, almeja-se instalar (em um período futuro nas instalações do PTI) uma planta piloto de baterias de Níquel-Sódio que atenda a certo nicho do mercado nacional.

Nossos trabalhos enfocarão a membrana cerâmica separadora desta bateria, a beta-duas-linhas-alumina de sódio, Na- $\beta''$ -alumina, e fazem parte de nosso Projeto Geral de Produção de Membranas Separadoras de Na- $\beta''$ -alumina. Os trabalhos acerca deste projeto foram divididos em duas etapas fundamentais: uma primeira etapa de compreensão da produção de membranas de Na- $\beta''$ -alumina e uma segunda etapa de estudos do funcionamento destas membranas, sob condições de passagem de corrente contínua (condição de funcionamento da bateria de Níquel-Sódio).

Na primeira etapa (que compreendeu a duração dos trabalhos desta tese de doutorado), devido à ausência na literatura de demonstrações rigorosas de como produzir (vide a existência de apenas uma fabricante internacional, Ionotec Ltd. situada no Reino Unido), enfocamos a compreensão da produção controlada das membranas de Na- $\beta''$ -alumina. Para podermos avançar nesta etapa, fixou-se o objetivo de compreender todos os elementos do processo produtivo, desde a síntese da Na- $\beta''$ -alumina particulada até os processamentos de conformação e de sinterização da membrana (a serem apresentados e discutidos ao longo da tese). Como almejamos futuramente poder ser uma liderança de referência nos âmbitos científicos que tangem nosso objeto de estudo, a Na- $\beta''$ -alumina, nossos trabalhos foram tão fundamentais que projetamos nossos moldes e construímos fornos (laboratoriais, até 1500 °C) que utilizados nos trabalhos desta tese e, seguramente, conhecemos bem elementos de nossas operações unitárias que são negligenciados em grande parte da literatura.

Durante os últimos três anos de realização dos trabalhos desta tese de doutorado, trabalhamos em colaboração aos membros do Grupo de Pesquisa & Desenvolvimento em Baterias Industriais, GP&DBI/FPTI-BR, de forma a fornecer membranas (à medida que avançávamos em nosso processo produtivo) para utilização em Protótipos Experimentais de Laboratório sobre o funcionamento dos eletrodos positivo e negativo da bateria de Níquel-Sódio.

Após esta introdução sobre o âmbito geral em que se situam os trabalhos desta tese, passaremos ao conteúdo da tese.

O termo *beta-alumina* é usado para se referir às fases cristalinas beta-duas-linhas-alumina e beta-alumina de diversos cátions metálicos. Neste trabalho, trataremos somente das fases Na-β''-alumina e da Na-β-alumina. Estas fases são compostas por óxidos mistos que, devido às suas estruturas cristalinas, podem ser empregadas como membranas iônicas de alta condutividade catiônica.

Como membranas não osmóticas em dispositivos eletroquímicos (aquelas permeáveis a alguns íons, mas não a outros e nem ao solvente (GUGGENHEIM, 1969)), as fases cristalinas do tipo *beta-alumina* são empregadas em células a combustível (GUNNARSSON & JOHANNESSON, 2011), em células para refinamento de metais (GEE & FRAY, 1978), em células para sensores de pressão de vapor de sódio (TAKIKAWA *et al.*, 1982), e, principalmente, em células contendo sais fundidos para baterias, tais como a de S/Na (De VRIES & ROTH, 1969) e Ni/Na (SUDWORTH, 2001).

Na prática, a aplicação dessas fases cristalinas como membranas em dispositivos eletroquímicos se dá por apresentarem elevada condutividade iônica, negligenciável condutividade eletrônica, estabilidade química em relação aos eletrodos de diversos dispositivos, permeabilidade seletiva aos cátions de interesse, e baixo custo de produção, ao mesmo tempo que permitem a separação dos eletrólitos da célula que, sendo fundidos, não devem misturar-se para que a bateria funcione.

Desde a primeira vez em que a alta condutividade de íons Na<sup>+</sup> foi reportada (YAO & KUMMER, 1967) para estes materiais, a Na-β''-alumina e a Na-β-alumina são de importância econômica e, até hoje, continuam a ser

internacionalmente produzidas, majoritariamente, para as indústrias de baterias de Ni/Na e S/Na.

## 1.1. Na-β''-ALUMINA e Na-β-ALUMINA: UMA VISÃO HISTÓRICA

Neste capítulo, estão apresentadas revisões comentadas da literatura acerca Na-β''-alumina e a Na-β-alumina. Estão discutidos (i) os diagramas de equilíbrio de fases propostos para uma região do sistema binário em que estas fases estão presentes, (ii) suas estruturas cristalinas, que apontam para a alta mobilidade de íons Na<sup>+</sup> nestas fases, (iii) os registros de condutividade para estas fases para os sistemas monocristalinos e policristalinos (este na forma de membranas), e (iv) os principais aspectos científicos e tecnológicos acerca da produção das membranas de Na-β''-alumina (enfocando o emprego em sistemas eletroquímicos, em especial as baterias de sais fundidos).

A Na-β''-alumina e a Na-β-alumina são fases cristalinas presentes na região rica em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do diagrama de fases do sistema binário Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e que, devido às suas estruturas cristalinas, podem existir em regiões de composição química variável. Nessas fases, a fração molar de óxido de sódio, como constituinte, varia de, aproximadamente,

- i. 0,125 até 0,158 na Na-β''-alumina, correspondente às fórmulas Na<sub>2</sub>O·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, β'') e Na<sub>2</sub>O·5<sup>1</sup>/<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, β'')<sup>1</sup>, respectivamente, e de
- ii. 0,083 até 0,100 na Na-β-alumina, correspondente às fórmulas Na<sub>2</sub>O·11Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, β) e Na<sub>2</sub>O·9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, β), respectivamente.

A estrutura cristalina da Na- $\beta$ -alumina(cr) foi determinada em 1936 (BEEVERS & BROHULT, 1936), a partir de monocristais obtidos a partir do fundido. Diferente da Na- $\beta$ -alumina, a Na- $\beta''$ -alumina não cristaliza a partir do resfriamento do fundido binário de mesma composição. Todavia, a Na- $\beta''$ -alumina dopada com MgO (fase ternária) já foi produzida por cristalização do fundido (DUNN *et al.*, 1988)).

Devido ao fato que se produz a Na- $\beta''$ -alumina(cr) por reações de estado sólido (sem necessariamente haver uma fase líquida), seus primeiros registros só foram publicados em 1943 (YAMAGUCHI, 1943), e sua estrutura cristalina em 1968 (YAMAGUCHI & SUZUKI, 1968). Nesta última publicação, a nomenclatura da Na- $\beta''$ -alumina foi dada erroneamente, pois atribuíram distintos nomes às fases  $\beta'$  e  $\beta''$ , que, de fato, são ambas Na- $\beta''$ -alumina(cr).

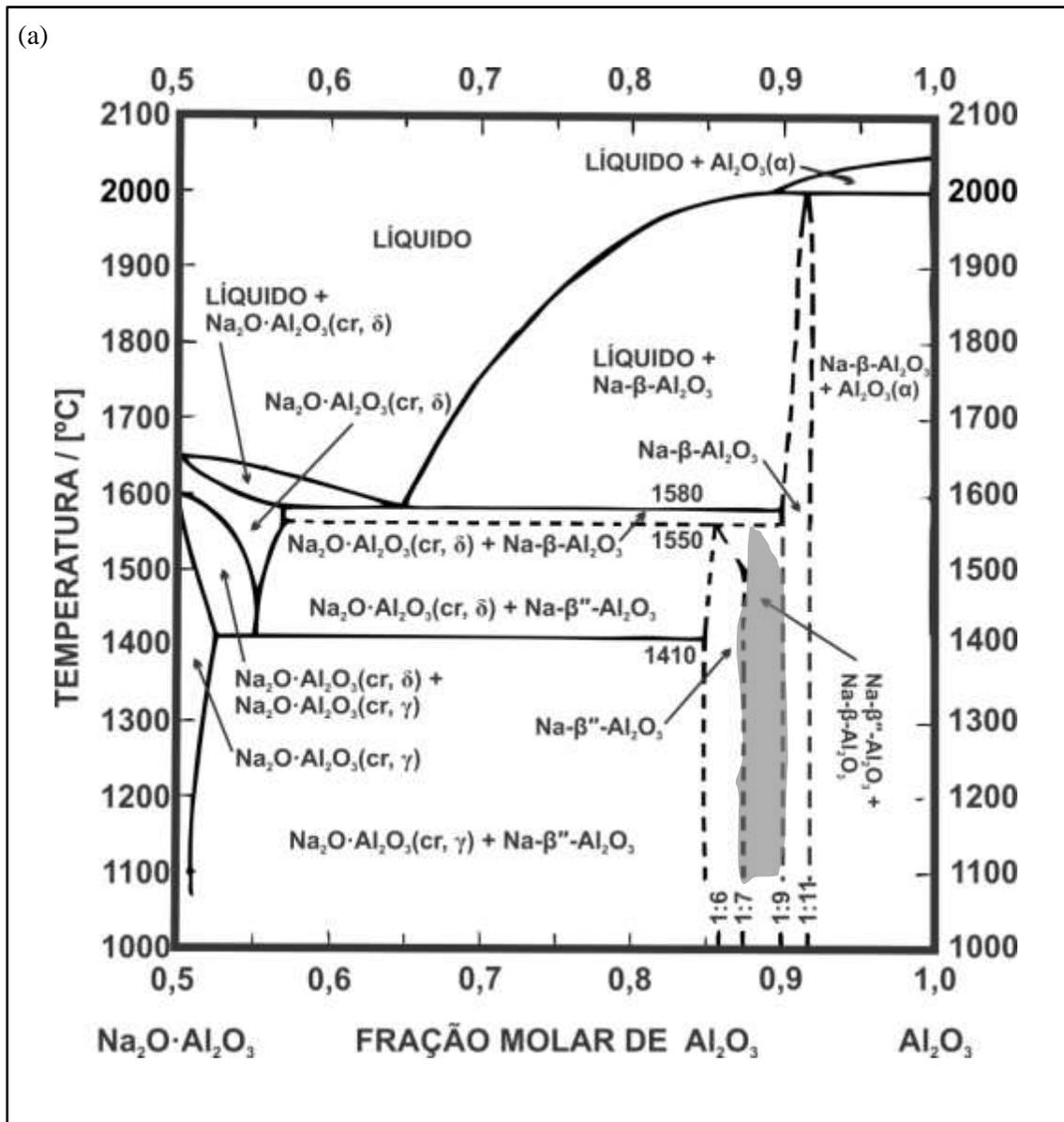
### 1.1.1. Sistema pseudobinário $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

A Na- $\beta''$ -alumina e a Na- $\beta$ -alumina são fases cristalinas presentes no sistema binário  $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$  na região de composições rica em óxido de alumínio. Devido às severas dificuldades experimentais (alta pressão de vapor do  $\text{Na}_2\text{O}$  e alta reatividade com os cadinhos), a região de composições ricas em  $\text{Na}_2\text{O}$  foi pouco estudada. Todavia, a região de composições rica em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , correspondente ao sistema pseudobinário  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , foi extensivamente investigada após o anúncio da bateria de S/Na pela Ford Motor Company, em 1966 (DE VRIES & ROTH, 1969).

Apesar dos esforços direcionados à investigação do sistema pseudobinário  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  não existe, até hoje, um diagrama de fases reconhecido internacionalmente.

Entre os poucos que tentaram construir um diagrama de equilíbrio de fases, De Vries & Roth (DE VRIES & ROTH, 1969) foram capazes de propor dois diagramas de fase possíveis para o sistema pseudobinário  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , apresentados na FIG. 1.1. A necessidade de se propor dois diagramas foi devido ao

fato de não se conhecer experimentalmente com exatidão a região de temperaturas em que a Na- $\beta$ -alumina é termodinamicamente estável.



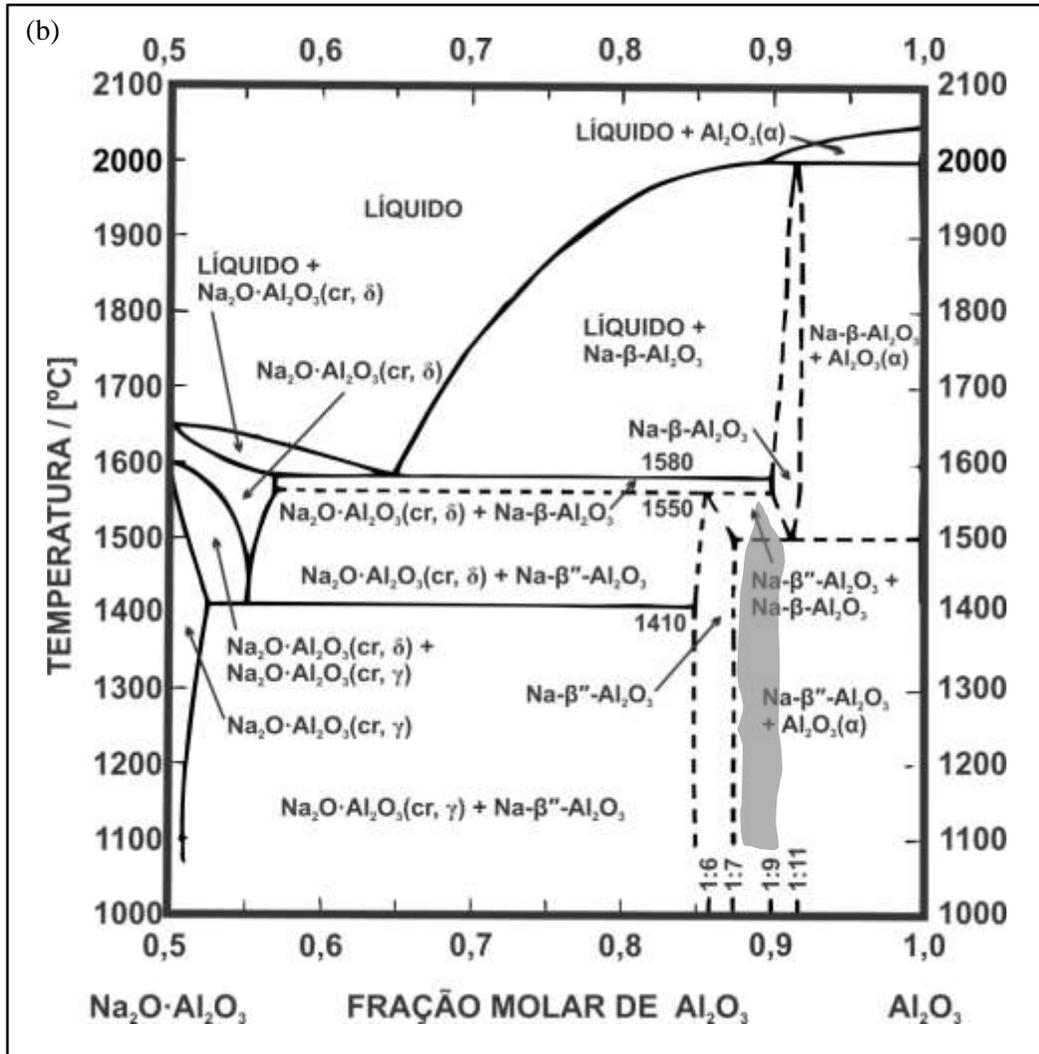


FIGURA 1.1 - Diagramas de fase por indução de dados experimentais (DE VRIES & ROTH, 1969), à pressão padrão, para o sistema pseudobinário  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Em (a), a Na- $\beta$ -alumina é termodinamicamente estável acima dos 1100 °C. Em (b), a Na- $\beta$ -alumina é termodinamicamente estável apenas acima dos  $\approx$  1500 °C. As linhas tracejadas horizontais correspondem às transformações em que a temperatura do estado de equilíbrio não é bem conhecida. As linhas tracejadas quase verticais correspondem aos limites estimados das regiões de composição da Na- $\beta''$ -alumina e da Na- $\beta$ -alumina, que não se sabe como variam com a temperatura.

Nos diagramas propostos por De Vries & Roth, FIG. 1.1(a) e 1.1(b), os limites inferiores e superiores de composição correspondem estequiometricamente ao aluminato de sódio e ao trióxido de dialumínio,  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , respectivamente.

O aluminato de sódio apresenta quatro polimorfos cristalinos: o  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  somente estável a altas pressões, e os que sofrem a seguinte série de transformações reversíveis na pressão padrão (DE VRIES & ROTH, 1969; THOMPSON *et al.*, 1997)

$$470\text{ }^\circ\text{C} \qquad 1410\text{ }^\circ\text{C} \qquad T_{\text{fus}}^\circ \approx 1650\text{ }^\circ\text{C}$$



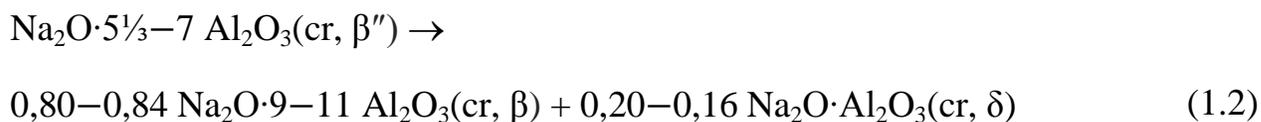
em que os polimorfos são capazes de formar soluções sólidas com o trióxido de dialumínio (DE VRIES & ROTH, 1969), com o limite superior de solubilidade correspondendo a  $\approx 14\%$  mol mol<sup>-1</sup> a 1550 °C para o polimorfo  $\delta$ , *i.e.*  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 1,33\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \delta, 1550\text{ }^\circ\text{C})$ .

Para o trióxido de dialumínio (LEVIN & BRANDON, 1998), é conhecida a série de polimorfos cristalinos:  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \gamma)$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \delta)$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \eta)$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \theta)$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \theta')$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \theta'')$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \kappa)$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \lambda)$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \rho)$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \chi)$ , mas que apenas o polimorfo  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  é termodinamicamente estável, à pressão padrão, da temperatura ambiente até seu ponto de fusão,  $\approx 2030\text{ }^\circ\text{C}$  (GELLER & YAVORSKI, 1945).

Além destes polimorfos cristalinos correspondentes aos limites de composição do sistema pseudobinário  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ , há mais duas fases cristalinas acima dos 1100 °C: a Na- $\beta''$ -alumina e a Na- $\beta$ -alumina (esta, após aceitar um certo diagrama de fases). Para estas fases do diagrama, até hoje, não se conhecem rigorosamente os limites destas regiões de intervalo de composição variável com as distintas temperaturas, em que ambas fases poderiam existir ou coexistir (DE VRIES & ROTH, 1969). Devido a este fato, as linhas que delimitam estas regiões de composição, nos diagramas da FIG. 1.1, estão assinaladas como linhas tracejadas.

Entre estas duas fases, a Na- $\beta$ -alumina é a mais rica em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , podendo existir na região de composição variável estimada em  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 9-11 \text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$ . Devido à anisotropia das ligações químicas nesta fase cristalina, ela funde incongruentemente a  $\approx 2000 \text{ }^\circ\text{C}$  (DE VRIES & ROTH, 1969).

A Na- $\beta''$ -alumina é a menos rica em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (cerca de duas vezes mais rica em  $\text{Na}_2\text{O}$  que a Na- $\beta$ -alumina), podendo existir na região de composição variável estimada em  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\frac{1}{3}-7 \text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta'')$ , mas que não tem coexistência em equilíbrio com uma fase líquida, já que se decompõe por reação de estado sólido em Na- $\beta$ -alumina e aluminato de sódio a  $\approx 1550 \text{ }^\circ\text{C}$  (DE VRIES & ROTH, 1969), EQ. 1.2, a qual não é invertível por resfriamento.



Na possibilidade da Na- $\beta''$ -alumina e da Na- $\beta$ -alumina coexistirem em equilíbrio em uma ampla região do diagrama de fases e da Na- $\beta$ -alumina ser metaestável abaixo de uma dada temperatura, o caso do diagrama apresentado na FIG. 1.1(b), poderiam existir duas transformações, por distintas reações de estado sólido, em que a Na- $\beta$ -alumina seria formada, para distintas composições globais:

- i. por decomposição da Na- $\beta''$ -alumina, EQ. 1.2, correspondente à linha tracejada horizontal a  $\approx 1550 \text{ }^\circ\text{C}$ , FIG. 1.1(b), e
- ii. por reação de estado sólido entre a Na- $\beta''$ -alumina e o  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ , correspondente à linha tracejada horizontal a  $\approx 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ , FIG. 1.1(b).

Experimentalmente, esta segunda suposta reação entre a Na- $\beta''$ -alumina e o  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  a  $\approx 1500 \text{ }^\circ\text{C}$  nunca foi reportada na literatura. Este fato sugere que deveríamos questionar a consistência do diagrama proposto na FIG. 1.1(b). O diagrama proposto na FIG. 1.1(a) seria o mais adequado.

Por fim, este sistema apresentaria um ponto eutético a 1580 °C para a aproximadamente 65 % e 35 % em mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e de  $\text{Na}_2\text{O}$ , respectivamente.

### 1.1.2. Estruturas Cristalinas

As fases cristalinas Na- $\beta''$ -alumina e a Na- $\beta$ -alumina são caracterizadas por estruturas formadas por blocos de óxido de alumínio compactamente empacotados (de baixo conteúdo de vacâncias) alternados entre camadas de óxido de sódio (com alto conteúdo de vacâncias), nas quais os íons  $\text{Na}^+$  apresentam alta mobilidade pela existência nelas de alto número de vacâncias e de baixas barreiras de energia potencial.

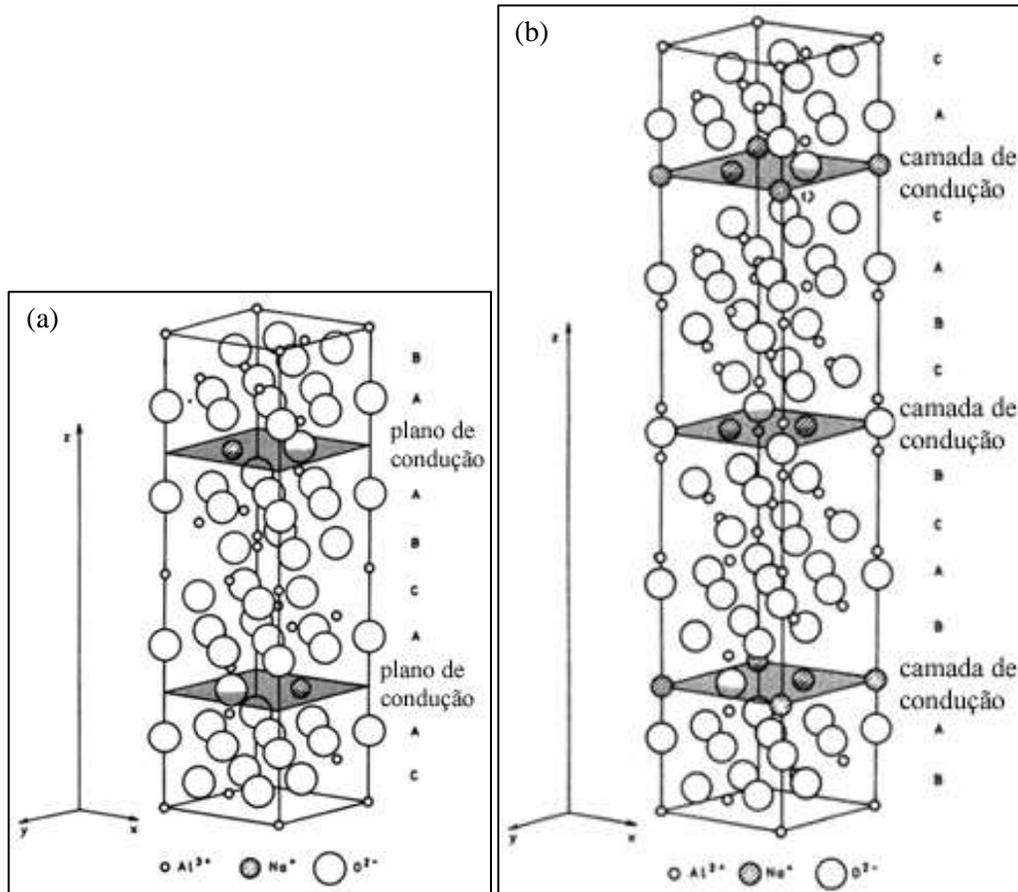


FIGURA 1.2. Células unitárias idealizadas para uma composição particular da (b) Na- $\beta''$ -alumina,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\frac{1}{3} \text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta'')$ , e uma da (a) Na- $\beta$ -alumina,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$ . Adaptado de (SUDWORTH, 1985).

A estrutura cristalina da Na- $\beta''$ -alumina (policristalina, somente reportada dopada com óxido de lítio,  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 6,4\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,2\text{Li}_2\text{O}(\text{cr}, \beta'')$  e a  $27^\circ\text{C}$  (JORGENSEN *et al.*, 1981)) é romboédrica, de grupo espacial  $R\bar{3}m$ , grupo pontual  $D_{3d}^5$  para a célula unitária, e apresenta parâmetros de rede  $a_0$  e  $c_0$  de  $5,6101 \text{ \AA}$  e  $33,4627 \text{ \AA}$ , respectivamente. Similar à da Na- $\beta''$ -alumina, a estrutura cristalina da Na- $\beta$ -alumina (monocristalina, não dopada e de composição  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$  (BEEVERS & ROSS, 1937)), é hexagonal, de grupo espacial  $P6_3/mmc$ , grupo pontual  $D_{6h}^4$  para a célula unitária, com parâmetros de rede  $a_0$  e  $c_0$  de  $5,59$  e  $22,53 \text{ \AA}$ , respectivamente. As células unitárias, idealizadas para uma composição química particular da Na- $\beta''$ -alumina e uma da Na- $\beta$ -alumina, estão apresentadas na FIGURA 1.2.

A Na- $\beta''$ -alumina e a Na- $\beta$ -alumina, embora existam em distintas regiões de composições químicas variáveis (ver seção 1.1), possuem estruturas cristalinas tão similares que, em ambas, os íons  $\text{Na}^+$  estão situados exclusivamente em camadas perpendiculares à direção cristalográfica  $c$ , chamadas camadas de condução devido ao alto conteúdo de defeitos pontuais, formadas por íons  $\text{Na}^+$  e íons  $\text{O}^{2-}$ . Nas camadas de condução, os íons  $\text{Na}^+$  formam ligações de caráter iônico e, aliado à grande quantidade de defeitos, estes íons tem alta mobilidade. Alternadas às camadas de condução, existem blocos de íons  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{O}^{2-}$ , formados por quatro planos de íons  $\text{O}^{2-}$  compactamente empacotados, e sete planos de íons  $\text{Al}^{3+}$  nos interstícios entre os íons  $\text{O}^{2-}$  (em sítios tetraédricos e octaédricos totalmente ocupados), usualmente chamados em seu conjunto de blocos de óxido de alumínio. Nestes blocos, as ligações químicas possuem alto caráter covalente, conferindo baixa mobilidade aos íons nestas regiões.

Os blocos de óxido de alumínio são essencialmente idênticos nestas duas fases, mas, de acordo com a simetria cristalina de cada uma, são empacotados de formas distintas. Estes blocos estão sujeitos a uma simetria interna  $\bar{3}m$  (notação de Hermann-Mauguin), em que o eixo de maior simetria é um eixo de rotação imprópria de ordem 3, com planos de simetria verticais a este eixo. Na Na- $\beta$ -alumina, um eixo de simetria rotacional de ordem 2 adicional governa o empacotamento de um bloco superior em relação a um inferior, enquanto na

Na-β''-alumina, um eixo de simetria rotacional de ordem 3 adicional governa o empacotamento (BETTMAN & PETERS, 1969).

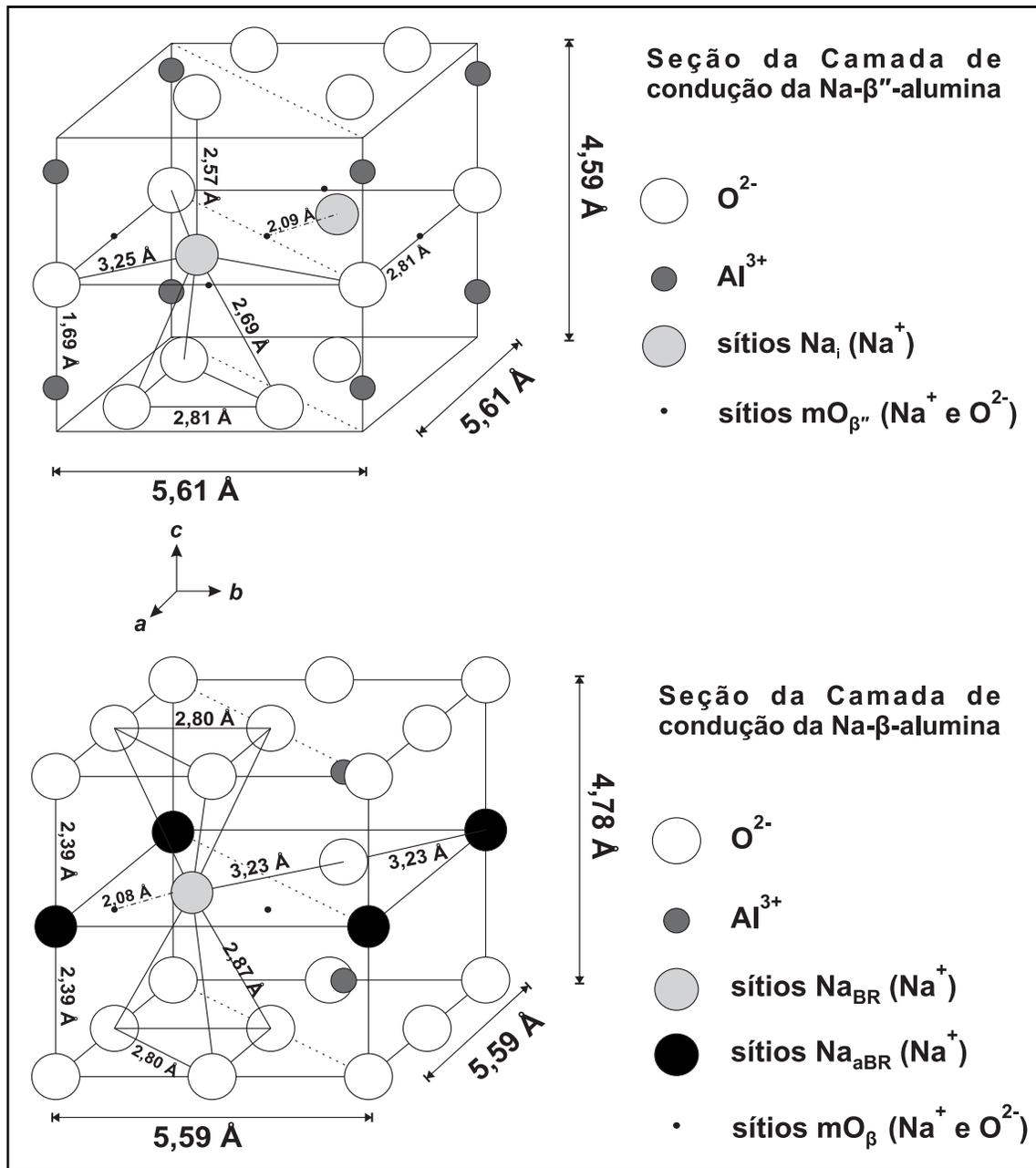


FIGURA 1.3 - Seção das células unitárias evidenciando os sítios das camadas de condução da Na-β''-alumina, acima, e da Na-β-alumina, abaixo. Nesta figura, não estão representadas as ocupações relativas de cada sítio. Para a Na-β''-alumina, os três planos de sítios que compõe a camada de condução estão indistinguíveis por

estarem separados por  $0,17 \text{ \AA} \perp c$ . Construído a partir de (BETTMAN & PETERS, 1969).

As camadas de condução na Na- $\beta''$ -alumina apresentam três tipos de sítios cristalográficos distintos, os quais estão distribuídos em três planos adjacentes (BETTMAN & PETERS, 1969) (estes planos estão separados por separados por  $\approx 0,17 \text{ \AA}$  e são indistinguíveis na FIG. 1.3, por estarem imediatamente acima e abaixo do plano médio):

- i. sítios regulares  $O_{Al-O-Al}$  no plano médio (totalmente ocupados), chamados íons oxigênio-em-ponte, ocupados exclusivamente por íons oxigênio coordenados a dois íons alumínio em sítios tetraédricos (em conformação estrelada) acima e abaixo da camada de condução, correspondendo a um plano médio com  $\frac{1}{4}$  dos íons de um plano de empacotamento compacto,
- ii. sítios intersticiais  $mO_{\beta''}$  no plano médio, chamados sítios *mid-oxygen*, parcialmente ocupados por íons sódio e íons oxigênio coordenados, de forma linear a dois íons  $O_{Al-O-Al}$  adjacentes na camada de condução, a  $\approx 2,81 \text{ \AA} \perp c$ ,
- iii. e sítios intersticiais  $Na_i$  (em que o subscrito  $i$  assinala a característica intersticial), alternados nos planos superior e inferior da camada de condução, parcialmente ocupados exclusivamente por íons sódio. Estes íons estão coordenados, de forma tetraédrica distorcida, a um íon oxigênio em um dos bloco de óxido de alumínio, a  $\approx 2,57 \text{ \AA}$ , e a três íons oxigênio no bloco oposto, a  $\approx 2,69 \text{ \AA} \parallel c$ .

Nas camadas de condução na Na- $\beta''$ -alumina, os sítios  $Na_i$  e  $mO_{\beta''}$ , distantes  $\approx 2,09 \text{ \AA}$ , formam uma rede de canais sinuosos pela qual os íons  $Na^+$  podem se mover. Com a aplicação de um campo elétrico externo, os íons  $Na^+$ , ocupando um destes sítios, saltam sucessivamente a sítios vizinhos vacantes e, desta forma, a migração catiônica poderia ser representado como  $[\dots Na_i \rightarrow mO_{\beta''} \rightarrow Na_i \rightarrow mO_{\beta''} \dots]$ .

Distinto da Na- $\beta''$ -alumina, a camada de condução da Na- $\beta$ -alumina contém um plano de simetria perpendicular ao eixo cristalográfico  $c$ . Devido a este fato, todos os sítios da camada de condução estão situados no plano médio e, pelo empacotamento eclipsado dos blocos de óxido de alumínio acima e abaixo das camadas de condução, os íons  $\text{Na}^+$  podem ocupar três sítios cristalográficos distintos. A camada de condução da Na- $\beta$ -alumina é formada por

- i. sítios regulares  $\text{O}_{\text{Al-O-Al}}$  no plano médio (totalmente ocupados), chamados íons oxigênio-em-ponte, ocupados exclusivamente por íons oxigênio coordenados a dois íons alumínio em sítios tetraédricos (em conformação eclipsada) acima e abaixo da camada de condução, correspondendo a um plano com  $\frac{1}{4}$  dos íons de uma camada de empacotamento compacto,
- ii. sítios intersticiais  $\text{mO}_\beta$  no plano médio (parcialmente ocupados), chamados sítios *mid-oxygen*, parcialmente ocupados por íons sódio ou íons oxigênio coordenados, de forma linear a dois íons  $\text{O}_{\text{Al-O-Al}}$  adjacentes na camada de condução, a  $\approx 2,81 \text{ \AA} \perp c$ .
- iii. sítios  $\text{Na}_{\text{BR}}$  (parcialmente ocupados), chamados sítios *Beevers-Ross*, ocupados exclusivamente por íons sódio coordenados de forma trigonal prismática a seis íons oxigênio nos blocos de óxido de alumínio (a três no superior e a três no inferior), a  $\approx 2,87 \text{ \AA}$ , e de forma trigonal planar a três íons  $\text{O}_{\text{Al-O-Al}}$  na camada de condução, a  $\approx 3,23 \text{ \AA} \perp c$ , e
- iv. sítios  $\text{Na}_{\text{aBR}}$ , chamados sítios *anti-Beevers-Ross*, ocupados exclusivamente por íons sódio coordenados de forma linear a dois íons oxigênio nos blocos de óxido de alumínio superior e inferior, a  $\approx 2,39 \text{ \AA} \perp c$ , e de forma trigonal planar a três íons  $\text{O}_{\text{Al-O-Al}}$  na camada de condução, a  $\approx 3,23 \text{ \AA} \perp c$ .

Empacotamento iônico de monocamadas, na Na-β''-alumina, ao longo de  $c$ :

$$\begin{aligned}
 & \dots \left[ \text{Na}_i \begin{pmatrix} \mathbf{mO}_{\beta''} \\ \mathbf{O}_{\text{Al-O-Al}} \end{pmatrix} \text{Na}_i \right] [\text{Al}_{\text{tet}} \text{O}_C \text{Al}_{\text{oct}} \text{O}_A \text{Al}_{\text{tet}} \text{Al}_{\text{oct}} \text{Al}_{\text{tet}} \text{O}_B \text{Al}_{\text{oct}} \text{O}_A \text{Al}_{\text{tet}}] \\
 & \left[ \text{Na}_i \begin{pmatrix} \mathbf{mO}_{\beta''} \\ \mathbf{O}_{\text{Al-O-Al}} \end{pmatrix} \text{Na}_i \right] [\text{Al}_{\text{tet}} \text{O}_B \text{Al}_{\text{oct}} \text{O}_C \text{Al}_{\text{tet}} \text{Al}_{\text{oct}} \text{Al}_{\text{tet}} \text{O}_A \text{Al}_{\text{oct}} \text{O}_B \text{Al}_{\text{tet}}] \\
 & \left[ \text{Na}_i \begin{pmatrix} \mathbf{mO}_{\beta''} \\ \mathbf{O}_{\text{Al-O-Al}} \end{pmatrix} \text{Na}_i \right] [\text{Al}_{\text{tet}} \text{O}_A \text{Al}_{\text{oct}} \text{O}_B \text{Al}_{\text{tet}} \text{Al}_{\text{oct}} \text{Al}_{\text{tet}} \text{O}_C \text{Al}_{\text{oct}} \text{O}_A \text{Al}_{\text{tet}}] \dots
 \end{aligned} \tag{1.3}$$

Empacotamento iônico na Na-β-alumina ao longo de  $c$ :

$$\begin{aligned}
 & \dots \left[ \begin{pmatrix} \mathbf{Na}_{\text{BR}} \\ \mathbf{Na}_{\text{aBR}} \\ \mathbf{mO}_{\beta} \\ \mathbf{O}_{\text{Al-O-Al}} \end{pmatrix} \right] [\mathbf{Al}_{\text{tet}} \mathbf{O}_A \mathbf{Al}_{\text{oct}} \mathbf{O}_B \mathbf{Al}_{\text{tet}} \mathbf{Al}_{\text{oct}} \mathbf{Al}_{\text{tet}} \mathbf{O}_C \mathbf{Al}_{\text{oct}} \mathbf{O}_A \mathbf{Al}_{\text{tet}}] \\
 & \left[ \begin{pmatrix} \mathbf{Na}_{\text{BR}} \\ \mathbf{Na}_{\text{aBR}} \\ \mathbf{mO}_{\beta} \\ \mathbf{O}_{\text{Al-O-Al}} \end{pmatrix} \right] [\mathbf{Al}_{\text{tet}} \mathbf{O}_A \mathbf{Al}_{\text{oct}} \mathbf{O}_C \mathbf{Al}_{\text{tet}} \mathbf{Al}_{\text{oct}} \mathbf{Al}_{\text{tet}} \mathbf{O}_B \mathbf{Al}_{\text{oct}} \mathbf{O}_A \mathbf{Al}_{\text{tet}}] \\
 & \dots
 \end{aligned} \tag{1.4}$$

Sumarizando as descrições acima, são apresentadas as representações dos sítios  $\text{Na}_i$  e  $\mathbf{mO}_{\beta''}$  na Na-β''-alumina, FIG. 1.3(a), e dos sítios  $\mathbf{Na}_{\text{BR}}$ ,  $\mathbf{Na}_{\text{aBR}}$  e  $\mathbf{mO}_{\beta}$  na Na-β-alumina, FIG. 1.3(b), e seus respectivos ambientes eletrônicos já assinaladas no texto. Os empacotamentos iônicos da Na-β''-alumina e da Na-β-alumina são apresentados nas EQ. 1.3 e EQ. 1.4, respectivamente. Nesta notação para empacotamentos iônicos, cada sítio assinalado, ou conjunto de sítios assinalados entre parênteses, correspondem a um plano (formado por estes sítios) a ser empacotado ao longo da direção cristalográfica  $c$ .  $\text{O}_A$ ,  $\text{O}_B$  e  $\text{O}_C$  correspondem aos planos contendo íons oxigênio em sítios dos tipos A, B e C na notação usual

para estruturas de empacotamento compacto, e  $Al_{tet}$  e  $Al_{oct}$  aos planos contendo íons alumínio em sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente. A posição relativa dos sítios assinalados é representada na projeção, perpendicular ao eixo  $c$ , de uma seção da camada de condução da Na- $\beta$ -alumina, apresentada na FIG. 1.4, na qual a correspondência à Na- $\beta''$ -alumina é assinalada na legenda.

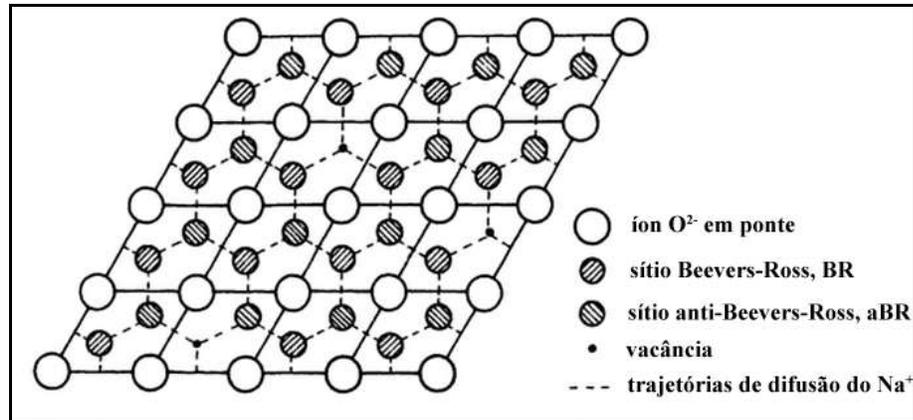


FIGURA 1.4 - Seção da projeção perpendicular a ao eixo cristalográfico  $c$  de uma camada de condução da Na- $\beta$ -alumina. Na Na- $\beta''$ -alumina, os sítios BR e aBR (exclusivos para a Na- $\beta$ -alumina) são idênticos e, portanto, são nomeados sítios intersticiais  $Na_i$  (parcialmente ocupados apenas por íons  $Na^+$ ). Todas as posições intermediárias entre um par de sítios adjacentes BR-aBR (para a Na- $\beta$ -alumina) é um sítio *mid-oxygen*,  $mO_{\beta}$ , e o análogo  $mO_{\beta''}$  para a Na- $\beta''$ -alumina. As linhas tracejadas representam as trajetórias por onde os íons  $Na^+$  podem difundir e migrar. Adaptado de (SUDWORTH, 1985).

A partir da descrição das células unitárias da Na- $\beta''$ -alumina e da Na- $\beta$ -alumina, poderíamos chegar a uma interpretação para os grãos destas fases. Esses grãos seriam compostos por regiões com alto conteúdo de  $Na_2O$  e regiões com alto conteúdo de  $Al_2O_3$ , de forma que os grãos não seriam homogêneos a este nível.

Fisicamente, isto implicaria que o transporte iônico do  $Na^+$  (seja ele em corrente contínua ou alternada) ocorreria no seio dos grãos através das camadas

de condução, mas que, ao chegar ao contorno do grão, encontraria distintas barreiras de energia potencial de acordo com a interface que o contorno do grão corresponda, seja ela sólido/vapor (por onde apenas poderia haver acúmulo de cargas, devido à altíssima energia de ativação) ou sólido/sólido (em que, para que haja transporte iônico de um grão ao outro, seria necessária coerência entre as camadas de condução dos grãos que formariam esta interface).

Considerando a distância internuclear média em cristais para os íons sódio e oxigênio hexacoordenados,  $r_{\text{ion}}(\text{VI Na}^+) + r_{\text{ion}}(\text{VI O}^{2-}) = 2,42 \text{ \AA}$  (SHANNON, 1976), é possível afirmar que os sítios  $\text{Na}_i$  e  $\text{mO}_{\beta''}$  (na  $\text{Na-}\beta''$ -alumina), e  $\text{Na}_{\text{BR}}$  e  $\text{mO}_{\beta}$  (na  $\text{Na-}\beta$ -alumina) não são tensionados por efeitos estéricos. Todavia, os sítios  $\text{Na}_{\text{aBR}}$  (na  $\text{Na-}\beta$ -alumina) são ligeiramente tensionados ao longo da direção cristalográfica  $c$ ,  $\approx 2,39 \text{ \AA}$ . Embora estas tensões sejam pequenas para os íons  $\text{Na}^+$ , elas não são negligenciáveis para íons maiores, como o  $\text{K}^+$ , em que  $r_{\text{ion}}(\text{VI K}^+) + r_{\text{ion}}(\text{VI O}^{2-}) = 2,78 \text{ \AA}$ .

Conseqüentemente, as dissimilaridades entre os ambientes eletrônicos dos sítios em que os íons  $\text{Na}^+$  podem se situar estão diretamente relacionadas a um perfil assimétrico de ocupação. Este fato, segundo nossa interpretação, poderia estar relacionado à razão pela qual as camadas de condução da  $\text{Na-}\beta''$ -alumina podem comportar uma maior quantidade de íons  $\text{Na}^+$  que as da  $\text{Na-}\beta$ -alumina e, conseqüentemente, apontam para a origem da diferença de mobilidade e de condutividade dos íons  $\text{Na}^+$  no seio de grão destas duas fases (cerca de cinco vezes maior para a  $\text{Na-}\beta''$ -alumina,  $\sigma(\text{monocr}, \beta'', 300 \text{ }^\circ\text{C}) = 1 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  e  $\sigma(\text{monocr}, \beta, 300 \text{ }^\circ\text{C}) = 0,213 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (SUDWORTH, 1985).

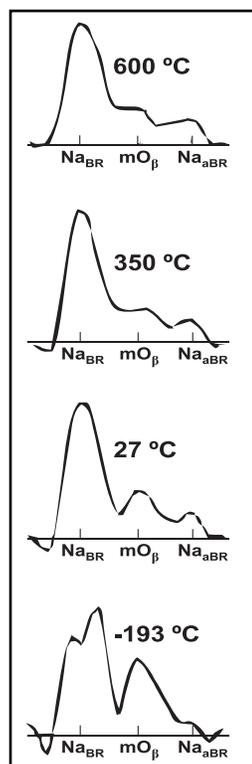


FIGURA 1.5 - Perfil de ocupação dos sítios  $\text{Na}_{\text{BR}}$ ,  $\text{Na}_{\text{aBR}}$  e  $\text{mO}_{\beta}$  (por difração de nêutrons), que podem conter íons  $\text{Na}^{+}$ , na camada de condução da Na- $\beta$ -alumina. O perfil de ocupação foi obtido por síntese de Fourier a partir de uma seção unidimensional da densidade de sódio a diferentes temperaturas (ROTH *et al.*, 1976). Uma medida equivalente para a Na- $\beta''$ -alumina é inexistente na literatura.

Para a Na- $\beta''$ -alumina e a Na- $\beta$ -alumina, as ocupações relativas dos sítios nas camadas de condução variaram com a composição química (ainda não demonstrada experimentalmente) e a temperatura. Na FIG. 1.5, é apresentado o perfil de distribuição da ocupação média de íons sódio na camada de condução da Na- $\beta$ -alumina, a distintas temperaturas entre  $-193\text{ °C}$  e  $600\text{ °C}$ , ao longo da trajetória pela qual os íons sódio poderiam migrar pelo seio desta fase,  $[\cdots \text{Na}_{\text{BR}} \rightarrow \text{mO}_{\beta} \rightarrow \text{Na}_{\text{aBR}} \rightarrow \text{mO}_{\beta} \cdots]$ . Devido à sua menor energia potencial nas camadas de condução da Na- $\beta$ -alumina, os sítios  $\text{Na}_{\text{BR}}$  são os de maior ocupação. Com o aumento da temperatura (e na ausência de um campo elétrico externo), os

íons  $\text{Na}^+$  tendem cada vez mais a migrar dos sítios  $m\text{O}_\beta$  e  $\text{Na}_{\text{aBR}}$  para os sítios  $\text{Na}_{\text{BR}}$ . Na literatura, uma medida equivalente é inexistente para a Na- $\beta''$ -alumina e, portanto, são inferidas por medidas de refinamentos cristalográficos.

Embora sejam similares e aparentemente correspondentes, como já assinalado, as camadas de condução da Na- $\beta''$ -alumina e da Na- $\beta$ -alumina não são equivalentes. Podemos interpretar que a diferença de mobilidade dos íons  $\text{Na}^+$  no seio dos grãos da Na- $\beta''$ -alumina (maior) e na Na- $\beta$ -alumina (cerca de cinco vezes menor), é devido às diferenças de (i) concentração de íons  $\text{Na}^+$  (exclusivos nas camadas de condução e quase duas vezes mais concentrado na Na- $\beta''$ -alumina) e (ii) de distribuição de energias potenciais para os distintos sítios que os íons  $\text{Na}^+$  podem ocupar (as quais seriam menores no seio dos grãos da Na- $\beta''$ -alumina).

Em relação aos blocos de óxido de alumínio, há ligeiras diferenças na forma de empacotamento dos íons oxigênio na Na- $\beta''$ -alumina e na Na- $\beta$ -alumina (enquanto os íons alumínio poderiam ser tratados como indistinguíveis) mas que, todavia, os blocos nas duas fases poderiam ser consideradas como essencialmente iguais. A estrutura cristalina destes blocos de óxido de alumínio se assemelha à estrutura do  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \gamma)$  (uma estrutura defeituosa, com alto conteúdo de vacâncias). Na literatura, há a comparação deste bloco ao espinélio de  $\text{MgAlO}_2(\text{cr})$ , mas a comparação ao  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \gamma)$  é direta e mais simples.

Se a interpretação que as estruturas da Na- $\beta''$ -alumina e Na- $\beta$ -alumina, em geral, são essencialmente iguais é correta, os grãos destas fases cristalinas poderiam ser considerados como contendo a mesma quantidade média de camadas de condução por elemento de volume (e o mesmo número de sítios em que os íons  $\text{Na}^+$  poderiam residir). Desta forma, ficaria evidente a importância da distribuição de energias potenciais na camada de condução sobre a concentração de  $\text{Na}_2\text{O}$  em cada fase (que apontaria ao por que a Na- $\beta''$ -alumina apresenta um maior teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  que a Na- $\beta$ -alumina) e que isto, conseqüentemente, determinaria a diferença de mobilidade dos íons  $\text{Na}^+$  entre os seios dessas fases.

Vale a pena ressaltar que as características apresentadas nesta seção para a Na- $\beta''$ -alumina e Na- $\beta$ -alumina correspondem ao seio dos grãos (monocristalinos). Os efeitos presentes em sistemas policristalinos, como as

membranas destas fases que tem aplicação em sistemas eletroquímicos, como condução por contorno de grãos, coerência, tamanho e distribuição dos grãos, etc, serão discutidos (até onde se avançou na literatura) na seção 1.1.4, Transporte Iônico.

### 1.1.3. Soluções Sólidas e Isomorfos Cristalinos

A Na- $\beta''$ -alumina e Na- $\beta$ -alumina são fases cristalinas que podem ser dopadas por distintos óxidos metálicos. Dependendo do histórico de tratamento térmico da amostra e do raio iônico do íon dopante (KENNEDY, 1976), tanto os íons  $\text{Na}^+$  nas camadas de condução quanto os íons  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{O}^{2-}$  nos blocos de óxido de alumínio poderiam ser substituídos (total ou parcialmente).

Os íons  $\text{Na}^+$  nas camadas de condução podem ser substituídos (parcial ou totalmente, dependente do sistema e da temperatura) por troca iônica a partir dos sais fundidos, por íons  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{In}^+$ ,  $\text{Ga}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  (este por tratamento térmico em atmosfera de  $\text{H}_2(\text{g})$ ),  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  (KUMMER, 1972; KENNEDY, 1976; BARRIE *et al.*, 1988; BREITER *et al.*, 1988; DUNCAN & WEST, 1988). Estes fatos já apontariam para uma alta mobilidade dos íons  $\text{Na}^+$  nestas fases cristalinas. Embora a produção direta destes isomorfos a partir dos óxidos (por substituição total do  $\text{Na}_2\text{O}$  na síntese pelo correspondente óxido assinalado na série acima) não esteja apresentada na literatura (por possivelmente ser de obtenção direta não trivial), a troca iônica aparenta ser um método confiável de obtenção em períodos razoáveis (da ordem de até poucos dias) (BREITER *et al.*, 1988).

Os íons  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{O}^{2-}$  nos blocos de alumínio, todavia, somente poderiam ser substituídos por modificação do precursor durante a etapa de síntese da fase cristalina (SUDWORTH, 1985). Os íons  $\text{O}^{2-}$  poderiam ser substituídos por íons  $\text{N}^{3-}$  se o material precursor empregado fosse o  $\text{AlN}$ , nitreto de alumínio (HARATA, *et al.*, 1981). Já os íons  $\text{Al}^{3+}$  poderiam ser substituídos (parcialmente) por íons  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e uma série de metais de transição divalentes (como  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , etc) que apresentam raios iônicos inferiores a  $0,97 \text{ \AA}$  (BOILOT & THÉRY, 1976). Em geral, os níveis de solubilidade destes óxidos

metálicos aparentam ser muito pequenos, na escala dos dopantes, os quais o  $\text{Li}_2\text{O}$  e  $\text{MgO}$  tem utilização em destaque na literatura por (i) diminuir as temperaturas empregadas nas etapas de síntese e de processamento cerâmico (em especial a sinterização, a ser discutida na seção 1.1.5, Aspectos Gerais da Produção de Membranas), (ii) promover melhorias à condutividade iônica dos íons  $\text{Na}^+$  (especulado ser por mudança na distribuição de energias potenciais nas camadas de condução, mas sem demonstração rigorosa), e (iii) por não aumentarem a contribuição eletrônica acerca da condutividade destas fases (SUDWORTH, 1985).

Desta forma, os isomorfos cristalinos da  $\text{Na-}\beta''$ -alumina e  $\text{Na-}\beta$ -alumina (em que a substituição é dada pela substituição total dos constituintes dos blocos de óxido de alumínio) seriam, bem conhecidos na literatura, (i) os substituídos por  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ : o beta-galato de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$ ) e o beta-duas-linhas-galato de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot 6\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta'')$ ) (FOXMAN *et al.*, 1976); (ii) os substituídos por  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : o beta-ferrato de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$ ) e o beta-duas-linhas-ferrato de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta'')$ ) (OTSUBO & YAMAGUCHI, 1961). Em síntese, os íons  $\text{Ga}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  apresentam raios iônicos (0,62 Å e 0,55 Å, respectivamente) compatíveis ao do íon  $\text{Al}^{3+}$  (0,54 Å) (raios iônicos segundo (SHANNON, 1976)).

Na literatura, há a disseminação da expressão “estabilização das fases pelos íons dopantes” devido à metaestabilidade da fase  $\text{Na-}\beta''$ -alumina (por exemplo, em (SUDWORTH, 1985)). Embora não sejam assinalados explicitamente quais tipos de perturbações destroem esta metaestabilidade, mostraremos, frente aos nossos resultados experimentais (a serem apresentados no capítulo 4. Resultados e Discussão), evidências que apontam à metaestabilidade da  $\text{Na-}\beta''$ -alumina frente a perturbações térmicas acima dos  $\approx 1550$  °C, como já assinalado como temperatura de decomposição desta fase, mas que poderiam ser interpretadas como uma lenta cinética de transformação pouco acima desta temperatura. Entretanto, a metaestabilidade às baixas temperaturas (como a temperatura ambiente) não poderia ser confirmada durante o período de realização dos trabalhos desta tese, já que uma transformação cinética em estado sólido poderia tardar muitos anos (podendo até ultrapassar os milhares de anos).

Segundo nossa interpretação tentativa da coletânea de dados da literatura apresentados (e que não encontramos tampouco uma interpretação similar), a Na- $\beta''$ -alumina e Na- $\beta$ -alumina (e possivelmente estendendo-se a todas as fases do tipo *beta-alumina*) poderiam formar dois tipos distintos de soluções sólidas do tipo substitucionais: uma nos blocos de óxido de alumínio e outra nas camadas de condução.

A variação do conteúdo de óxido de sódio na Na- $\beta''$ -alumina e Na- $\beta$ -alumina poderia estar relacionado às extensões destas soluções sólidas. Aparentemente, ao variar o conteúdo de Na<sub>2</sub>O em uma destas fases, se modificaria apenas o conteúdo de Na<sub>2</sub>O nas camadas de condução, e não modificaria a composição dos blocos de óxido de alumínio. Embora não haja evidências conclusivas acerca deste assunto, seria interessante assinalar duas perguntas (que certamente requer evidências adicionais):

1. Seria a Na- $\beta''$ -alumina rica em óxido de sódio uma solução sólida de Na<sub>2</sub>O em uma fase Na- $\beta''$ -alumina mais pobre (ou no limite inferior do teor de Na<sub>2</sub>O)?
2. Seria a mesma interpretação válida para a Na- $\beta$ -alumina?

#### 1.1.4. Transporte Iônico

O transporte iônico no seio dos grãos da Na- $\beta''$ -alumina e Na- $\beta$ -alumina é anisotrópico e ocorre predominantemente através das camadas de condução perpendiculares ao eixo cristalográfico *c*, enquanto é virtualmente nulo ao longo da direção paralela, através dos blocos de óxido de alumínio (CHOWDHURY *et al.*, 2014).

De forma geral, as medidas de transporte iônico na literatura são realizadas com a Na- $\beta''$ -alumina ou Na- $\beta$ -alumina (ou uma mistura policristalina de ambas, na forma de monocristal ou de membrana policristalina) montada entre dois eletrodos bloqueadores ou reversíveis (WITTINGHAM & HUGGINS, 1971; HOOPER, 1977; OMROD & KIRK, 1977; VIRKAR, *et al.*, 1978; LILLEY & STRUTT, 1979).

As medidas de condutividade e de impedância apresentadas na literatura, realizadas sobre o tipo de arranjo descrito acima, não representaria o massivo fluxo iônico durante o funcionamento de uma bateria, já que foram realizados em condições estacionárias na ausência de corrente contínua, mas com perturbação por passagem de corrente alternada em um espectro de frequências que variam da ordem de  $10^0$  Hz a  $10^6$  Hz. Nestas medidas, o período de oscilação do campo elétrico é tão alto (e a baixas correntes alternadas) que, sendo a Na- $\beta''$ -alumina e a Na- $\beta$ -alumina materiais dielétricos, o transporte iônico deveria ser apenas local. Este fato significa que os efeitos dos gradientes de concentração e dos gradientes de potencial eletroquímico, estabelecidos por ação da passagem de corrente contínua, seriam minimizados (podendo ser até negligenciados), mas que poderiam corresponder a singularidades durante o funcionamento destes materiais como membranas.

O importante ponto descrito acima foi detectado como uma descontinuidade no conhecimento acumulado nos trabalhos da literatura e, portanto, foi um dos focos principais para os quais os nossos trabalhos foram apontados.

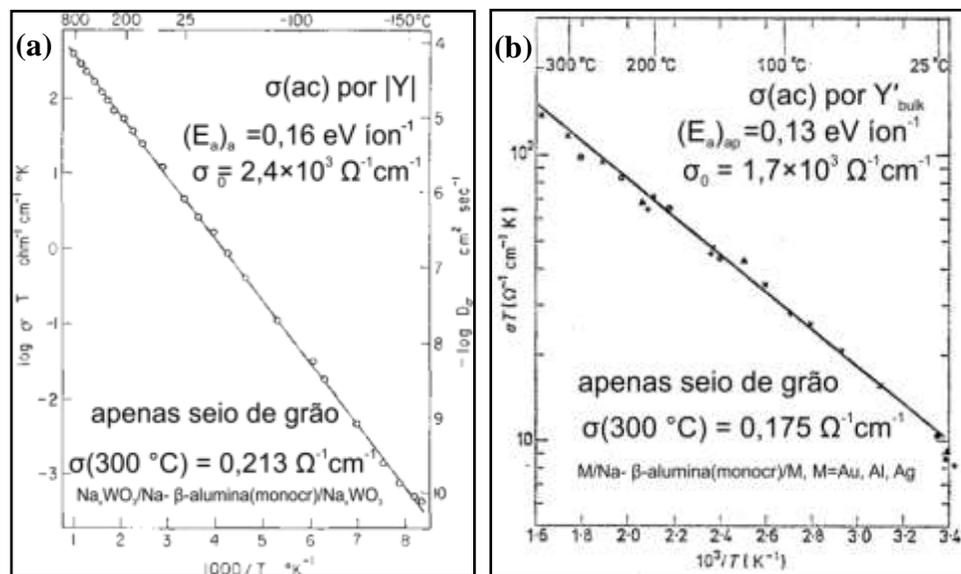


FIGURA 1.6 - Efeito dos tipos de eletrodos sobre os registros de condutividade da Na- $\beta$ -alumina monocristalina. Diagramas de Arrhenius para os registros de condutividade (em corrente alterna) em estado estacionário de corrente contínua

nula para distintas temperaturas para a Na- $\beta$ -alumina monocristalina (amostras comerciais), (a) entre eletrodos invertíveis de bronze de sódio e tungstênio,  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ , adaptado de (WHITTINGHAM & HUGGINS, 1971) e (b) entre eletrodos bloqueadores de Au, Al e Ag (todos com o mesmo perfil) (também amostras comerciais), adaptado de (HOOPER, 1977), ambos interpretados pelos autores como correspondente aos efeitos da condução pelo seio do monocristal.

Em relação à Na- $\beta$ -alumina monocristalina, os trabalhos mais expressivos da literatura (WHITTINGHAM & HUGGINS, 1971; HOOPER, 1977) foram realizados sobre amostras comerciais (crescidos a partir do fundido, com teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  não bem conhecidos, e omitindo medidas de difração de raios-X). Estes resultados estão em acordo que o processo de difusão no monocristal (na ausência de passagem de corrente contínua) é ativado termicamente e corresponde a uma relação de Arrhenius linear em

$$\log(\sigma T) = \log(\sigma_0) + \log(e) \times \frac{E_a}{k_B} \frac{1}{T} \quad (1.5)$$

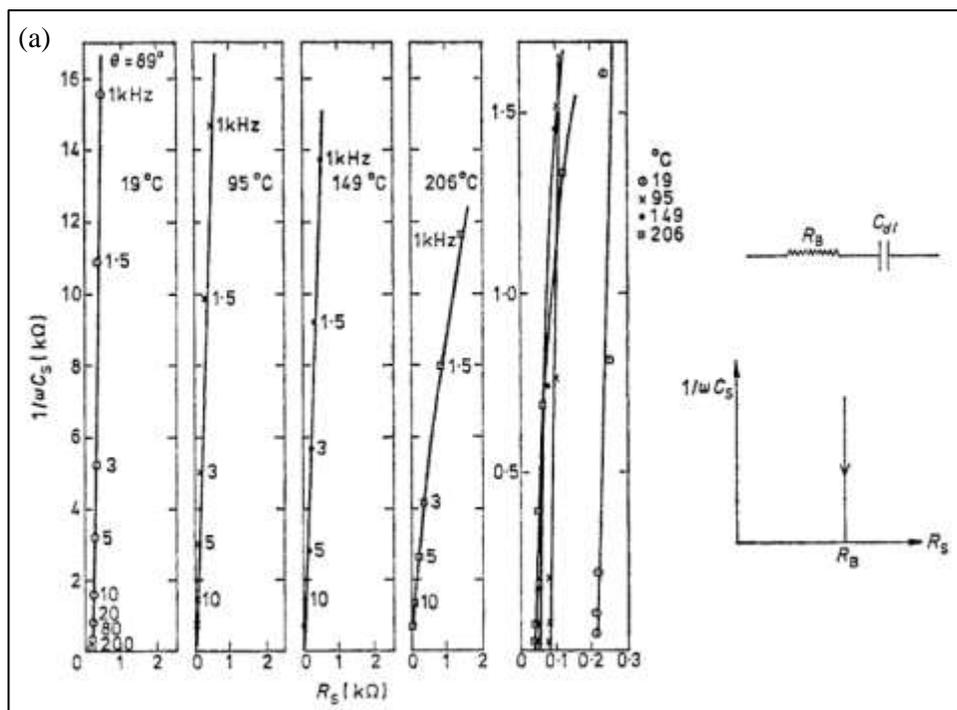
em que  $\sigma$  é a condutividade para corrente alternada (medido nestes trabalhos em estado estacionário de corrente contínua nula),  $T$  a temperatura,  $\sigma_0$  o fator pré-exponencial (o qual seguramente variaria com o teor de óxido de sódio e efeitos interfaciais com os eletrodos e de contornos de grãos em materiais policristalinos),  $E_a$  a energia de ativação para a migração dos íon  $\text{Na}^+$  entre sítios vizinhos,  $k_B$  a constante de Boltzmann, e  $e$  o número de Euler. Os diagramas de Arrhenius para estes dois trabalhos estão apresentados na FIG. 1.6.

Os primeiros resultados eletroquímicos sobre as fases condutoras do tipo beta alumina foram publicadas por Whittingham & Huggins (WHITTINGHAM & HUGGINS, 1971). Em medidas de ponte de Wheatstone no sistema  $\text{Na}_x\text{WO}_3/\text{Na-}\beta\text{-alumina(monocr)}/\text{Na}_x\text{WO}_3$ , eles registraram o módulo do vetor impedância a distintas temperaturas (a 10 kHz), mas não distinguiram efeitos resistivos e capacitivos associados ao seio do monocristal e das interfaces com os eletrodos na medidas realizadas. Seus resultados de energia de ativação calculados,

portanto, deveriam ser interpretados como energia de ativação aparente, já que os haveria uma mistura dos efeitos capacitivos e resistivos nesta medida.

Hooper (HOOPER, 1977), também em medidas de ponte de Wheatstone (mas acoplado a aparatos externos que o possibilitaram distinguir efeitos resistivos dos capacitivos no sistema M/Na- $\beta$ -alumina(monocr)/M, com M=Au, Al e Ag), registrou-se as componentes real,  $Z'$ , e imaginária,  $Z''$ , do vetor complexo impedância, obtendo um espectro que apresenta apenas um elemento vertical (o qual intercepta eixo real em uma resistência de polarização que foi interpretada como a resistência do seio do monocristal) e que gira para menores tangentes com o aumento da temperatura. O espectro de impedância está apresentado na FIG. 1.7.

A partir destas resistências de polarização, Hooper também obteve uma relação de Arrhenius linear com energia de ativação aparente ( $0,13 \text{ eV } \text{íon}^{-1}$ ) muito similar ao medido por Whittingham & Huggins ( $0,16 \text{ eV } \text{íon}^{-1}$ ), mas com um fator pré-exponencial maior ( $2,4 \times 10^3 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para Hooper e  $1,7 \times 10^3 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para Whittingham & Huggins). Todavia, não podemos interpretar a dissimilaridade no fator pré-exponencial com segurança pois o teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  não é bem conhecido nas duas amostras e os tipos de eletrodos empregados foram distintos.



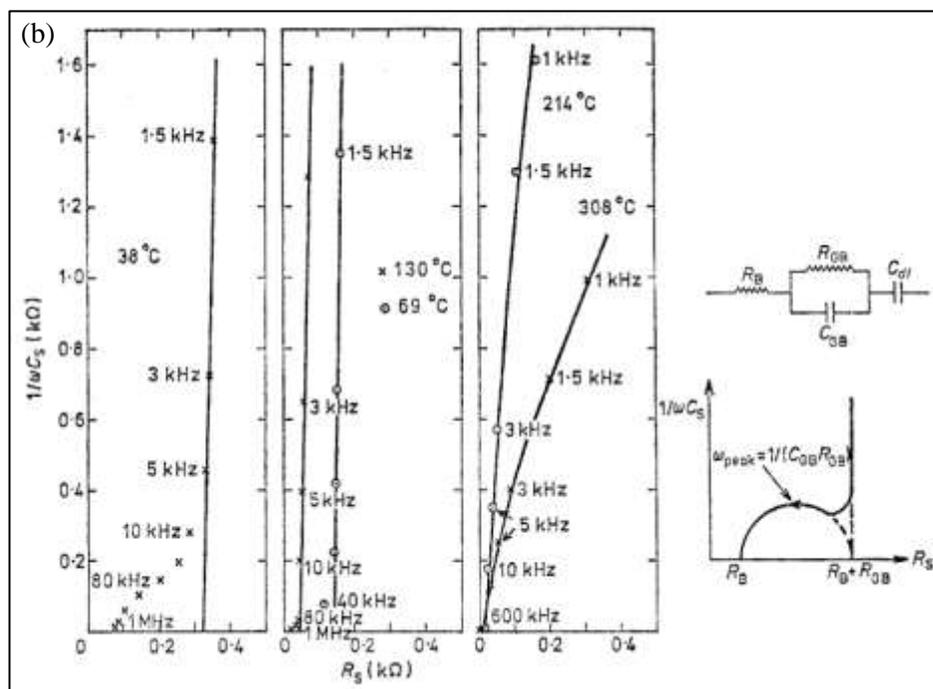


FIGURA 1.7 - Efeito da temperatura sobre os registros de espectros de impedância eletroquímica da Na-β''-alumina policristalina. Espectros de Impedância Eletroquímica em estado estacionário de corrente contínua nula para distintas temperaturas para a, (a) Na-β-alumina monocristalina (amostras comerciais) entre eletrodos bloqueadores de alumínio e (b) Na-β-alumina policristalina (amostras produzidas pelos autores) entre eletrodos bloqueadores de prata. À direita, representações dos circuitos equivalentes mais simples que dariam origem ao mesmo padrão observado nos espectros (e que se vê com mais clareza às mais baixas temperaturas) e do perfil esquemático desta interpretação, em que  $R_B$  é a resistência do seio dos grãos,  $R_{GB}$  é a resistência do contorno dos grãos,  $C_{GB}$  é a capacitância do contorno dos grãos, e  $C_{dl}$  é a capacitância observada como efeito dos eletrodos bloqueadores. Adaptado de (HOOPER, 1977)

No trabalho de Hooper (HOOPER, 1977), também foram registrados os espectros de impedância com membranas policristalinas de Na-β-alumina montadas entre eletrodos bloqueadores metálicos. As membranas foram preparadas pelo autor a partir de apenas uma composição química inicial e de um tratamento térmico para produção da membrana com temperatura do período isotérmico

máximo de 1800 °C, resultando majoritariamente em Na- $\beta$ -alumina (mas sem apresentar medidas de difração de raios-X). Os espectros de impedância para os registros com as membranas de Na- $\beta$ -alumina(policr) apresentaram um arco de círculo deslocado da origem (achatado no eixo imaginário, e que não foi observado para o sistema monocristalino), seguido de um elemento de fase constante (o qual e gira no sentido horário no espectro de impedância e se deforma com o aumento da temperatura). Este novo elemento de arco de círculo foi interpretado como novos efeitos resistivos e capacitivos (em paralelo entre si e em série aos efeitos já observados para o sistema monocristalino) associados à presença dos contornos dos grãos. Os espectros de impedância para os registros em sistemas monocristalino e policristalino por Hooper estão apresentados na FIG. 1.7. Embora esta atribuição interpretativa possa ser razoável, nenhuma tentativa acerca de variar o tamanho e a orientação dos grãos (e conseqüentemente os contornos de grãos) foi realizada e, portanto, deveria ser considerada como uma interpretação ainda a ser demonstrada rigorosamente para este sistema.

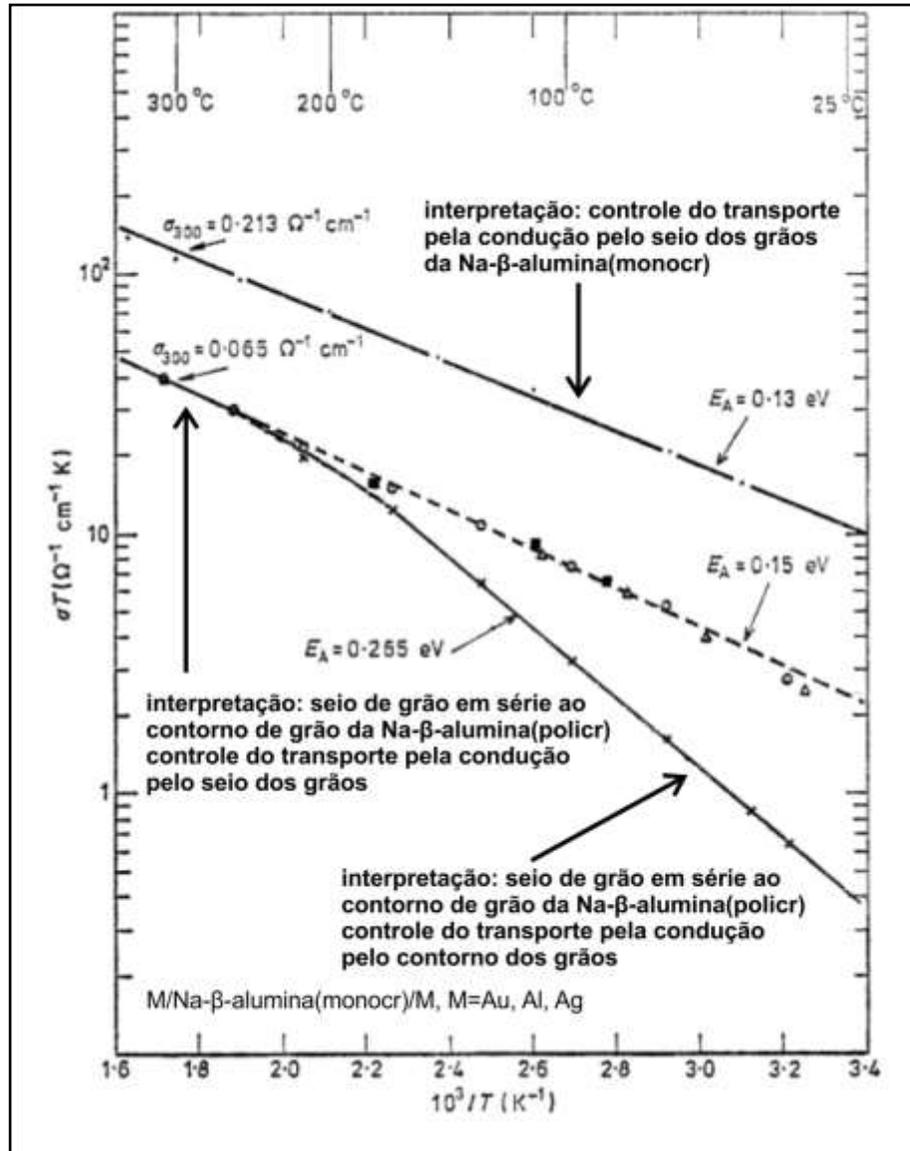


FIGURA 1.8 - Efeito do tipo de sistema cristalino sobre os diagramas de Arrhenius da Na- $\beta$ -alumina. Diagramas de Arrhenius para os registros de condutividade (em corrente alterna) em estado estacionário de corrente contínua nula para distintas temperaturas para a Na- $\beta$ -alumina monocristalina (acima, amostra comercial) e policristalina (abaixo, produzida pelos autores. A curvatura para baixo às altas temperaturas indica mudança de mecanismo de condução em série) montada entre eletrodos bloqueadores de Au, Al e Ag. A linha tracejada indica a condução interpretada, a partir das medidas de impedância, para o seio dos grãos. Adaptado de (HOOPER, 1977).

Mesmo tendo em conta a atribuição dos elementos de circuito que corresponderiam ao sistema em estudo e dos diagramas de Arrhenius (o qual um deles aponta a uma mudança do mecanismo de transporte predominante), a partir do qual poderia ser possível descrever como seria o transporte iônico nos distintos sistemas cristalinos em estudo, o autor não o faz. Segundo nossa interpretação dos resultados de Hooper, a menor condutividade no sistema policristalino (mas que mesmo assim apresentaria aproximadamente a mesma energia de ativação do sistema monocristalino) se daria pelo efeito da falta de orientação preferencial dos grãos na Na- $\beta$ -alumina policristalina, de forma que as linhas de corrente não seriam perfeitamente paralelas ao campo elétrico aplicado e, portanto, dariam origem a um fluxo direcional de corrente menor que quando comparado ao sistema monocristalino.

Neste caso, a condutividade aparente corresponderia a um controle cinético do tipo mecanismos em série e estaria relacionada à condutividade em série dos seios e dos contornos dos grãos (em que o mais resistivo (para cada região de temperaturas) dominaria o controle cinético). Para a região abaixo de  $\approx 180$  °C, o transporte seria controlado por condução por contorno dos grãos e a energia de ativação aparente seria de  $0,255 \text{ eV } \text{íon}^{-1}$ . Em relação à curvatura observada no diagrama de Arrhenius para a Na- $\beta$ -alumina monocristalina (ver FIG. 1.8, curva inferior), esta região curvada (entre  $180$  °C e  $250$  °C) indicaria que, nesta faixa de temperaturas, há um transporte com controle misto por mecanismos concorrentes de transporte que, à medida que variaria a temperatura a partir desta zona, um dos mecanismos concorrentes passaria a ser dominante.

Para temperaturas abaixo de  $\approx 180$  °C, o transporte por contornos dos grãos seria menor, portanto, dominaria o controle cinético em série. Acima dos  $\approx 250$  °C, o controle cinético mudaria e este fenômeno deveria ser acompanhado por uma mudança na energia de ativação aparente do processo (fruto da mudança em um mecanismo de transporte já existente, ou aparecimento de um novo).

Assim, para a Na- $\beta$ -alumina policristalina acima dos  $\approx 250$  °C, se é correta a interpretação que a condução por contorno dos grãos passaria a ser mais condutora, o transporte iônico seria controlado pela condução por seio dos grãos. Em termos físicos como se os contornos dos grãos funcionassem como capacitores

reais (devido ao acúmulo de cargas, e com relativas altas perdas já às baixas temperaturas), mas que sua capacitância cairia ou as perdas aumentariam drasticamente (ou um efeito sinérgico entre eles) a partir da zona de temperaturas em que haveria a mudança de mecanismos dominantes.

A partir somente dos resultados apresentados de Hooper, seria impossível demonstrar o que aconteceria nos contornos dos grãos durante o transporte às altas temperaturas para que este fenômeno pudesse ser observado. Novamente, a limitação em não produzir membranas variando a composição química, o tamanho e orientação dos grãos, entre outros fatores, mostrou-se ser um importante fator negativo.

Para a Na- $\beta''$ -alumina, o número de trabalhos que realizam medidas de caracterização elétricas e/ou eletroquímicas é menor que o número de trabalhos sobre a Na- $\beta$ -alumina. A inexistência de uma região no diagrama de fases em que a Na- $\beta''$ -alumina coexista com uma fase líquida, torna muito difícil a obtenção de seus monocristais. Por este motivo, os trabalhos na literatura apontam exclusivamente aos estudos sobre a Na- $\beta''$ -alumina policristalina, e os trabalhos mais expressivos na literatura (ORMROD & KIRK, 1977; LILLEY & STRUTT, 1979) foram realizados sobre amostras comerciais, igual ao já assinalado para a Na- $\beta$ -alumina.

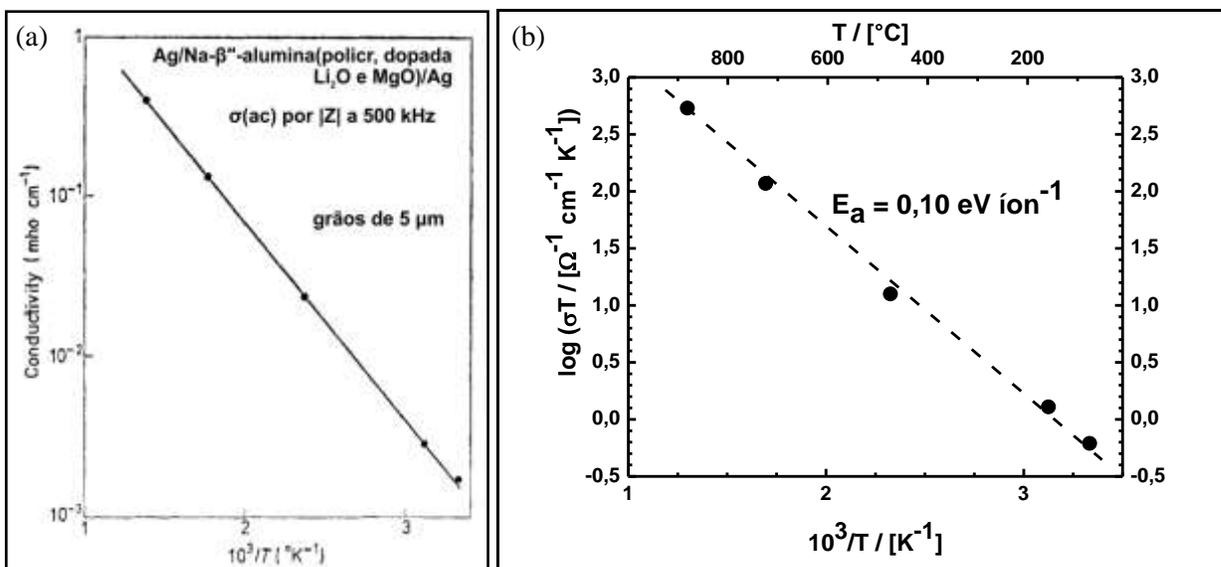


FIGURA 1.9 - (a) Condutividade versus o inverso da temperatura para os registros de condutividade (em corrente alterna) em estado estacionário de corrente contínua nula para distintas temperaturas para a Na- $\beta''$ -alumina policristalina (amostras comerciais dopadas com óxido de lítio e óxido de magnésio) montada entre eletrodos bloqueadores de Ag. Na faixa de temperaturas em que esta medida foi realizada, de 25  $^{\circ}\text{C}$  até 500  $^{\circ}\text{C}$ , não se observa uma curvatura nas imediações de 200  $^{\circ}\text{C}$  (nem na representação de  $\log(\sigma T)$ , construído por nós em (b)), distinto do observado para a Na- $\beta$ -alumina policristalina. Adaptado de (ORMOD & KIRK, 1977).

Ormrod & Kirk (ORMROD & KIRK, 1977) realizaram medidas de condutividade sobre a Na- $\beta''$ -alumina (polycr, dopada com  $\text{Li}_2\text{O}$  e  $\text{MgO}$ , amostra comercial). Seus resultados mostraram uma relação linear para a condutividade aparente em função da recíproca da temperatura (ver FIG. 1.9(a)) (e que corresponde a um diagrama de Arrhenius linear, construído por nós a partir de seus resultados, apresentado na FIG. 1.9(b)). A energia de ativação aparente foi de 0,23  $\text{eV íon}^{-1}$ , menor que todas as energias de ativação previamente reportadas para a Na- $\beta$ -alumina (polycr). Nestas medidas, foi possível inferir que a amostra de Na- $\beta''$ -alumina (polycr) ( $\sigma(T = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}) = 0,20 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) seria mais condutora que a amostra de Na- $\beta$ -alumina (polycr) ( $\sigma(T = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}) = 0,065 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) estudada por Hooper (HOOPER, 1977). Isto poderia indicar que a Na- $\beta''$ -alumina (polycr) seria

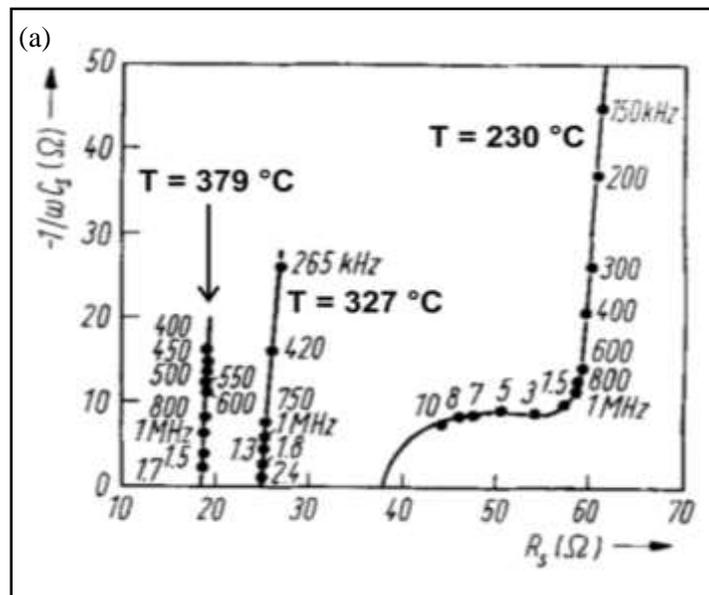
melhor condutora iônica que a Na- $\beta$ -alumina(policr), todavia, a comparação deveria ser realizada entre amostras de mesma distribuição de tamanho de grãos (e que não se dispõe na literatura). O pequeno tamanho médio dos grãos nas medidas de Ormrod & Kirk (5  $\mu$ m) indicaria uma maior contribuição da condução por contorno dos grãos mas, todavia, como foram medidas realizadas em distintas condições e com amostras de Na- $\beta$ -alumina(policr) de tamanho e distribuição de partículas desconhecidas, a interpretação comparativa destes resultados aos de Hooper (HOOPER, 1977) poderia ser enganadora. Mesmo assim, os resultados de condutividade (a 300 °C) para a Na- $\beta$ -alumina(policr) que tivemos acesso foram sempre menores que o reportado por Kummer para a Na- $\beta''$ -alumina(policr) (KUMMER, 1972). Neste estudo, a membrana foi montada entre eletrodos bloqueadores de Ag e registrado o módulo do vetor impedância (a 500 kHz) a distintas temperaturas. Vale a pena ressaltar que estes resultados não distinguem efeitos resistivos e efeitos capacitivos e, a 500 kHz, poderíamos até esperar efeitos indutivos nas medidas.

Distinto de Ormrod & Kirk, Lilley & Strutt (LILLEY & STRUTT, 1979) foram capazes de diferenciar efeitos resistivos e capacitivos em medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (registrando um espectro de frequências entre 30 Hz e 3 MHz) sobre membranas de Na- $\beta''$ -alumina policristalina (amostras comerciais em que o conteúdo de dopantes era desconhecido) montada entre eletrodos bloqueadores de Au, a distintas temperaturas entre -135 °C e 379 °C. Os espectros de impedância registrados, apresentados na FIG. 1.10(a) e (b), mostram três perfis distintos (e que se tornam menos resistivos com o aumento da temperatura):

- i. a -135 °C apresenta dois arcos de círculo achatados (o primeiro no domínio dos MHz não tocando o eixo real, e o segundo no domínio dos kHz, e com distintas magnitudes resistivas e capacitivas) seguido de um elemento de fase constante (no domínio dos Hz e tangente aproximadamente de 70°).
- ii. a 230 °C apresenta um arco de círculo achatado (deslocado da origem, no domínio dos MHz) seguido de um elemento de fase constante quase vertical (no domínio dos kHz)

- iii. a 327 °C e a 379 °C apresentam apenas elementos de fase constante quase verticais (deslocados da origem, no domínio dos MHz e kHz).

Segundo Lilley & Strutt (LILLEY & STRUTT, 1979), estes resultados poderiam ser interpretados como se o sistema da Na-β"-alumina policristalina (montada entre eletrodos bloqueadores (depósitos metálicos) de Au) correspondesse ao circuito simplificado de dois conjuntos (distintos) RC em paralelo em série entre si e em série a uma capacitância que corresponderia aos depósitos metálicos. Este circuito é apresentado na FIG. 1.10(c). Segundo nossa interpretação, poderíamos imaginar como capacitores reais de grande perda tanto os seios dos grãos ( $\approx 10^{-13}$  F) quanto os contornos dos grãos ( $\approx 10^{-10}$  F), em que a resistividade (associada às perdas) aumentaria (nos dois casos) com o aumento da temperatura. A capacitância por área associada aos eletrodos bloqueadores metálicos seria da ordem de  $\approx 10^{-8}$  F.



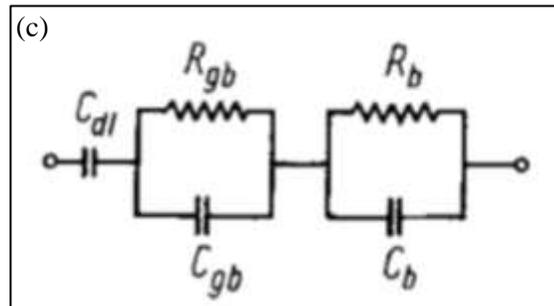
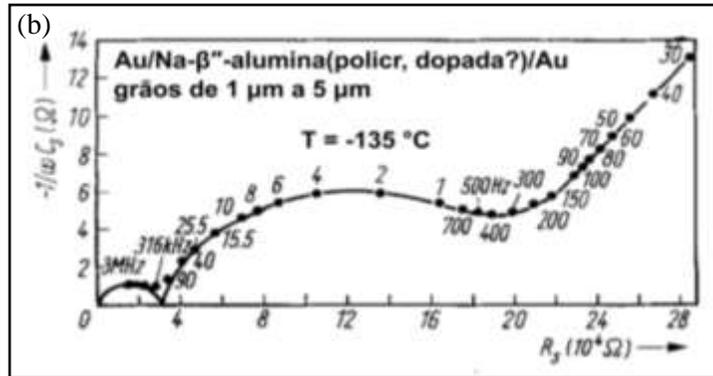


FIGURA 1.10 - Efeito da temperatura sobre os registros de espectros de impedância eletroquímica da Na-β''-alumina policristalina. Espectros de Impedância Eletroquímica em estado estacionário de corrente contínua nula para distintas temperaturas para a Na-β''-alumina policristalina (amostras comerciais em que se desconhece sobre a presença de dopantes) montada entre eletrodos de Au, (a) a 230 °C, 327 °C e 379 °C (da direita para a esquerda), e (b) a -135 °C. Em (c), uma representação do circuito equivalente mais simples que daria origem ao mesmo padrão observado no espectro (e que se veria apenas a -135 °C) apresentando dois arcos de círculo seguido de um elemento de fase constante (de tangente aproximada 70 °), em que  $R_b$  é a resistência do seio dos grãos,  $R_{gb}$  é a resistência do contorno dos grãos,  $C_b$  é a capacitância do seio dos grãos,  $C_{gb}$  é a capacitância do contorno dos grãos, e  $C_{dl}$  é a capacitância observada como efeito dos eletrodos bloqueadores. Adaptado de (LILLEY & STRUTT, 1979)

Ainda no mesmo trabalho, Lilley & Strutt (LILLEY & STRUTT, 1979), sem explicitar os critérios utilizados e sem mostrar a variação da condutividade aparente com a temperatura, interpretam as componentes resistivas dos arcos de círculo e os deslocamentos em relação à origem e obtém as

componentes resistivas associadas aos seios dos grãos e contornos dos grãos (apresentados na FIG. 1.11).

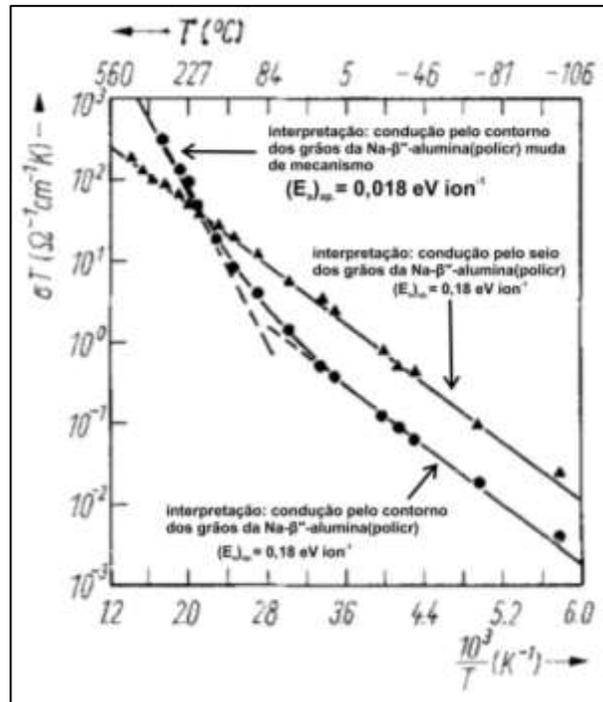


FIGURA 1.11 - Interpretação, segundo (LILLEY & STRUTT, 1979) sobre as contribuições da condutividade por seio e contornos dos grãos da Na- $\beta''$ -alumina policristalina. Diagramas de Arrhenius para os registros de condutividade (em corrente alterna) em estado estacionário de corrente contínua nula para distintas temperaturas para a Na-  $\beta''$  -alumina policristalina montada entre eletrodos bloqueadores de Au. Adaptado de (LILLEY & STRUTT, 1979).

Segundo esta interpretação, os seios dos grãos da Na- $\beta''$ -alumina seriam melhores condutores que os contornos dos grãos às temperaturas abaixo dos  $\approx 227^\circ\text{C}$  e que, por efeito de um fenômeno desconhecido, o mecanismo de transporte iônico por contorno dos grãos mudaria, de forma que a energia de ativação cairia uma ordem de grandeza (de  $0,18\text{ eV íon}^{-1}$  para  $T < 5^\circ\text{C}$  e  $0,018\text{ eV íon}^{-1}$  para  $T > 40^\circ\text{C}$ ), em que esta suposta transição ocorreria próxima à temperatura ambiente, que aumentaria drasticamente a condutividade pelos contornos dos grãos (os quais passariam a ser mais condutores que os seios dos

grãos acima dos  $\approx 230$  °C). Se esta interpretação fosse correta, a transição observada para uma mudança de mecanismo seria o mesmo da interpretação do fenômeno similar observado por Hooper para a Na- $\beta$ -alumina(policr) (HOOPER, 1977), já discutido nesta revisão. Todavia, a temperatura de transição na Na- $\beta''$ -alumina(policr) seria, aproximadamente, 200 °C abaixo daquela da Na- $\beta$ -alumina(policr). Para registrar, poderíamos nos perguntar: e como esta transição varia com o tamanho, distribuição e orientação dos grãos nestes dois sistemas?

Para ilustrar a correspondência entre os sistemas monocristalinos e policristalinos da Na- $\beta''$ -alumina e Na- $\beta$ -alumina, é apresentada na FIG. 1.12 os únicos resultados experimentais reportados (que tivemos acesso) passíveis de comparação direta entre estes sistemas. Estes resultados foram cedidos pelo Dr. Weber da Ford Scientific Research Staff em 1972 (na forma de resultados não publicados e, portanto, tampouco detalhados) e publicados por Kummer (KUMMER, 1972) em uma revisão extensa que apontava para os avanços acerca destas fases cristalinas para utilização em baterias de S/Na.

Embora não existam detalhes importantes sobre a obtenção das amostras, o método de medida foi o mesmo para o mesmo tipo de sistema: registros em sistemas policristalinos em condições de passagem de corrente contínua (sem especificar a densidade de corrente utilizada) utilizando eletrodos invertíveis de Na, (que poderiam ser sódio fundido ou bronze de tungstênio e sódio, como os de (WHITTINGHAM & HUGGINS, 1971), mas não estão especificados) e os monocristalinos usando eletrodos bloqueadores de Pt(s) a 1 MHz (o monocristal de Na- $\beta''$ -alumina seria dopado com MgO).

De acordo com estes resultados, a Na- $\beta''$ -alumina(monocr) seria melhor condutora iônica que a Na- $\beta$ -alumina(monocr), e que a Na- $\beta''$ -alumina(policr) apresentaria condutividades similares à Na- $\beta$ -alumina(monocr). Quando comparamos os dois sistemas policristalinos, a Na- $\beta''$ -alumina seria aproximadamente 10 vezes mais condutora que a Na- $\beta$ -alumina entre 100 °C e 700 °C.

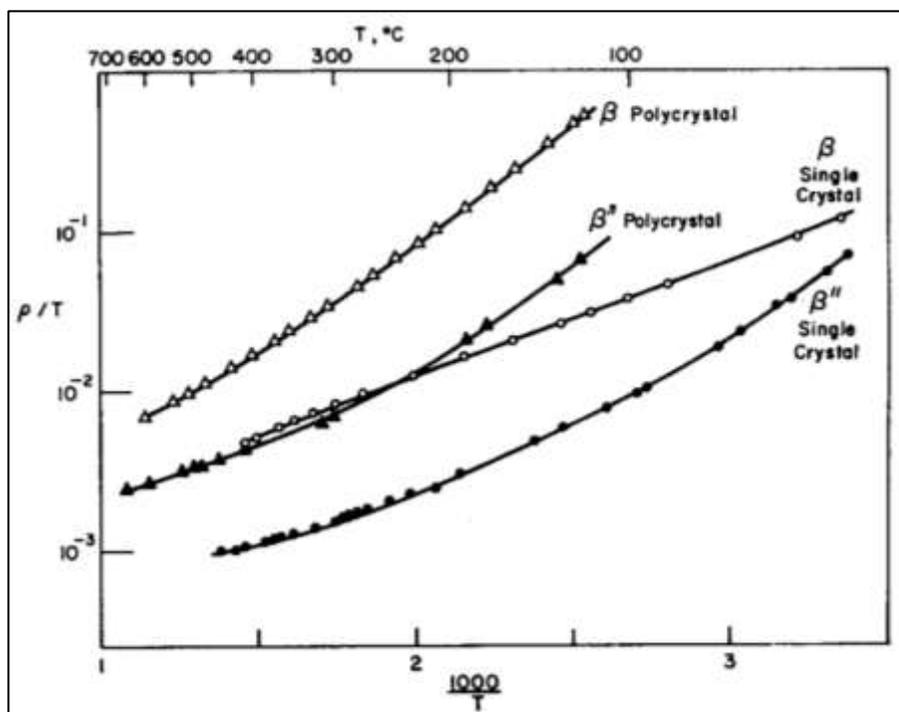


FIGURA 1.12 - Efeito da temperatura sobre a condutividade (visto pela sua recíproca, a resistividade) da Na-β''-alumina e Na-β-alumina monocristalinas e policristalinas. Registros de condutividade com eletrodos de Na com passagem de corrente contínua (densidade de corrente omitida) para os sistemas policristalino e registros em estado estacionário de corrente contínua nula a 1 MHz entre eletrodos bloqueadores de Pt para os sistemas monocristalinos. O policristal de Na-β''-alumina era dopado com MgO. Dados segundo (KUMMER, 1972).

Como mais importante, a partir dos resultados de Virkar *et al.* (VIRKAR *et al.*, 1978) ficou evidente o efeito do tamanho dos grãos sobre a condutividade absoluta do sistema: tamanhos de grãos menores (de  $\approx 1 \mu\text{m}$ ) produziram membranas menos condutoras (maiores resistividades, e com maior energia de ativação aparente,  $\approx 0,23 \text{ eV íon}^{-1}$ ) que membranas com tamanho de grãos maiores ( $100 \mu\text{m}$ , menores resistividades, e com menor energia de ativação aparente,  $\approx 0,17 \text{ eV íon}^{-1}$ ).

Este fato poderia ser a causa acerca da baixa condutividade das membranas de Na-β''-alumina(policr) de Ormrod & Kirk (ORMROD & KIRK), em

que o tamanho médio dos grãos era de 5  $\mu\text{m}$ . Embora este resultados apontem ao efeito do tamanho dos grãos sobre a condução iônica, nenhuma tentativa de diferenciar efeitos resistivos e capacitivos foi realizada, já que a frequência de perturbação em corrente alternada aparenta ser demasiadamente alta, 30 kHz, indicando que as medidas poderiam ter componentes capacitivas (ou até mesmo indutivas) não negligenciáveis.

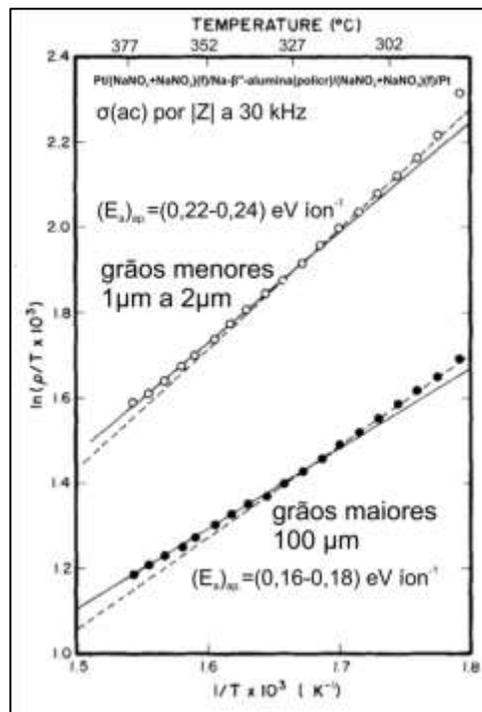


FIGURA 1.13 - Efeito do tamanho dos grãos sobre a condutividade da Na- $\beta''$ -alumina policristalina. Diagramas de Arrhenius (para a resistividade, e não condutividade) para os registros de condutividade (em corrente alterna a 30 kHz) em estado estacionário de corrente contínua nula para distintas temperaturas para duas amostras de Na- $\beta''$ -alumina policristalina (amostras produzidas pelos autores de mesma composição química inicial e dopadas com óxido de lítio), com menores tamanho de grãos (e menor condutividade, acima) e maiores tamanhos de grãos (e maior condutividade, abaixo) montada entre eletrodos de nitrato e nitrito de sódio fundidos. Adaptado de (VIRKAR, et al., 1978)

Entre todos os trabalhos sobre a Na- $\beta''$ -alumina(polícr) aos quais tivemos acesso, Virkar *et al.* (VIRKAR *et al.*, 1978) foram os únicos que reportaram medidas de condutividade (também em corrente alternada e em condições estacionárias de passagem de corrente contínua nula, montada entre dois eletrodos de nitrato e nitrito de sódio fundidos) em que foram produzidas as membranas e variado o tamanho médio dos grãos. O diagrama de Arrhenius reportado para a Na- $\beta''$ -alumina(polícr) de dois tamanhos médios de grãos entre 280 °C e 380 °C (faixa limitada pelo uso dos sais fundidos) é apresentado na FIG. 1.13 (representando a resistividade, e não a condutividade) e mostra uma pequena curvatura (similar ao observado para para a Na- $\beta$ -alumina(polícr) entre 180 °C e 250 °C) de forma que o sistema torna-se ligeiramente menor condutor com o aumento da temperatura, nesta faixa de temperaturas. Embora haja uma curvatura nesta região de temperaturas no diagrama de Arrhenius, não ficaria evidente uma mudança drástica de mecanismo de um dos modos de transporte iônico, mas que indicaria a

Tendo em conta estes elementos apresentados sobre as medidas de condutividade da Na- $\beta''$ -alumina e da Na- $\beta$ -alumina, ficaria evidente que a possível maior limitação destes trabalhos estaria relacionada a não construção (ou construção limitada) dos seus próprios sistemas em estudo (como em SUTORIK *et al.*, 1998; MATHEWS, 2000; KELSI *et al.*, 2000; SUBASRI *et al.*, 2003; SUBASRI, 2004; DUSTMANN, 2004; LEE *et al.*, 2010; LIN *et al.*, 2010; LU *et al.*, 2010; MALI & PETRIC, 2011; KOGANEI *et al.*, 2014; BENATO *et al.*, 2015). Neste trabalho de tese de doutorado, primeira etapa de um projeto maior que será realizado em duas etapas, nós enfrentamos o problema de poder construir nossos próprios sistemas (as membranas de Na- $\beta''$ -alumina(polícr)) a partir da produção controlada, a partir de nossos resultados experimentais, para que pudéssemos poder variar as características de nossas membranas de forma a poder atacar cientificamente os problemas já assinalados nesta breve revisão.

### 1.1.5. Aspectos gerais da produção de membranas na literatura

Nesta seção, estão apresentados as etapas elementares tradicionais para produção de membranas de Na-β''-alumina(polícr) apresentados na literatura. Estão, também, apresentados algumas das principais divergências encontradas nos principais trabalhos acerca da produção (e que foram poucos os que se dedicaram às características científicas acerca da produção).

De acordo com Gordon *et al.* (GORDON *et al.*, 1977), a maioria das membranas de Na-β''-alumina(polícr) e Na-β-alumina(polícr) são produzidas em estado sólido (e na forma dopada) a partir de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α), diversas fontes de Na<sub>2</sub>O (e.g., Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(cr), NaOH(cr), Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr), etc), diversas fontes de Li<sub>2</sub>O (e.g., Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(cr), Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(cr), LiNO<sub>3</sub>(cr), etc) e/ou MgO. Estes materiais são

- i. misturados fisicamente (em geral, em moinhos de bolas), tratados termicamente a baixas temperaturas (abaixo de 1000 °C, chamado de etapa de calcinação),
- ii. conformados (compactados em moldes por ação mecânica) às geometrias que se necessitem, e
- iii. tratados termicamente a altas temperaturas em uma etapa de sinterização ( $\geq 1545$  °C e  $\geq 1700$  °C para composições globais iniciais na região da Na-β''-alumina e da Na-β-alumina, respectivamente) em recipientes refratários fechados (e não especificam serem selados, e.g., Pt, MgO, Na-β''-alumina, Na-β-alumina) a fim de prevenir a perda de óxido de sódio às temperaturas empregadas nesta etapa.

Embora todas as etapas do procedimento experimental a serem realizado para produção de membranas de Na-β''-alumina estejam assinaladas, não são discutidas as razões para a definição da metodologia, tampouco os principais problemas a serem enfrentados em cada etapa.

Em relação às dificuldades de se uniformizar misturas particuladas (a fim de se produzir misturas físicas uniformes de pós), Gordon *et al.* (GORDON *et al.*, 1977) assinalam as dificuldades em uniformizar componentes no

nível de dopantes (poucas partes por cem, em que os componentes fonte de  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  estão em níveis de dezenas de partes por cem). Estes problemas teriam sido resolvidos para o caso da produção com dopagem por  $\text{Li}_2\text{O}$  pela introdução do aluminato de lítio,  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$ , como precursor. Nenhum comentário acerca da uniformização dos componentes fonte de  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi apresentado, o que poderia ser interpretado como se uniformizá-los (em moinhos de bolas) não fosse um problema importante. Como uma interpretação, os caminhos reacionais sólido/gás que demonstraremos estarem presentes nestas transformações facilitariam a uniformização dos componentes, já a reação abrange até regiões em que a mistura dos reagentes não está bem uniformizada.

Em relação à etapa de calcinação, entendemos por calcinação aqueles tratamentos térmicos que promovem a decomposição de uma fase seguida de liberação de gases (ou vapores) às vizinhanças, o que seria compreensível já que os precursores fonte de  $\text{Na}_2\text{O}$  e dos óxidos dopantes poderiam ser sais oxigenados de (supostamente) fácil decomposição abaixo dos  $\approx 1000$  °C. Todavia, não foi apresentado o porquê seria necessária esta etapa, e qual efeito (possivelmente indesejável) seria produzido se ela fosse negligenciada. Em um experimento paralelo de nossa produção de membranas de  $\text{Na-}\beta$ "-alumina (a ser apresentado no capítulo 3. Materiais e Métodos) nós respondemos experimentalmente este questionamento e observamos que houve um aumento em volume de 20 % (em relação ao volume aparente inicial do corpo a verde, sinterização por 10 h a 1400 °C) indesejável para membranas não osmóticas.

Na etapa de calcinação de seu processo produtivo, Chowdhury & Cannon (CHOWDHURY & CANNON, 1977) afirmaram que “(os materiais precursores) foram totalmente convertidos às misturas de  $\text{Na-}\beta$ "-alumina e  $\text{Na-}\beta$ -alumina a 1100 °C até 1200 °C”, em que as medidas de difração de raios-X (as quais indicariam as fases presentes) não são apresentadas e experimentos laterais a fim de identificar e isolar os processos observados não são realizados.

Em especial neste caso, a afirmação acima de Chowdhury & Cannon vai de encontro às evidências na literatura (e que nossos resultados também apontam) já que a  $\text{Na-}\beta$ -alumina somente seria produzida por reações em estado sólido acima dos  $\approx 1550$  °C.

Em relação à etapa de conformação (compactação dos pós às geometrias desejadas, sejam elas planares ou tubulares) a literatura é muito precária, já que apenas estão assinalados os métodos de conformação (prensagem hidráulica, termoprensagem, prensagem isostática, ou uma combinação entre elas) e os aditivos e lubrificantes empregados, mas não demonstram quais benefícios experimentais o emprego destes agentes significou em seu processo produtivo (GORDON *et al.*, 1977). Em nossa produção, decidimos iniciar nossos trabalhos sem emprego destes agentes (com a premissa de poder utilizá-los no caso de fatos experimentais apontassem para sua necessidade) e completamos os trabalhos acerca desta tese (enfrentando os devidos problemas na etapa de conformação) sem utilizar agentes ligantes e/ou lubrificantes.

Em relação à etapa de sinterização, segundo Youngblood *et al.*, (YOUNGBLOOD *et al.*, 1977), os processos de sinterização (de quaisquer sejam as fases presentes nesta etapa às temperaturas acima de 1500 °C) procederiam simultâneos às conversões de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  e/ou Na- $\beta$ -alumina (na presença de outra fonte mais rica em  $\text{Na}_2\text{O}$ ) à Na- $\beta''$ -alumina, mas não mostra evidências, tampouco medidas de difração de raios-X. Este fato não corresponderia aos dados da literatura, em que não há evidências sobre a transformação da Na- $\beta$ -alumina à Na- $\beta''$ -alumina (períodos de tempo de até dezenas de horas) e que não poderia ter sido observada pelos autores nos períodos empregados na etapa de sinterização.

Os resultados de Youngblood *et al.* (YOUNGBLOOD *et al.*, 1977) sobre a sinterização de compactos de Na- $\beta''$ -alumina (paralelepípedos, 0,5 cm  $\times$  0,5 cm  $\times$  3,7 cm), por 60 min a distintas temperaturas entre 1480 °C e 1600 °C, apresentados na FIG. 1.14, apontariam para um comportamento sistemático de redução em volume acentuado dos corpos a verde já a 1480 °C (indicado pela mudança da densidade aparente,  $\delta_a$ , de  $\approx 2,0 \text{ g cm}^{-3}$  para  $2,25 \text{ g cm}^{-3}$ ) e que seria muito acentuada a 1560 °C ( $\delta_a \approx 3,10 \text{ g cm}^{-3}$ ) e praticamente completa a 1600 °C ( $\delta_a \approx 3,26 \text{ g cm}^{-3}$ ). Nestes casos, a densidade aparente tem como referência a ser atingida a densidade da célula unitária da Na- $\beta''$ -alumina,  $\delta_a \approx 3,26 \text{ g cm}^{-3}$  (obtida pela célula unitária a partir do padrão de difração de nêutrons de uma amostra de Na- $\beta''$ -alumina(polícr, dopada com  $\text{Li}_2\text{O}$ ) (JORGENSEN *et al.*, 1981)).

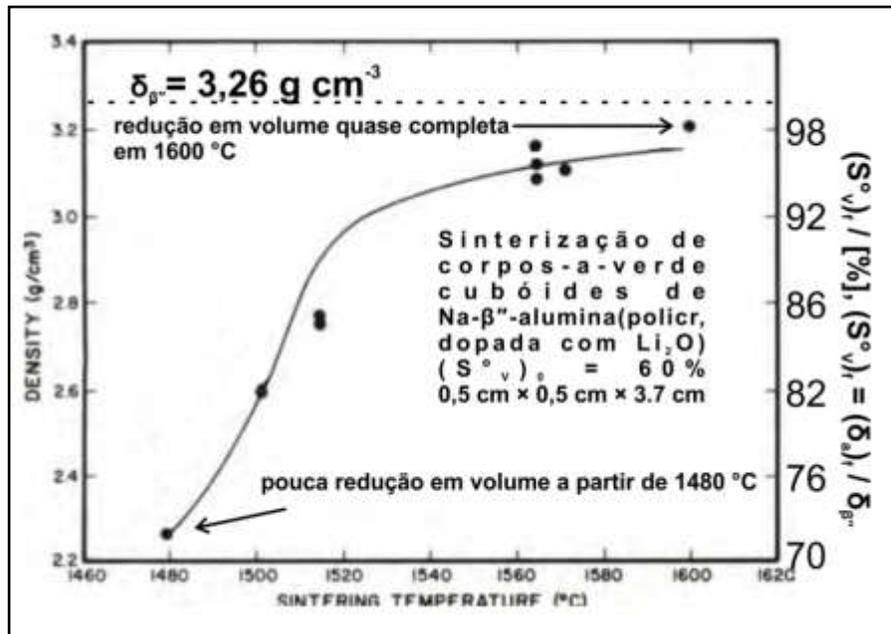


FIGURA 1.14 - Efeito da temperatura máxima na etapa de sinterização, por períodos de 60 min, sobre a densidade aparente (medido à temperatura ambiente, e que cresce com a temperatura máxima na etapa de sinterização) para corpos a verde de Na- $\beta''$ -alumina do tipo paralelepípedo. Adaptado de (YOUNGBLOOD *et al.*, 1977). O eixo da ordenada à direita corresponde ao grau volumétrico de sinterização, a ser adotada nesta tese como uma medida do nível de sinterização e que, quantitativamente, indicaria o efeito da sinterização com redução em volume.

De forma resumida, nos vários trabalhos na literatura acerca da produção e sinterização de membranas de Na- $\beta''$ -alumina (CHOWDHURY & CANNON, 1977; JATKAR *et al.*, 1977; GORDON *et al.*, 1977; YOUNGBLOOD *et al.*, 1977; VIRKAR *et al.*, 1978), as discussões acerca do resultados são estritamente fenomenológicas e em uma busca incessante de se otimizar os custos, as características de condutividade das membranas produzidas (mas ignorando a características físico-químicas a serem compreendidas/controladas para estes fins).

Para isto, diversos experimentos de produção do tipo “tentativa e erro” foram realizados com critérios (que poderíamos interpretar como) econômicos, já que se investigaram o efeito em se variar a matéria-prima precursora e afirmações

como “etapas de sinterização por 3 h acima dos 1450 °C como algo não atraente” (GORDON *et al.*, 1977).

Ainda na etapa de sinterização, não conseguimos encontrar trabalhos que mostravam registros do efeito da sublimação de Na<sub>2</sub>O pela Na-β"-alumina (ou qualquer outra fase rica em Na<sub>2</sub>O empregada na produção). Os efeitos qualitativos danosos do deslocamento no diagrama de fases devido à perda de Na<sub>2</sub>O, todavia, são apontados como se estivessem resolvidos, seja por encapsulamento em recipientes refratários (como já assinalado) e/ou uso de amostras envolvidas (por todos os lados, como se estivesse enterrada) por pó de Na-β"-alumina e/ou Na-β-alumina (empregado nos trabalhos desta tese e referido como particulado de suporte)(De JONGHE & GOO, 1977).

Mesmo assim, em nossos resultados experimentais sobre a etapa de sinterização com utilização de particulado de suporte (a serem apresentados no capítulo 4. Resultados e Discussão), o efeito da sublimação de Na<sub>2</sub>O não foi negligenciável, de até 3 % da massa inicial da membrana (e maior para o particulado de suporte, cerca de até 5 %), correspondendo a um deslocamento importante no diagrama de fases.

Os fatos assinalados dificultam grandemente as interpretações acerca dos processos cinéticos que estariam ocorrendo durante as etapas da produção das membranas. Nossos trabalhos (já realizados nesta tese e a serem futuramente realizados em um projeto de Pós-Doutorado) apontam para podermos ter uma posição definida sobre estas questões assinaladas, já que estes problemas não estão resolvidos na literatura.

Por fim, seria importante assinalar que praticamente não houve a utilização de equações químicas para identificar as reações e outros processos cinéticos que seriam observados. Nesta tese, buscaremos avançar no desenvolvimento (justificado por evidências experimentais) destas equações.

## 1.2. SINTERIZAÇÃO

Neste capítulo, estão apresentados os aspectos fundamentais, experimentais e teóricos, sobre o processo cinético de sinterização e os efeitos microscópicos e macroscópicos que seriam produzidos.

Duas (ou mais) partículas em contato mútuo formariam um sistema o qual não estaria em equilíbrio termodinâmico, já a energia livre total de superfície deste sistema não seria a menor possível. Se este sistema fosse deixado por um período de tempo apropriado (e que poderia ser da ordem idade do universo, dependendo da temperatura), ocorreria a união entre estas partículas, resultando na diminuição da área superficial total, mesmo a temperaturas abaixo do ponto de fusão. Este fenômeno de união de duas ou mais partículas, induzido por perturbações térmicas ou mecânicas abaixo do ponto de fusão de qualquer componente do sistema, é denominado sinterização (KUCZYNSKI, 1949).

Sinterização é um processo cinético espontâneo em estado sólido. Em aplicações tecnológicas, o termo sinterização é empregado para descrever aqueles fenômenos que ocorrem quando um agregado de partículas sólidas, tais como particulados metálicos ou cerâmicos, seria transformado em um objeto mais resistente mecanicamente e/ou mais denso por meio de reações em estado sólido (BURKE & ROSOLOWSKI, 1976).

Do ponto de vista do arranjo de partículas, um processo de sinterização (durante aquecimento) levaria às mudanças na forma dos poros (espaços vazios reais entre as partículas, causados pela compactação não otimizada das mesmas), ao encolhimento (ou desaparecimento) dos poros, e ao crescimento dos grãos (COBLE, 1961a).

Devido às complicadas mudanças no tamanho e forma dos grãos, partículas e poros, os processos cinéticos que procedem durante a sinterização constituem de mecanismos complexos com várias etapas elementares envolvendo combinações de mecanismos. Os caminhos reacionais podem envolver filmes líquidos que molham o sólido particulado, sublimação seguido de deposição, difusão em estado sólido, etc.

A força motriz para a sinterização seria a redução dos gradientes de potencial químico e eletroquímico locais na superfície da partícula,  $\partial\mu_j/\partial\vec{x}$  e

$\partial \tilde{\mu}_j / \partial \bar{x}$ , respectivamente, o qual existiria em todo material sólido particulado (SCHMALZRIED, 1974)

O processo de sinterização seria tão complicado e incluiria (proposto teoricamente) tantos mecanismos e tantas variáveis que, mesmo para um estudo, seria difícil reduzi-las a um mínimo. Para tanto, seria possível eleger um sistema simples formado de uma partícula esférica (o máximo possível) e um grande bloco de superfície plana (ambos do mesmo metal) que foi estudado por distintos períodos a distintas temperaturas. Esta descrição corresponde ao trabalho de Kuczynski (KUCZYNSKI, 1949). O autor interpretava (e pensamos ser coerente até hoje) que o(s) mecanismo(s) envolvidos durante tratamentos térmicos a altas temperaturas abaixo do ponto de fusão (macroscópico) deste sistema simples seria(m) fundamental(is) para entender a sinterização. Os resultados de Kuczynski para partículas de cobre sinterizadas sobre blocos de cobre (após o resfriamento) estão apresentadas na FIG. 1.16, e mostram que tratamentos térmicos às temperaturas pouco abaixo da faixa de temperaturas de fusão macroscópica do metal seriam suficientes para produzir uma região de contato mútuo entre as partículas e o bloco (nesta tese, os chamaremos de pescoços/região dos pescoços, e que crescem com o aumento da temperatura e o tempo). Seria possível, também, distinguir os grãos (que apareceriam como figuras geométricas bidimensionais na micrografia, ver FIG. 1.15) que formariam as partículas (tipo) esféricas.

Todos os mecanismos teóricos de transporte de massa propostos na literatura (e que se mantem até hoje: fluxo viscoso ou plástico, evaporação seguida de deposição, difusões volumétricas e superficiais em estado sólido) (KUCZYNSKI, 1949; HERRING, 1950; COBLE, 1958; COBLE, 1961a; COBLE, 1961b) partiram do pressuposto que o sistema somente poderia ser completamente sólido durante os tratamentos térmicos às altas temperaturas abaixo do ponto de fusão (macroscópico).

Estes autores (possivelmente pela época em que as bases teóricas da sinterização foram propostas), não mencionam a possibilidade da fusão de uma camada superficial das partículas (de tamanhos muito pequenos), e que este filme fino de líquido poderia ficar pegado por ação da tensão superficial e, até mesmo,

fluir por ação microcapilar em direção às regiões dos pescoços (região em que haveriam frestas entre partículas).

Esta fusão seria possível (mas extremamente difícil de ser observada diretamente), pois os íons em uma superfície de um grão ou partícula com grandes curvaturas apresentariam maiores potenciais químicos e eletroquímicos locais que quando comparado ao seio do grão ou partícula (ainda mais expressivo em partículas tão pequenas quanto nanométricas (SKRIPOV *et al*, 1981)).

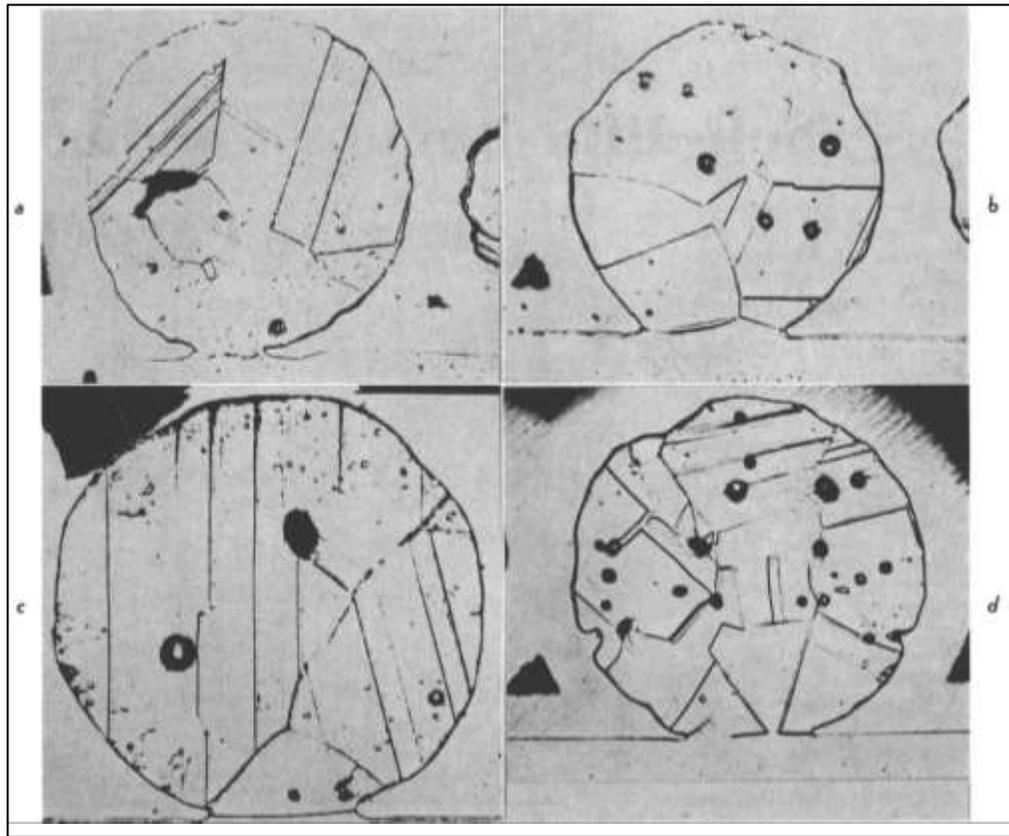


FIGURA 1.15 – Efeito da sinterização sobre o sistema modelo simples de Kuczynski (KUCZYNSKI, 1949), partícula em contato a um bloco. Imagens em microscópio metalográfico de partículas de cobre ( $\approx 40 \mu\text{m}$ ) sinterizadas em blocos de cobre por (a) 4 h a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $0,72 T_{\text{fus}}(\text{Cu}, \text{macroscópico})$ ), ampliação de  $800\times$ , (b) 2 h a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $0,79 T_{\text{fus}}(\text{Cu}, \text{macroscópico})$ ), ampliação de  $900\times$ , (c) 1 h a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $0,86 T_{\text{fus}}(\text{Cu}, \text{macroscópico})$ ), ampliação de  $1000\times$ , (d) 0,5 h a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $0,93 T_{\text{fus}}(\text{Cu}, \text{macroscópico})$ ), ampliação de  $600\times$ .

Mais um fato experimental importante, observado quando um arranjo de partículas seria submetido a um tratamento térmico para sinterização, seria a redução do volume aparente do corpo a verde (COBLE, 1958). Na ausência de uma apreciável pressão externa, não poderíamos interpretar este fato como um simples rearranjo de partículas, já que a forma (e não apenas a orientação espacial) das partículas mudaria com o caminho da sinterização. Este fato estaria ilustrado nas micrografias de partículas de NaCl sinterizadas por minutos a 750 °C por Kingery & Berg (KINGERY & BERG, 1955), apresentadas na FIG. 1.16.

Com o aumento do tempo a uma dada temperatura para que ocorra a sinterização, a forma das partículas de NaCl (ver FIG. 1.16) mudaria de uma geometria tipo esférica para uma tipo ovalada, e com (apreciável) aumento da região dos pescoços.

Segundo a interpretação que levou a um modelo semi-empírico por Kingery & Berg, a sinterização do NaCl por poucos minutos a 750 °C procederia por mecanismo(s) de evaporação (interpretamos ser a partir das interfaces sólido/vapor, atentando que seria mais difícil ocorrer em interfaces sólido/sólido) seguido de deposição na região dos pescoços. Embora a interpretação proposta pelos autores (a partir de um modelo semi-empírico) corresponda à representação de seus dados, nenhuma investigação complementar variando o tamanho das partículas, aumentando os períodos de tempo e a faixa de temperaturas, e (tentativamente) controlando a atmosfera em que os experimentos seriam realizados foram apresentados (e não tivemos acesso se foram realizados). Estes experimentos assinalados dariam uma ideia mais clara da extensão da validade do modelo semi-empírico proposto e se ele deveria ser modificado para outras condições.

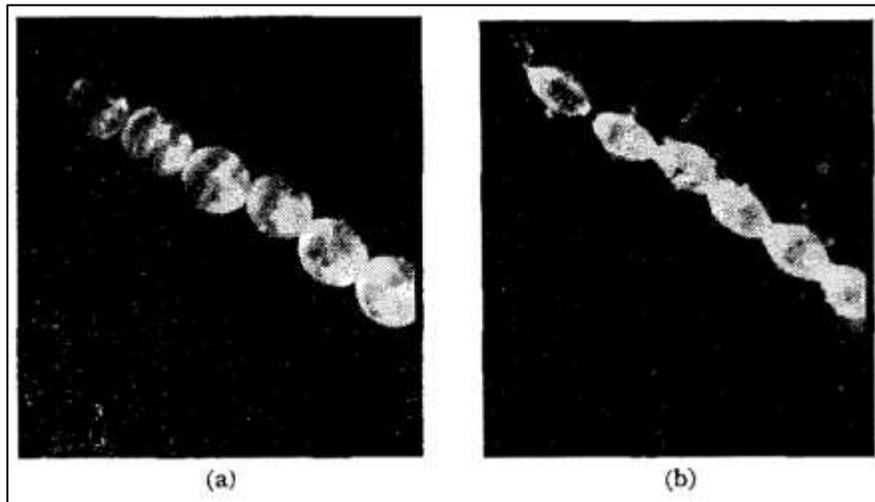


FIGURA 1.16 – Efeito da sinterização sobre partículas em linha de NaCl ( $\approx 70 \mu\text{m}$ ) a  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  por (a) 1 min e (b) 90 min, segundo os dados de Kingery & Berg (KINGERY & BERG, 1955). Imagens registradas (na temperatura assinalada) em microscópio óptico (por reflexão) de luz polarizada, adaptado para uso de câmara aquecedora.

Até este ponto, a descrição teórica da sinterização já se mostrou ser complexa desde o estágio inicial do caminho da sinterização (vide os resultados de Kingery & Berg (KINGERY & BERG, 1955)). Se pudéssemos dividir a sinterização em distintos estágios (ASHBY, 1974), uma atribuição do tipo estágios sequenciais seriam necessários: inicial, intermediário e final.

No estágio inicial da sinterização, segundo Coble e segundo Ashby (COBLE, 1961a; ASHBY, 1974), os fluxos de massa em direção às regiões dos pescoços ocorreriam por difusão superficial (em estado sólido, por não especificar a possibilidade da existência de filmes finos de líquidos na superfície das partículas) e levariam à formação inicial dos pescoços sem mudanças drásticas na forma dos grãos e partículas (ainda distinguíveis entre si), tampouco do volume aparente do corpo a verde.

No estágio intermediário da sinterização, segundo Ashby (ASHBY, 1974), uma redução acentuada das áreas (superfícies) internas ocorreria (seguramente a partir da redução da energia livre total de superfície) e,

consequentemente, haveria redução dos poros (volumes vazios reais) e diminuição do volume aparente do corpo a verde. Neste estágio, a mudança na forma e tamanho dos poros levaria estes a serem interconectados e do tipo cilíndricos (longe da geometria ideal).

No estágio final da sinterização, segundo Coble (COBLE, 1964a) a quantidade e o tamanho dos poros seriam tão reduzidos que estes se encontrariam (quase) isolados na matriz sólida. Neste estágio, a distinção dos limites iniciais das partículas e dos grãos seria muito dificultosa devido às acentuadas mudanças dos tamanhos e formas dos mesmos. A partir de nossa interpretação da descrição de Coble (COBLE, 1964a), se o tempo de relaxação para chegar a este ponto no caminho da sinterização é menor que o tempo de relaxação do crescimento dos grãos, a sinterização poderia atingir um estado em que o volume específico aparente do corpo a verde seria muito próximo (ou até igual se levássemos em conta o erro experimental) do sistema monocristalino.

Caso o tempo de relaxação para crescimento dos grãos fosse menor, o estágio final da sinterização levaria a uma configuração com uma dada fração de poros (espaços vazios reais) que chegaria a um estado estacionário e não seria reduzida.

De acordo com Ashby (ASHBY, 1974), as limitações das equações diferenciais que descreveriam o processo cinético de sinterização (levando em consideração às limitações da época) seriam o suficiente para tomar os modelos e os diagramas que poderiam ser construídos a partir deles como uma primeira aproximação em que, por motivos de simplicidade, ou teriam sido deduzidos de uma forma simples conveniente para cada caso ou para sistemas ideais bem comportados (longe do esperado).

## **2. OBJETIVOS**

Neste capítulo, estão apresentados os objetivos acerca dos trabalhos desenvolvidos ao longo do período de doutoramento (primeira etapa) e aqueles a serem desenvolvidos como parte de um Projeto de Pós-Doutorado do candidato (segunda etapa).

Com a filosofia de se produzir todos os materiais necessários para os estudos a partir de insumos nacionais e se poder entender em profundidade todas as etapas envolvidas, esta tese de doutorado teve como objetivo alcançar a compreensão da produção controlada dos separadores cerâmicos de beta-duas-linhas-alumina de sódio, Na- $\beta''$ -alumina.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo, estão apresentadas as principais características acerca dos reagentes precursores fonte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ , assim como as caracterizações físicas realizadas. Também estão apresentadas as metodologias utilizadas para produção dos particulados e das membranas (etapas de síntese, conformação e sinterização). Ao final deste capítulo, estão apresentados os desenvolvimentos realizados para construção do molde metálico (para etapa de conformação na produção de membranas), e construção dos fornos e das unidades de controle de temperatura (para as etapas de síntese e sinterização na produção dos particulados e da produção de membranas).

#### **3.1. Registro dos Padrões de Difração de Raios-X**

Amostras de aproximadamente 5 g dos sistemas (no correspondente estado assinalado) foram retiradas com espátula metálica e armazenadas em tubos Eppendorf® de 5 mL, preenchendo todo o volume do recipiente (a fim de atenuar a umidade dentro do recipiente). Para amostras de sistemas ao final de um tratamento térmico, retirados do forno a 200 °C, estas foram armazenadas enquanto ainda quentes (a partir do preconceito que a velocidade de absorção de vapores ácidos pelas fases em estudo fosse negligenciável a esta temperatura) e reservadas para registro de padrões de difração de raios-X.

Quando radiação eletromagnética incidente em uma rede tridimensional (periódica ou de certa ordem a curtas distâncias, como fases condensadas) apresenta comprimento de onda comparável aos espaçamentos dos planos de densidade eletrônica na rede, a radiação seria dispersa elasticamente pela estrutura tridimensional e, como em um processo normal de difração, produziria padrões de interferência construtivos e destrutivos em um aparato detector posicionado distante da rede. Este padrão de interferências construtivas e destrutivas poderia ser utilizado para deduzir as características estruturais acerca da rede tridimensional. Uma forma de medir este padrão seria pelo registro do

padrão de difração de raios-X, mas também poderiam ser empregados nêutrons e elétrons.

Os padrões de difração de raios-X para as amostras assinaladas foram registrados todos à temperatura ambiente,  $(25 \pm 4) ^\circ\text{C}$ , em Difrátômetro Shimadzu LabX XRD 6000 em varredura constante de  $5 ^\circ(2\Theta)$  a  $70 ^\circ(2\Theta)$ , a uma taxa de  $1 ^\circ(2\Theta) \text{ min}^{-1}$ , tempo de amostragem de 1,2 s, resolução de  $0,020 ^\circ(2\Theta)$ , Cu como fonte de raios-X a 30 kV e 30 mA,  $\lambda(\text{Cu}, K_{\alpha 1}) = 1,54060 \text{ \AA}$ . Medidas em pó foram realizadas em porta-amostras de alumínio fornecidos pelo fabricante. Medidas em membranas foram realizadas em porta-amostras de alumínio construídos por nós para suportar as membranas (em sua forma íntegra, presas por fita adesiva) e garantir o alinhamento necessário.

Os padrões de difração de raios-X apresentados nesta tese não sofreram modificações digitais adicionais às (supostamente) realizadas pelo software de aquisição do equipamento. As intensidades de linha de base correspondem aos observados experimentalmente.

### 3.1.1. Padrões de referência utilizados

Para interpretação das fases cristalinas que seriam observadas por meio dos padrões de posições  $2\theta$  e máximos de difração (na forma de picos) nos padrões de difração de raios-X registrados, foram utilizados padrões de referência apresentados na literatura. Os padrões estão sintetizados na TABELA 1 e TABELA 2, indicados as posições dos picos,  $2\theta$  ( $\lambda$  (Cu,  $K\alpha$ )), e intensidade do máximo de difração de cada pico referido à intensidade do máximo de difração do pico mais intenso,  $I_{\text{rel}}$ . Na TABELA 1, estão apresentados os padrões experimentais reportados na literatura para as fases  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{policr}, \alpha)$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{policr}, \gamma)$  e  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{policr}, \beta)$ . Na TABELA 2, estão apresentados os padrões que foram utilizados para as fases Na- $\beta$ -alumina(cr) e Na- $\beta''$ -alumina(cr). Para a fase Na- $\beta$ -alumina(cr), o padrão foi calculado a partir da célula unitária do proposto para o monocristal analisado por Peters *et al.* (PETERS *et al.*, 1971), já que este registrou os fatores de intensidade para cada pico de difração, e não a intensidade

como nós registramos. Para a fase Na- $\beta''$ -alumina(cr), o padrão foi registrado neste trabalho e será devidamente apresentado a seguir, neste capítulo.

O padrão de referência escolhido para a fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (policr,  $\alpha$ ) (SWANSON *et al.*, 1960), (polimorfo estável à temperatura ambiente) apresentado na TABELA 1, corresponde ao padrão registrado para uma amostra comercial em pó (Mallinkrodt, EUA, de pureza não especificada) tratada termicamente por 4 h a 1400 °C em um cadinho de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (cr,  $\alpha$ ). Apenas a fonte de radiação (Cu) e a temperatura de registro (26 °C) estão apresentadas. Os autores afirmaram (sem especificar as condições, deduzimos ser por técnica de Goniômetro) que o registro foi por varredura lenta sem calibração por padrão interno. A densidade obtida por meio da célula unitária (sistema hexagonal) proposta foi de 3,987 g cm<sup>-3</sup>.

O padrão de referência escolhido para a fase  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (policr,  $\gamma$ ) (BROUNS *et al.*, 1964) (polimorfo estável à temperatura ambiente), apresentado na TABELA 1, corresponde ao padrão apresentado no JCPDS PDF19-1130 (calculado a partir das informações do registro por câmera de Guinier) para uma amostra em pó de carbonato de sódio anidro à temperatura ambiente (de procedência não especificada. Os autores, trabalhando na Holanda, não mencionaram tampouco a estação do ano em que os registros foram realizados). A densidade obtida por meio da célula unitária (sistema monoclinico) proposta foi de 2,509 g cm<sup>-3</sup>.

O padrão de referência escolhido para a fase  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (policr,  $\beta$ ) (MORRIS *et al.*, 1981) (polimorfo estável à temperatura ambiente), apresentado na TABELA 1, corresponde ao padrão registrado para uma amostra obtida dos Laboratório ICN-K&K (Plainview, NY, EUA, de pureza e métodos de obtenção não especificados) tratada termicamente por 1 h a 875 °C sem controle atmosférico. A, a temperatura de registro (26 °C) estão apresentadas. Os autores apresentaram (sem especificar as condições de varredura, deduzimos ser por técnica de Goniômetro) a fonte de radiação utilizada (Cu), temperatura (25 ± 1)°C e o padrão interno utilizado (Si, 0,9999). A densidade obtida por meio da célula unitária (sistema ortorrômbico) proposta foi de 2,754 g cm<sup>-3</sup>.

O padrão de referência escolhido para a fase Na- $\beta$ -alumina(cr) foi obtido a partir da célula unitária proposta por Bettman & Peters (BETTMAN & PETERS, 1969) para um monocristal desta fase (mas dopado com

MgO). Com as devidas informações cristalográficas dos sítios e das ocupações relativas da célula unitária, utilizou-se o *software* gratuito VESTA (versão 3.4.3) para obter teoricamente o padrão de difração de raios-X.

O padrão de referência escolhido para a fase Na-β''-alumina(cr) (a qual não conhecemos a existência de polimorfos às distintas temperaturas) corresponde ao padrão registrado para uma amostra preparada por nós ao longo dos trabalhos desta tese. Esta decisão foi tomada por não haver (na literatura em que tivemos acesso) um (ou mais) padrão(ões) de difração de raios-X para a fase Na-β''-alumina(polícr) que correspondesse aos nossos resultados experimentais e/ou que pudéssemos defender de forma justificada sua escolha. O padrão escolhido corresponde ao registrado para uma amostra produto do tratamento térmico de uma mistura física inicial de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(polícr, α, (x)<sub>0</sub> = 0,857, (w)<sub>0</sub> = 0,852) e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(polícr, γ, (x)<sub>0</sub> = 0,143, (w)<sub>0</sub> = 0,148) por 10 h a (1400±10) °C em forno Lindberg Blue 1700 (câmara de aquecimento cubóide, 26 cm × 25 cm × 18 cm, com sensor termopar tipo B (PtRh-PtRh) posicionado através do teto da câmara tocando a tampa do cadinho) em cadinho circular de fundo chato com tampa (diâmetro de 80 mm, altura de 30 mm, espessura de 3 mm), ambas em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α), posicionado no centroide da base da câmara. O programa de aquecimento foi controlado de forma digital (retroalimentado pelo sensor) com aquecimento a +5 °C min<sup>-1</sup> da temperatura ambiente até 1400 °C, seguido do período isotérmico de 10 h, seguido de resfriamento por -5 °C min<sup>-1</sup> de 1400 °C até 200 °C. Estas taxas de aquecimento e resfriamento seriam compatíveis aos tempos de relaxação das variações em volume do recipiente nesta faixa de temperatura (da ordem de μm<sup>3</sup> por cm<sup>3</sup> (WACHTMAN *et al.*, 1962)). As condições experimentais do registro do padrão de difração de raios-X foram apresentadas na seção 3.1. Registro dos Padrões de Difração de Raios-X. O padrão de difração da amostra que arguiremos, por construção argumentada de uma série de evidências a serem apresentadas no capítulo 4. Resultados e Discussão, está apresentado na FIG. 3.1. Para síntese na forma de tabela, assinalamos (segundo nossa interpretação) as intensidades dos máximos de difração para todos os picos identificados e suas posições 2θ, apresentados na TABELA 3.2.

Aparentemente, quando comparamos os padrões de referência das fases Na-β''-alumina(cr) e Na-β-alumina(cr), cada pico da fase Na-β''-alumina(cr)

seria correspondente a um pico da fase Na-β-alumina(cr), mas ligeiramente deslocados para valores mais positivos em 2θ. Todavia, a forma dos picos e as intensidades relativas seriam notavelmente distintas.

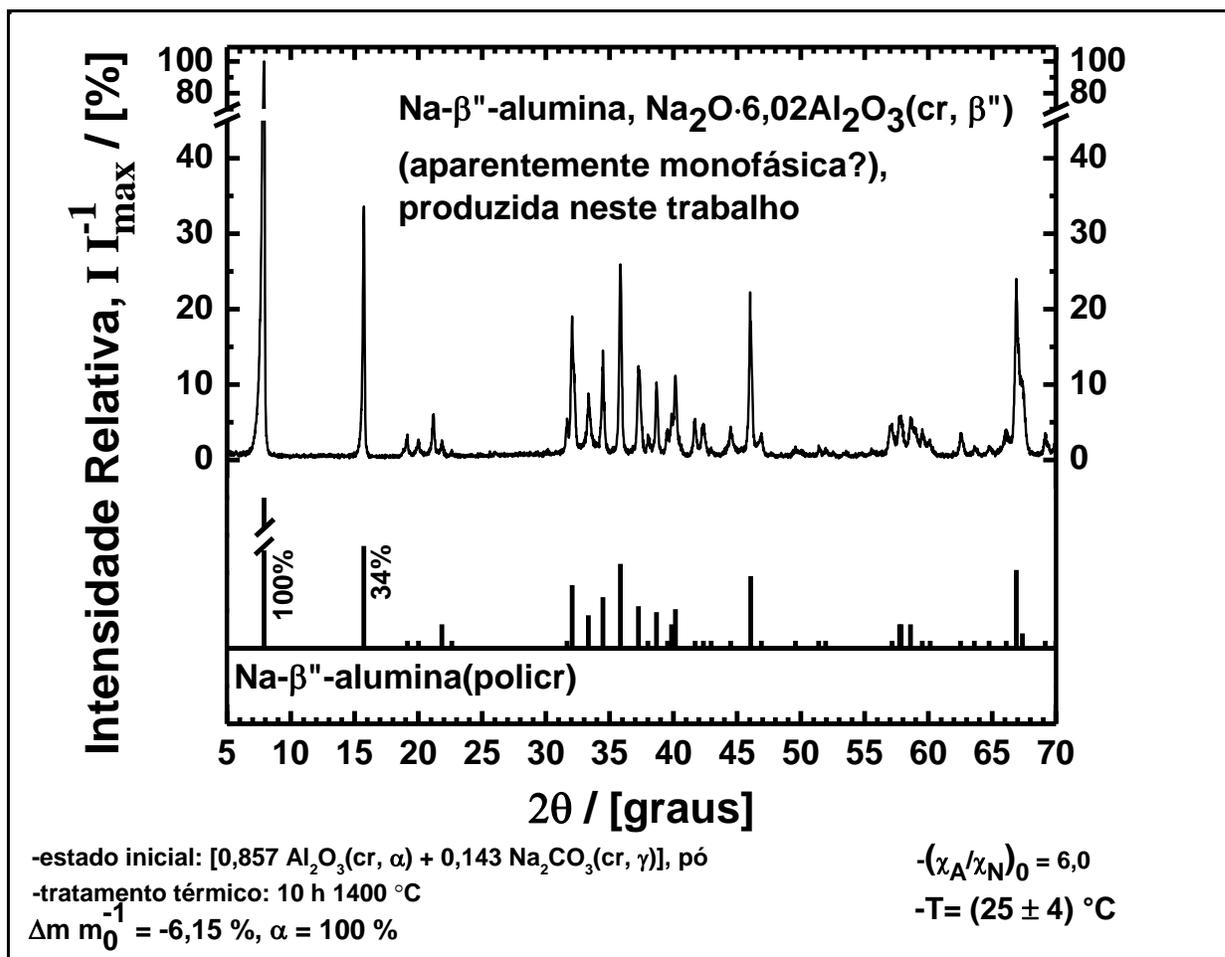


FIGURA 3.1 – Padrão de difração de raios-X utilizado como padrão de referência para a fase Na-β''-alumina(polícr) às temperaturas próximas à ambiente. Note a descontinuidade na escala de intensidade para melhoras o nível de detalhamento dos picos menos intensos. O padrão de linhas abaixo corresponde à síntese de intensidade do máximo de difração e posições dos picos. Chamamos a atenção do leitor para a descontinuidade no eixo de intensidade.

TABELA 3.1 – Padrões de referência utilizados para identificação das fases  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr}, \gamma)$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$ , e Na- $\beta''$ -alumina(cr).

$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{policr}, \alpha)$			$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{policr}, \gamma)$			$\text{Na}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{policr}, \beta)$		
26 °C, Cu, $K_\alpha$			$T_{\text{amb}}$ , Cu, $K_\alpha$			(25±1) °C, Cu, $K_\alpha$		
3,987 g cm <sup>-3</sup>			2,509 g cm <sup>-3</sup>			2,754 g cm <sup>-3</sup>		
(SWANSON <i>et al.</i> , 1960)			(BROUNS <i>et al.</i> , 1964)			(MORRIS <i>et al.</i> , 1981)		
d[Å]	2 $\Theta$ [graus]	$I_{\text{rel}}$ [%]	d[Å]	2 $\Theta$ [graus]	$I_{\text{rel}}$ [%]	d[Å]	2 $\Theta$ [graus]	$I_{\text{rel}}$ [%]
3.479	25.583	74	5.920	14.952	4	4.283	20.72	35
2.552	35.134	92	4.490	19.756	2	4.195	21.16	35
2.379	37.782	42	3.900	22.783	4	3.306	26.95	4
2.165	41.682	1	3.770	23.579	6	2.946	30.31	84
2.085	43.360	100	3.420	26.033	16	2.695	33.22	74
1.964	46.181	1	3.230	27.593	20	2.609	34.34	94
1.740	52.549	43	2.962	30.147	90	2.564	34.96	100
1.601	57.515	81	2.932	30.462	4	2.515	35.67	7
1.546	59.765	3	2.885	30.971	2	2.393	37.55	14
1.514	61.161	4	2.711	33.014	20	2.267	39.72	4
1.510	61.341	7	2.706	33.077	18	2.227	40.47	5
1.404	66.544	32	2.620	34.195	60	2.148	42.03	10
1.374	68.193	48	2.596	34.521	45	2.139	42.21	12
			2.586	34.659	10	2.096	43.13	2
			2.545	35.235	100	1.987	45.62	8
			2.512	35.714	2	1.953	46.47	24
			2.499	35.906	2	1.874	48.54	16
			2.454	36.587	4	1.8108	50.35	3
			2.437	36.852	4	1.7695	51.61	8
			2.396	37.506	8	1.7578	51.98	24
			2.365	38.016	95	1.7395	52.57	4

Continuação TABELA 3.1

			2.357	38.150	20	1.6886	54.28	3
			2.331	38.592	8	1.6741	54.79	5
			2.309	38.975	2	1.6591	55.33	4
			2.254	39.966	50	1.6541	55.51	5
			2.246	40.114	4	1.5989	57.60	33
			2.193	41.127	40	1.5286	60.52	8
			2.182	41.344	8	1.4974	61.92	35
			2.174	41.503	65	1.4722	63.10	15
			2.150	41.988	2	1.4581	63.78	22
			2.131	42.380	8	1.4170	65.86	13
			2.119	42.632	4	1.3971	66.92	2
			2.111	42.801	2	1.3754	68.12	3
			2.090	43.253	2	1.3631	68.82	25
			2.061	43.893	2	1.3039	72.42	10
			2.034	44.507	18	1.2823	73.84	9
			2.024	44.738	2	1.2475	76.26	3
						1.2217	78.18	2
						1.2057	79.42	2

TABELA 3.2 – Padrões de referência utilizados para identificação das fases Na-β-alumina(cr) e Na-β''-alumina(cr).

Na-β-alumina(monocr), T <sub>amb</sub> , Cu, K <sub>α</sub>						Na-β''-alumina(polícr), (25±4) °C, Cu, K <sub>α</sub>	
3,24 g cm <sup>-3</sup> , Na <sub>2</sub> O·8,45Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (monocr, β)						Na <sub>2</sub> O·6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (polícr, β'')	
(PETERS <i>et al.</i> , 1981)						este trabalho	
d/[Å]	2θ/[°]	I <sub>rel</sub> /[%]	d/[Å]	2θ/[°]	I <sub>rel</sub> /[%]	2θ/[°]	I <sub>rel</sub> /[%]
11.265	7.84	100	1.477	62.82	1	7.90	100
5.632	15.72	24	1.420	65.65	2	15.73	34
4.736	18.72	2	1.409	66.25	10	19.14	5
4.450	19.93	10	1.398	66.84	19	20.01	5
4.071	21.81	5	1.387	67.42	2	21.84	6
3.672	24.21	1	1.357	69.15	2	22.62	5
2.967	30.08	1				31.66	5
2.816	31.74	2				32.06	19
2.797	31.97	10				33.34	9
2.680	33.39	25				34.48	15
2.505	35.81	17				35.84	26
2.434	36.88	2				37.26	12
2.422	37.08	2				38.00	5
2.408	37.30	12				38.68	10
2.368	37.96	4				39.54	5
2.305	39.04	1				39.86	6
2.253	39.98	2				40.16	11
2.243	40.16	9				41.71	5
2.225	40.50	3				42.36	5
2.223	40.52	1				42.96	5
2.133	42.32	9				44.50	5

Continuação TABELA 3.2

2.042	44.30	2				46.06	22
2.035	44.47	15				49.58	5
1.935	46.90	9				51.40	5
1.836	49.59	3				51.94	5
1.807	50.45	1				57.16	5
1.754	52.08	1				57.74	6
1.741	52.50	1				57.86	6
1.649	55.67	2				58.60	6
1.631	56.33	1				59.52	4
1.614	56.98	1				60.14	3
1.609	57.19	1				62.52	4
1.591	57.89	10				63.60	5
1.564	59.01	7				64.76	5
1.558	59.22	2				66.10	5
1.552	59.50	3				66.90	24
1.535	60.23	1				69.16	5
1.483	62.56	3				69.94	5

Embora não tenhamos encontrado na literatura padrões de difração de raios-X para misturas das fases cristalinas em estudo, podemos seguir a interpretação generalizada apresentada por Jenkins & Snyder (JENKINS & SNYDER, 1996): “A absorção total de um espécimen polifásico para um dado comprimento de onda é simplesmente a soma dos produtos entre os coeficientes de atenuação (de radiação) individuais e as frações em massa (no qual estes produtos seriam diretamente proporcionais às intensidades integradas dos picos de difração de cada fase cristalina)”.

Desta forma, poderíamos interpretar o padrão de difração de raios-X de uma amostra formada por mais de uma fase condensada (líquida, sólida amorfa ou sólida cristalina) como uma superposição ponderada (e que nem sempre se conhece exatamente os coeficientes) das intensidades de difração das fases condensadas presentes na amostra e que a comparação entre a intensidade de picos de fases distintas seria dada por uma constante de proporcionalidade que variaria em relação aos picos e às fases em comparação.

A partir desta premissa, poderíamos interpretar a existência de certa fase em uma amostra se o padrão de difração apresentasse os picos de difração desta fase (sempre respeitando as posições e intensidades relativas dos picos, que são relativas ao maior máximo de difração para o padrão de uma fase isolada e que, seguramente, deveriam ser distintos para distintas fases).

De acordo com esta interpretação, o fato de um conjunto de picos variarem sistematicamente (na direção de aparecerem/aumentarem em intensidade ou desaparecerem/diminuírem em intensidade) nos padrões de difração de amostras de dois estados distintos do sistema em estudo poderiam indicar o consumo ou formação de uma fase como efeito da transformação do sistema perturbado de seu estado inicial a um dado estado final.

Esta forma de interpretação seria muito poderosa, já que poderia ser utilizada como ferramenta para interpretação dos processos cinéticos que dariam origem à(s) transformação(ões) assinaladas.

Partindo da premissa que a fase Na- $\beta$ -alumina(cr) apenas se formaria acima dos  $\approx 1550$  °C, utilizaremos este padrão apenas para investigação dos

registros a partir de amostras que foram tratadas termicamente em temperaturas acima dos  $\approx 1550$  °C.

Desta forma, a análise de todas os sistemas submetidos para síntese das fases  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$  e  $\text{Na-}\beta''\text{-alumina}(\text{cr})$  dispensaria a investigação do padrão da fase  $\text{Na-}\beta\text{-alumina}(\text{cr})$ . Esta investigação foi realizada, mas será omitida nesta tese para maior clareza nas representações gráficas (já adiantamos que indícios de picos correspondentes à fase  $\text{Na-}\beta\text{-alumina}(\text{cr})$  só apareceram em amostras submetidas a tratamentos térmicos superiores a 3 h acima dos  $1550$  °C).

A partir das formas sintetizadas dos padrões de referência apresentados na TABELA 1 e TABELA 2, poderíamos concluir que não seria possível distinguir entre estas quatro fases cristalinas apenas pela comparação dos picos mais intensos, já que as intensidades se sobreporiam. Desta forma, para investigação das fases envolvidas durante a síntese da fase  $\text{Na-}\beta''\text{-alumina}(\text{cr})$ , a escolha dos picos

- i. em  $25,583$  ° $2\theta$  de média intensidade relativa (74 %, quarto mais intenso), característico da fase  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ ,
- ii. em  $30,34$  ° $2\theta$  de alta intensidade relativa (84 %, terceiro mais intenso), característico da fase  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$ ,
- iii. e em  $7,90$  ° $2\theta$  (o mais intenso) e  $15,93$  ° $2\theta$  (34 %, segundo mais intenso) característico para a fase  $\text{Na-}\beta''\text{-alumina}(\text{cr})$ ,

poderia ser justificada como conveniente para interpretação de padrões de difração de raios-X de amostras compostas por apenas estas três fases cristalinas se, e somente se, o padrão também apresente evidências da presença de todos os demais picos destas fases (desde que em intensidade suficiente para serem distinguíveis da largura da linha de base).

### 3.2. Reatores Cerâmicos Empregados

Os reatores cerâmicos empregados nas etapas de síntese e de sinterização deste trabalho foram cadinhos cilíndricos e cuboides de fundo chato com tampa, apresentados na FIG. 3.2. Estes foram empregados por serem reatores de mesma composição química do constituinte em maior concentração dos nossos sistemas em estudo ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e, embora houvesse indícios claros de reação (com  $\text{Na}_2\text{O}$ ) nas superfícies internas do reator (devido a uma aparência esmaltada, inexistente antes de ser empregado como reator, e ganho de massa após os tratamentos térmicos), a frente de reação aparentemente chegava a um estado estacionário (devido à massa do reator não mais variar após algumas poucas bateladas de produção). Este fato poderia ser interpretado como a diminuição da cinética de reação por um limite difusional da reação de estado sólido em que a camada de difusão tivesse se tornado suficientemente espessa. A variação relativa em massa estacionária era da ordem de +0,1 % da massa inicial do reator (aproximadamente 100 g).

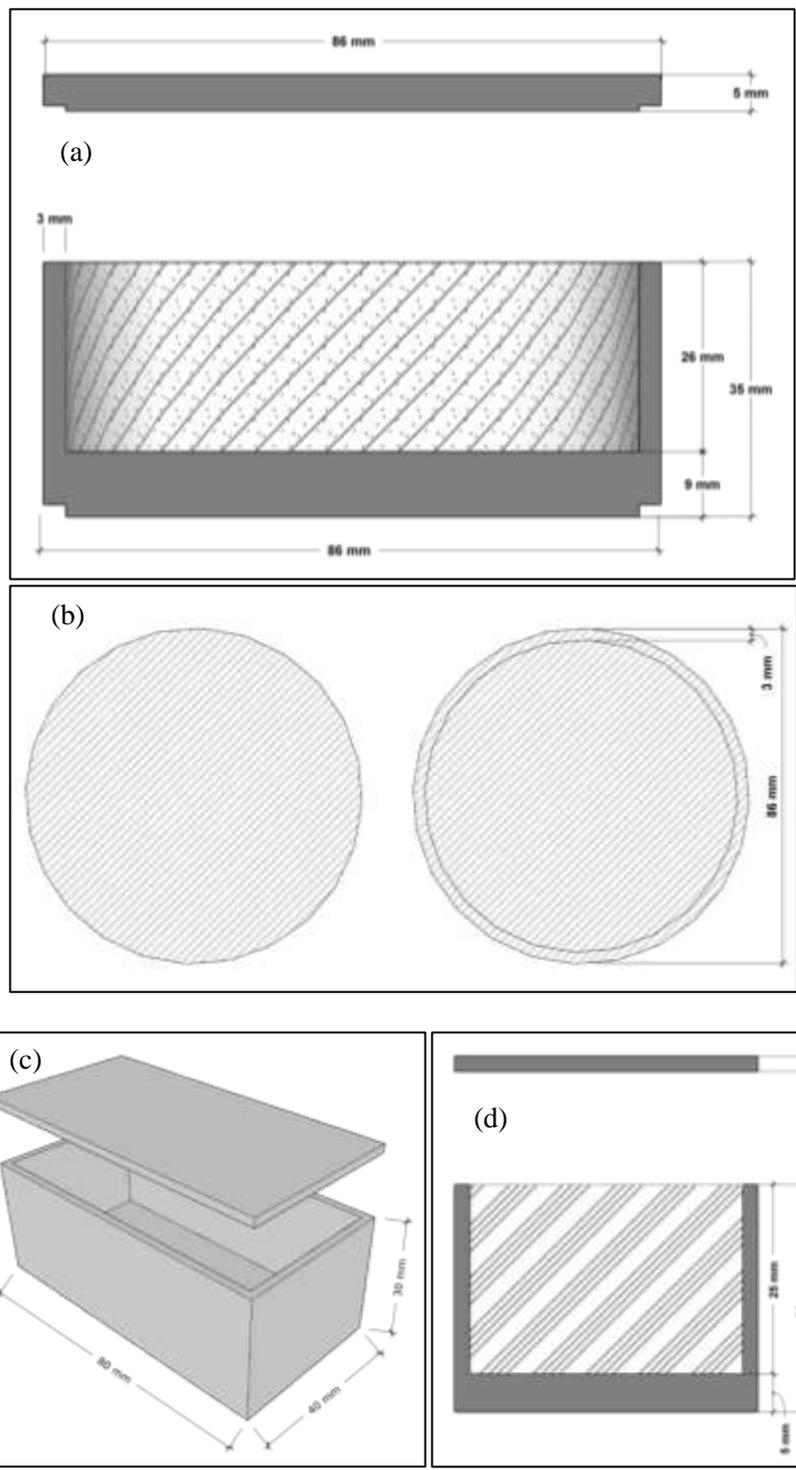


FIGURA 3.2 – Reatores cerâmicos empregados neste trabalho. (a) Vista em corte e (b) vista superior da base e tampa do reator cilíndrico de fundo chato. (c) Vista em perspectiva e (d) vista em corte da base e tampa do reator cuboide de fundo chato.

Todos em  $Al_2O_3(cr, \alpha)$ .

### **3.3. Reagentes Precusores Empregados**

Tendo em conta a metodologia para registro e interpretação dos padrões de difração de raios-X utilizados nos trabalhos desta tese, estão apresentados nesta seção os reagentes precusores, fonte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  utilizados e as devidas caracterizações físicas realizadas.

#### **3.3.1. O reagente $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ utilizado**

Em nossos trabalhos, o reagente precursor fonte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  teve por função formar a maior parte das matrizes cristalinas das fases em estudo. Desta forma, esperar-se-ia uma correspondência morfológica entre este reagente e os produtos sintetizados.

O reagente precursor fonte de trióxido de dialumínio utilizado foi a Alumina Calcinada APC-G da Alcoa, especificada como de pureza 99,7 % (0,1%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0,02%  $\text{SiO}_2$ , 0,02%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e tamanho de partículas entre 0,4  $\mu\text{m}$  e 60  $\mu\text{m}$ . O reagente era constituído por um particulado de coloração totalmente branca e tão finamente dividido que produzia uma fumaça branca (suspensão das partículas sólidas no ar) quando agitávamos a embalagem. Todos os trabalhos apresentados nesta tese foram realizados a partir do conteúdo da mesma embalagem.

Uma medida da distribuição de tamanho de partículas medida por sedígrafo com atenuação de raios-X, apresentada na FIG. 3.3, indicaria que os tamanhos de partículas variariam entre 0,8  $\mu\text{m}$  e 40  $\mu\text{m}$ , com pico da derivada da função acumulada de massa em 3,5  $\mu\text{m}$ . Nossas estimativas teóricas, a partir desta medida, indicariam que mais da metade das partículas deste reagente teriam tamanhos menores que 2  $\mu\text{m}$ , o pico da derivada distribuição em massa deveria estar em um tamanho maior que o pico da derivada da distribuição em número de partículas.

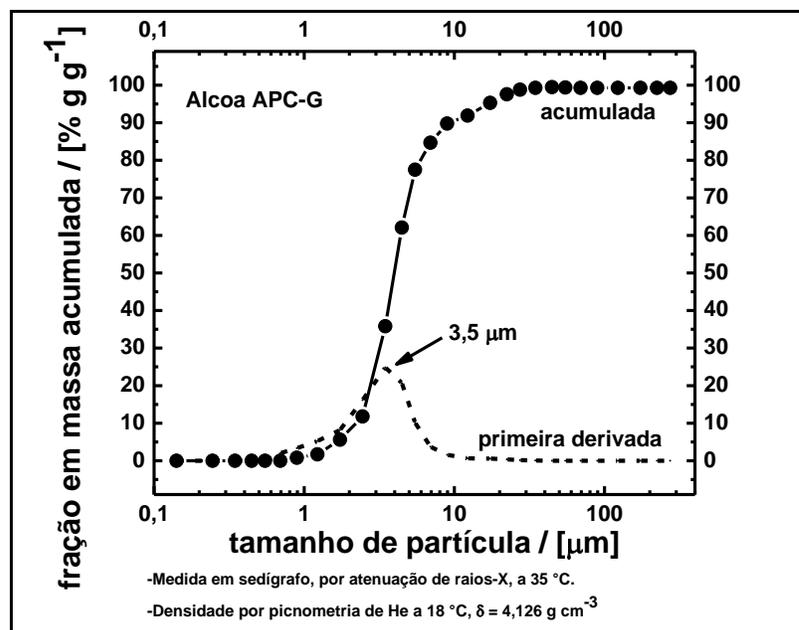


FIGURA 3.3 – Medida de distribuição de tamanho de partículas (em escala logarítmica) do reagente precursor fonte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizado.

A partir do padrão de difração de raios-X registrado para uma amostra do reagente fonte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , APC-G da Alcoa, apresentado na FIG. 3.4, apresentou todos os picos correspondentes ao padrão de referência do  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  na faixa de  $5^\circ 2\theta$  até  $70^\circ 2\theta$ , indicando que este reagente seria formado (a um nível de pureza compatível ao especificado pelo fornecedor) por  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ .

Em medidas de microscopia eletrônica de varredura, MEV, do reagente precursor fonte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ver FIG. 3.5), com uso de detector de elétrons secundários (que daria informações sobre a superfície das partículas), foi possível observar que este seria formado por partículas de tamanhos menores que  $20 \mu\text{m}$  (e muitas partículas menores que este tamanho) com formato de placas alongadas. O registro da forma e tamanho das partículas deste reagente foi imprescindível, pois foram utilizados como referências para avaliar morfologicamente o efeito das transformações em estado sólido que corresponderiam às reações envolvidas no sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ .

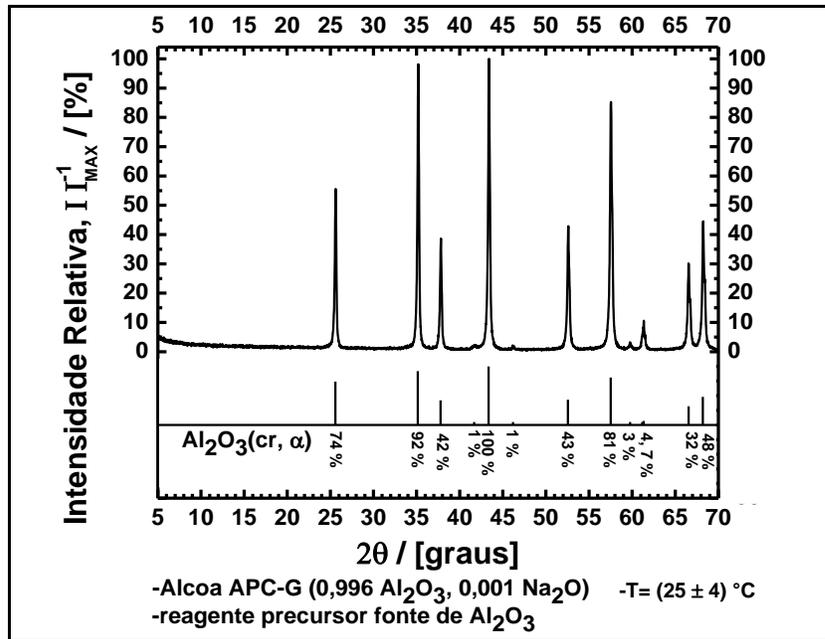


FIGURA 3.4 – Padrão de difração de raios-X de uma amostra da fonte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizada, APC-G da Alcoa. O padrão de linhas abaixo corresponde ao padrão de referência da fase  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ .

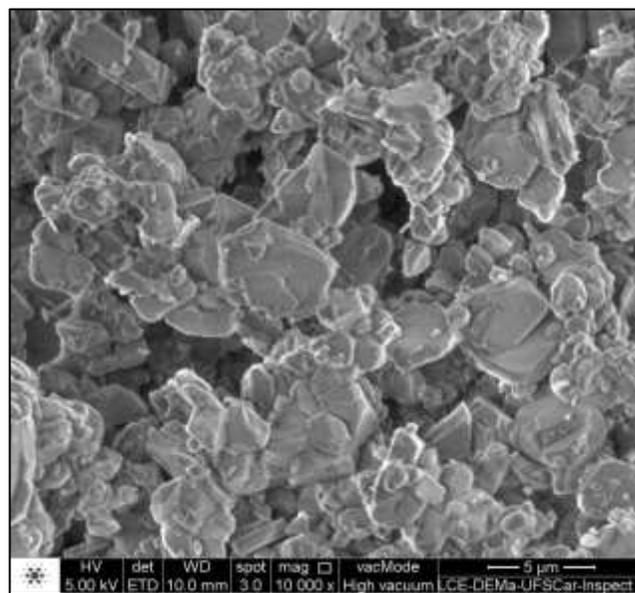


FIGURA 3.5 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma amostra da fonte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizada, APC-G da Alcoa. Imagem registrada em microscópio eletrônico de varredura FEI Inspect S 50.

### 3.3.2. O reagente $\text{Na}_2\text{CO}_3$ utilizado

Em nossos trabalhos, o reagente precursor fonte de  $\text{Na}_2\text{O}$  teve a função de sofrer decomposição (evoluindo gases) e deixando  $\text{Na}_2\text{O}$  no sistema como constituinte de algum componente na forma sólida.

O reagente precursor fonte de óxido de dissódio utilizado foi o carbonato de sódio anidro da Synth, especificado como de pureza 0,995 mas sem especificação sobre o tamanho de partículas. O reagente era constituído por um particulado de coloração totalmente branca e tão finamente dividido (aparentemente mais fino que o Alcoa APC-G) que também produzia fumaça branca quando agitávamos o frasco. Todos os trabalhos apresentados nesta tese foram realizados a partir do conteúdo do mesmo frasco.

Uma vantagem em se utilizar o carbonato de sódio como fonte precursora de  $\text{Na}_2\text{O}$  (ao invés de nitratos, nitritos, sulfatos, etc) seria a sublimação de  $\text{CO}_2(\text{g})$  (gás praticamente inerte nas condições em que trabalhamos) durante a decomposição deste sal. De forma conveniente, a decomposição do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  teria uma estequiometria unitária para formação de  $\text{Na}_2\text{O}$  (observado que poderíamos empregar a linguagem  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \equiv \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CO}_2$ ).

Seria importante assinalar que se atentou para a rápida absorção de vapores ácidos na superfície das partículas deste reagente quando exposto à atmosfera ambiente, o que poderia levar a erros sistemáticos no futuro preparo de misturas. A fim de atenuar este problema, o conteúdo do frasco matriz foi dividido em frascos para reagente em vidro, de forma que cada utilização deste reagente não significasse uma adicional contaminação atmosférica de todo conteúdo de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  que dispúnhamos. Desta forma, verificou-se não ser necessário o uso de caixas secas para manuseio deste reagente.

Medidas repetidas da distribuição de tamanho de partículas por sedígrafo com atenuação de raios-X com limite de detecção inferior de  $0,1 \mu\text{m}$ , não foram capazes de detectar sinais da distribuição de tamanho de partículas, indicando que esta deveria estar em tamanhos inferiores a  $0,1 \mu\text{m}$ .

A partir do padrão de difração de raios-X registrado para uma amostra do reagente fonte de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , carbonato de sódio anidro da Synth, apresentado na

FIG. 3.6, foi possível identificar todos os picos correspondentes ao padrão de referência do  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr}, \gamma)$  na faixa de  $5^\circ 2\theta$  até  $70^\circ 2\theta$ , indicando que este reagente seria formado (a um nível de pureza compatível ao especificado pelo fornecedor, 99,5 %) por  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr}, \gamma)$ .

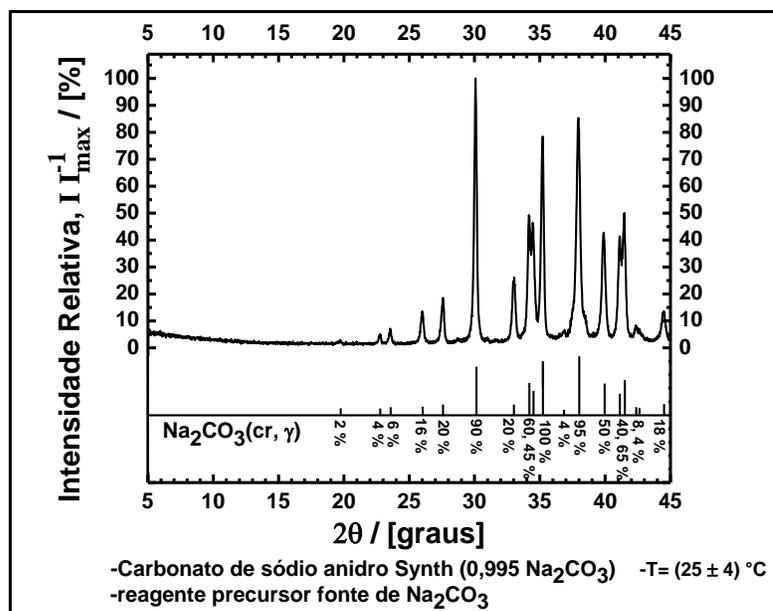


FIGURA 3.6 – Padrão de difração de raios-X de uma amostra da fonte de  $\text{Na}_2\text{O}$  utilizada, carbonato de sódio anidro da Synth. O padrão de linhas abaixo corresponde ao padrão de referência da fase  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr}, \gamma)$ .

### 3.4. Métodos para Síntese dos Particulados

Com o objetivo de obterem-se misturas físicas dos reagentes precursores com distintas composições químicas, apresentaremos nesta seção um procedimento capaz de promover a mistura física, com boa uniformidade, dos reagentes sem modificação aparente dos tamanhos de partículas.

Considere um sistema aberto de composição inicial



em que  $x_j$  corresponde à fração molar do  $j$ -ésimo componente, e A e NC corresponderiam à abreviações para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , respectivamente. O conteúdo em massa do  $j$ -ésimo componente seria dado por

$$w_j = \frac{m_j}{\sum_k m_k} = \frac{1}{\sum_k \frac{x_k M_k}{x_j M_j}} = \frac{1}{\sum_k \frac{\chi_k M_k}{\chi_j M_j}}, \quad (3.2)$$

em que  $j$  e  $k$  correspondem aos  $j$ -ésimos e  $k$ -ésimos componentes (ou constituintes, em uma abordagem teórica),  $m$  à massa,  $\chi$  à fração molar do constituinte,  $M$  à massa molar e  $w$  à fração em massa. Desta forma, as frações em massa dos componentes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  seriam dadas por

$$w_A = \frac{1}{\frac{x_A M_A}{x_{\text{NC}} M_{\text{NC}}} + 1} \quad (3.3)$$

e

$$w_{\text{NC}} = \frac{1}{\frac{x_{\text{NC}} M_{\text{NC}}}{x_{\text{A}} M_{\text{A}}} + 1}. \quad (3.4)$$

Ao longo dos tratamentos térmicos realizados para que as transformações químicas necessárias para as sínteses ocorressem, a composição dos componentes das misturas preparadas, em seu estado inicial,



variariam (por decomposição do  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr})$  que sublima  $\text{CO}_2(\text{g})$ ) à composição dos constituintes ao estado final (aquela utilizada para representar a composição no diagrama de equilíbrio fases), dada por



em que seria mantida a relação

$$\frac{(x_{\text{A}})_0}{(x_{\text{NC}})_0} = \frac{(\chi_{\text{A}})_0}{(\chi_{\text{N}})_0} = \frac{(\chi_{\text{A}})_f}{(\chi_{\text{N}})_f} \quad (3.7)$$

Desta forma, a partir das EQ. 3.3, EQ. 3.4 e EQ. 3.7, foi possível idealizar sistemas abertos de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr}, \gamma)$  que, após a decomposição do carbonato de sódio, evoluiriam para um estado final com certa composição química no diagrama de equilíbrio de fases.

Nos resultados apresentados nesta tese, a composição química do sistema está assinalada como as razões  $(\chi_{\text{A}}/\chi_{\text{N}})_0$  e  $(\chi_{\text{A}}/\chi_{\text{N}})_f$ , aos estados inicial e final, respectivamente. Estas quantidades, embora correspondam à variação de duas quantidades físicas,

- i. apresentariam relações praticamente lineares com a fração molar de  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ao longo da região de composições químicas variáveis da  $\text{Na-}\beta''\text{-alumina}$  ( $\text{cr}$ ,  $\approx 5\frac{1}{3} \leq (\chi_A/\chi_N) \leq 7$ ) e  $\text{Na-}\beta\text{-alumina}$  ( $\text{cr}$ ,  $\approx 9 \leq (\chi_A/\chi_N) \leq 11$ ) (mostrada na FIG. 3.8),
- ii. expressariam a composição química do sistema de uma forma estequiométrica: como um certo número de partes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por unidade de  $\text{Na}_2\text{O}$ , e
- iii. como observado na FIG. 3.7, corresponderia a uma transformada da variável do eixo de composição química no diagrama de fases, de forma que seria uma forma conveniente de representar os nossos resultados (já que estes foram, em sua vasta maioria, na região de  $\chi_A$  de 0,833 até 0,917, correspondente a  $\chi_N$  de 0,083 até 0,167).

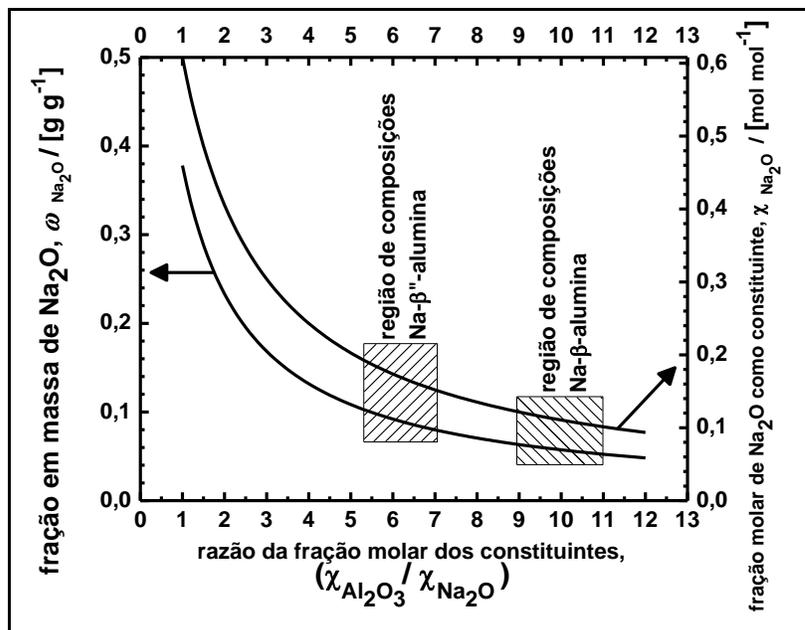


FIGURA 3.7 – Relação entre as frações em massa e molar do constituinte  $\text{Na}_2\text{O}$  e a razão das frações molares dos constituintes,  $\chi_A/\chi_N$ .

### 3.4.1. Método para obtenção de misturas físicas dos reagentes precursores

Nesta seção, está apresentado o método utilizado para obtenção das misturas físicas dos particulados de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr}, \gamma)$  utilizadas nos trabalhos desta tese.

A mistura física dos particulados buscou promover a melhor uniformização (possível ao nosso nível instrumental) dos reagentes precursores sem que houvesse modificações nos tamanhos de partículas.

As frações em massa para cada reagente correspondente à composição química desejada foi utilizada para determinar a massa dos reagentes pesados.

Para isto, os reagentes precursores foram pesados, em béqueres usados como tara, em balança analógica Mettler H20 com possibilidade de nível de exatidão na ordem de  $10^{-5}$  g. Todavia, devido às constantes vibrações (oriundas de geradores, motores, etc) na estrutura de prédio em que está localizado o Laboratório do Grupo de Eletroquímica e Polímeros, GEP/DQ/UFSCar campus São Carlos, em que estes trabalhos foram realizados, foi possível atingir reprodutibilidade nos registros de amostras de alumínio (supostamente de massa estável em ambiente atmosférico se manuseado cuidadosamente com uso de luvas) na ordem de  $10^{-4}$  g. Por este motivo, estão apresentadas medidas de massa (e consequentemente de variação em massa) com esta ordem de precisão. O reagente precursor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi sempre pesado prévio ao reagente  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a fim de atenuar o período de exposição do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à atmosfera ambiente.

Após pesados, o conteúdo do béquer contendo o reagente fonte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi transferido para o béquer contendo o reagente fonte de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a fim de minimizar os erros sistemáticos de diminuição do teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  (constituente minoritário). A este béquer (contendo os dois reagentes) foi adicionado álcool isopropílico na proporção de 1 mL por grama de mistura, a fim de formar uma suspensão com consistência mais fluida que o ponto de pasta. O álcool isopropílico foi escolhido por apresentar negligenciável absorção de vapor de água e por não solubilizar os dois reagentes, agindo apenas como um veículo sem água. Em seguida, adicionou-se uma barra magnética e (com o uso de um agitador

magnético) submeteu-se este sistema à agitação (na menor intensidade capaz de formar vórtex) por 1 h. Em seguida, o conteúdo do béquer (reagentes e álcool) foi transferido para um recipiente tipo barca em alumínio e, para vaporização do álcool isopropílico, levado à estufa (por no mínimo 200 h) a 200 °C.

A partir deste procedimento, a mistura física dos reagentes foi, aparentemente, satisfatória para os teores iniciais do reagente precursor fonte de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (constituente minoritário de todas nossas misturas). Provavelmente, este método não seria recomendado para a uniformização de componentes no teor de dopantes e em escalas superiores às laboratoriais.

Registros dos padrões de difração de raios-X de amostras das misturas  $(x_A)_0 = 0,500$  e  $(x_{\text{NC}})_0 = 0,500$  ( $(\chi_A/\chi_N) = 1$ , apresentado na FIG. 3.8) e  $(x_A)_0 = 0,833$  e  $(x_{\text{NC}})_0 = 0,167$  ( $(\chi_A/\chi_N) = 5$ , apresentado na FIG. 3.9), indicariam que as misturas físicas, ao estado final, seriam compostas por  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr}, \gamma)$  em proporções adequadas às composições químicas das misturas (vide os picos correspondentes ao  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr}, \gamma)$  como mais intensos na FIG. 3.9). Valeria a pena ressaltar que o sinal de baixa intensidade entre 7 e 8 °2 $\theta$  poderia corresponder à presença minoritária de fases do tipo *beta alumina* oriunda do reagente precursor fonte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , o que estaria de acordo à impureza de  $\text{Na}_2\text{O}$  neste reagente. Todavia, a aparição de apenas um pico não seria suficiente para uma interpretação confiável. Este pico não foi mais registrado quando misturas físicas foram submetidas por tratamentos térmicos até 900 °C (temperatura abaixo do necessário para formar a fase Na- $\beta''$ -alumina(cr))

Em medidas de microscopia eletrônica de varredura, MEV, da mistura física  $(x_A)_0 = 0,833$  e  $(x_{\text{NC}})_0 = 0,167$ ,  $(\chi_A/\chi_N) = 5$ , pouco mais rica em  $\text{Na}_2\text{O}$  que o limite superior do teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  na Na- $\beta''$ -alumina, apresentada na FIG. 3.10, poderíamos afirmar que esta mistura física seria muito similar à imagem registrada para uma amostra do reagente precursor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , apresentada na FIG. 3.6, na qual se observam partículas tipo placas de tamanho inferiores a 20  $\mu\text{m}$  e grãos de até 5  $\mu\text{m}$ . As partículas do reagente precursor de  $\text{Na}_2\text{O}$ , sendo de tamanho inferior a 0,1  $\mu\text{m}$  (como já discutido) e correspondendo a cerca de 17 % em mol, seriam muito difíceis de distinguir e, mesmo com uso de detector de elétrons retroespalhados, não foram detectadas regiões com sinais destas partículas. A única

comprovação que elas constituem o sistema em questão foi o fato de nós introduzirmos este reagente à mistura e que, quando esta foi submetida a posteriores tratamentos térmicos houveram evidências acerca da conversão completa às fases  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$  e  $\text{Na}\text{-}\beta''\text{-alumina}(\text{cr})$ .

Portanto, poderíamos concluir que o método de mistura não modificaria as propriedades morfológicas dos reagentes precursores, apenas os uniformizaria por acomodamento das partículas.

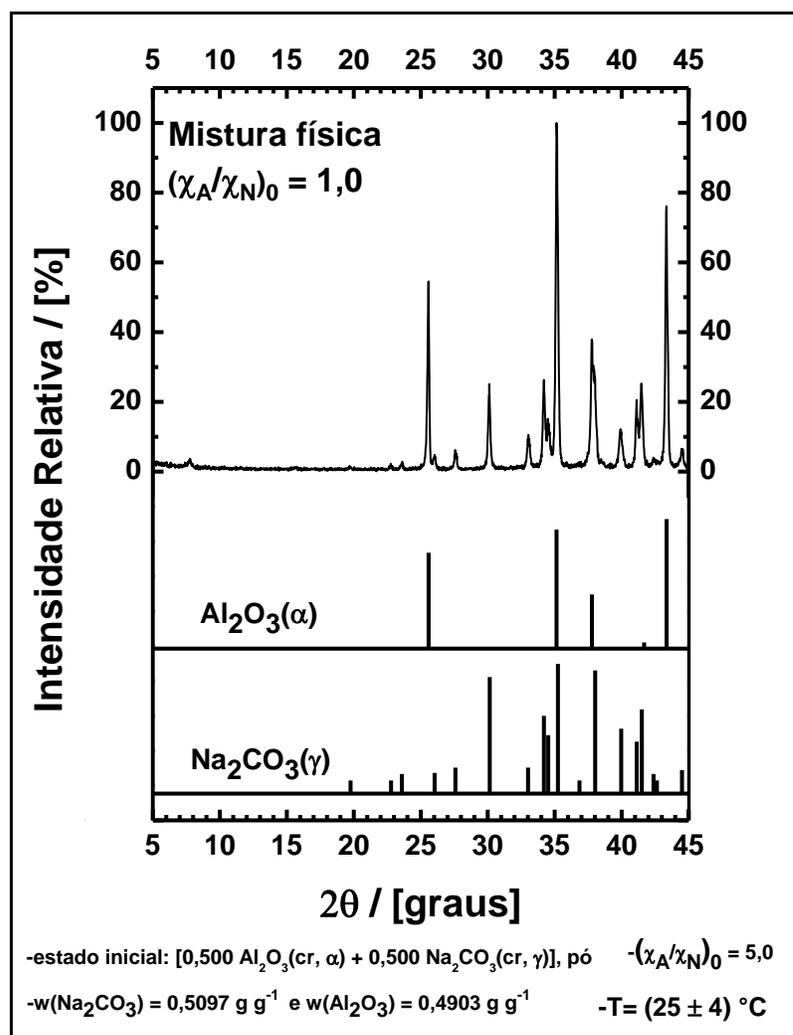


FIGURA 3.8 – Padrão de difração de raios-X de uma amostra da mistura física  $(x_A)_0 = 0,500$  e  $(x_{\text{NC}})_0 = 0,500$ ,  $(\chi_A/\chi_N) = 1$ , na região de composição química do aluminato de sódio,  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$ .

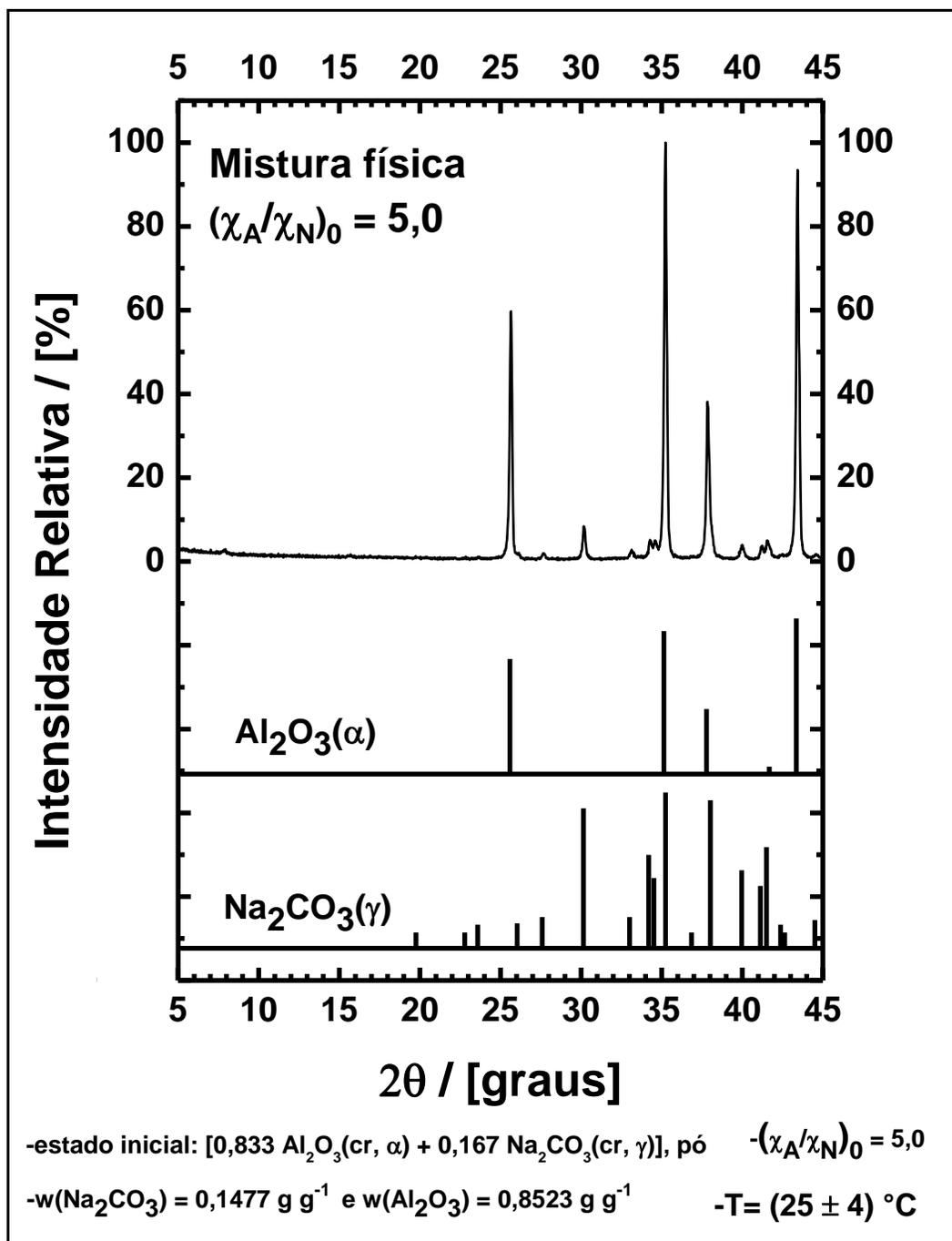


FIGURA 3.9 – Padrão de difração de raios-X de uma amostra da fonte de Na<sub>2</sub>O utilizada, carbonato de sódio anidro da Synth. O padrão de linhas abaixo corresponde ao padrão de referência da fase Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(cr, γ).

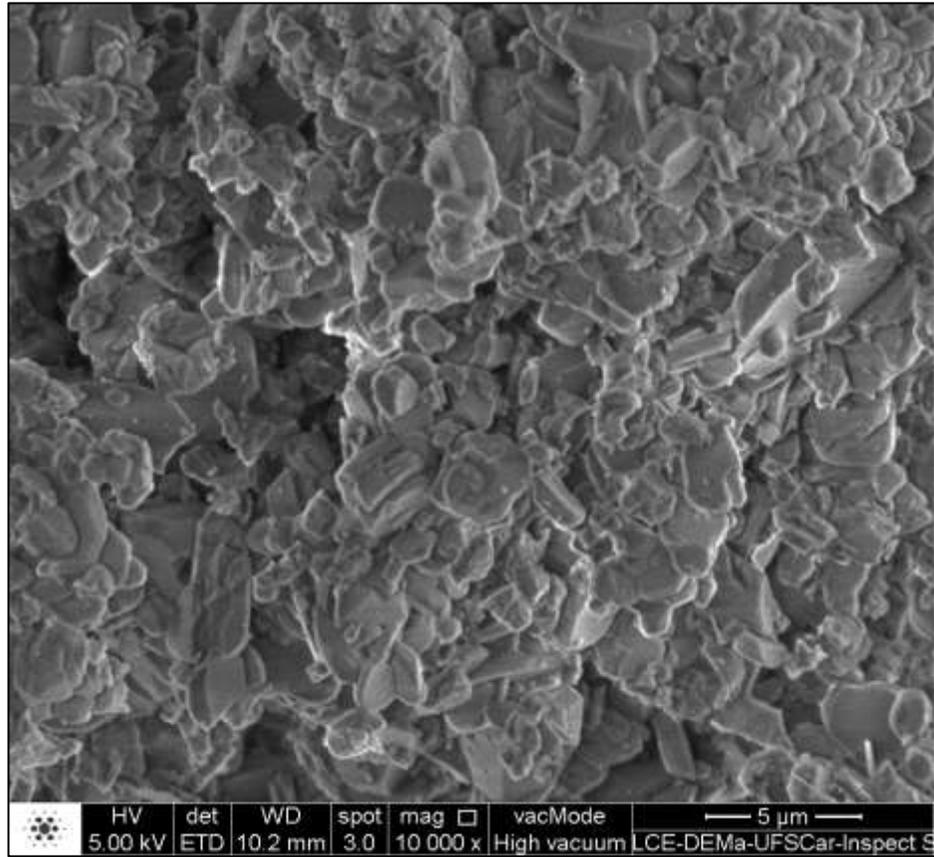


FIGURA 3.10 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma amostra da mistura física  $(x_A)_0 = 0,833$  e  $(x_{NC})_0 = 0,167$ ,  $(\chi_A/\chi_N) = 5$ . Imagem registrada em microscópio eletrônico de varredura FEI Inspect S 50.

### 3.4.2. Método para produzir $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$ particulado

Nesta seção, está apresentado um método desenvolvido (a partir de nossos trabalhos) para produção de  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$  particulado (com conversão quase unitária) a partir de misturas físicas dos reagentes precursores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ . A fase  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$  seria produzida por decomposição do  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr})$ , seguida de reação com a fase  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ .

A fase  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$  foi produzida por tratamento térmico de misturas físicas de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{poli-cr}, \alpha, (x_A)_0 = 0,500, (w_A)_0 = 0,4903 \text{ g g}^{-1})$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{poli-cr}, \gamma, (x_{\text{NC}})_0 = 0,500, (w_{\text{NC}})_0 = 0,5097 \text{ g g}^{-1})$  em condições de sistema aberto por 100 h a  $(850 \pm 5)^\circ\text{C}$  em forno mufla EDG 3000 (câmara de aquecimento cubóide,  $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$ , com sensor termopar tipo K (cromel-alumel, posicionado através da face traseira a 3 cm acima do centroide da tampa do cadinho) em cadinho cilíndrico de fundo chato com tampa (diâmetro de 80 mm, altura de 30 mm, espessura de 3 mm, já apresentado na FIG. 3.2), ambas em  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ , posicionado no centroide da base da câmara.

Os programas de temperatura variável no tempo dos tratamentos térmicos empregados foram controlados de forma digital (por um gabinete de controle de temperatura retroalimentado pelo termopar, construído neste trabalho, com aquecimento a  $+5^\circ\text{C min}^{-1}$  da temperatura ambiente até  $850^\circ\text{C}$ , seguido do período isotérmico de 100 h a  $850^\circ\text{C}$ , seguido de resfriamento por  $-5^\circ\text{C min}^{-1}$  de  $850^\circ\text{C}$  até  $200^\circ\text{C}$ , em que o reator foi removido do forno nesta temperatura e a amostra armazenada enquanto quente. Este programa de temperatura assinalado está apresentado graficamente na FIG. 3.11.

Para três amostras da mesma mistura inicial separadamente tratadas termicamente, registraram-se perda de massa correspondente a variações relativas reprodutíveis de  $\Delta_0^f m m_0^{-1} = -21,2\%$ , compatíveis (em módulo) à fração em massa de  $\text{CO}_2$  (na forma de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) na mistura física em seu estado inicial, 21,16%. O padrão de difração de raios X dos produtos sólidos está apresentado na FIG. 3.12. Se a fração em massa fosse utilizada como uma medida do grau de conversão do processo, este seria maior que a unidade (mas estaria compatível ao erro experimental).

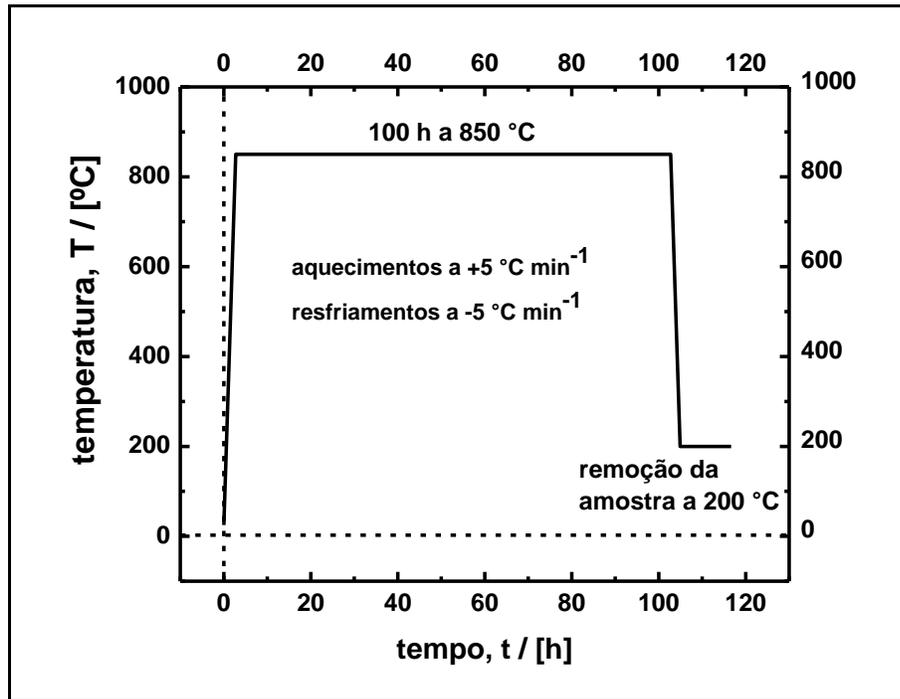


FIGURA 3.11 – Programa de temperatura variável no tempo empregados no tratamento térmico do método para produção da fase  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$ .

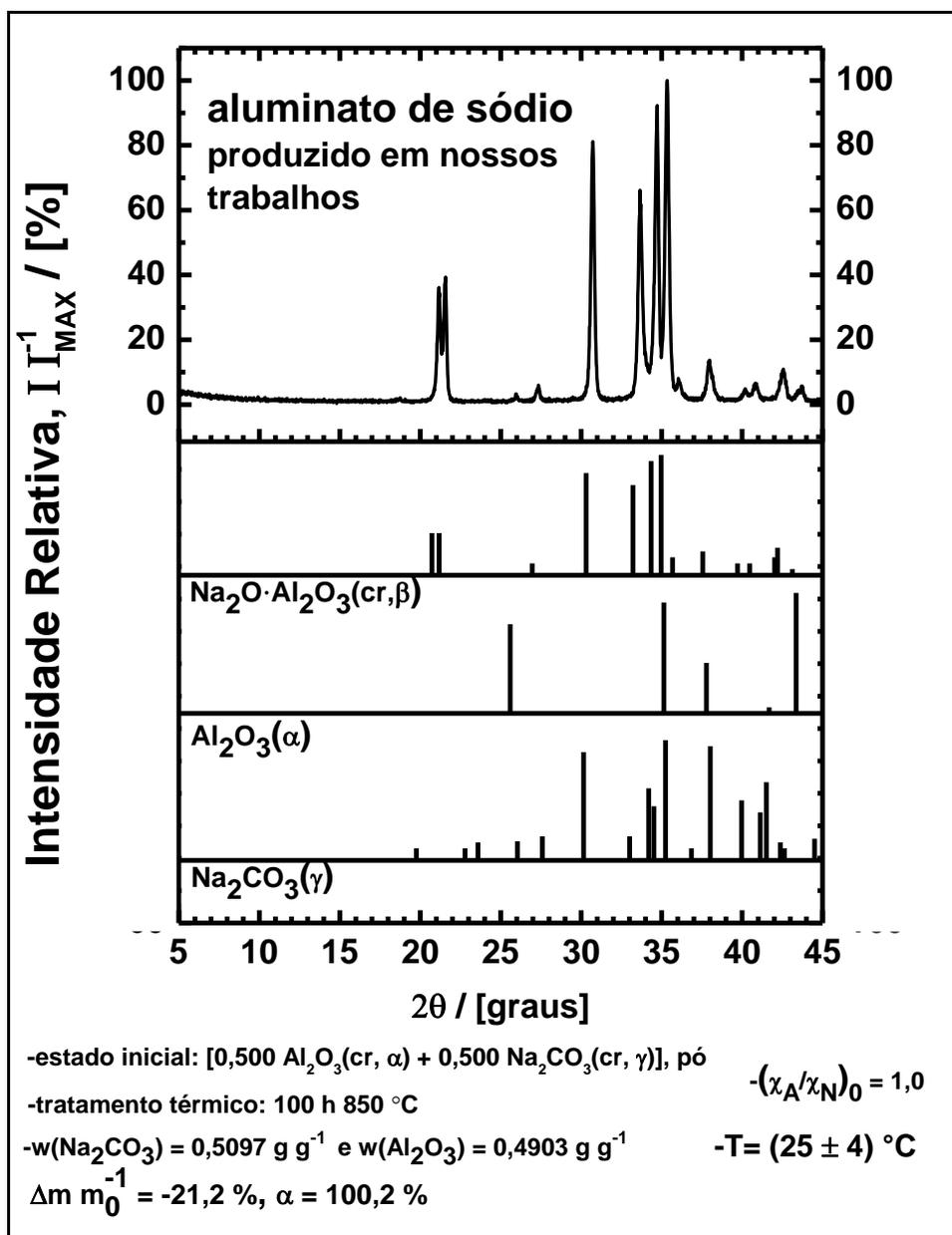


FIGURA 3.12 – Padrão de difração de raios-X de uma amostra de aluminato de sódio produzido em nossos trabalhos. Os padrões de linhas abaixo correspondem aos padrões de referência das fases  $Na_2O \cdot Al_2O_3(cr, \beta)$ ,  $Al_2O_3(cr, \alpha)$  e  $Na_2CO_3(cr, \gamma)$ .

Em medidas de microscopia eletrônica de varredura, MEV, de uma amostra da fase  $Na_2O \cdot Al_2O_3(cr)$  produzida, apresentada na FIG. 3.13, foram

observadas partículas tipo placas de tamanho inferiores a 20  $\mu\text{m}$  e grãos de até 5  $\mu\text{m}$ . Poderíamos afirmar que houve transformações morfológicas em relação à imagem registrada para o reagente precursor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A amostra da fase  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$  produzida também seria constituída por partículas tipo placas (algumas muito alongadas) e com extremidades arredondadas (em contraste ao reagente precursor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que apresentaria partículas de até 10  $\mu\text{m}$  e grãos alongados de até 5  $\mu\text{m}$ ).

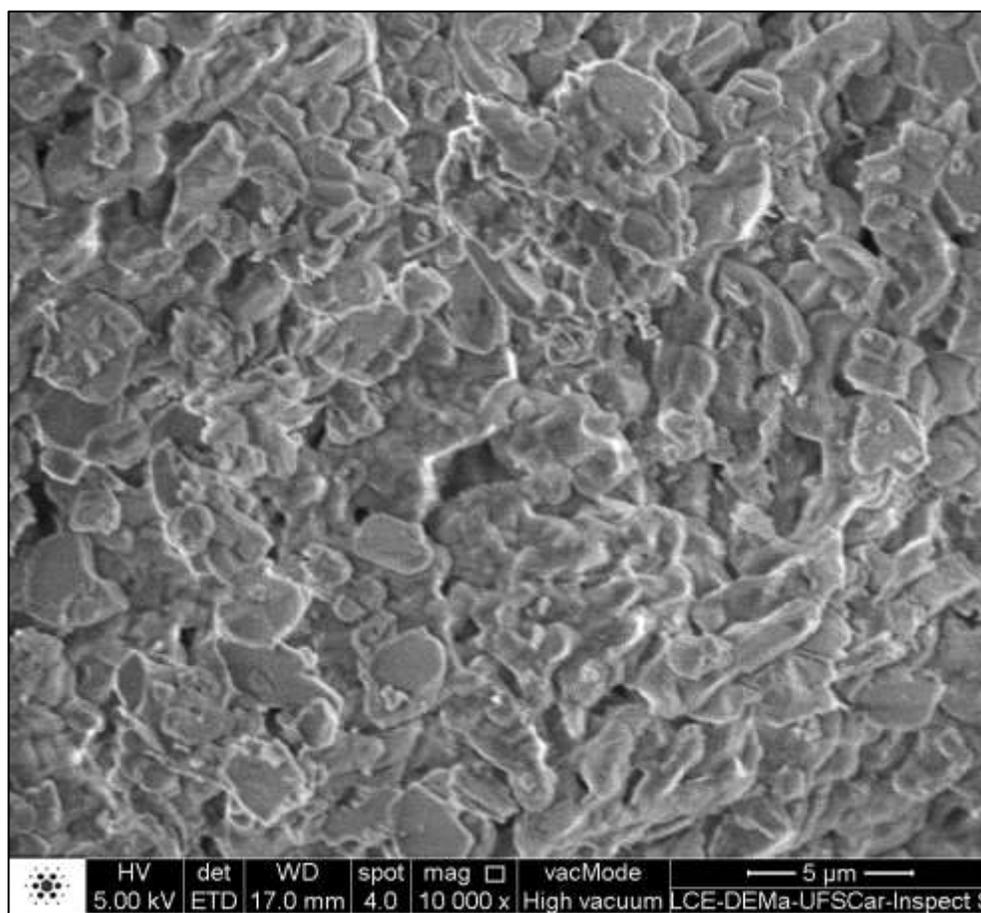


FIGURA 3.13 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma amostra da fase  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$  particulada produzida em nossos trabalhos. Imagem registrada em microscópio eletrônico de varredura FEI Inspect S 50.

### 3.4.3. Método para produzir Na-β''-alumina(polícr) particulada

Nesta seção, está apresentado um método desenvolvido (também a partir de nossos resultados) para produção da fase Na-β''-alumina(cr) particulada a partir de misturas físicas dos reagentes precursores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>O já apresentados. A fase Na-β''-alumina(cr) também seria produzida por reação do Na<sub>2</sub>O com a fase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α). Neste caso, o Na<sub>2</sub>O seria oriundo da fase Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr), produzida após a decomposição do Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(cr), que ocorreria a temperaturas mais baixas.

A fase Na-β''-alumina(cr) (em uma forma aparentemente monofásica) foi produzida por tratamento térmico de misturas físicas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(polícr, α,  $(x_A)_0 = 0,833$ ,  $(w_A)_0 = 0,8279 \text{ g g}^{-1}$ ) e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(polícr, γ,  $(x_{NC})_0 = 0,167$ ,  $(w_{NC})_0 = 0,1721 \text{ g g}^{-1}$ ) ( $(x_A/x_{NC})_0 = 6$ ) em condições de sistema aberto por 3 h a  $(1200 \pm 10) \text{ }^\circ\text{C}$  em forno tubular horizontal construído em nossos trabalhos. A câmara de aquecimento do reator era cilíndrica (interior do tubo cerâmico), diâmetro interno 54 mm × comprimento 500 mm, com sensor termopar tipo S (platina-ródio/platina) posicionado no interior do tubo tocando o reator. A mistura particulada era contida em reator cuboide de fundo chato com tampa (80 mm × 40 mm × 30 mm, espessura de 2 mm, já apresentado na FIG. 3.2), ambas em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α). O reator era posicionado no centroide da face cilíndrica interna inferior do tubo.

Os programas de aquecimento empregados foram controlados de forma digital (também por gabinete de controle de temperatura capaz de fornecer 7 kW (32 A(ca) a 220 V(ca)), construído em nossos trabalhos, a ser apresentado na seção 3.7.2 Gabinete Controlador de Temperatura) retroalimentado por um termopar na câmara dos elementos de aquecimento do forno (externa ao tubo cerâmico). A temperatura do reator (no interior do tubo) era registrada com um segundo termopar tipo S posicionado por dentro do tubo tocando o reator. Os aquecimentos eram realizados a  $+5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  da temperatura ambiente até  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ , seguido de um período isotérmico de 3 h a  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ , seguido de resfriamento por  $-5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  de  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  até  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , com remoção do reator do forno e armazenamento das amostras a quente.

O programa de temperatura variável no tempo para o tratamento térmico proposto para produção da fase Na-β''-alumina(cr) está apresentado na FIG. 3.14.

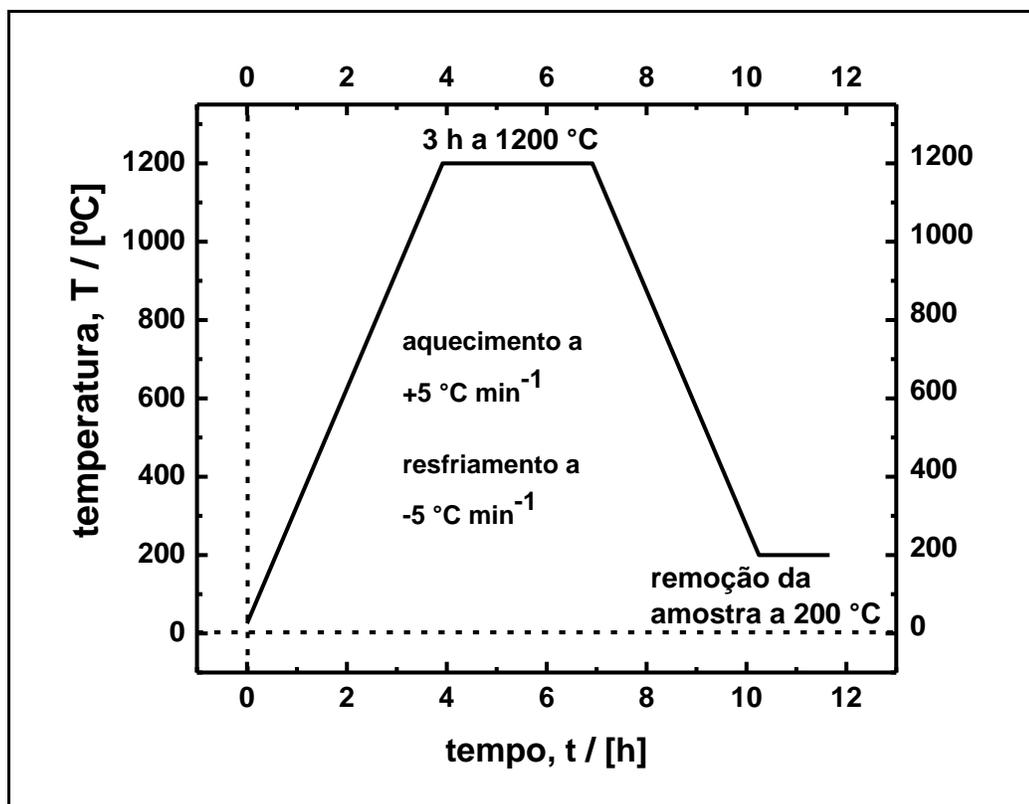


FIGURA 3.14 – Programa de temperatura variável no tempo empregados no tratamento térmico do método para produção da fase Na-β''-alumina(cr).

Para trinta amostras da mesma mistura inicial separadamente tratadas termicamente, registraram-se variação relativa em massa reprodutíveis de  $\Delta_0^f m m_0^{-1} = (-7,4 \pm 0,1) \%$ , compatíveis (em módulo) à fração em massa de CO<sub>2</sub> (na forma de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) na mistura física em seu estado inicial, 7,5 %. Este fato indicaria que o nível de perda de Na<sub>2</sub>O por sublimação incongruente seria (caso mensurável) muito pequeno, sendo praticamente negligenciável para o produto do tratamento térmico assinalado.

Em medidas de difração de raios-X, os padrões registrados para as amostras apresentaram sempre o mesmo padrão de picos, mas não correspondiam

aos picos presentes nos padrões de referência das fases  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$  e, tampouco,  $\text{Na}-\beta$ -alumina(cr). Um padrão de difração de uma amostra de  $\text{Na}-\beta''$ -alumina(cr) (reprodutível) produzida por tratamento térmico por 3 h a  $1200^\circ\text{C}$  de uma mistura inicial  $(x_A/x_{\text{NC}})_0 = 6$  está apresentado na FIG. 3.15.

Em medidas de microscopia eletrônica de varredura de amostras da fase  $\text{Na}-\beta''$ -alumina(cr) produzida (ver FIG. 3.16), observou-se uma morfologia distinta do precursor  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  (já apresentado na FIG. 3.5) mas que seria compatível a uma modificação desta morfologia produzida por reações em estado sólido. Foram observados (o que poderíamos interpretar como) partículas arredondadas inferiores a  $10\ \mu\text{m}$  formadas por grãos semelhantes a placas de até  $5\ \mu\text{m}$ .

Este tipo de morfologia de partículas seria difícil de sinterizar, já que a curvatura em superfícies planas é igual a zero. Comparativamente, os gradientes de potencial químico e eletroquímico locais seriam menores que quando comparadas aos sistemas com partículas esféricas ou arredondadas (de grandes curvaturas superficiais).

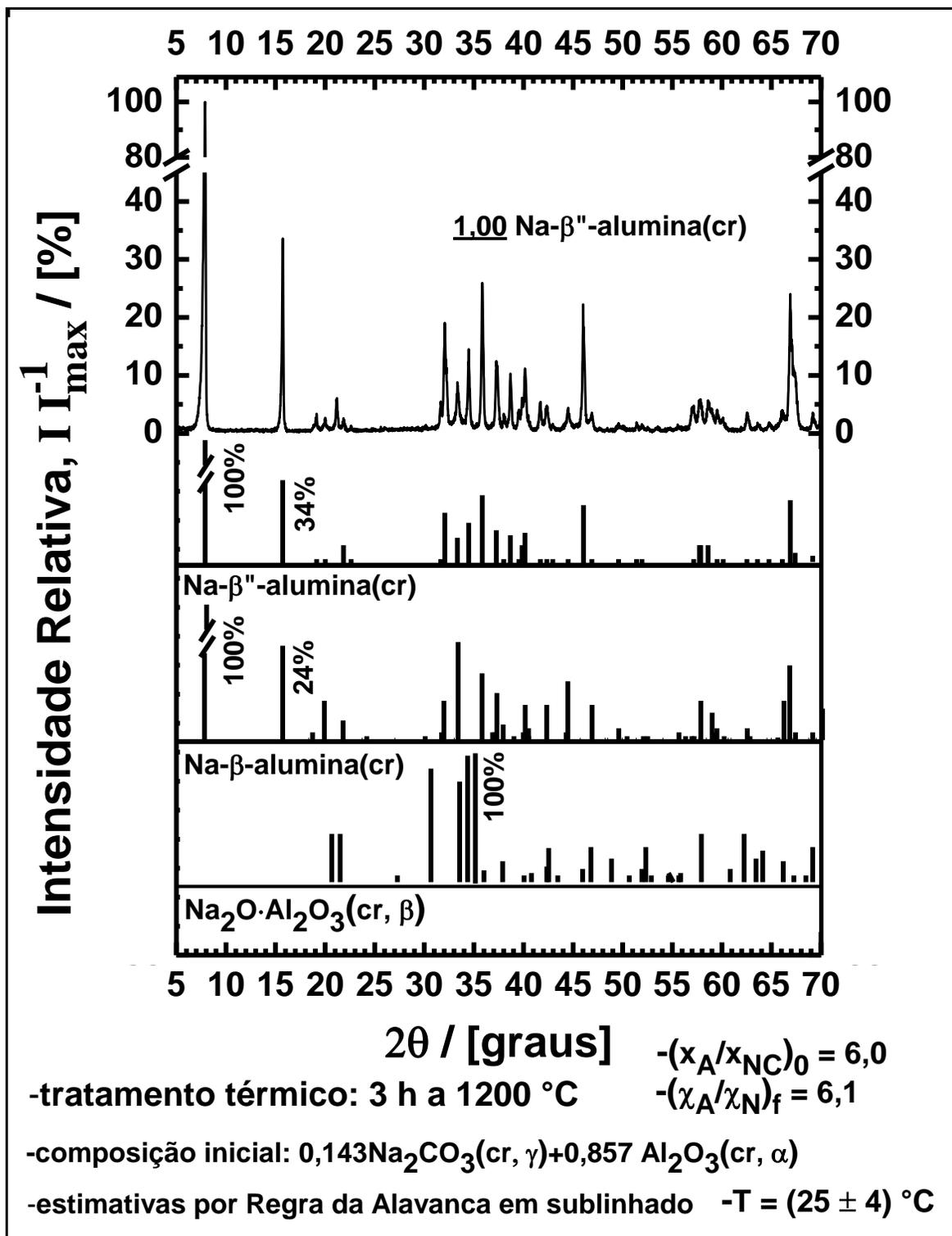


FIGURA 3.15 – Padrão de difração de raios-X do produto, ao estado final, a partir de misturas físicas  $(x_A/x_{NC})_0 = 6$ , submetidas por 3 h a 1200 °C. Chamamos a atenção do leitor para a descontinuidade no eixo de intensidade.

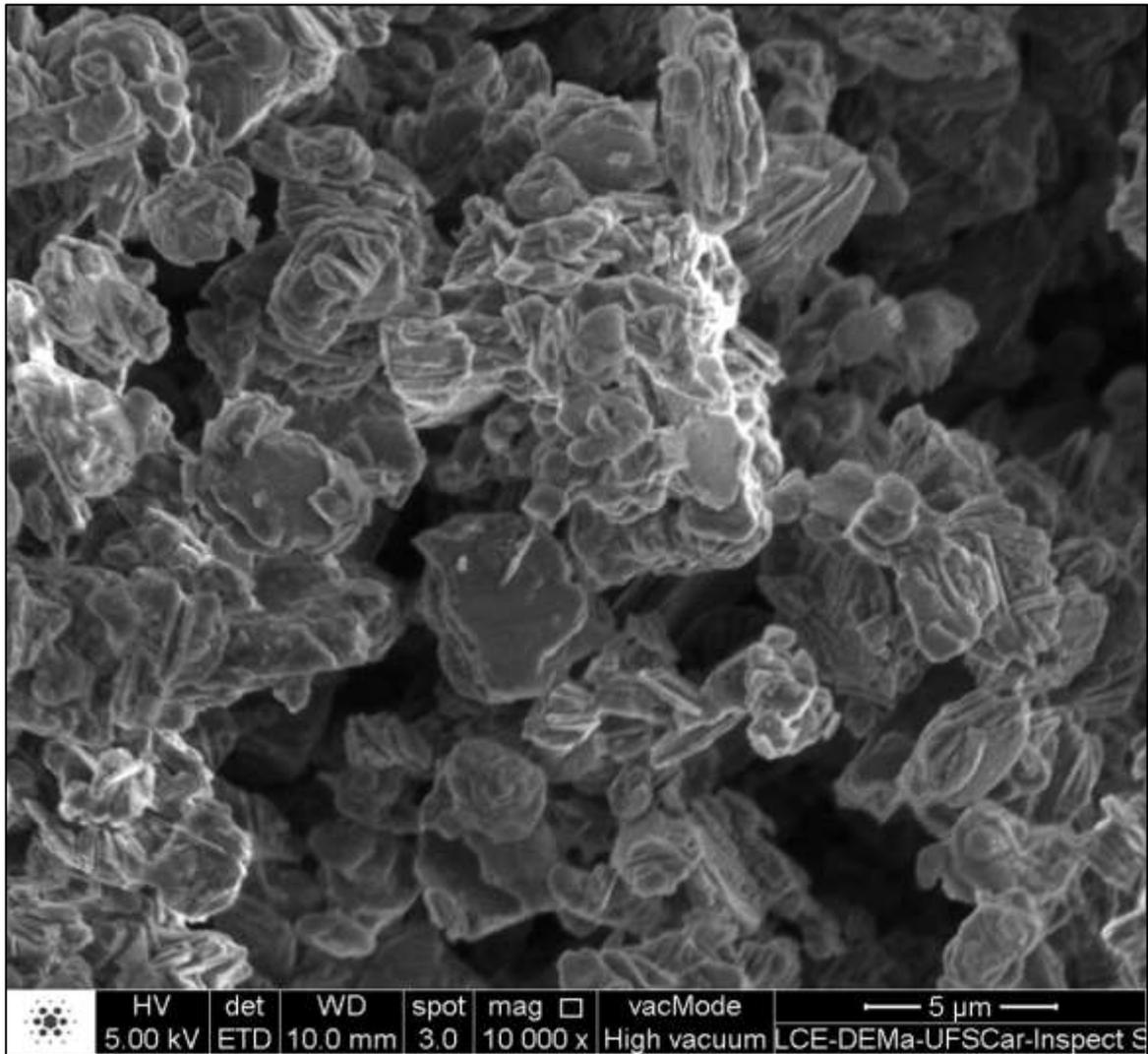


FIGURA 3.16 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma amostra da fase Na-β''-alumina(cr) particulada produzida em nossos trabalhos. Imagem registrada em microscópio eletrônico de varredura FEI Inspect S 50.

### **3.5. Método para Produção de Membranas Sinterizadas de Na- $\beta''$ -alumina**

Com o objetivo de produzir membranas planas de Na- $\beta''$ -alumina(cr), primeiramente, elegeu-se a geometria de placas planas circulares. Esta geometria seria fundamental para nossos estudos eletroquímicos com passagem de corrente iônica contínua, pois

- i. corresponderia a uma grande área transversal e (até o quanto for possível) pequena espessura, conferindo maior condutividade (menor resistência iônica) às membranas, e
- ii. como mais importante, possibilitaria a construção de células eletroquímicas que permitiriam que as linhas de corrente sejam (o mais idealmente possível) perpendiculares às superfícies mergulhadas (no eletrólito) da membrana. Esta característica possibilitaria uma melhor distribuição uniforme da densidade de corrente que flui através da membrana, fundamental para nossos estudos.

Desta forma, a produção de membranas envolveria uma etapa de conformação da Na- $\beta''$ -alumina(cr) particulada (a ser apresentada na seção 3.5.1. Método para produzir corpos a verde de Na- $\beta''$ -alumina ), seguida de uma etapa de sinterização (a ser apresentada na próxima seção, 3.5.2. Método para sinterizar corpos a verde de Na- $\beta''$ -alumina).

### 3.5.1. Método para produzir corpos a verde de Na-β''-alumina

Para obterem-se corpos a verde de Na-β''-alumina(cr), realizou-se a conformação do particulado por prensagem uniaxial (com ação unidirecional) em um molde metálico para placas planas circulares de diâmetro interno de 50 mm (composto por dois pistões, uma camisa e duas chapas metálicas para apoio (200 mm × 200 mm × 10 mm), apresentados na FIG. 3.17), sob ação de prensa hidráulica manual (Skay 30 TON, até 65 MPa).

O molde metálico utilizado (apresentado na FIG. 3.17) foi construído em aço ferramenta VC-131 (85,55 % Fe, 11,5 % Cr, 2,1 % C, 0,7 % W, 0,15 % V) temperado (para aumentar a dureza) e revenido (para aliviar tensões). As chapas de apoio eram em aço de alta dureza que dispúnhamos no laboratório.

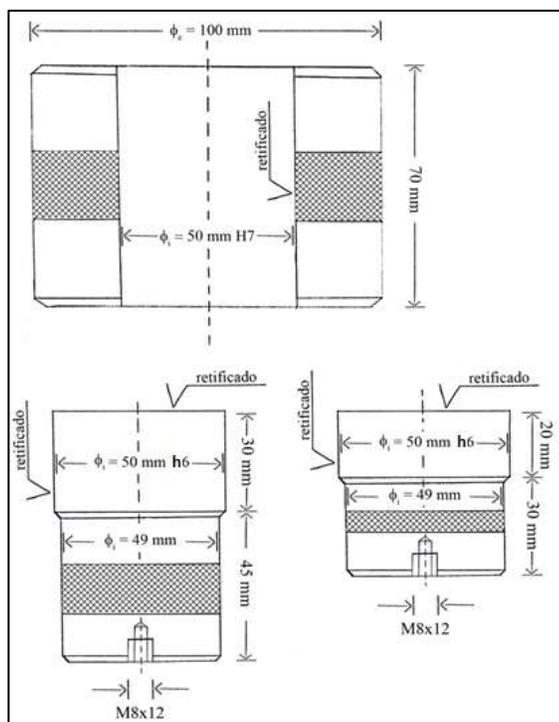


FIGURA 3.17 – Três peças do molde metálico para produção de corpos a verde com geometria de placas planas circulares. As duas chapas metálicas para apoio foram omitidas nesta representação. Estas três peças foram construídas em aço VC-131, temperado e revenido. M8x12 assinala um tipo de rosca.

Os corpos a verde de Na- $\beta''$ -alumina(cr) foram conformados sem o uso de agentes ligantes e/ou lubrificantes. Embora houvessem claros benefícios reportados na literatura acerca do uso destes agentes, buscamos minimizar o número de variáveis que não controlávamos no sistema. A conformação foi realizada reprodutivelmente da seguinte forma:

- A. Posicionou-se horizontalmente na base da prensa a primeira chapa metálica e, sobre essa, o conjunto *pistão menor* inserido na *camisa* (centralizados à chapa).
- B. Adicionou-se, com uma espátula metálica, cerca de 10 g do particulado ao interior da camisa e buscou-se dispô-lo em uma geometria mais próxima possível a de uma placa plana circular. Esta massa, pesada previamente, seria o suficiente para produzir corpos a verde com espessuras de aproximadamente 3 mm (um limite inferior prático de espessura suficiente para que obtivéssemos uma baixa frequência de fraturas dos corpos a verde durante o manuseio).
- C. Inseriu-se o *pistão maior* no furo da *camisa* acima do material particulado, e levemente pressionou-se e girou-se este pistão (com as mãos), a fim de assegurar que o *pistão maior* não estaria impedido de se movimentar.
- D. Posicionou-se horizontalmente e de forma centralizada a segunda chapa metálica em cima do pistão maior.
- E. A fim de realizar uma primeira compactação, ao conjunto descrito acima, aplicou-se durante 10 min uma pressão uniaxial de +10 MPa. Nesta etapa, esperava-se que houvesse apenas um rearranjo das partículas de forma a ocuparem melhor os espaços vazios reais na matriz porosa (FISCHMEISTER, 1982). Resultados satisfatórios foram observados para períodos tão pequenos quanto 1 min à pressão de +5 MPa. Todavia, o prolongamento deste período à pressão assinalada resultou em uma diminuição acentuada da frequência de rejeição dos corpos a verde por não conformidade.
- F. Aliviou-se a pressão aplicada à zero (removendo de contato o pistão da prensa e a segunda chapa metálica) e, a fim de deixar migrar os gases aprisionados durante a compactação do material particulado, deixou-se repousar por 5 min (este período seria (superestimadamente)

compatível aos tempos de relaxação para processos de difusão de gases pressurizados em matrizes porosas).

- G. A fim de obter o nível final de compactação desejado, aplicou-se durante 10 min uma pressão uniaxial de +28 MPa. Embora a distribuição e a propagação de forças (nas áreas de contato entre as partículas) no corpo a verde.
- H. Aliviou-se a pressão aplicada a zero (com muito cuidado para evitar movimentações por restituição elástica do corpo a verde) e passou-se à remoção do corpo a verde. Neste ponto, os pistões sempre encontravam-se impossibilitados de serem removidos manualmente da camisa sem causar danos ao corpo a verde.
- I. Com cuidado para evitar quaisquer choques mecânicos, removeu-se a segunda chapa metálica e o conjunto de três peças cilíndricas do molde foi girado verticalmente 180 ° de forma a repousar de ponta-cabeça sobre a primeira chapa (apoiada sobre a base da prensa) Nesta etapa, as três peças encontravam-se impossibilitados mecanicamente de se mover, nem por ação da gravidade tampouco manualmente.
- J. Como um artifício para remoção do corpo a verde, um pedaço cilíndrico de PVC ( $D = 80 \text{ mm} \times L = 40 \text{ cm} \times \text{espessura} = 2 \text{ mm}$ ) foi posicionado horizontalmente (de forma concêntrica ao furo do molde) sobre a camisa (de ponta-cabeça) e sobre ela a segunda chapa metálica, removida na etapa (I).
- K. Segurando a *camisa* com uma das mãos (para que esta não caia sobre a base da prensa no ato de se mover em relação aos pistões) e baixando o pistão da prensa (por bombeamento manual) de forma lenta, à medida que o pistão da prensa avançava seu curso, a *camisa* movia lentamente em relação aos pistões. Ainda segurando a *camisa* com uma das mãos, deixou-se a *camisa* deslizar lentamente até estar posicionada sobre a primeira chapa metálica na base da prensa. Esta ação expunha o corpo a verde.
- L. Com o corpo a verde exposto entre os dois pistões, um breve sopro de ar com a boca foi utilizado para remover parte do material particulado

de baixo nível de compactado aderido às superfícies externas dos pistões.

- M. Com as duas mãos e de forma cuidadosa, o *pistão menor* (posicionado por cima) foi removido.
- N. Com duas espátulas metálicas planas (uma em cada uma das mãos), gentilmente empurrou-se o corpo a verde com uma espátula no sentido horizontal até que este pudesse ser apoiado sobre a superfície plana da outra espátula.
- O. Cuidadosamente, o corpo a verde (apoiado sobre a espátula) foi transferido para um porta-amostra em vidro, apresentado na FIG. 3.18, previamente pesado (em balança analógica Mettler H20. Nesta etapa, o porta-amostra era manipulado com luvas para impedir a transferência de oleosidade da pele do operador ao vidro) e, em seguida, pesado e obtido a massa do corpo a verde por diferença ao registrado para o porta-amostra. O degrau em nível menor no porta-amostra tem a função de se poder transferir o corpo a verde e remover a espátula sem causar choques mecânicos, tampouco tensões de cisalhamento (que raspariam material da superfície do corpo a verde). Com o corpo a verde sobre o porta-amostra, um breve sopro de ar foi utilizado para remover uma pequena quantidade de particulado que se desprendia do corpo a verde.
- P. Os corpos a verde produzidos eram imediatamente transferidos aos reatores para a etapa de sinterização, a ser apresentada na próxima seção.

Todos os corpos a verde produzidos foram visualmente inspecionados a fim de serem aprovados (de forma subjetiva sobre deformações ou macrotrincas) para subsequente utilização. A aparência externa dos corpos a verde produzidos era de placas planas circulares de coloração branca e sem rachaduras ou deformidades nas faces planas. Em relação às arestas e às faces cilíndricas, todavia, observava-se desprendimento de material particulado destas regiões durante o manuseio da peça, indicando menor nível de compactação local e maior fragilidade às tensões mecânicas nestas regiões.

O critério utilizado para a escolha das pressões de compactação nos dois níveis apresentados, +10 MPa e +28 MPa, foi baseado na investigação da variação do nível de compactação dos corpos a verde produzidos a distintas pressões de compactação, apresentado na FIG. 3.19.

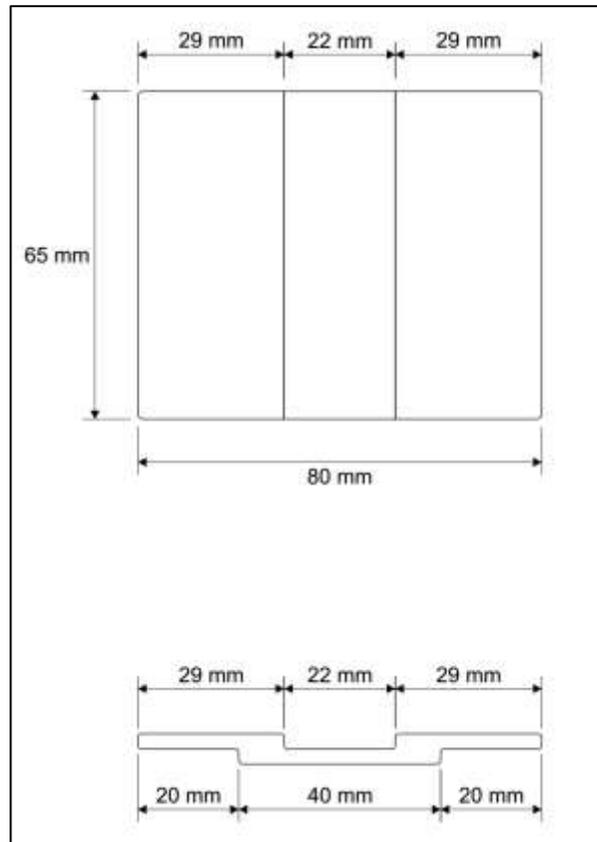


FIGURA 3.18 – Representação esquemática do porta-amostra em vidro construído para transportar e suportar os corpos a verde para aferição das massas. Construído com três lâminas de vidro unidas por resina epóxi.

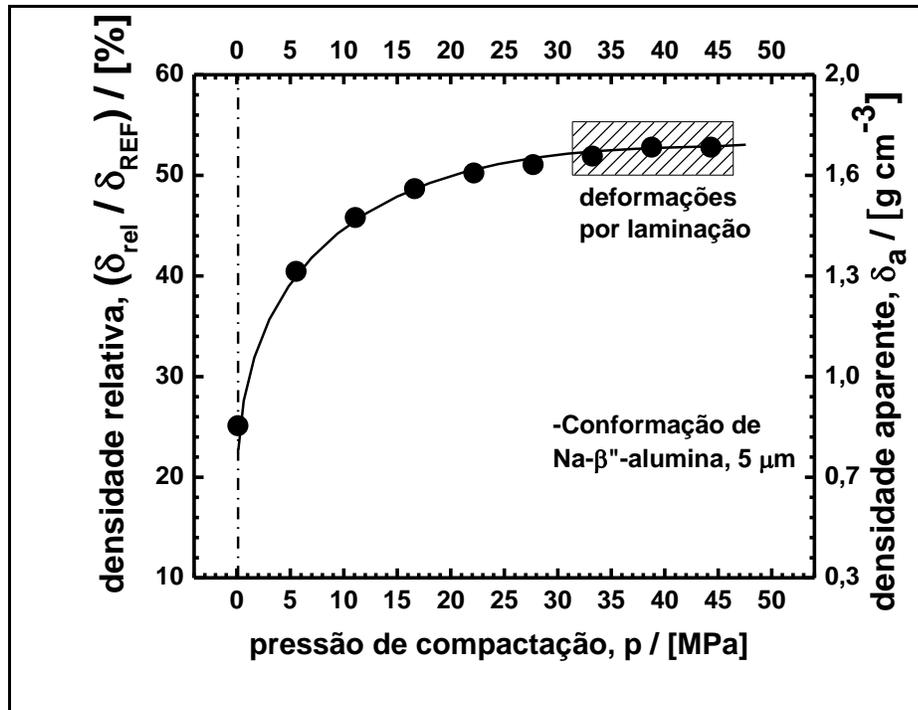


FIGURA 3.19 – Nível de compactação do corpo a verde de Na-β''-alumina(cr) particulada avaliado a partir da variação do grau volumétrico de sinterização em função da pressão de compactação uniaxial. Corpo a verde produzidos individualmente sem uso de agentes ligantes e lubrificantes.

Estas medidas foram realizadas individualmente partindo do particulado de Na-β''-alumina(cr) previamente produzidos, com apenas um nível de compactação (em apenas uma etapa). O nível de compactação foi avaliado a partir do grau volumétrico de sinterização,  $S_V^\circ = \delta_a \delta_{REF}^{-1}$  (comumente referido na literatura como densidade relativa, em que  $\delta_a$  é a densidade aparente do corpo a verde aferida geometricamente com paquímetro, e  $\delta_{REF}$  é a densidade de referência à qual desejamos comparar), utilizado para medir o nível de compactação de todos os corpos a verde produzidos. Como não tivemos acesso a fontes confiáveis para o sistema binário, a densidade de referência utilizada, registrada para a Na-β''-alumina(polícr, dopada com Li<sub>2</sub>O), foi de 3,26 g cm<sup>-3</sup>.

O uso do grau volumétrico de sinterização somente faria sentido ser empregado para a descrição do nível de compactação dos corpos a verde se

considerássemos que a adesão devido às deformações elásticas nas regiões de contato entre as partículas como um possível pré-estágio da sinterização. Por motivos de simplificação do uso da linguagem, utilizamos o grau volumétrico de sinterização para nos referir tanto ao nível volumétrico da compactação, quanto ao nível volumétrico da sinterização dos corpos a verde.

A variação do grau volumétrico de sinterização de corpos a verde de Na-β"-alumina(cr) a distintas pressões de compactação (ver FIG. 3.19), indica que  $S_V^\circ$  cresceria acentuadamente para menores pressões e tenderia assintoticamente a um valor constante, de aproximadamente 53 %, para maiores pressões de compactação. A aproximação assintótica mostraria que, quanto maior seria o nível de compactação, mais difícil seria produzir adicionais incrementos de compactação. Este fato poderia ser interpretado como o limite da redução dos espaços vazios devido ao não ideal empacotamento e às deformações elásticas das partículas. Caso aumentássemos muito a pressão de compactação, seguramente atingiríamos o limite de deformações plásticas (seguramente bem estreito por se tratar de um sistema cerâmico) seguido de tensão de ruptura frágil das partículas. A ruptura frágil diminuiria o tamanho das partículas (partidas em partículas menores que a original) e, conseqüentemente, melhoraria o empacotamento (levando à diminuição dos espaços vazios reais e, assim, aumentando o grau volumétrico de sinterização).

Para pressões de compactação do segundo nível acima de 33 MPa, observaram-se, reproduzivelmente, deformações por laminação dos corpos a verde (em que uma fatia superficial se desprendia do restante). Este limite poderia ser aumentado com o uso de agentes ligantes, já que deveria estar relacionado à restituição elástica do corpo a verde no momento da despressurização. Desta forma, elegeu-se a pressão de compactação de 28 MPa, a qual produzia altos graus volumétricos de sinterização sem ocorrência de deformações por laminação nos corpos a verde.

### 3.5.2. Métodos para sinterizar corpos a verde de Na-β''-alumina

Nesta seção, estão apresentados dois métodos para sinterização de corpos a verde de Na-β''-alumina(cr), desenvolvido a partir dos nossos resultados experimentais, sendo um em fornos tradicionais (com aquecimento por efeito Joule) e um em forno micro-ondas (com uso de susceptor de radiação micro-ondas).

A partir dos corpos a verde produzidos de acordo com o método apresentado na seção anterior, a etapa de sinterização em fornos tradicionais com aquecimento por efeito Joule foi realizado da seguinte forma:

- A. Adicionou à base interna de um reator cilíndrico (previamente pesado, já apresentado na FIG. 3.3) uma camada fina de particulado-de-suporte (Na-β''-alumina(cr) particulada de mesma composição do corpo a verde a ser introduzido).
- B. Com cuidado, transferiu-se o corpo a verde (previamente pesado) com uma espátula plana sobre o particulado suporte disposto na base do reator cilíndrico (de forma centralizada).
- C. Adicionou-se mais uma camada de particulado-de-suporte (aproximadamente três vezes mais espessa que a da base) sobre o corpo a verde, de forma a envolver todas suas superfícies externas. Este conjunto foi pesado para avaliação da extensão da sublimação incongruente de óxido de sódio das fases cristalinas presentes no corpo a verde.
- D. Adicionou-se a tampa (previamente pesada) ao reator e o conjunto descrito foi pesado para registro da massa neste estado definido como inicial.
- E. Transferiu-se o reator para o centroide da base da câmara de aquecimento do forno e iniciou-se o programa de temperatura variável no tempo com período isotérmico máximo de até 3 h a  $(1600 \pm 4)^\circ\text{C}$ , apresentado na FIG. 3.20. O programa era imposto por ação de um controlador digital com controle por retroalimentação em *looping* por PID (algoritmo proporcional-integral-derivativo).

- F. Ao final deste tratamento térmico, o reator foi removido a 200 °C e o pesado enquanto quente (suportado em uma placa refratária para não danificar a balança) para avaliação da extensão da sublimação de Na<sub>2</sub>O.
- G. Removeu-se e pesou-se a tampa do reator.
- H. Com uma pinça metálica em uma das mãos e uma espátula metálica na outra, removeu-se a membrana (corpo a verde após sinterização) do particulado-de-suporte. Este particulado também sofria sinterização (observávamos que o particulado suporte estava aglomerado e pegado à membrana), mas com baixa redução em volume após o tratamento térmico. Desta forma, o material que ficava aderido às superfícies da membrana eram facilmente removidos.
- I. Com a pinça metálica, transferiu-se a membrana para uma placa refratária (para não danificar a balança, previamente pesada) e pesou-se para avaliação da sublimação incongruente de Na<sub>2</sub>O da membrana.
- J. Com um paquímetro, registraram-se a espessura e o diâmetro das membranas em cinco posições geometricamente igualmente espaçadas. A partir da massa, espessura (média) e diâmetro (médio), todos neste estado final, obteve-se a densidade aparente ( $\delta_a = \frac{4}{\pi} \mathbf{m} \text{ L}^{-1} \text{ D}^{-2}$ ) e o grau de densificação,  $\delta_{rel} = \delta_{a,geom} \delta_{REF}^{-1}$ .
- K. Transferiu-se para um saco plástico fechado com zíper e armazenou-se a membrana sinterizada em um dessecador em vidro com sílica gel anidra (agente dessecante) e sob vácuo. Esta operação foi realizada para atenuar a absorção de vapores ácidos pelas membranas produzidas.

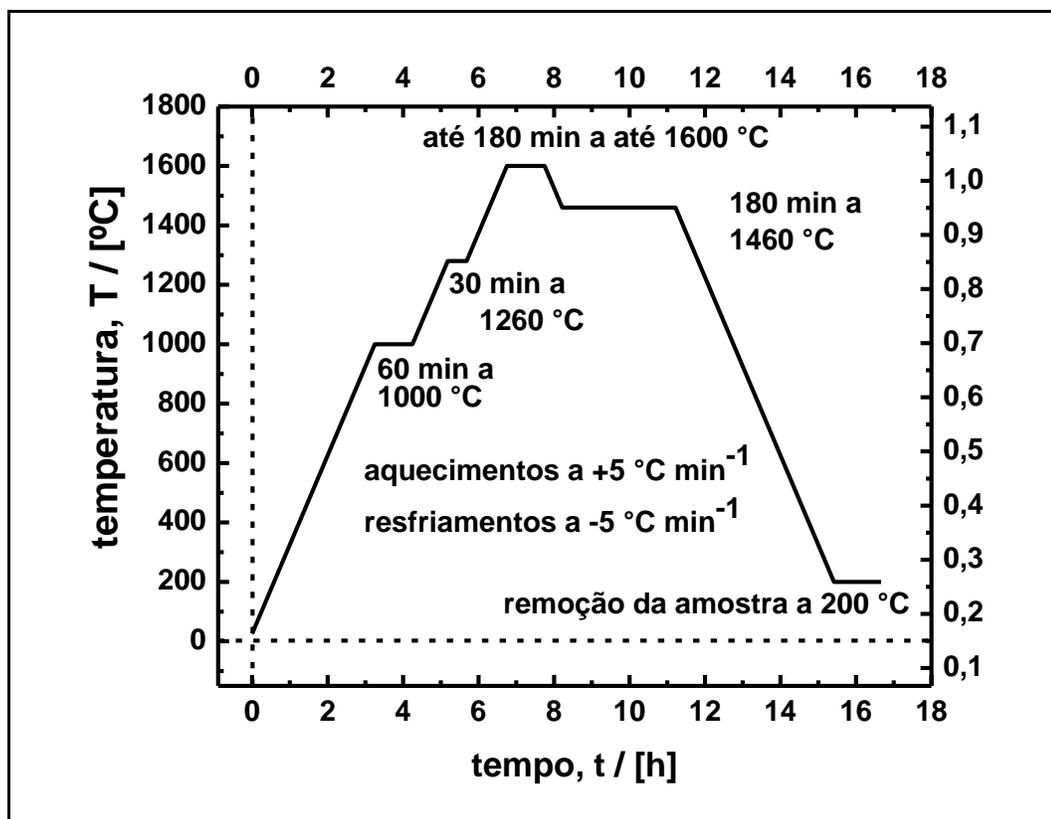


FIGURA 3.20 – Programa de temperatura variável no tempo para a etapa de sinterização de corpos a verde de Na-β''-alumina(cr). Os períodos isotérmicos a 1000 °C e 1260 °C foram para iniciar a formação dos pescoços do corpo a verde, e a 1460 °C foi para buscar finalizar a sinterização e promover a eliminação de tensões nos contornos de grãos.

Na apresentação deste método, partíamos de corpos a verde de Na-β''-alumina(cr), já previamente produzida na forma particulada. Todavia, o processo de sinterização poderia ser realizado de forma reativa, em que a fase Na-β''-alumina(cr) fosse produzida durante o tratamento térmico para sinterização, caso utilizássemos corpos a verde formados a partir da mistura física particulada precursora (de composição adequada). Quando este procedimento foi realizado, obtivemos membranas sinterizadas de Na-β''-alumina(cr), sem deformações, com aumento em volume (aproximadamente +20 % em relação ao volume aparente do corpo a verde). Esta modificação do método seria capaz de produzir membranas sinterizadas com maior conteúdo de espaços vazios que o corpo a verde. Já o

método sem modificações produziria membranas sinterizadas sem (nula) e com redução em volume.

O algoritmo PID empregado é um mecanismo de controle em processos em que, a partir de um controle em *looping* toma ação para atingir um valor desejado (temperatura variável no tempo imposta pelo programa) tendo em conta o valor medido do processo (temperatura aferida pelo sensor termopar). A letra P corresponde a um mecanismo de ação proporcional ao erro entre o valor de processo medido e o desejado. A letra I corresponde a um mecanismo de ação baseado na história cumulativa do erro assinalado, a integral do erro no tempo. Por fim, a letra D corresponde a um mecanismo de ação baseado na melhor estimativa futura da evolução do erro assinalado, avaliado a partir da história recente de sua derivada temporal. Embora empregado durante todo o tratamento térmico, o controle PID seria fundamental durante os períodos isotérmicos, em que se busca estabilidade do valor de processo medido (temperatura aferida pelo sensor termopar).

Em relação às membranas produzidas, após um período de três meses, foram registrados aumentos de massa reprodutíveis de +0,2 % (em relação ao registro da etapa (I)) para membranas armazenadas da forma assinalada. Este fato indicaria que, de forma prática, não seria necessária a utilização de caixas secas (tipo glovebox) para manuseio destes materiais. Todavia, para realizar medidas de microscopia eletrônica seria desejável atenuar (o máximo possível) as transformações na superfície das amostras.

Após cada tratamento térmico, foram registrados ganhos de massa para as bases e as tampas dos reatores da ordem de +0,1 % (em relação a uma massa inicial de aproximadamente 100 g para as bases e 40 g para as tampas), e que diminuía em subseqüentes utilizações em novos tratamentos térmicos. Este fato sugeriria que o Na<sub>2</sub>O sublimado reagiria com as superfícies internas dos reatores, o que já era de se esperar por serem de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α), o qual já assinalamos que reagiria com Na<sub>2</sub>O. A aparência das superfícies internas dos reatores mudava para superfícies tipo esmaltadas e um pouco brilhantes, distinto do inicial (em que eram brancas e opacas).

A variação relativa em massa positiva registrada para as tampas dos reatores seria um fato experimental que corroboraria com a sublimação de  $\text{Na}_2\text{O}$  já que o transporte somente poderia ter ocorrido devido à existência de uma fase vapor contendo  $\text{Na}_2\text{O}$ , já que as tampas não se encontravam em contato físico com os particulados, tampouco com os corpos a verde.

Gostaríamos de assinalar um problema com a disposição do sensor termopar tipo B no forno tradicional (obtido comercialmente) empregado para estas medidas. A câmara de aquecimento cuboide (largura 200 mm  $\times$  comprimento 300 mm  $\times$  altura 200 mm) era composta por seis elementos de aquecimento de  $\text{MoSi}_2(\text{s})$  (tipo em U, sendo três em cada face lateral) com o sensor termopar inserido através do vão de um elemento de aquecimento no centro de uma face lateral.

Esta disposição, segundo nossa experiência em construção de fornos, significaria que o termopar registraria uma temperatura maior (erro sistemático positivo) que a existente na posição da ponta do sensor (uma região próxima do centroide da câmara) e, desta forma, a temperatura aferida na posição da câmara em que o a ponta do sensor estaria, seria sistematicamente menor que a imposta pelo controlador digital de temperatura variável no tempo. Este fato poderia ser interpretado a partir da distribuição espacial de temperaturas em que o termopar estaria inserido.

Quando o termopar (composto por dois fios de metais (ou ligas) dissimilares unidos na extremidade do sensor) seria inserido em uma distribuição de temperaturas que varia monotonicamente da ponta do sensor (supostamente a região mais quente) até o instrumento de medição (supostamente em uma temperatura controlada, que poderia ser à temperatura ambiente), os fluxos de calor seriam exclusivamente (por meio dos condutores metálicos) da ponta mais quente em direção ao instrumento de medição. Esta é a configuração empregada para calibração deste tipo de sensores.

Quando o termopar seria inserido em uma distribuição de temperaturas que apresentaria um pico (de temperatura) em uma região do sensor distante da ponta (em que há a junção dos metais) os fluxos de calor seriam desta região mais quente (no corpo do sensor) até a ponta do sensor e até o instrumento de medição.

Estes fluxos de calor até a ponta do sensor causariam um aumento da temperatura nesta região e, como um artefato experimental, submeteria o sensor a produzir um sinal elétrico correspondente a temperaturas maiores que aquelas da região em que esta ponta do sensor estaria inserida.

Em experimentos laterais, quando inseríamos termopares tipo K através de uma câmara aquecida a 300 °C, e de forma que este atravessava uma dimensão da câmara e era exposto à atmosfera ambiente, registramos temperaturas de aproximadamente 100 °C no instrumento de medição, enquanto a ponta do sensor estaria posicionada a uma temperatura muito próxima à ambiente. Este fato apontaria para o problema assinalado sobre o forno tradicional empregado e estaria de acordo com nossa interpretação.

Os corpos a verde sinterizados em forno tradicional, com aquecimento por efeito Joule, apresentavam variações relativas em massa da magnitude de até -2 %, apontando à sublimação incongruente de Na<sub>2</sub>O, e variações negativas em volume, indicando sinterização com redução em volume para tratamentos térmicos com períodos isotérmicos de até 3 h a temperaturas máximas de até (1600 ± 4) °C.

Passando ao método de sinterização em forno micro-ondas, para os corpos a verde (também produzidos de acordo com o método apresentado na seção anterior), a etapa de sinterização era realizada em um forno micro-ondas comercial adaptado por nós. Detalhes deste forno estão apresentados na seção 3.7.3. Forno com aquecimento por micro-ondas.

O princípio de funcionamento deste forno seria o aquecimento de um suscepter de radiação micro-ondas e este, por mecanismos de condução e irradiação, aqueceria o reator e (consequentemente) o corpo a verde.

As componentes elétricas e magnéticas do campo eletromagnético produzido pela radiação micro-ondas interagiria com certas que apresentassem campos de deslocamento elétrico e campos de densidade de fluxo magnético não negligenciáveis, atuando como susceptores elétricos e/ou magnéticos (SUN *et al.*, 2016). Na fase SiC(cr), dielétrica, a frequência da radiação seria compatível às frequências naturais de ressonância dos fônons desta fase. Como um dos possíveis mecanismos, a excitação dos fônons produziria atrito e,

consequentemente, aqueceria a fase. Valeria ressaltar que as frequências das radiações na região das micro-ondas não seriam suficientes para promover excitações eletrônicas.

As fases Na- $\beta''$ -alumina(cr) e Na- $\beta$ -alumina(cr), também seriam susceptores de radiação micro-ondas. Em experimentos laterais, quando amostras destas fases eram aquecidas em forno micro-ondas comerciais (sobre uma base refratária para não danificar os fornos, mas sem adaptações para altas temperaturas) observamos que as amostras encandeciam em apenas 5 min de aquecimento, indicando que as amostras (ou regiões delas) estariam a temperaturas próximas (ou superiores) aos 1000 °C.

Infelizmente, a distribuição de intensidades do campo eletromagnético produzida pela radiação micro-ondas (em que os fótons estariam confinados no forno, que atua como uma gaiola de Faraday) corresponderia às distribuições de ondas estacionárias, e que não as controlamos. Estas distribuições significariam que, em uma dada região da câmara de aquecimento, a intensidade do campo eletromagnético seria suficiente para produzir intensos aquecimentos. Todavia, devido às características de ondas estacionárias, em uma região próxima a esta (possivelmente tão pequeno quanto a 10 mm de distância) a intensidade do campo eletromagnético poderia ser nula. Este fato sugeriria que nossos corpos a verde, de diâmetro igual a 50 mm, poderiam estar submetidos (durante os tratamentos térmicos) a gradientes de temperatura muito acentuados, o que seria extremamente indesejável.

Em experimentos em que os corpos a verde eram os próprios susceptores de radiação, observamos gradientes de nível de sinterização e danos terminais às membranas (em estado final após a etapa de sinterização) devido às fraturas e às deformações plásticas por empenamento. Em alguns experimentos, também observamos pequenas regiões, de aproximadamente 5 mm<sup>2</sup>, com indícios de fusão macroscópica em membranas (supostamente sinterizadas) extremamente frágeis ao manuseio. Para o sistema pseudobinário Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O, a temperatura do ponto eutético seria de 1580 °C, indicando que regiões de nossas amostras ultrapassaram esta temperatura em aquecimentos da ordem de dezenas de minutos.

Devido a estes problemas assinalados, nosso método para sinterização de corpos a verde de Na- $\beta''$ -alumina(cr) envolveu a utilização de um susceptor de SiC(cr) que envolvia o reator e o sensor termopar (e de certa forma os blindava em relação ao campo eletromagnético gerado pela radiação micro-ondas).

A fase SiC(cr), além de ser um ótimo material dielétrico para aquecimento por micro-ondas, também seria um razoável condutor de calor (aproximadamente  $10^2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  (WEI *et al.*, 2013)). Desta forma, a radiação micro-ondas seria absorvida na superfície do susceptor promovendo aquecimento superficial e este, de forma a uniformizar a temperatura ao longo do susceptor, aqueceria a câmara de aquecimento (o interior do susceptor).

O susceptor era construído em SiC(cr) e composto por três peças:

- i. um tubo, diâmetro externo 100 mm e espessura 10 mm,
- ii. uma base quadrada,  $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$  e espessura 10 mm. A base possuía um furo de 15 mm de diâmetro para inserção de um sensor termopar.
- iii. Uma tampa quadrada,  $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$  e espessura 10 mm.

Interno ao susceptor, a câmara de aquecimento possuía aproximadamente diâmetro interno 80 mm e altura 80 mm. Nesta câmara, era disposto um reator em  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  formado por quatro peças:

- i. um tubo, diâmetro externo 70 mm, altura 35 mm e espessura 5 mm,
- ii. uma base circular plana, diâmetro 70 mm e espessura 10 mm. Na base do reator (assim como do susceptor) havia um furo (de diâmetro 15 mm) para inserção de um sensor termopar tipo S (de diâmetro 10 mm),
- iii. uma tampa circular plana (não perfurada), diâmetro 70 mm e espessura 10 mm, e
- iv. uma placa circular porosa (não perfurada), diâmetro 55 mm e espessura 10 mm.

O arranjo experimental prévio ao tratamento térmico para a etapa de sinterização dos corpos a verde produzidos na etapa anterior era realizado da seguinte forma:

- A. Posicionou-se a base do susceptor sobre a base do refratário do forno micro-ondas, por onde era inserido o sensor termopar.
- B. Sobre a base do susceptor, adicionou-se a base do reator (com furo, previamente pesada) com o sensor através do furo. Neste ponto, a altura do sensor no forno era no mesmo nível da base do reator.
- C. Sobre a base do reator e de forma centralizada, adicionou-se a placa porosa.
- D. Sobre a placa porosa, adicionou-se uma camada fina de particulado-de-suporte (Na- $\beta$ "-alumina(cr) particulada de mesma composição do corpo a verde a ser introduzido).
- E. Com cuidado, transferiu-se o corpo a verde (produzido brevemente antes desta operação e devidamente pesado) com uma espátula plana sobre o particulado-de-suporte disposto sobre a placa porosa. O corpo a verde era disposto centralizado à placa porosa.
- F. Adicionou-se o tubo do reator (previamente pesado) sobre a base do reator.
- G. Adicionou-se mais uma camada de particulado-de-suporte (aproximadamente três vezes mais espessa que a da base) sobre o corpo a verde, de forma a envolver todas suas superfícies externas.
- H. Adicionou-se a tampa do reator (previamente pesada).
- I. Adicionou-se o tubo do susceptor.
- J. Adicionou-se a tampa do susceptor.
- K. Posicionaram-se as peças refratárias móveis de forma a envolver o susceptor.
- L. Fechou-se a porta do forno micro-ondas (afinal era uma modificação de um forno disponível comercialmente).
- M. Iniciou-se o programa de temperatura variável no tempo com período isotérmico máximo de até 10 h entre  $(1400 \pm 5) ^\circ\text{C}$  e  $(1520 \pm 5) ^\circ\text{C}$ . Ao final deste tratamento térmico, a operação do forno foi interrompida a  $200 ^\circ\text{C}$  e as peças móveis do refratário e as peças do susceptor e reator (exceto as bases) foram removidas de forma que

podéssemos ter acesso à membrana sinterizada. Estas operações a quente eram realizadas com uso de luvas apropriadas. As peças do reator foram pesadas enquanto quentes (suportadas em uma placa refratária para não danificar a balança).

- N. A membrana foi removida da placa porosa com uma pinça metálica, removido o particulado-de suporte com uma espátula metálica, e a membrana pesada enquanto quente (suportado em uma placa refratária para não danificar a balança) para avaliação da extensão da sublimação de  $\text{Na}_2\text{O}$ .
- O. Removeu-se e pesou-se a tampa do reator.
- P. Com uma pinça metálica em uma das mãos e uma espátula metálica na outra, removeu-se a membrana (corpo a verde após sinterização) do particulado-de-suporte. Este particulado também sofria sinterização (observávamos que o particulado suporte estava aglomerado e pegado à membrana), mas com baixa redução em volume após o tratamento térmico. Desta forma, o material que ficava aderido às superfícies da membrana era facilmente removido.
- Q. Com a pinça metálica, transferiu-se a membrana para uma placa refratária (para não danificar a balança, previamente pesada) e pesou-se para avaliação da sublimação incongruente de  $\text{Na}_2\text{O}$  da membrana.
- R. Transferiu-se para um saco plástico fechado com zíper e armazenou-se a membrana sinterizada em um dessecador em vidro com sílica gel anidra (agente dessecante) e sob vácuo. Esta operação foi realizada para atenuar a absorção de vapores ácidos pelas membranas produzidas.

Para estes experimentos em forno micro-ondas, o perfil da variação da temperatura no tempo aferida pelo sensor termopar tipo S era distinto do apresentado para o controle PID (já discutido acima nesta seção). O controle PID implementado nos controladores digitais utilizava períodos de ação muito menores que um segundo. Para o controle do magnetron do forno micro-ondas (a fonte de radiação) os períodos de ação deveriam ser superiores a

dois ou três segundos, no mínimo, e deveria estar relacionado a um tempo de indução para operação do magnetron.

Desta forma, o controle do forno micro-ondas foi realizado de acordo com o programa de temperatura variável no tempo (idêntica ao apresentado na FIG. 3.20, exceto pela temperatura máxima, conforme assinalada), mas em um regime de potência (média ao longo do tempo) variável por liga-desliga com períodos ligados de, no mínimo, dois segundos. Neste regime, não modulamos a potência do magnetron (o qual sempre operava na potência máxima nos períodos ligados).

Este tipo de controle fazia com que a temperatura crescesse rapidamente durante os períodos ligados e, também, caísse rapidamente durante os períodos desligados (até que o controlador digital tomasse ação devido o erro de processo ultrapassar um limite estipulado para que este tomasse ação imediatamente). O perfil da temperatura variável no tempo correspondia a uma região (imposta como lineares) com picos às temperaturas abaixo de 1200 °C. Acima desta temperatura, o magnetron operava ligado praticamente todo o tempo.

Os corpos a verde sinterizados em forno micro-ondas apresentavam variações relativas em massa da magnitude de  $-1\%$ , apontando à sublimação incongruente de  $\text{Na}_2\text{O}$ , e variações relativas em volume nulas, indicando sinterização sem redução em volume para tratamentos térmicos com períodos isotérmicos de até 10 h a temperaturas máximas até  $(1520 \pm 5)^\circ\text{C}$ .

### 3.6. Método para avaliar a extensão da sublimação de Na<sub>2</sub>O

Nesta seção, está apresentado um método semi-empírico para se poder avaliar a extensão da sublimação de Na<sub>2</sub>O, desenvolvido para estimar a variação da composição química global do sistema quando este perdesse massa por perda de Na<sub>2</sub>O nas etapas de produção e sinterização. O método está apresentado na forma completa e com aplicações para sistemas submetidos a perdas e ganhos de massa, no APÊNDICE A.

Este método se baseia em estimar a composição química global de um sistema multicomponente (e que pode ser tratado teoricamente na forma multiconstituinte) quando este foi sujeito a uma variação em massa (seja ela por transformação de um componente ou fluxo deste às vizinhanças). As frações em massa dos componentes estariam relacionadas às frações molares e, desta forma, uma estimativa das frações em massa após a variação em massa do sistema, seria suficiente para estimar a composição global do sistema neste novo estado.

Este método, embora tenha sido desenvolvido para avaliar um processo de sublimação (envolvendo sistemas sujeitos a fluxos de massa às vizinhanças), poderia ser empregado em sistemas sujeitos a fluxos de massa das vizinhanças ao sistema (como absorção de vapores) e aqueles em que a variação em massa corresponderia às transformações entre componentes (reações químicas) sem ocorrência de fluxos às/das vizinhanças (desde que se disponha de um método para avaliar a extensão da transformação, como medidas de difração de raios-X).

Gostaríamos de assinalar que este método poderia servir a muitos grupos da comunidade científica e seria uma contribuição importante desta tese.

A fração em massa da *j*-ésima fase componente,  $(w_j)_0$ , em um estado inicial de um sistema seria dada por

$$\left\{ (w_j)_0 = \left( \frac{m_j}{\sum_j m_j} \right)_0 = \frac{1}{\left[ \sum_k \left( \frac{x_k}{x_j} \right)_0 \frac{M_k}{M_j} \right]} \right\}, \quad (3.8)$$

em que  $k$  corresponde à  $k$ -ésima fase componente,  $m$  à massa,  $x$  e  $M$  à fração molar e à massa molar, respectivamente.

Em uma abordagem teórica, a EQ. 3.8 poderia ser reescrita para corresponder aos constituintes, e seria dada por

$$\left\{ (\omega_j)_0 = \left( \frac{m_j}{\sum_j m_j} \right)_0 = \frac{1}{\left[ \sum_k \left( \frac{\chi_k}{\chi_j} \right)_0 \frac{\mathcal{M}_k}{\mathcal{M}_j} \right]} \right\}, \quad (3.9)$$

em que  $(\omega_j)_0$  corresponde à fração em massa do  $j$ -ésimo constituinte no estado inicial,  $\chi$  e  $\mathcal{M}$  à fração molar e à massa molar do constituinte, respectivamente.

Desta forma, são válidas as igualdades  $[\sum_j (\omega_j)_0 = \mathbf{1}]$  e  $[\sum_j (\omega_j)_0 = \mathbf{1}]$ .

As frações em massa dos constituintes, após a variação em massa de  $\text{Na}_2\text{O}$ , seria dada por

$$\left\{ (\omega_{\text{Na}_2\text{O}})_f = \left( \frac{m_{\text{Na}_2\text{O}}}{m} \right)_f = \left[ \frac{(\omega_{\text{Na}_2\text{O}})_0 + \Delta_0^f m_{\text{Na}_2\text{O}} m_0^{-1}}{1 + \Delta_0^f m_{\text{Na}_2\text{O}} m_0^{-1}} \right] \right\} \quad (3.10)$$

e

$$\left\{ (\omega_{\text{Al}_2\text{O}_3})_f = \left[ \frac{(\omega_{\text{Al}_2\text{O}_3})_0}{1 + \Delta_0^f m_{\text{Na}_2\text{O}} m_0^{-1}} \right] \right\}. \quad (3.11)$$

em que  $\Delta_0^f m_{\text{Na}_2\text{O}} m_0^{-1}$  corresponde à variação relativa em massa do constituinte  $\text{Na}_2\text{O}$  de um estado inicial a um estado final. A correquantidades associadas aos componente e aos constituintes é simples como apresentado nestas equações, todavia, os valores destas quantidades são distintos para os dois casos.

A partir da fração molar do  $j$ -ésimo componente em um estado S (que poderia ser o estado final, ou um intermediário em um processo) seria dado por

$$\left\{ (x_j)_S = \left[ \frac{(w_j)_S M_j^{-1}}{\sum_k (w_k)_S M_k^{-1}} \right] = \left[ \frac{1}{\sum_k \left( \frac{w_k}{w_j} \right)_S \frac{M_j}{M_k}} \right] = \left[ \frac{1}{\sum_k \left( \frac{x_k}{x_j} \right)_S} \right] \right\}. \quad (3.12)$$

e, correspondentemente, a fração molar do  $j$ -ésimo constituinte em um estado S seria dado por

$$\left\{ (\chi_j)_S = \left[ \frac{(\omega_j)_S \mathcal{M}_j^{-1}}{\sum_k (\omega_k)_S \mathcal{M}_k^{-1}} \right] = \left[ \frac{1}{\sum_k \left( \frac{\omega_k}{\omega_j} \right)_S \frac{\mathcal{M}_j}{\mathcal{M}_k}} \right] = \left[ \frac{1}{\sum_k \left( \frac{\chi_k}{\chi_j} \right)_S} \right] \right\}. \quad (3.13)$$

A partir da EQ.3.13, seria possível estimar a composição química global de um sistema em um dado estado após variação relativa em massa. A partir desta equação, está apresentada na FIG. 3.21 as estimativas da variação da fração molar de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como constituinte após variação em massa de  $\text{Na}_2\text{O}$  (tanto negativa quanto positiva) para um sistema de composição química inicial igual a  $0,833 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,167 \text{ Na}_2\text{O}$ , ou  $(\chi_{\text{Al}_2\text{O}_3} / \chi_{\text{Na}_2\text{O}}) = 5$ .

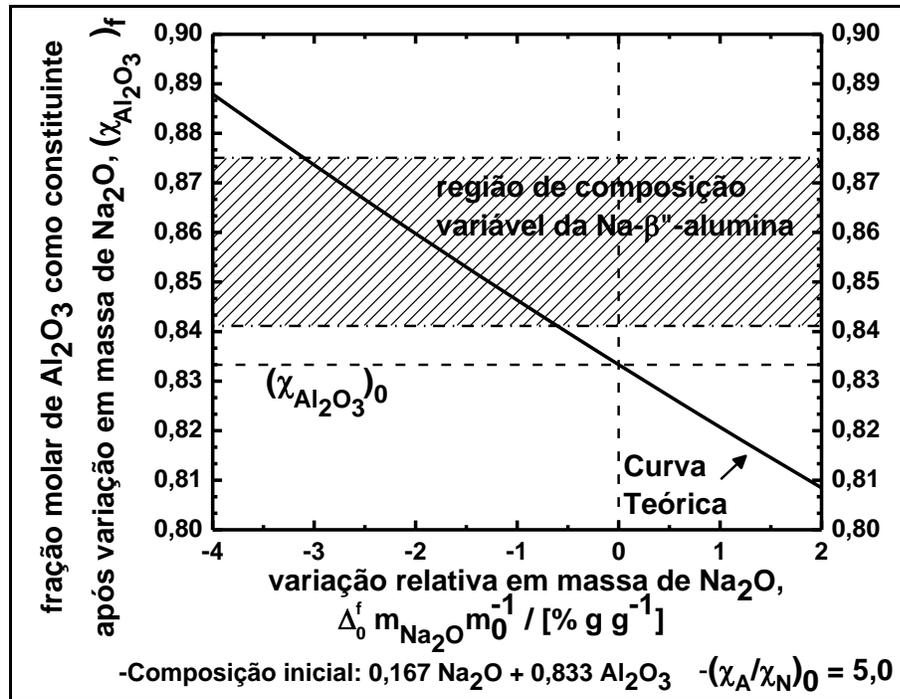


FIGURA 3.21 – Efeito da variação de massa de  $\text{Na}_2\text{O}$  para um sistema de composição inicial  $[0,833 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,167 \text{ Na}_2\text{O}]$  ou  $[(\chi_{\text{Al}_2\text{O}_3}/\chi_{\text{Na}_2\text{O}}) = 5]$ , visto a partir da variação da fração molar final de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $(\chi_{\text{Al}_2\text{O}_3})_f$ , em função da variação relativa em massa do sistema devido à vaporização de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $[\Delta_0^f m_{\text{Na}_2\text{O}} m_0^{-1}]$ . Esta composição química inicial global corresponde a uma mistura de  $[0,97 \text{ Na-}\beta''\text{-alumina}(\text{cr}) + 0,03 \text{ Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})]$  em equilíbrio a temperaturas abaixo de aproximadamente  $1550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Curva obtida teoricamente.

Para um sistema formado por apenas dois constituintes,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ , a EQ. 3.13 poderia ser escrita uma vez para cada um destes e, após dividir uma pela outra, a expressão para a razão das frações molares dos constituintes em um estado S seria dada por

$$\left[ \left( \frac{\chi_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\chi_{\text{Na}_2\text{O}}} \right)_S = \frac{\left( \frac{\chi_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\chi_{\text{Na}_2\text{O}}} \right)_0}{1 + \left\{ \Delta_0^f m_{\text{Na}_2\text{O}} m_0^{-1} \left[ \left( \frac{\chi_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\chi_{\text{Na}_2\text{O}}} \right)_0 \frac{\mathcal{M}_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\mathcal{M}_{\text{Na}_2\text{O}}} + 1 \right] \right\}} \right]. \quad (3.14)$$

A partir da EQ. 3.14, poderíamos representar a razão das frações molares dos constituintes em um estado S para distintas variações relativas em massa (apresentada na FIG. 3.22 para um sistema de composição inicial  $(\chi_{\text{Al}_2\text{O}_3}/\chi_{\text{Na}_2\text{O}}) = 5$ ) e para distintas composições iniciais (apresentada na FIG. 3.23 como um diagrama de duas causas, composição inicial e variação relativa em massa, e um efeito, a composição final).

De forma prática, o diagrama apresentado na FIG. 3.23 deveria ser utilizado da seguinte forma: para uma dada composição inicial (correspondente ao valor no eixo das abscissas), uma dada variação relativa em massa (suba no diagrama perpendicular à composição inicial até a curva de isovariação correspondente) produziria um sistema com determinada composição global ao estado final (correspondente ao valor no eixo das ordenadas). Este procedimento foi utilizado para avaliar a extensão global da sublimação de  $\text{Na}_2\text{O}$  a partir dos corpos a verde submetidos à etapa de sinterização.

A partir desta representação, podemos concluir que quanto mais concentrado no constituinte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  seria o sistema no estado inicial, menor seria a faixa de variações relativas em massa que produziriam sistemas de composição global final correspondentes à região de composições químicas variável da Na- $\beta''$ -alumina(cr). Por este motivo, elegemos a composição química inicial  $(\chi_{\text{Al}_2\text{O}_3}/\chi_{\text{Na}_2\text{O}}) = 5$ , mais rica em  $\text{Na}_2\text{O}$  que o teor superior na Na- $\beta''$ -alumina(cr), de forma que mesmo com sublimação de  $\text{Na}_2\text{O}$ , produziríamos membranas de composição global correspondente (ou muito próximos) a este teor (e quanto maior o teor de  $\text{Na}_2\text{O}$ , maior seria a condutividade de íons  $\text{Na}^+$  através da membrana).

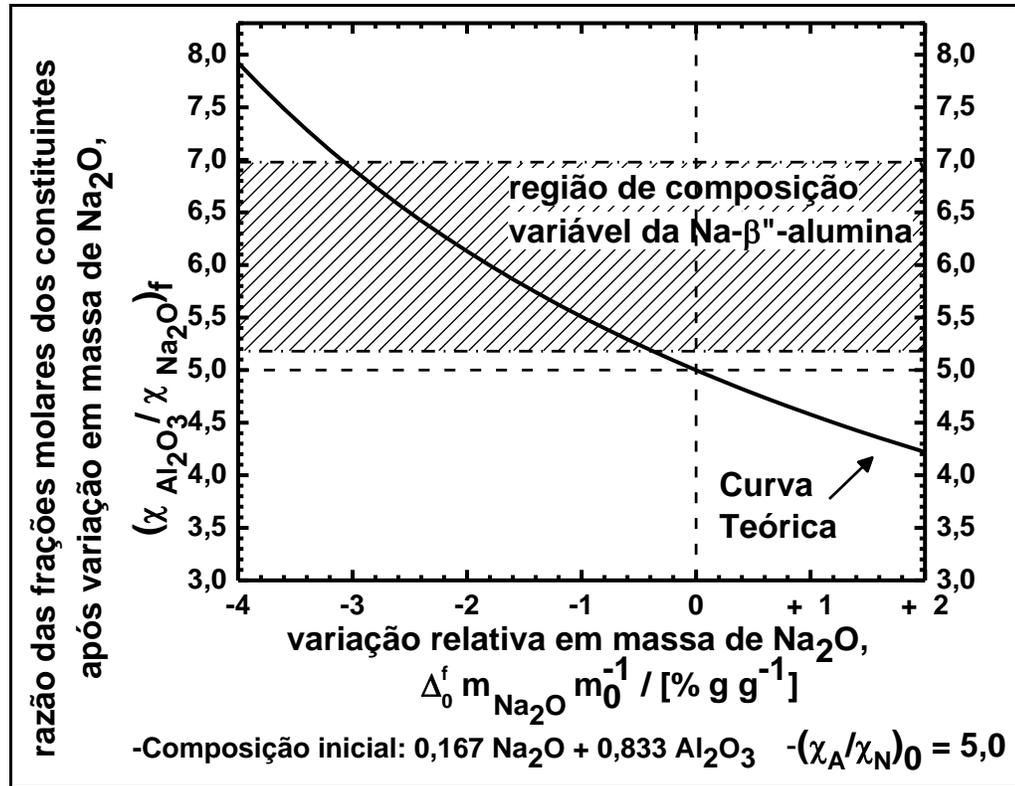


FIGURA 3.22 – Efeito da variação de massa de Na<sub>2</sub>O para um sistema de composição inicial [0,833 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 0,167 Na<sub>2</sub>O] ou  $[(\chi_{\text{Al}_2\text{O}_3} / \chi_{\text{Na}_2\text{O}}) = 5]$ , visto a partir da variação da razão das frações iniciais dos constituintes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>O,  $(\chi_{\text{Al}_2\text{O}_3} / \chi_{\text{Na}_2\text{O}})_0$ , em função da variação relativa em massa do sistema devido à vaporização de Na<sub>2</sub>O,  $[\Delta_0^f m_{\text{Na}_2\text{O}} m_0^{-1}]$ . Esta composição química inicial global corresponderia a uma mistura de [0,97 Na-β''-alumina(cr) + 0,03 Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr)] em equilíbrio. Curva obtida teoricamente.

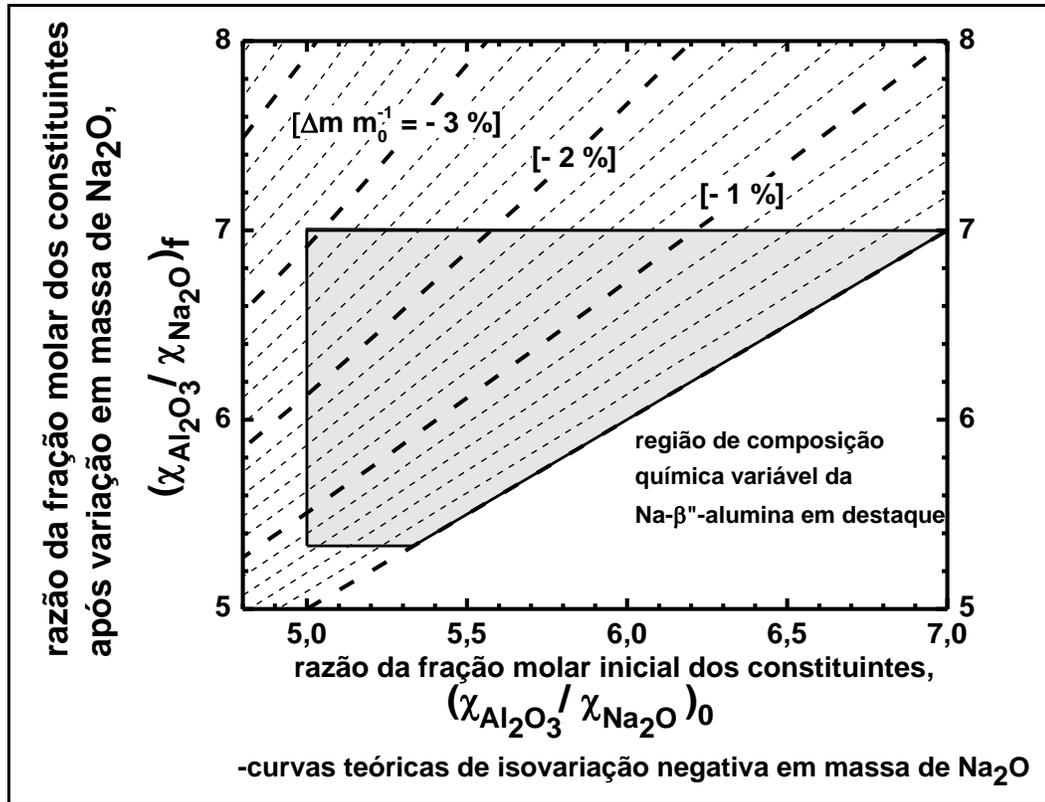


FIGURA 3.23 – Efeito da variação de massa de Na<sub>2</sub>O sobre sistemas binários Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, visto a partir da variação da razão das frações molares iniciais dos constituintes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>O,  $(\chi_{\text{Al}_2\text{O}_3} / \chi_{\text{Na}_2\text{O}})_0$ , em função da variação relativa em massa devido à vaporização de Na<sub>2</sub>O,  $[\Delta_0^f m_{\text{Na}_2\text{O}} m_0^{-1}]$ . Curvas obtidas teoricamente.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, estão apresentadas e discutidas as principais evidências, experimentais e teóricas que apontariam aos processos cinéticos, registradas durante os trabalhos desta tese nas etapas de produção dos particulados e de sinterização dos corpos a verde de Na-β''-alumina(polícr) produzidos.

### 4.1. Proposta de Modificação do Diagrama de Fases Parcial Que Inclui a Na-β''-alumina

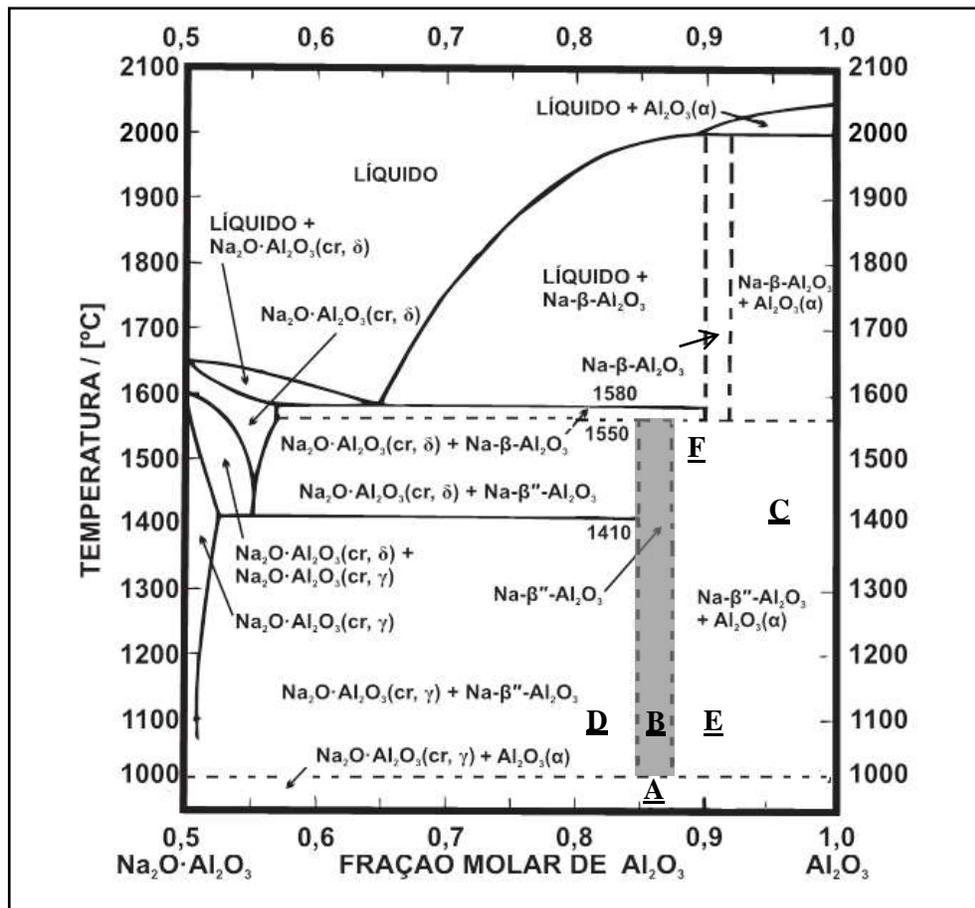


FIGURA 4.1 – Diagrama experimental proposto para o sistema pseudobinário  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Diagrama modificado a partir dos diagramas de De Vries & Roth (DE VRIES & ROTH, 1969). Nesta proposta, não existiria uma região em

que as fases Na-β''-alumina(cr) e Na-β-alumina(cr) poderiam coexistir em equilíbrio e, como uma primeira aproximação, seus limites de composição química (linhas tracejadas verticais) não variariam com a temperatura. Transformações em que apenas temperaturas aproximadas são conhecidas estão indicadas por linhas tracejadas horizontais. As letras maiúsculas sublinhadas correspondem às regiões onde foram realizados os experimentos que levaram à proposta deste diagrama.

Nesta seção, está apresentado um diagrama experimental (FIG. 4.1) que propomos a partir de modificações justificadas dos diagramas de De Vries & Roth (DE VRIES & ROTH, 1969), os mais aceitos internacionalmente. Para isto, essas modificações estão demonstradas de acordo com as análises de composição de fases (por difratometria de raios X) dos produtos sólidos obtidos em experimentos decisórios realizados em regiões selecionadas do diagrama.

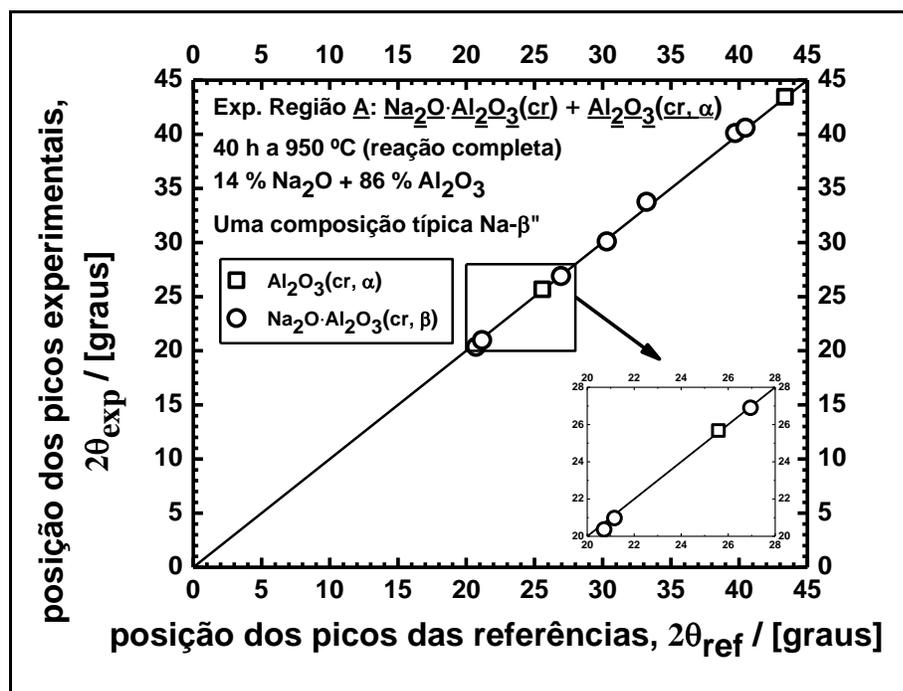


FIGURA 4.2 – Atribuição dos picos de difração de raios X dos produtos de um experimento na região A (ver FIG. 4.1), em 86 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 950 °C, onde coexistiriam  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ . Gráficos de acordo experimental-

referencial para as posições de todos os picos de difração de raios X (que não se sobrepõem) dos produtos sólidos. Amostras de 40,0 g (misturas físicas: 0,1477 g g<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(cr, γ, part.) + 0,8523 g g<sup>-1</sup> de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α, part.)) tratadas por 40 h a 950 °C, em condições de sistema aberto. Resfriamento a -5 °C min<sup>-1</sup> até 200 °C (150 min, seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões. Composição molar: [1 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : 6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], uma composição típica da Na-β''-alumina(cr).

Para todas as composições no diagrama e abaixo dos ≈ 1000 °C, a fase Na-β''-alumina(cr) não se formaria. Quando amostras de composição 1 Na<sub>2</sub>O : 6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (86 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, uma composição típica da Na-β''-alumina(cr)) foram tratadas por 40 h a 950 °C (tempo suficiente para atingir um produto final nesta temperatura), determinamos a presença de Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α) nos produtos sólidos (como demonstrado na FIG. 4.2), sem indícios da formação de Na-β''-alumina(cr). Isto sugere que seria correto atribuir uma região no diagrama (inexistente nos diagramas de De Vries & Roth) onde estas duas fases coexistiriam.

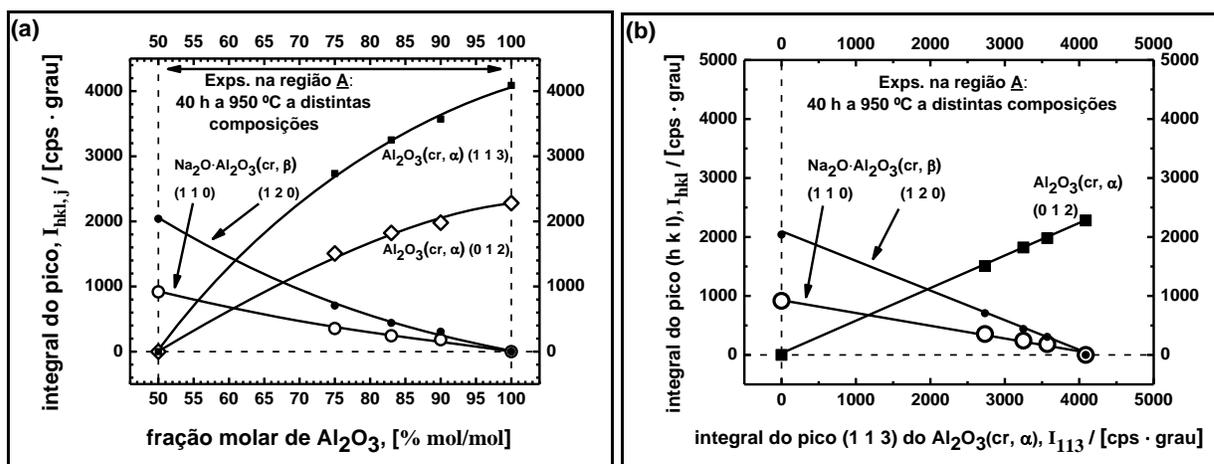


FIGURA 4.3 – Correlações envolvendo as integrais de pico de DRX dos produtos sólidos, atribuídos às fases Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, β) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α), para experimentos a distintas composições químicas na região A (ver FIG. 4.1). (a) Dependência entre a composição química e as integrais de quatro picos (dois do Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, β) e dois do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α)). (b) Dependência entre a integral do pico (1 1 3) do

$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  e as integrais de outros três picos (dois do  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$  e um do  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ ). Amostras de 40,0 g tratadas por 40 h às temperaturas assinaladas na figura, em condições de sistema aberto. Resfriamento a  $-5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões. Tempo de exposição de 0,6 s por passo a  $0,02\text{ }^\circ(2\theta)$  por passo.

CPS: contagens por segundo. Cada (h k l) corresponde a uma família de planos cristalográficos com os índices de Miller assinalados. Pontos em uma mesma linha vertical correspondem à mesma composição química. Composições molares dos experimentos, da esquerda para direita na figura (a):  $[1\text{ Na}_2\text{CO}_3 : 1\text{ Al}_2\text{O}_3]$  (composição do  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$ , após decomposição do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  com perda de  $\text{CO}_2$ ),  $[1:2]$ ,  $[1:3]$ ,  $[1:4]$ , e  $[1:6]$  (esta última é uma composição típica da  $\text{Na-}\beta''\text{-alumina}(\text{cr})$ , após decomposição do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  com perda de  $\text{CO}_2$ ).

Na região A, a correlação entre o valor da integral do pico do padrão de difração de raios X apresentou uma ligeira curvatura para com a composição química do sistema, e uma relação linear para a correlação entre integrais de pico de fases distintas, sugerindo (de acordo com a literatura, JENKINS & SNYDER, 1996) a Regra da Alavanca se aplicaria nesta região (ver FIG. 4.3).

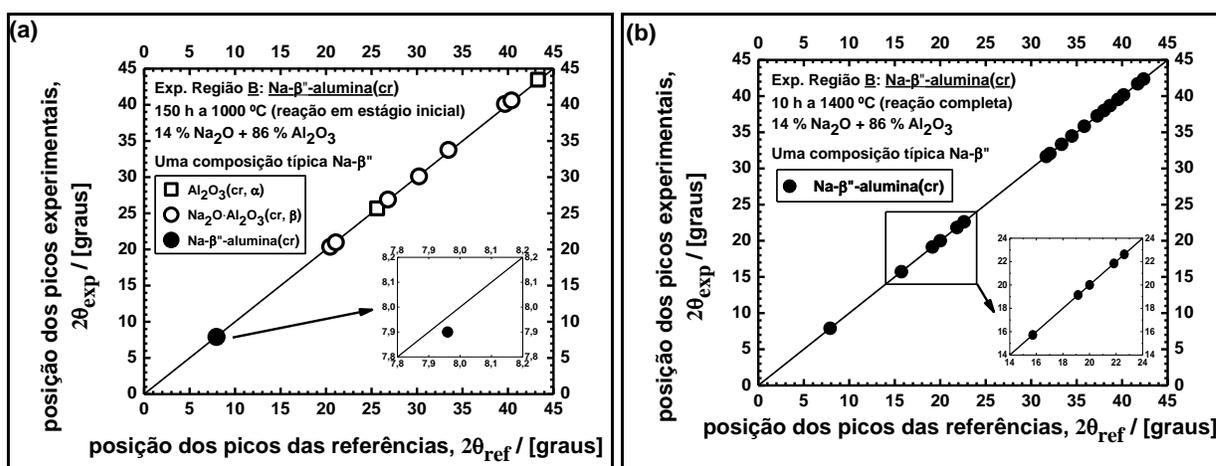


FIGURA 4.4 – Atribuição dos picos de difração de raios X dos produtos sólidos de experimentos na região B (ver FIG. 4.1), onde somente existiria a

Na-β''-alumina(cr): (a) estágio inicial da transformação à Na-β''-alumina(cr) e (b) transformação completa à Na-β''-alumina(cr). Gráficos de acordo experimental-referencial para as posições de todos os picos de difração de raios X (que não se sobrepõem) dos produtos sólidos. Amostras de 40,0 g (misturas físicas: 0,1477 g g<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(cr, γ, part.) + 0,8523 g g<sup>-1</sup> de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α, part.)) tratadas por (a) 150 h a 1000 °C, e (b) por 10 h a 1400 °C, ambos em condições de sistema aberto. Resfriamento a -5 °C min<sup>-1</sup> até 200 °C, seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões. Composição molar: [1 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : 6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], uma composição típica da Na-β''-alumina(cr) (após decomposição do Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> com perda de CO<sub>2</sub>).

Na região onde somente existiria Na-β''-alumina(cr), região B (ver FIG 4.1), determinamos apenas a presença desta fase nos produtos sólidos (como demonstrado na FIG. 4.3b, experimento a 1400 °C por 10 h, tempo suficiente para se atingir um produto final), sugerindo que esta região está de acordo com os diagramas de De Vries & Roth. Todavia, como estes autores não o fazem, acrescentamos a formação da Na-β''-alumina(cr) a partir dos ≈ 1000 °C no nosso diagrama experimental (demonstrado na FIG. 4.3a, experimento a 1000 °C por 150 h).

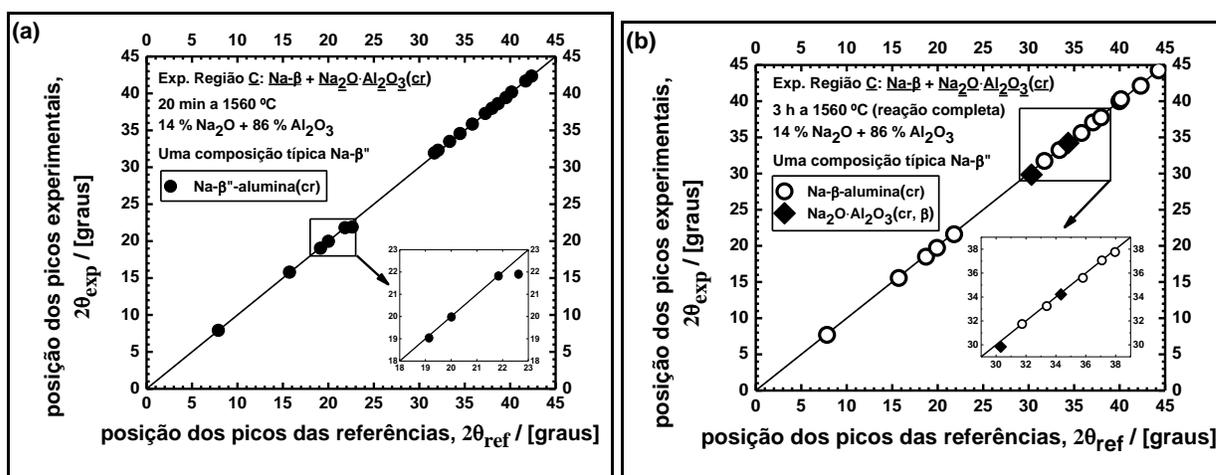


FIGURA 4.5 – Atribuição dos picos de difração de raios X dos produtos sólidos de experimentos na região C (ver FIG. 4.1), onde coexistiriam Na-β-alumina(cr) e

$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$ : (a) a  $\text{Na}-\beta''$ -alumina(cr), formada a temperaturas mais baixas, não se decompõe após 20 min a 1560 °C e (b) decomposição completa da  $\text{Na}-\beta''$ -alumina(cr) em  $\text{Na}-\beta$ -alumina(cr) e  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$ , após 3 h a 1560 °C. Gráficos de acordo experimental-referencial para as posições de todos os picos de difração de raios X (que não se sobrepõem) dos produtos sólidos. Amostras de 40,0 g (misturas físicas: 0,1477 g g<sup>-1</sup> de  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr}, \gamma, \text{part.})$  + 0,8523 g g<sup>-1</sup> de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha, \text{part.})$ ) tratadas por (a) 20 min a 1560 °C, e (b) por 3 h a 1560 °C, ambos em condições de sistema aberto. Resfriamento a -5 °C min<sup>-1</sup> até 200 °C, seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões. Composição molar: [1  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  : 6  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ], uma composição típica da  $\text{Na}-\beta''$ -alumina(cr) (após decomposição do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  com perda de  $\text{CO}_2$ ).

Na região onde coexistiriam  $\text{Na}-\beta$ -alumina(cr) e  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$ , região C (ver FIG. 4.1) acima da temperatura de decomposição da  $\text{Na}-\beta''$ -alumina(cr) ( $\approx 1550$  °C), observamos misturas destas fases para longas permanências (3,0 h a 1560 °C, demonstrado na FIG. 4.5b), mas somente  $\text{Na}-\beta''$ -alumina(cr), sem decomposição aparente, para pequenas permanências nesta região (20 min a 1560 °C, demonstrado na FIG. 4.4a). Isto indica que a  $\text{Na}-\beta''$ -alumina(cr), após formada às mais baixas temperaturas (entre  $\approx 1000$  °C e  $\approx 1550$  °C), se decomporia em  $\text{Na}-\beta$ -alumina(cr) e  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$  acima dos  $\approx 1550$  °C, podendo permanecer de forma metaestável nestas temperaturas apenas por pequenos períodos.

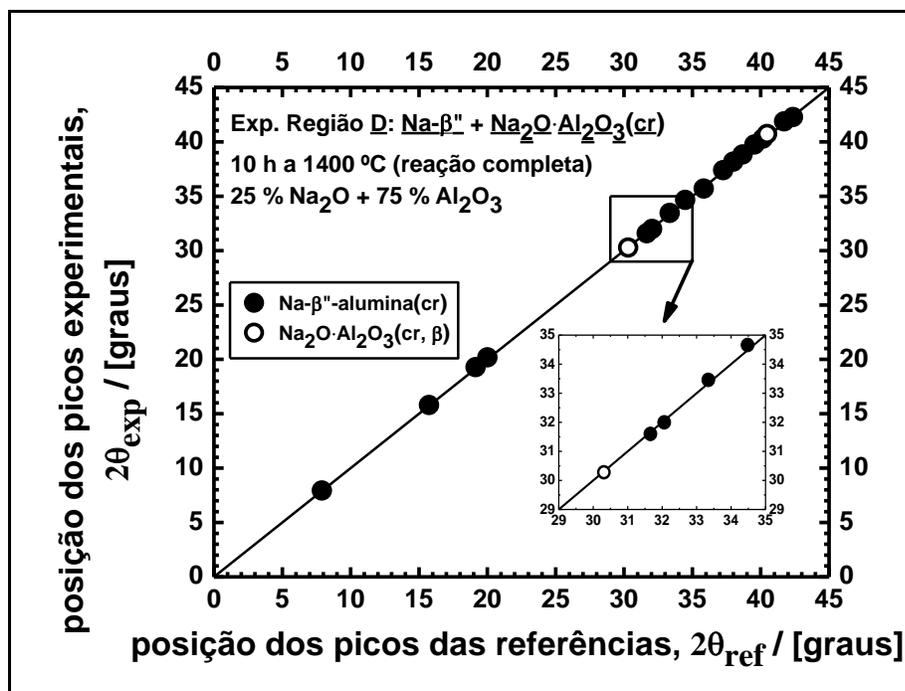


FIGURA 4.6 – Atribuição dos picos de difração de raios X dos produtos sólidos de experimentos na região D (ver FIG. 4.1), onde coexistiriam Na-β''-alumina(cr) e Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr). Gráficos de acordo experimental-referencial para as posições de todos os picos de difração de raios X (que não se sobrepõem) dos produtos sólidos.

Amostras de 40,0 g (misturas físicas: 0,2573 g g<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(cr, γ, part.) + 0,7427 g g<sup>-1</sup> de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α, part.)) tratadas por 10 h a 1400 °C, em condições de sistema aberto. Resfriamento a -5 °C min<sup>-1</sup> até 200 °C, seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões. Composição molar: [1 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], uma composição mais rica em Na<sub>2</sub>O que a Na-β''-alumina(cr) (após decomposição do Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> com perda de CO<sub>2</sub>).

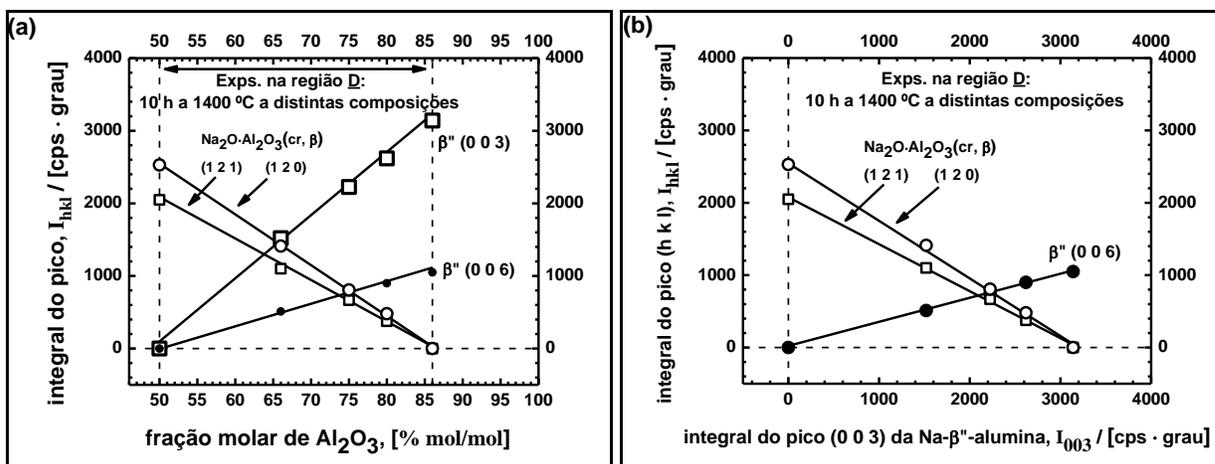


FIGURA 4.7 – Correlações envolvendo as integrais de pico de DRX dos produtos sólidos, atribuídos às fases Na- $\beta''$ -alumina(cr) (indicado na figura por  $\beta''$ ) e  $Na_2O \cdot Al_2O_3$ (cr,  $\beta$ ), para experimentos a distintas composições químicas na região D (ver FIG. 4.1). (a) Dependência entre a composição química e as integrais de quatro picos (dois da Na- $\beta''$ -alumina(cr) e dois do  $Na_2O \cdot Al_2O_3$ (cr,  $\beta$ )). (b) Dependência entre a integral do pico (0 0 6) da Na- $\beta''$ -alumina(cr) e as integrais de outros três picos (um da Na- $\beta''$ -alumina(cr) e dois do  $Na_2O \cdot Al_2O_3$ (cr,  $\beta$ )). Amostras de 40,0 g tratadas por 10 h a 1400 °C, em condições de sistema aberto.

Resfriamento a  $-5 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$  até 200 °C, seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões. Tempo de exposição de 0,6 s por passo a  $0,02 \text{ } ^\circ(2\theta)$  por passo. CPS: contagens por segundo. Cada (h k l) corresponde a uma família de planos cristalográficos com os índices de Miller assinalados. Pontos em uma mesma linha vertical correspondem à mesma composição química. Composições molares dos experimentos, da esquerda para direita na figura (a): [1  $Na_2CO_3$  : 1  $Al_2O_3$ ] (composição do  $Na_2O \cdot Al_2O_3$ (cr), após decomposição do  $Na_2CO_3$  com perda de  $CO_2$ ), [1:2], [1:3], [1:4], e [1:6] (esta última é uma composição típica da Na- $\beta''$ -alumina(cr), após decomposição do  $Na_2CO_3$  com perda de  $CO_2$ ).

Na região à esquerda da região de composição variável da Na- $\beta''$ -alumina(cr) e abaixo das temperaturas de decomposição (aproximadamente abaixo dos 84 %  $Al_2O_3$ ,  $1000 \text{ } ^\circ\text{C} < T < 1550 \text{ } ^\circ\text{C}$ ), em D (ver FIG. 4.1), coexistiriam Na- $\beta''$ -alumina(cr) e  $Na_2O \cdot Al_2O_3$ (cr) (demonstrado na FIG. 4.6) em

quantidades de acordo com a Regra da Alavanca (demonstrado na FIG. 4.7). Estes fatos sugerem que haveria um limite superior para o teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  na  $\text{Na-}\beta''$ -alumina(cr) ( $\approx 16\%$ ), e que, nesta região, todo excedente estaria na forma de  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (cr). Para demonstrar que a Regra da Alavanca se aplicaria a esta região, relações lineares também foram observadas na FIG. 4.7b, sugerem (de acordo com a literatura, JENKINS & SNYDER, 1996) que as estimativas de composição pela Regra da Alavanca são razoáveis. Esta região também estaria de acordo com os diagramas de De Vries & Roth.

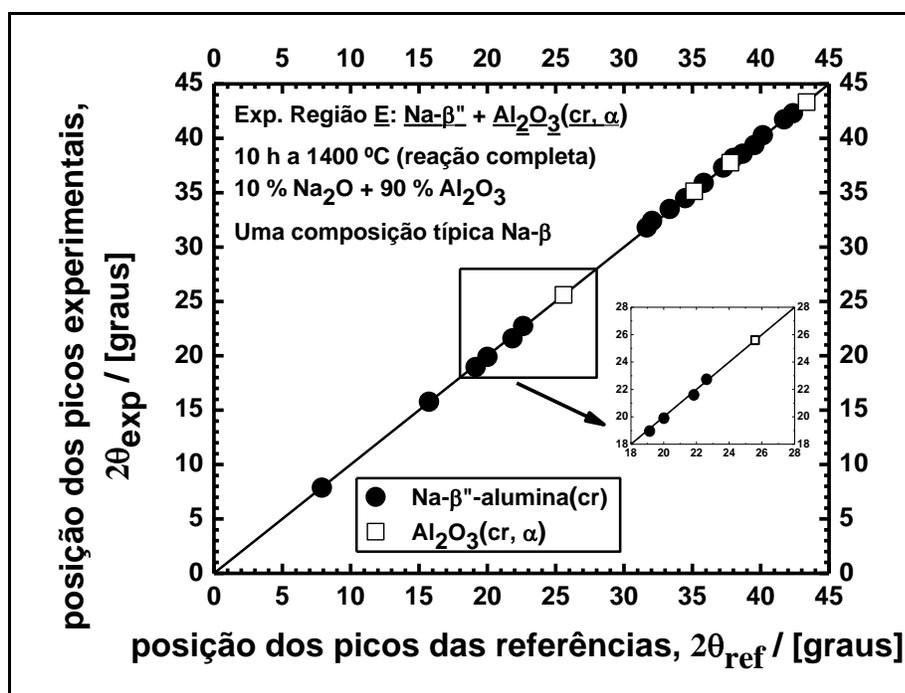


FIGURA 4.8 – Atribuição dos picos de difração de raios X dos produtos sólidos de experimentos na região E (ver FIG. 4.1), onde coexistiriam  $\text{Na-}\beta''$ -alumina(cr) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (cr,  $\alpha$ ). Gráficos de acordo experimental-referencial para as posições de todos os picos de difração de raios X (que não se sobrepõem) dos produtos sólidos.

Amostras de 40,0 g (misturas físicas:  $0,1035 \text{ g g}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (cr,  $\gamma$ , part.) +  $0,8965 \text{ g g}^{-1}$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (cr,  $\alpha$ , part.)) tratadas por 10 h a  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ , em condições de sistema aberto. Resfriamento a  $-5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões. Composição

molar: [1 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : 9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], uma composição típica da Na-β-alumina(cr) (após decomposição do Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> com perda de CO<sub>2</sub>).

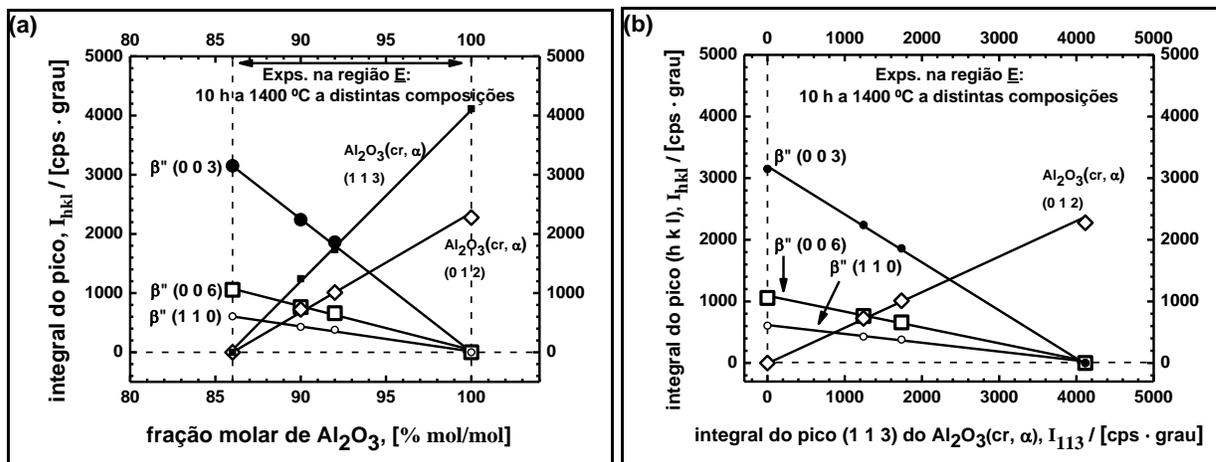


FIGURA 4.9 – Correlações envolvendo as integrais de pico de DRX dos produtos sólidos, atribuídos às fases Na-β''-alumina(cr) (indicado na figura por β'') e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α), para experimentos a distintas composições químicas na região E (ver FIG. 4.1). (a) Dependência entre a composição química e as integrais de cinco picos (três da Na-β''-alumina(cr) e dois do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α)). (b) Dependência entre a integral do pico (1 1 3) do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α) e as integrais de outros quatro picos (três da Na-β''-alumina(cr) e um do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α)). Amostras de 40,0 g tratadas por 10 h a 1400 °C, em condições de sistema aberto. Resfriamento a -5 °C min<sup>-1</sup> até 200 °C, seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões. Tempo de exposição de 0,6 s por passo a 0,02 °(2θ) por passo.

CPS: contagens por segundo. Cada (h k l) corresponde a uma família de planos cristalográficos com os índices de Miller assinalados. Pontos em uma mesma linha vertical correspondem a picos no mesmo padrão de difração de raios X.

Composições molares dos experimentos, da esquerda para direita na figura (a): [1 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : 7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] (limite inferior aproximado de Na<sub>2</sub>O na Na-β''-alumina(cr), após decomposição do Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> com perda de CO<sub>2</sub>), [1:9], [1:11], e [0:1] (esta última é a composição do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α)).

Pelo outro lado, à direita da região de composição variável da Na-β''-alumina(cr) e abaixo das temperaturas de decomposição (aproximadamente acima dos 88 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1000 °C < T < 1550 °C), em E (ver FIG. 4.1), coexistiriam Na-β''-alumina(cr) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α) (demonstrado na FIG. 4.8) também de acordo com a Regra da Alavanca (demonstrado na FIG. 4.9, da mesma forma que acima no texto). Este fato sugere que, nesta região, todo Na<sub>2</sub>O formaria Na-β''-alumina(cr), já que a solubilidade de Na<sub>2</sub>O em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α) deve ser tão pequena que não se atribuiu uma região no diagrama para esta solução sólida.

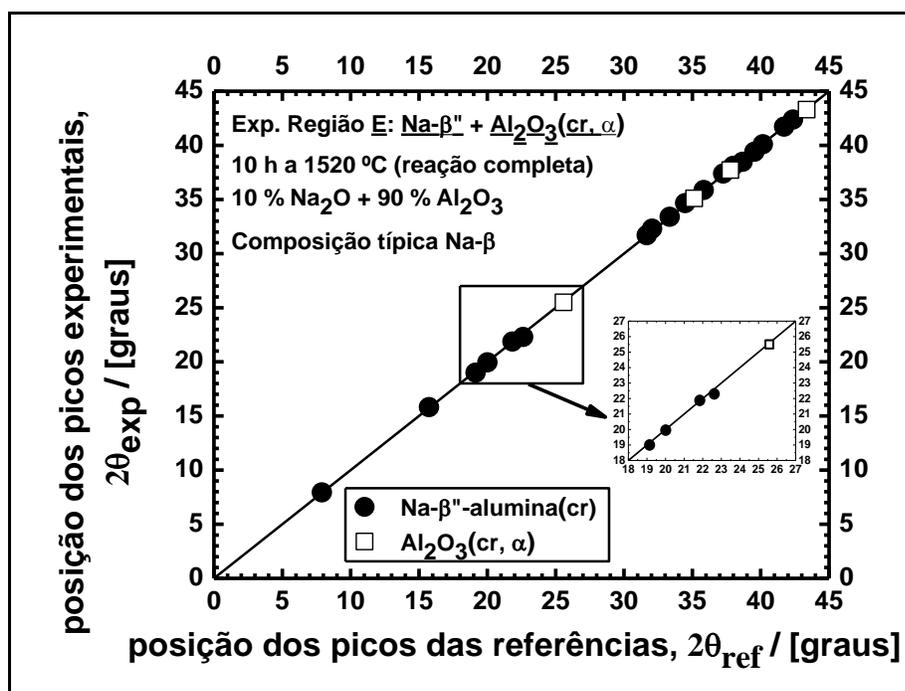


FIGURA 4.10 – Atribuição dos picos de difração de raios X dos produtos sólidos de experimentos na região E (ver FIG. 4.1), onde coexistiriam Na-β''-alumina(cr) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α), mas que os diagramas de De Vries & Roth (DE VRIES & ROTH, 1969) propõem que existiria Na-β-alumina(cr). Gráficos de acordo experimental-referencial para as posições de todos os picos de difração de raios X (que não se sobrepõem) dos produtos sólidos. Amostras de 40,0 g (misturas físicas: 0,1035 g g<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(cr, γ, part.) + 0,8965 g g<sup>-1</sup> de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α, part.)) tratadas por 10 h a 1400 °C, em condições de sistema aberto. Resfriamento a

$-5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões. Composição molar:  $[1\text{ Na}_2\text{CO}_3 : 9\text{ Al}_2\text{O}_3]$ , uma composição típica da Na- $\beta$ -alumina(cr) (após decomposição do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  com perda de  $\text{CO}_2$ ).

Por fim, propomos que não haveria as regiões nos diagramas de De Vries & Roth em que assinalam que coexistiriam Na- $\beta''$ -alumina(cr) e Na- $\beta$ -alumina(cr). Nos dois diagramas propostos por estes autores, estas fases coexistiriam nas imediações da região F (ver FIG. 4.1), mas determinamos apenas Na- $\beta''$ -alumina(cr) e  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  nesta região (ver na FIG. 4.10). Como consequência, no diagrama, propomos que a Na- $\beta$ -alumina(cr) somente se formaria a partir da solidificação do fundido (iniciando em  $\approx 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ou da decomposição da Na- $\beta''$ -alumina(cr) (entre  $\approx 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $\approx 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

## 4.2. Formação de $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$ por Reação de Estado Sólido

Nesta seção, estão apresentados resultados acerca da produção da  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$ . Discutiremos acerca da cinética de produção, caminhos reacionais mais prováveis e aspectos morfológicos que corroboram nossa visão de como a reação procederia.

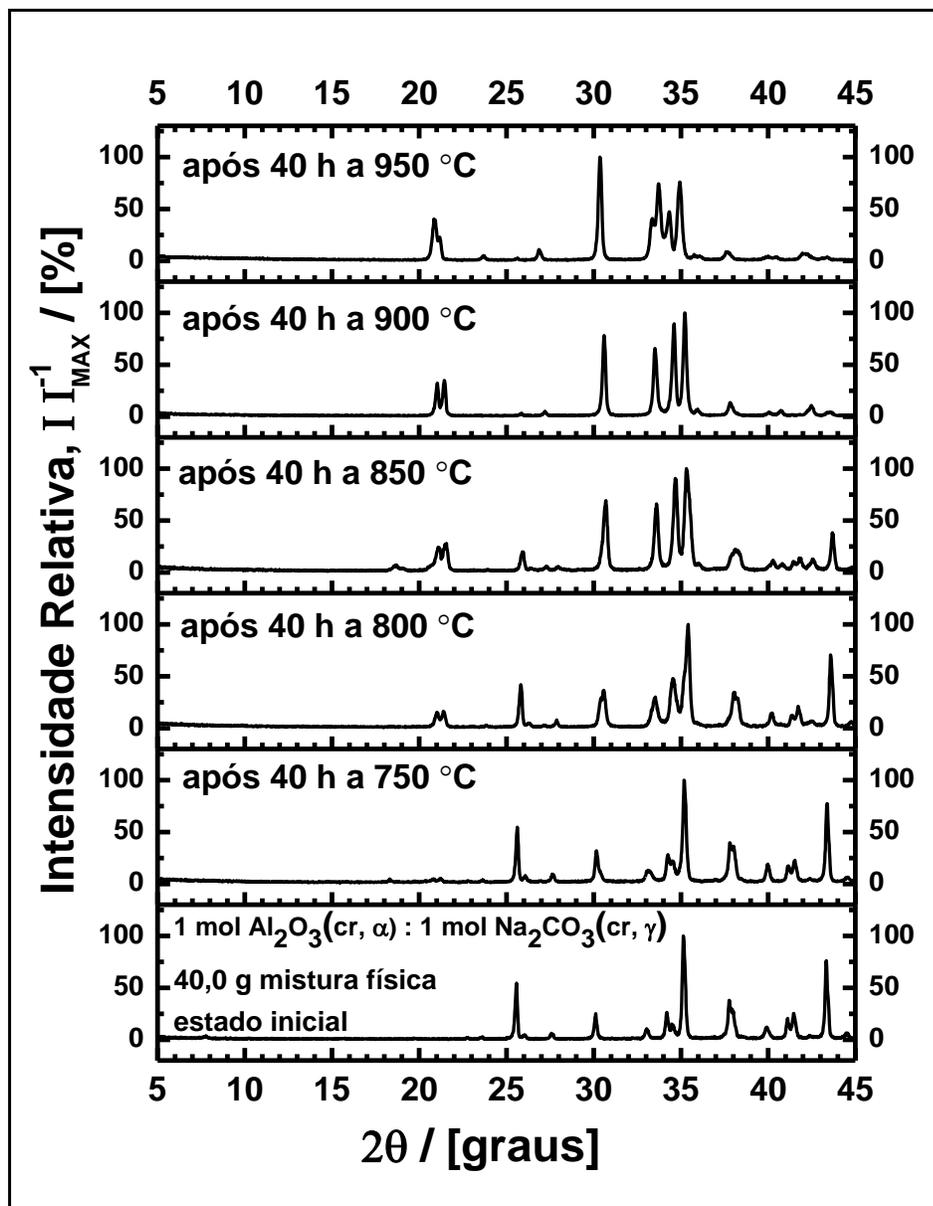


FIGURA 4.11 – Experimentos individuais de produção de  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$  a distintos tratamentos térmicos, assinaladas na figura. Padrões de difração de raios X dos produtos sólidos após resfriamento, registrados a  $(25 \pm 4)^\circ\text{C}$ . Amostras de 40,0 g (misturas físicas:  $0,5097 \text{ g g}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr}, \gamma, \text{part.}) + 0,4903 \text{ g g}^{-1}$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha, \text{part.})$ ) tratadas por 40 h às temperaturas assinaladas na figura, em condições de sistema aberto. Composição molar:  $[1 \text{ Na}_2\text{CO}_3 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3]$ . Resfriamento a  $-5^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $200^\circ\text{C}$ , seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões.

Em estudos preliminares, somente observamos a formação da Na- $\beta''$ -alumina(cr), a partir das fases  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr})$ , acima dos  $\approx 1000^\circ\text{C}$  em períodos razoáveis (já demonstrado na seção anterior 4.1). Todavia, nos experimentos às mais baixas temperaturas, determinamos a formação da fase aluminato de sódio anidro,  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$ , (ver os fatos a seguir nesta seção) o qual seria um intermediário estável nesta rota de produção.

Como vamos demonstrar a seguir, a fase  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$  seria formada pela decomposição do fundido de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , que produz  $\text{CO}_2(\text{g})$  (que parte do sistema) e  $\text{Na}_2\text{O}(\text{s/l/g})$  que reagiria com as partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ . A reação ocorreria a partir de  $\approx 670^\circ\text{C}$ , temperatura na qual as menores partículas de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  começariam a fundir. Mesmo a partir dos  $900^\circ\text{C}$ , a reação ainda seria bastante lenta, sendo necessário cerca de 40 h para que ela se completasse. Por fim,  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$  seria o único produto sólido presente no sistema.

Para avaliar a produção de  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$ , submetemos amostras de 40,0 g de misturas físicas equimolares de  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr}, \gamma, \text{particulado}, 0,5097 \text{ g g}^{-1})$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha, \text{particulado}, 0,4903 \text{ g g}^{-1})$  a tratamentos térmicos individuais por 40 h a distintas temperaturas entre  $600^\circ\text{C}$  e  $950^\circ\text{C}$ . Após calcinação completa, a composição química no diagrama de fases corresponderia a 50 %  $\text{Na}_2\text{O} + 50\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mol/mol. Para os produtos sólidos destes tratamentos (após resfriamento), as mudanças nos picos de difração de raios X, apresentados na FIG. 4.11, indicam que houve uma transformação de fases que, gradualmente, formaria  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$  como produto final, a ser discutida a seguir.

Não detectamos picos de difração de raios X da fase  $\text{Na}_2\text{O}(\text{cr})$  nos padrões de nenhum dos produtos sólidos (apresentados na FIG. 4.11), sugerindo que todo  $\text{Na}_2\text{O}$  formado durante a reação teria reagido com o  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  presente.

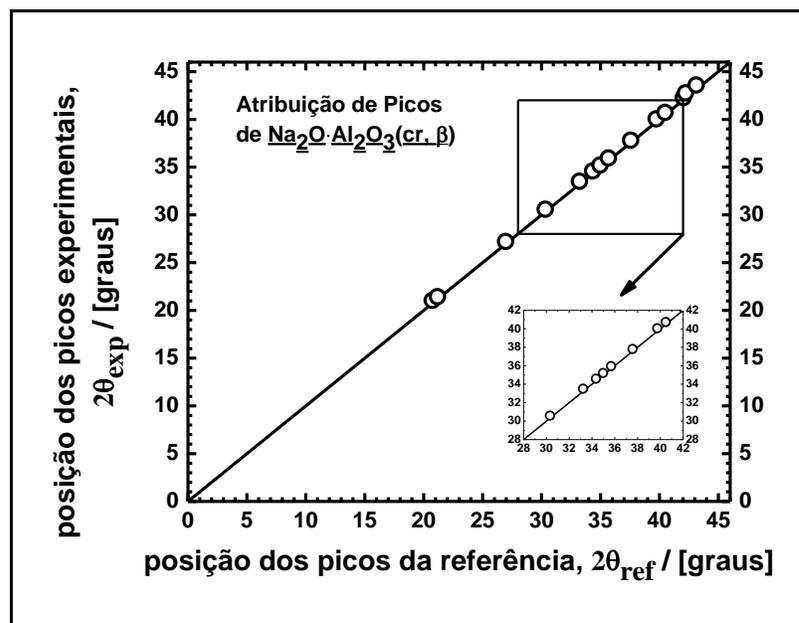


FIGURA 4.12 – Atribuição dos picos de  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$  aos produtos sólidos da reação completa por 40 h a  $900^\circ\text{C}$ . Gráficos de acordo experimental-referencial para todas as posições dos picos do padrão de difração de raios X, registrados a  $(25 \pm 4)^\circ\text{C}$ , dos produtos sólidos. Amostra de 40,0 g (misturas físicas:  $0,5097 \text{ g g}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr}, \gamma, \text{particulado}) + 0,4903 \text{ g g}^{-1}$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha, \text{particulado})$ ) tratadas por 40 h a  $900^\circ\text{C}$ , em condições de sistema aberto. Composição molar:  $[1 \text{ Na}_2\text{CO}_3 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3]$ . Resfriamento a  $-5^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $200^\circ\text{C}$ , seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões. Padrão de referência para  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$ : (MORRIS *et al.*, 1981).

A análise por difratometria de raios X, apresentada na FIG. 4.12, mostrou que o produto sólido da reação completa (após 40 h a  $900^\circ\text{C}$ ) era somente  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$ , e que todos os picos experimentais observados podem ser atribuídos a esta fase (observado na FIG. 4.12 pela correlação positiva entre as posições dos picos experimentais e os picos da referência (MORRIS *et al.*, 1981),

onde todos os pontos estão próximos à reta a 45 °). Observou-se que, sistematicamente, todas as posições de pico experimentais estão corridas para valores ligeiramente maiores que a referência, indicando uma falta de calibração e/ou que os parâmetros de rede da célula unitária da fase  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$  produzida são pouco menores que os da referência.

Nas temperaturas em que os experimentos foram realizados e para os largos períodos de tratamento empregados, todo aluminato de sódio produzido (podendo até mesmo ser amorfo) se transformaria em  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \gamma)$ . Nos resfriamentos relativamente lentos empregados ( $-5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) este polimorfo sofreria uma transição de fase  $\gamma \rightarrow \beta$ , confirmada pela detecção somente do polimorfo  $\beta$  à temperatura ambiente (ver FIG. 4.12). As transições polimórficas conhecidas para este composto estão apresentadas na EQ. 4.1 (THOMPSON *et al.*, 1997).

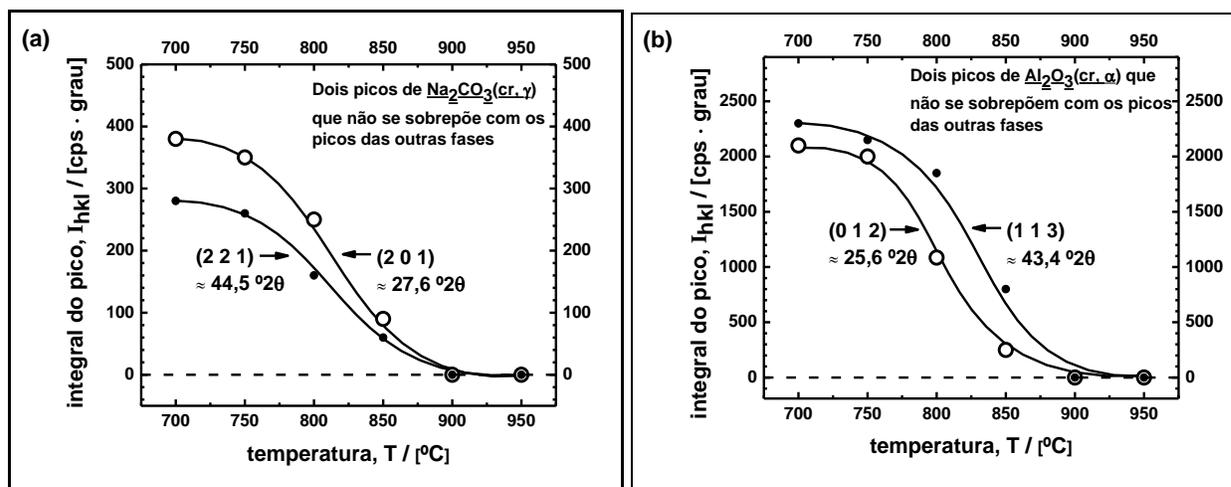


FIGURA 4.13 – Variação, com o aumento da temperatura, das integrais de quatro picos, observados em todos os produtos sólidos (ver FIG. 4.15), atribuídos (a) dois somente ao reagente  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr}, \gamma)$  e (b) dois somente ao reagente  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ . Estes picos não se sobrepõem entre os picos das fases  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr}, \gamma)$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  e  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$ . Cada par de pontos para uma mesma temperatura foram

registrados no mesmo padrão de difração de raios X. Amostras de 40,0 g (misturas físicas: 0,5097 g g<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(cr, γ, pó) + 0,4903 g g<sup>-1</sup> de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α, pó)) tratadas individualmente por 40 h às temperaturas assinaladas na figura, em condições de sistema aberto. Composição molar inicial: [1 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>].

Resfriamento a -5 °C min<sup>-1</sup> até 200 °C, seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões de difração de raios X a (25 ± 4) °C. Tempo de exposição de 0,6 s por passo a 0,02 °(2θ) por passo. CPS: contagens por segundo. Cada (h k l) corresponde a uma família de planos cristalográficos com os índices de Miller assinalados.

Com o aumento da temperatura, para estes tempos de reação (40 h), as fases reagentes Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(cr) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α) seriam gradualmente consumidas pela reação e somente se esgotariam entre 850 °C e 900 °C, indicado pela diminuição sistemática da integral de cada pico de difração de raios X (ver FIG. 4.13) até desaparecerem. Isto sugere que apenas parte do Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se decomporia entre 700 °C e 900 °C, mesmo por longos períodos (40 h), e que o consumo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α) estaria ligado à decomposição do Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

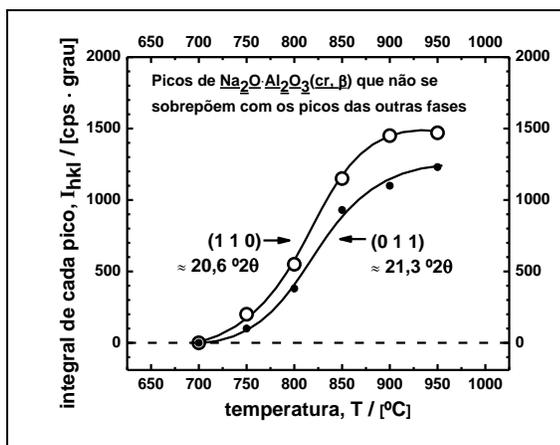


FIGURA 4.14– Variação, com o aumento da temperatura, das integrais de dois picos, observados em todos os produtos sólidos, atribuídos somente à fase Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr). Estes picos não se sobrepõem entre os picos das fases Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(cr, γ) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α). Cada par de pontos para uma mesma temperatura

foram registrados no mesmo padrão de difração de raios X. Amostras de 40,0 g (misturas físicas: 0,5097 g g<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(cr, γ, pó) + 0,4903 g g<sup>-1</sup> de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α, pó)) tratadas individualmente por 40 h às temperaturas assinaladas na figura, em condições de sistema aberto. Composição molar inicial: [1 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>].

Resfriamento a -5 °C min<sup>-1</sup> até 200 °C, seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões de difração de raios X a (25 ± 4) °C. Tempo de exposição de 0,6 s por passo a 0,02 °(2θ) por passo.

CPS: contagens por segundo. Cada (h k l) corresponde a uma família de planos cristalográficos com os índices de Miller assinalados.

Concomitante ao consumo dos reagentes, observou-se somente a formação de Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr) nos produtos sólidos com o aumento da temperatura. Isto pode ser visto pelas integrais de dois picos de Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr) que cresceram sistematicamente a valores finais constantes (ver FIG. 4.14, acima dos ≈ 850 °C), e outros quatro picos dos reagentes (dois para Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(cr, γ) e dois para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α)) que, concomitantemente, diminuíram sistematicamente a zero (ver FIG. 4.10, acima dos ≈ 850 °C). Ainda nesta análise por difratometria de raios X, não observamos outras fases cristalinas, tampouco indícios de sólidos amorfos. Estes fatos sugerem que Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(cr) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α) reagiriam para formar Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr) (único produto sólido), e que a reação seria completa por 40 h acima dos ≈ 850 °C.

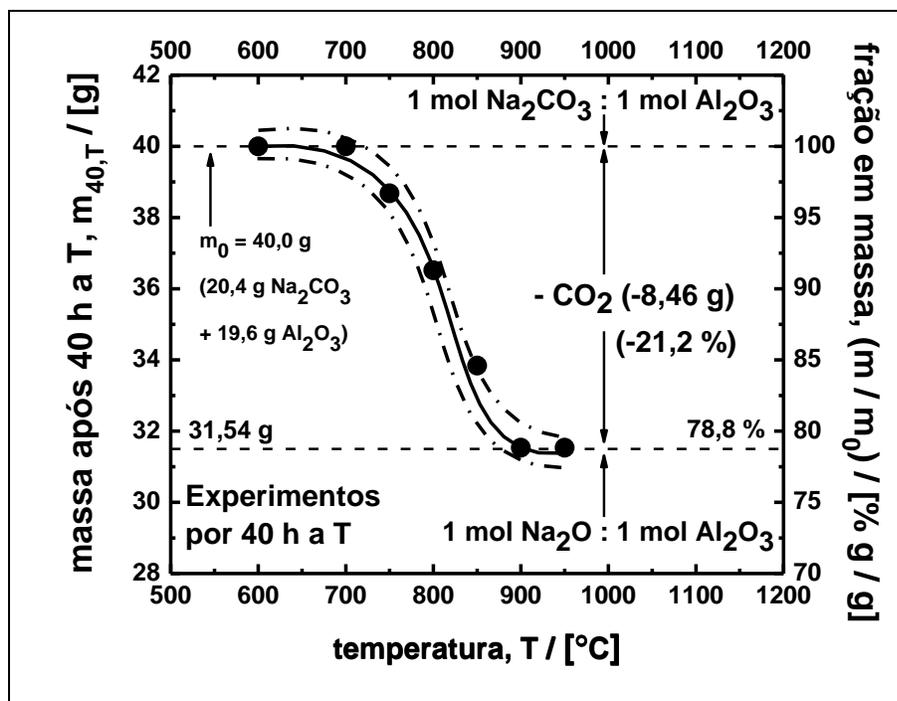


FIGURA 4.15 – (a) Variação em massa devido à perda de  $\text{CO}_2(\text{g})$  por decomposição do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Registros da massa dos produtos sólidos, resfriados a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , após 40 h às temperaturas assinaladas na figura e em condições de sistema aberto. Amostras de 40,0 g (preenchendo todo o cadinho). Resfriamento a  $-5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , seguido de registro imediato da massa, nesta temperatura. Na figura, as linhas tracejadas envolvidas são estimativas do erro experimental,  $\pm 1\%$ .

Para formar  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$ , o reagente  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  deveria ser decomposto em  $\text{Na}_2\text{O}$  (quem, de fato, reagiria com  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ ) e  $\text{CO}_2(\text{g})$  (que escaparia do sistema, não fazendo parte dos produtos sólidos). Isto foi confirmado pelas sistemáticas perdas de massa (apresentadas na FIG. 4.15) que atingiram um valor final de  $-21,2\%$  m/m, correspondendo a uma perda final de 8,46 g em 40,0 g de mistura particulada inicial dos reagentes. Esta perda só pode ser atribuída ao  $\text{CO}_2(\text{g})$  vindo da decomposição do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , já que a massa remanescente (31,54 g) corresponde à soma das quantidades iniciais de  $\text{Na}_2\text{O}$  (11,94 g) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (19,60 g). Isto confirmaria os indicativos (já assinalados) que a reação procederia por decomposição do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , e que todo  $\text{Na}_2\text{O}$  do sistema reagiria e permaneceria

como produto sólido na forma de  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$ , e (como visto na FIG. 4.12) o início da reação ocorreria a  $\approx 670^\circ\text{C}$ .

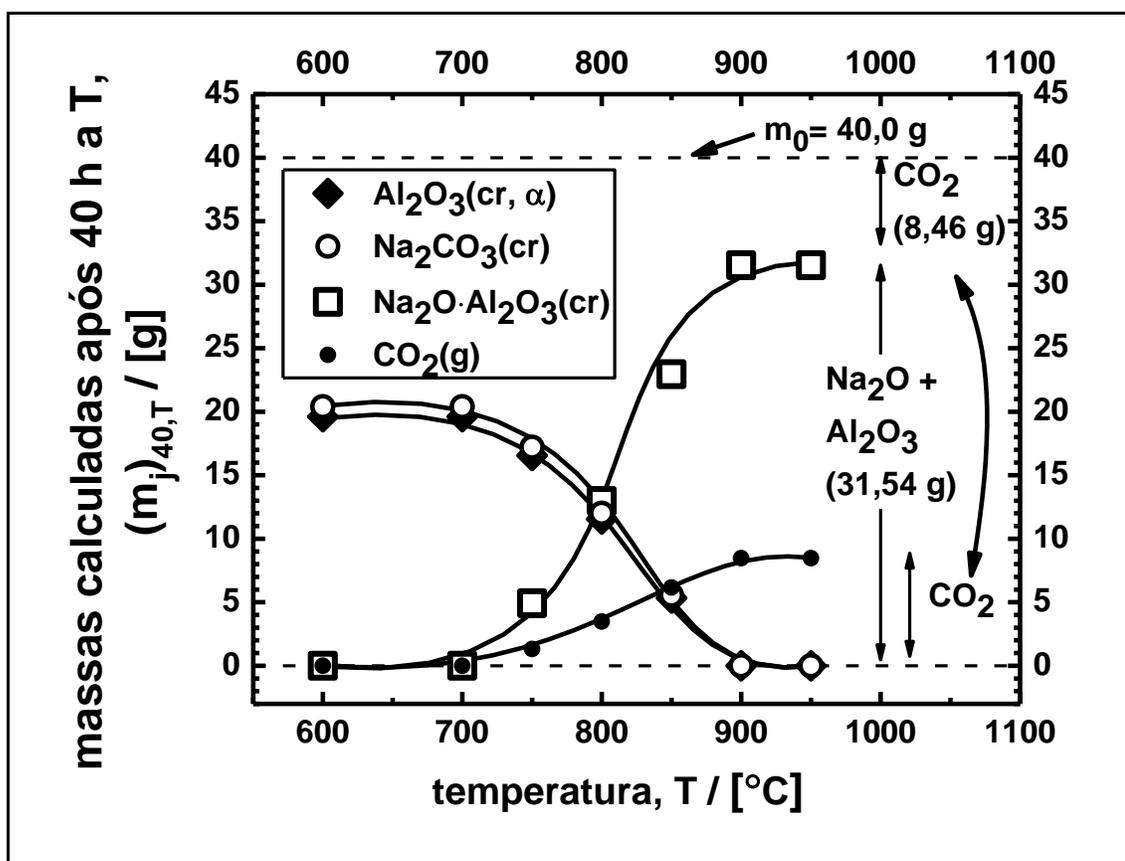


FIGURA 4.16 – Massa calculada dos reagentes e produtos para os experimentos de formação de  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$  por 40 h a distintas temperaturas. Valores calculados a partir da EQ. 4.2, utilizando a perda em massa total do sistema sólido devido à perda de  $\text{CO}_2(\text{g})$  como variável independente, e supondo a reação global  $[\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2]$ .

Os fatos assinalados até este ponto no texto demonstram que, a partir de  $\approx 670^\circ\text{C}$ , houve uma reação química entre o  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr})$  (decomposto) e  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ , produzindo  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$  e  $\text{CO}_2(\text{g})$ . Para avaliar a cinética de reação, todavia, foram calculadas as massas das fases presentes nos produtos após os tratamentos térmicos por 40 h, apresentadas na FIG. 4.16. Estes cálculos foram

realizados a partir da EQ. 4.2, obtida pelo balanço de massa supondo a reação estequiométrica  $[\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2]$ , utilizando como variável independente a variação em massa devido à perda de  $\text{CO}_2(\text{g})$ . A dedução detalhada da EQ. 4.1 está apresentada no ANEXO C.

$$(m_j)_{40,T} = \left[ (m_j)_0 + \nu_j \frac{\mathcal{M}_j}{\mathcal{M}_{\text{CO}_2}} (m_{40,T} - m_0) \right] \quad (4.1)$$

Em que  $(m_j)_{40,T}$  é a massa calculada do j-ésimo componente para o experimento após 40 h à temperatura “T”,  $(m_j)_0$  é a massa inicial do j-ésimo componente na mistura inicial de reagentes ( $m_0 = 40,0$  g, sendo 20,4 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr})$  e 19,6 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ , e que inicialmente a massa dos produtos é nula),  $\nu_j$  é o coeficiente estequiométrico correspondente ao j-ésimo componente ( $\nu_j$  é multiplicado por  $-1$  quando j é um dos reagentes), e  $\mathcal{M}_j$  é a massa molar do j-ésimo componente.

A variação da massa calculada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , observada pelos círculos abertos na FIG. 4.16, sugere que esta fase se decompõe gradativamente a partir de  $\approx 670$  °C, e que somente seria totalmente consumida acima de  $\approx 850$  °C. Isto é um indicativo de duas interpretações possíveis (e que não são excludentes): (i) que o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  necessariamente fundiria antes de se decompor, limitando a reação pela quantidade deste reagente que funde (e que cresceria gradualmente com o aumento da temperatura, já que há uma distribuição de tamanhos de partículas), e/ou (ii) que a difusão em estado sólido de  $\text{Na}_2\text{O}$  através da camada de  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$  (produto sólido) seria dificultada e corresponderia à uma etapa lenta no mecanismo reacional (e que a difusão em estado sólido seria facilitada pelo aumento da temperatura).

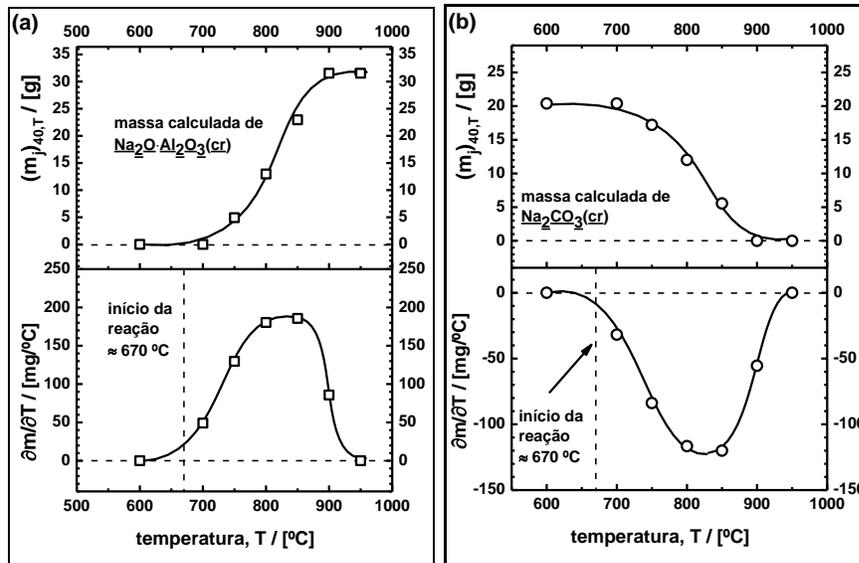
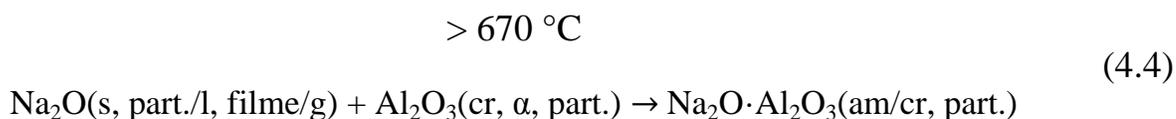
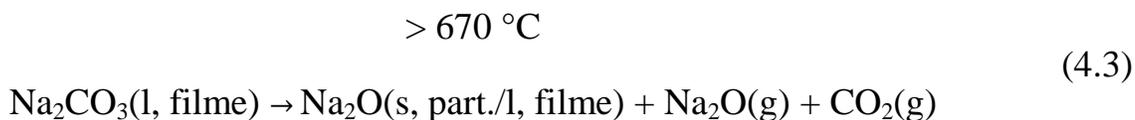
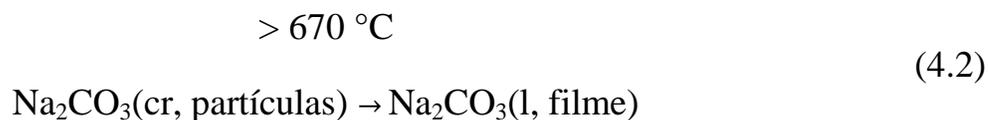


FIGURA 4.17 – (a) Massa calculada do produto  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$  (acima) e sua primeira derivada (abaixo), e (b) massa calculada do reagente  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr})$  (acima) e sua primeira derivada (abaixo). Valores calculados a partir da EQ. 4.1, utilizando a perda em massa total do sistema sólido devido à perda de  $\text{CO}_2(\text{g})$  como variável independente, e supondo a reação global  $[\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2]$ . A primeira derivada foi calculada como a média aritmética das derivadas numéricas imediatamente acima e abaixo do ponto.

Segundo nossa interpretação, a reação aconteceria por penetração de  $\text{Na}_2\text{O}$  (formado pela decomposição do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fundido) sobre as partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ . Inicialmente, observou-se um aumento da cinética de reação a partir de  $\approx 670$  °C (FIG. 4.17), que atribuímos à fusão das menores partículas de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $D_{90} = 0,1 \mu\text{m}$ ,  $T_{\text{fus}}(\text{monocr.}) \approx 850$  °C (ARAKCHEEVA & CHAPUIS, 2005)). À medida que a temperatura aumenta, partículas cada vez maiores de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fundiriam, aumentando a quantidade de  $\text{Na}_2\text{O}$  disponível para reagir. Esta significativa diminuição do ponto de fusão (efeito Gibbs-Thomson, (SKRIPOV, *et al.*, 1981)) ocorreria pois, como é sabido, o maior potencial químico nas regiões superficiais (em relação ao seio da partícula devido à curvatura na superfície), diminui a temperatura necessária para fundir a partícula. Por fim, a cinética de reação (após passar por um pico entre  $\approx 800$  °C e  $\approx 850$  °C, ver

FIG. 4.17) cairia acentuadamente a zero devido ao esgotamento dos reagentes (ver FIG. 4.16).



Uma vez formado  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$  na superfície, a frente reacional avançaria por difusão de  $\text{Na}_2\text{O}$  em estado sólido em direção ao seio das partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr, } \alpha)$ . Como é conhecido na literatura, reações de difusão em estado sólido (de forma geral) são relativamente lentas (SCHMALZRIED, 1974) e, como já assinalado acima no texto, devemos considerar que poderia ser uma das etapas lentas da cinética da reação.

A mistura física dos reagentes pode ser descrita como uma matriz de partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr, } \alpha)$  maiores ( $D_{50} = 3,5 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 9,0 \text{ } \mu\text{m}$ ) que estão se tocando e, nos seus interstícios, várias partículas menores de  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr})$  ( $D_{90} = 0,1 \text{ } \mu\text{m}$ ). Desta forma, o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fundiria nos interstícios, molhando e se decompondo sobre as superfícies das partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr, } \alpha)$ , evoluindo  $\text{CO}_2(\text{g})$  e sobrando partículas tão finas de  $\text{Na}_2\text{O}$  (devido à decomposição com gaseificação) que poderiam ser amorfas ou até fundidas ( $T_{\text{fus}}(\text{monocr}) = 1132 \text{ }^\circ\text{C}$ , (CHASE, 1998)). Em seguida, este  $\text{Na}_2\text{O}(\text{s/l})$  reagiria com as partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr, } \alpha)$  formando  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{am/cr})$ . Como uma demonstração, quando fundimos amostras puras de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  por 40 h a  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  em cadinhos de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr, } \alpha)$  (não poroso), observamos (após o resfriamento) (i) perda de massa ( $\approx 1,0 \%$ ),

indicando que o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  se decompôs, perdendo  $\text{CO}_2(\text{g})$ , e (ii) que o fundido havia subido pelas paredes (por capilaridade) e reagido com estas superfícies, formando um produto sólido contínuo de aspecto vítreo pegado ao cadinho, seguramente  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  que terminou cristalizando-se.

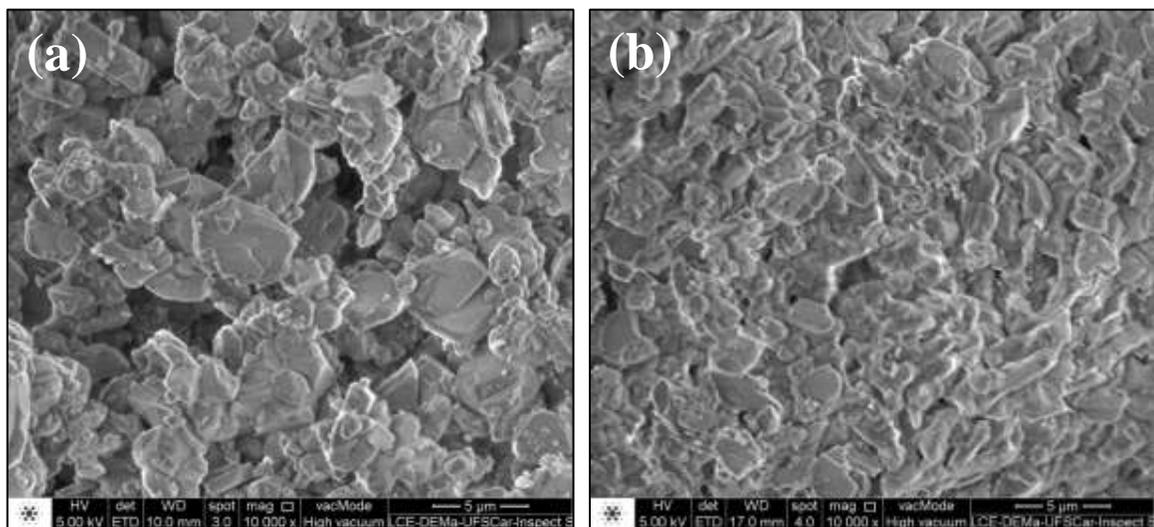


FIGURA 4.18 – Imagem de MEV mostrando as superfícies (a) do reagente  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  puro e (b) do produto  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$  puro, dos processos antes analisados. Previamente ao registro da imagem, as amostras foram tratadas termicamente por 10 h a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , seguida de armazenamento em dessecador sem umidade. Com o intuito de mostrar regiões superficiais da amostra, a imagem foi registrada em microscópio eletrônico de varredura FEI Inspect S 50, a 5 kV e detector de elétrons secundários.

A partir das similaridades morfológicas entre os particulados de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  puro e  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$  puro (apresentada na FIG. 4.17), é razoável interpretar que a reação ocorreria com a fase  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$  crescendo sobre as partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ , inicialmente na superfície e depois em direção ao seio, até consumi-las por completo. O fato que se observam partículas menores no produto que no reagente (ver FIG. 4.18) é contrário ao esperado ( $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha): \approx 13\text{ cm}^3 (\text{mol Al}^{3+})^{-1}$ , e  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta/\gamma): \approx 30\text{ cm}^3 (\text{mol Al}^{3+})^{-1}$ , normalizados por mol de íons  $\text{Al}^{3+}$  para podermos compara-los, pois este não

variaria na partícula durante a reação), mas poderia ser explicado por fraturas frágeis devido ao crescimento de  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$ , já que o volume dos grãos que formam as partículas aproximadamente dobraria. A dedução deste cálculo está apresentada no ANEXO D.

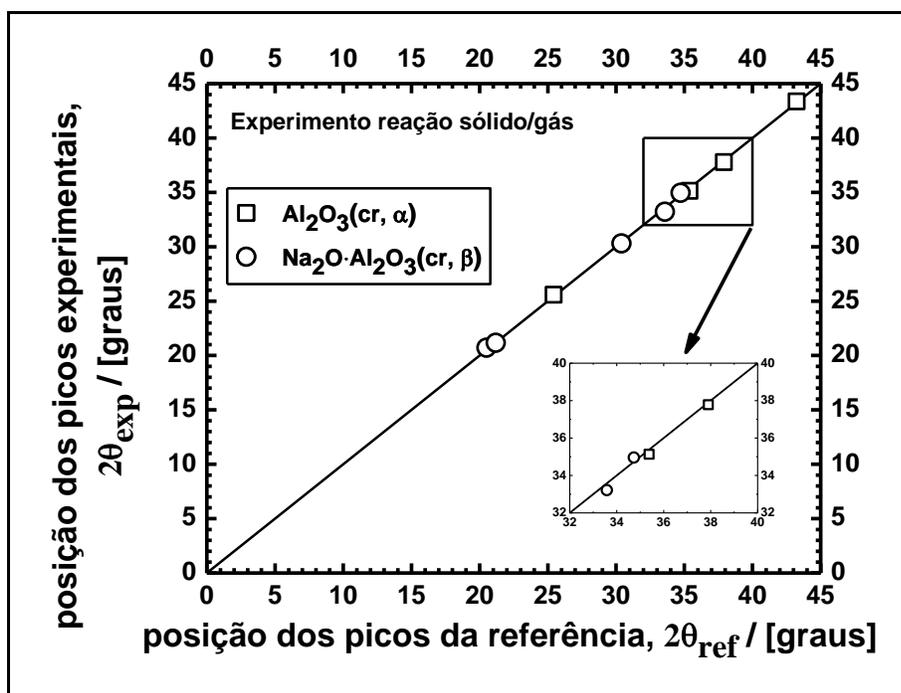


FIGURA 4.19 – Atribuição de picos de difração de raios X para o produto  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$  formado por reação sólido/gás sem mistura dos reagentes. Gráfico de acordo experimental-referencial para as posições de todos os picos do padrão de difração de raios X, registrados a  $(25 \pm 4)^\circ\text{C}$ , dos produtos sólidos de uma amostra inicialmente contendo apenas  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ . Sistema experimental: um cadinho contendo 1,0 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  e outro cadinho contendo 1,0 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr})$ , ambos tratados por 40 h a  $950^\circ\text{C}$  em condições de sistema fechado (em bomba calorimétrica com tampa roscada). Resfriamento a  $-5^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $200^\circ\text{C}$ , seguido de abertura, retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro do padrão.

Em relação aos caminhos reacionais, seria possível tanto a reação sólido/líquido (já discutida) quanto a sólido/gás. Para demonstrar a reação sólido/gás, observamos que a reação ocorreu mesmo quando os reagentes foram tratados em dois cadinhos separados, em condições de sistema fechado. Para isto, tratamos termicamente amostras puras dos reagentes (1,0 g) por 40 h a 950 °C, separados em dois cadinhos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α) não porosos, ambos dentro de uma bomba calorimétrica selada (em aço, com tampa roscada). Neste experimento, (i) observamos perda de massa para a amostra de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (-27 mg), indicando decomposição com gaseificação e (ii) na amostra (inicialmente pura) de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α), observamos aumento de massa (+13 mg) com aparecimento de picos de difração de raios X pouco intensos que todos podem ser atribuídos aos picos mais intensos da fase Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, β, particulada) (como podem ser vistos na FIG. 4.19). Desta forma, o produto Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr) observado só poderia ter sido formado por reação de Na<sub>2</sub>O(g) (vindo da decomposição do Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em um cadinho) com as partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α) no outro cadinho.

Em suma, a reação se iniciaria (a partir de ≈ 670 °C) nas superfícies dos interstícios das partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α), onde o fundido de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se decomporia, gaseificando CO<sub>2</sub>(g) e Na<sub>2</sub>O(g), e restando Na<sub>2</sub>O(s/l). Todas estas espécies de Na<sub>2</sub>O reagiriam com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α) para formar Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(am/cr). A reação avançaria da superfície em direção ao seio das partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α) por difusão em estado sólido. Durante os longos períodos de tratamento térmico, todo Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(am) (possivelmente) formado se cristalizaria.

$$> 670 \text{ }^{\circ}\text{C}$$



### 4.3. Síntese do particulado de Na-β''-alumina

Nesta seção, estão apresentados resultados acerca da produção da Na-β''-alumina(polícr). Discutiremos acerca da cinética de produção, caminho reacional mais provável e aspectos morfológicos que corroboram nossa visão de como a reação procederá.

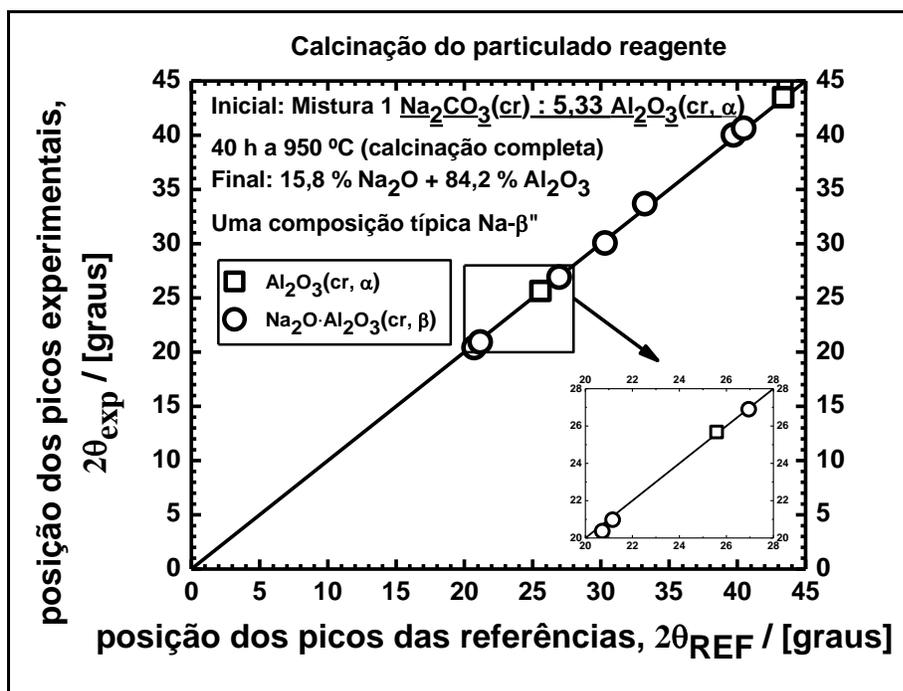


FIGURA 4.20 – Atribuição dos picos de difração de raios X da mistura física particulada reagente de  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr})$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ , na composição global igual à uma composição típica da Na-β''-alumina(cr). Gráficos de acordo experimental-referencial para as posições de todos os picos de difração de raios X (que não se sobrepõem) das fases presentes. Amostras de 10,0 g produzidas por calcinação por 40 h a 950 °C de misturas de 15,8 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr})$  + 84,2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ , [1 mol : 5 $\frac{1}{3}$  mol], em condições de sistema aberto. Resfriamento a  $-5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até 200 °C (150 min), seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões. Composição molar: [1  $\text{Na}_2\text{O}$  : 5 $\frac{1}{3}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ], uma composição típica da Na-β''-alumina(cr).

A partir de nossos resultados, concluímos que a produção da Na-β''-alumina(polícr) a partir de reações de estado sólido a partir dos óxidos, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(c) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α), se dá em duas etapas fundamentais. Na primeira etapa, há a formação do intermediário estável Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pela reação entre o Na<sub>2</sub>O (decomposto do carbonato de sódio fundido) e o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α). Como fato experimental (ver FIG. 4.20), observamos que não houve formação de Na-β''-alumina(polícr) quando calcinamos misturas de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(c) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr, α) (1 mol : 5<sup>1</sup>/<sub>3</sub> mol) a 950 °C por 40 h, mas detectamos a formação de Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr) e decomposição completa do Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Isto mostra que houve formação de Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr) como intermediário estável, já que em nossos experimentos, somente detectamos a formação de Na-β''-alumina(polícr) acima dos 1000 °C.

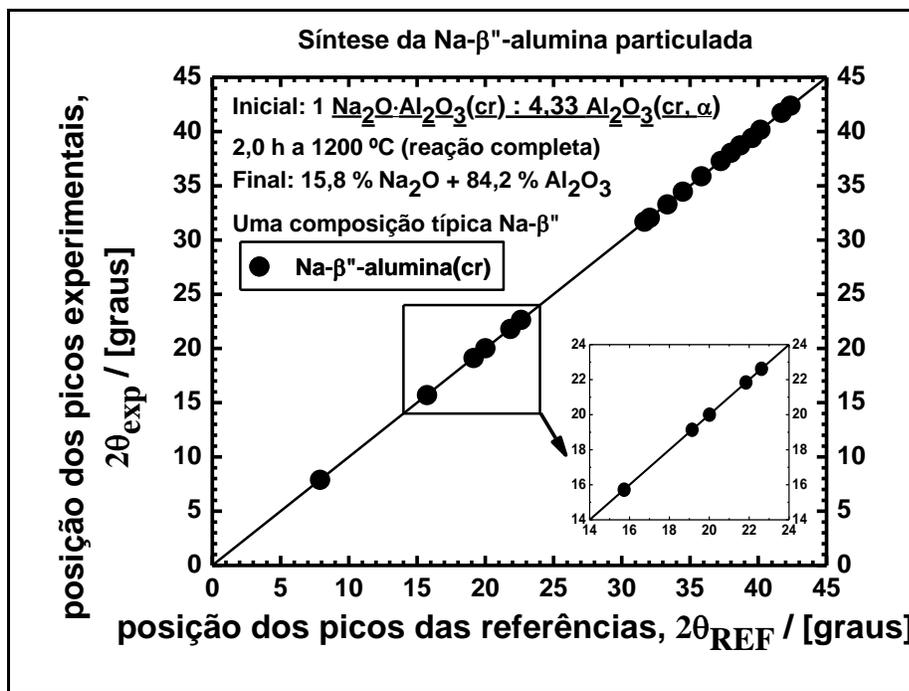


FIGURA 4.21 – Atribuição dos picos de difração de raios X dos produtos sólidos de um experimento para síntese da Na-β''-alumina(cr). Gráficos de acordo experimental-referencial para as posições de todos os picos de difração de raios X (que não se sobrepõem) dos produtos sólidos. Amostras de 10,0 g produzidas por tratamento térmico por 2,0 h a (1200 ± 4) °C dos produtos da calcinação

previamente analisados, em condições de sistema aberto. Este tratamento térmico foi realizado sobre os produtos sólidos do tratamento térmico apresentado na FIG. 4.20. Resfriamento a  $-5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  (200 min), seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões. Composição molar:  $[1\text{ Na}_2\text{O} : 5\frac{1}{3}\text{ Al}_2\text{O}_3]$ , uma composição típica da Na- $\beta''$ -alumina(cr).

Na segunda etapa, acima dos  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o intermediário estável  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  reagiu com o excesso de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  presente para formar Na- $\beta''$ -alumina(polícr). Como podemos observar na FIG. 4.21, quando submetemos os produtos sólidos da calcinação a  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 40,0 h a um novo tratamento térmico a  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2,0 h, houve conversão completa dos reagentes em Na- $\beta''$ -alumina(polícr).

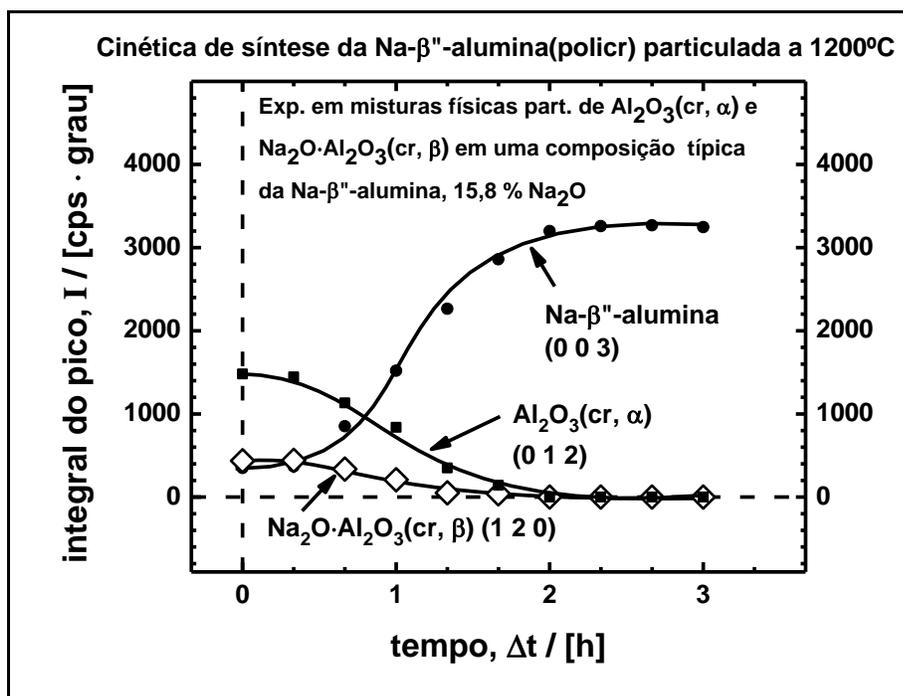


FIGURA 4.22 – Evolução de três integrais de pico de DRX dos produtos sólidos de misturas físicas de  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ , na composição global igual à composição da Na- $\beta''$ -alumina(cr), tratadas para síntese da Na- $\beta''$ -alumina a

1200 °C por distintos períodos. Estes três picos não se sobrepõem aos demais picos.

Pico (0 0 3) da fase Na-β"-alumina(cr) em  $\approx 8,0^\circ(2\theta)$ . Pico (1 2 0) da fase

$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$  em  $\approx 30,0^\circ(2\theta)$ . Pico (0 1 2) da fase  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  em  $\approx 26,0^\circ(2\theta)$ . Amostras de 10,0 g de misturas físicas particuladas tratadas pelos períodos assinalados na figura a ( $1200 \pm 4$ ) °C, em condições de sistema aberto.

Composição molar inicial: 31,6 %  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$  + 68,4 %  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ , equivalente a 15,8 %  $\text{Na}_2\text{O}$  + 84,2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $[1 : 5\frac{1}{3}]$ .  $\Delta t = 0$  corresponde a amostras não tratadas a 1200 °C. Resfriamento a  $-5^\circ\text{C min}^{-1}$  até 200 °C (200 min), seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões. Tempo de exposição de 0,6 s por passo a  $0,02^\circ(2\theta)$  por passo.

CPS: contagens por segundo.

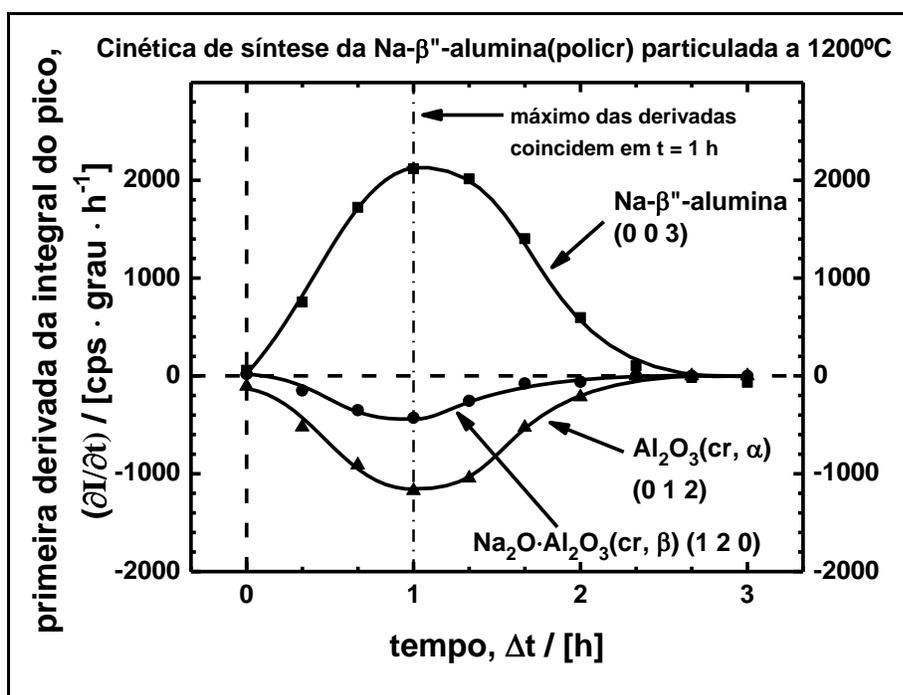


FIGURA 4.23 – Primeira derivada, em função do tempo, de três integrais de pico de DRX dos produtos sólidos de misturas físicas particuladas de  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ , na composição global igual à composição da Na-β"-alumina(cr), tratadas para síntese da Na-β"-alumina a 1200 °C por distintos períodos. Em cada ponto, a derivada numérica foi obtida pela média aritmética das primeiras derivadas

imediatamente à esquerda e à direita do ponto. Note que os máximos dos picos estão coincidentemente centrados em  $\Delta t = 1$  h.

Para entender a cinética da formação da Na- $\beta''$ -alumina(policr), avaliamos o avanço da reação por acompanhamento da evolução das integrais dos picos característicos das fases envolvidas (e que não se sobrepõem). Para isto, realizamos um conjunto de experimento para produção de Na- $\beta''$ -alumina(policr) a 1200 °C a distintos tempos de patamar, de zero até 3,0 h (zero correspondendo ao tratamento térmico com aquecimento até 1200 °C seguido de imediato resfriamento) e, devido a esta condição, a integral de pico da Na- $\beta''$ -alumina(policr) é maior que zero neste experimento pelo período em que o sistema foi submetido às temperaturas acima dos 1000 °C, de 80 min).

Na FIG. 4.22, podemos observar que a integral de pico da Na- $\beta''$ -alumina(policr) cresceu monotonicamente até um valor constante para  $\Delta t \geq 2,0$  h, indicando que a reação cessou a partir deste ponto. Concomitantemente, observamos as integrais de pico dos reagentes caindo monotonicamente até zero em  $\Delta t \geq 2,0$  h, indicando que a cinética de reação foi freada por esgotamento dos reagentes.

Avaliando a primeira derivada (a cinética de reação), ver FIG. 4.23, observamos que houve um comportamento sistemático entre as integrais dos picos dos reagentes e produtos, em que observamos um valor de posição de máxima derivada (em módulo) coincidente em  $\Delta t = 1,0$  h para os reagentes e produto. Este fato mostra que as três espécies assinaladas estão diretamente relacionadas na reação de formação da Na- $\beta''$ -alumina. A característica tipo sigmoidal da evolução das integrais de pico (ver FIG. 4.22), e que confere a característica de pico na primeira derivada (cinética de reação, ver FIG. 4.23), indica que a cinética de reação cresce acentuadamente até que o esgotamento dos reagentes freia a reação, efeito observado a partir de  $\Delta t = 1,0$  h (posição de pico da derivada).

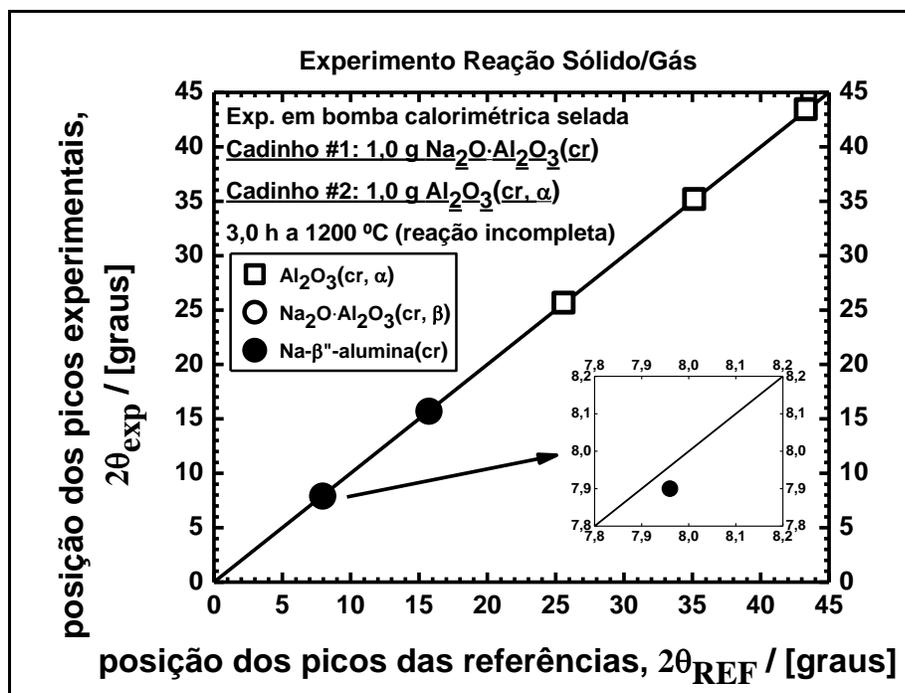


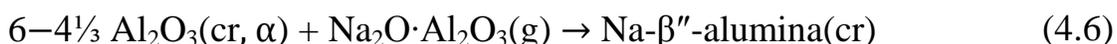
FIGURA 4.24 – Atribuição dos picos de difração de raios X dos produtos sólidos de um experimento para síntese da Na-β''-alumina(cr) em apenas a reação sólido/gás seria possível. Gráficos de acordo experimental-referencial para as posições de todos os picos de difração de raios X (que não se sobrepõem) dos produtos sólidos do cadinho inicialmente contendo apenas  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ . Cadinho #1: inicialmente, amostra de 1,0 g  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ , partículas 1,5–5,0  $\mu\text{m}$ , ao final, ganho de +23,0 mg. Cadinho #2: amostra de 1,0 g  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$ , partículas 1,0–5,0  $\mu\text{m}$ , perda de –42 mg. Ambos cadinhos (não porosos e em  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ ) tratados termicamente por 3,0 h a  $(1200 \pm 4)$  °C dentro da mesma bomba calorimétrica (em aço) com tampa rosca, em condições de sistema fechado. Resfriamento a  $-5$  °C  $\text{min}^{-1}$  até 200 °C (200 min), seguido de retirada de alíquota e armazenamento sem umidade até o registro dos padrões. Composição molar:  $[1 \text{ Na}_2\text{O} : 5\frac{1}{3} \text{ Al}_2\text{O}_3]$ , uma composição típica da Na-β''-alumina(cr).

Relacionada à cinética de reação, realizamos experimentos laterais a fim de elucidar caminhos reacionais para a reação de formação da Na-β''-alumina(polícr). Devido ao fato do ponto de fusão dos reagentes serem

muito acima da temperatura de realização dos experimentos cinéticos a 1200 °C,  $T_{\text{fus}}(\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3) \approx 1650$  °C e  $T_{\text{fus}}(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{cr}, \alpha) = 2072$  °C, temos por preconceito que a formação de líquido neste sistema seria demasiadamente improvável. Também consideramos que devido à natureza cristalina dos reagentes e sua morfologia particulada, a reação por difusão em estado sólido possui área de contato entre os particulados muito pequena, sugerindo que o caminho reacional sólido/gás sendo mais razoável.

Desta forma, realizamos um experimento especialmente desenhado onde os reagentes foram dispostos em cadinhos separados fisicamente, embora dentro de uma bomba calorimétrica (sistema fechado). Este sistema foi calcinado a 1200 °C por 3,0 h e, após resfriamento, detectamos por difração de raios X que houve a formação de Na- $\beta''$ -alumina(polícr) (ver FIG. 4.24) nos produtos sólidos presentes no cadinho em que o reagente  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  havia sido disposto, juntamente a um aumento de massa de +2,3 %. Estes fatos só pode ser explicado por uma reação sólido/gás, em que o reagente  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$  vaporizou (embora não possamos argumentar se de forma congruente ou incongruente, já que não realizamos medidas espectroscópicas *in situ* para este fim), difundiu em meio gasoso até o outro cadinho contendo  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ , onde ali reagiu com a superfície das partículas presentes. As equações químicas para vaporização congruente seguida de reação está apresentada (de forma equivalente) nas EQ. 4.6 e EQ. 4.7.

$$\geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$$



$$\geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$$



Em relação ao cadinho contendo o reagente  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$ , observamos perda de massa de  $-4,2\%$ , mas não detectamos a formação de  $\text{Na}\text{-}\beta''\text{-alumina}(\text{poli-cr})$  nos produtos sólidos para estas condições experimentais. Tendo em conta o limite de detecção da técnica de difratometria de raios X (cerca de  $3\%$  m/m) é possível que uma vaporização tenha sido tanto congruente e incongruente, de forma que somente a vaporização incongruente seria capaz de produzir  $\text{Na}\text{-}\beta''\text{-alumina}(\text{poli-cr})$  neste cadinho.

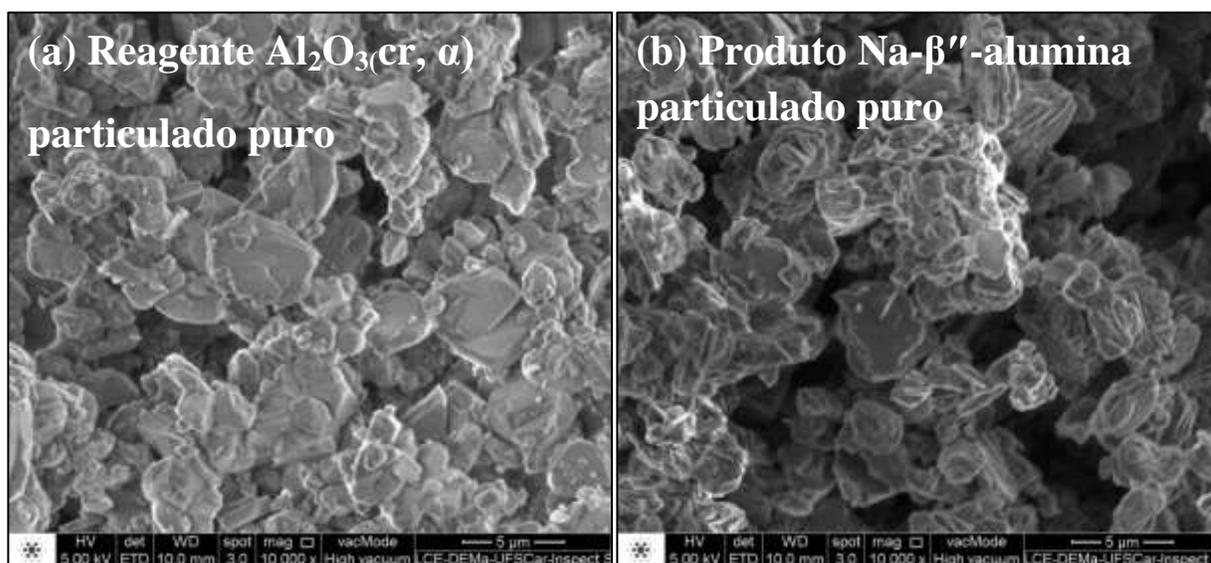


FIGURA 4.25 – Imagem de MEV mostrando as superfícies (a) de uma amostra da mistura física particulada dos reagentes  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  e (b) do produto  $\text{Na}\text{-}\beta''\text{-alumina}(\text{cr})$  particulado puro, dos processos antes analisados. Composição molar inicial em (a):  $18,8\%$   $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$  +  $81,2\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ , equivalente a  $15,8\%$   $\text{Na}_2\text{O}$  +  $84,2\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $[1 : 5\frac{1}{3}]$ . Misturas físicas reagentes produzidas por calcinação (para eliminação de  $\text{CO}_2$ ) de misturas de  $15,8\%$   $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr})$  +  $84,2\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ ,  $[1 : 5\frac{1}{3}]$ , por 40 h a  $950\text{ }^\circ\text{C}$ . Previamente ao registro da imagem, as amostras foram tratadas termicamente por 10 h a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , seguida de armazenamento em dessecador sem umidade. Com o intuito de mostrar regiões superficiais da amostra, a imagem foi registrada em microscópio eletrônico de varredura FEI Inspect S 50, a 5 kV e detector de elétrons secundários.

Por fim, concluimos que a reação de estado sólido de formação da Na- $\beta''$ -alumina(polícr) se deu pelo caminho sólido/gás, em que as partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  serviram como matriz sólida a partir da qual esta nova fase cresceria. Para confirmar este argumento, observamos que a morfologia das partículas de Na- $\beta''$ -alumina(polícr) são muito similares às do reagente  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  (ver FIG. 4.25), e que tal correspondência deve estar relacionada ao fato da reação iniciar-se na superfície das partículas do reagente matriz com avanço da frente reacional em direção ao seio das mesmas.

#### 4.4. Vaporização Incongruente de Na<sub>2</sub>O da Na-β''-alumina

Um tema importante sobre nossa produção é a variação de composição química por vaporização de Na<sub>2</sub>O das fases cristalinas do tipo beta alumina às altas temperaturas. Nesta tese, estudamos a vaporização incongruente de Na<sub>2</sub>O por registro da variação de massa dos sistemas em estudo, tanto particulados quanto conformados em corpos a verde. Este estudo permitiu, pela primeira vez, determinar a extensão e cinética desta reação.

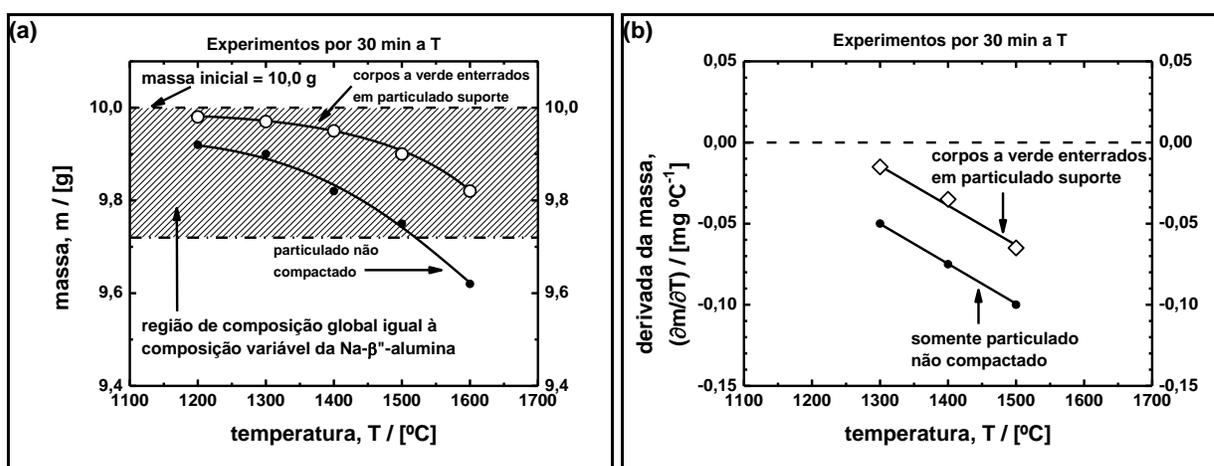


FIGURA 4.26 – (a) Evolução da perda de massa devido à vaporização incongruente de Na<sub>2</sub>O da Na-β''-alumina (particulada sem compactação e conformada em corpos a verde) tratadas termicamente por 30 min a distintas temperaturas entre 1200 °C e 1600 °C, e (b) sua primeira derivada. Particulado de Na-β''-alumina: amostras de 10,0 g, ≈ 3,0 μm, 15,8 % Na<sub>2</sub>O e 84,2 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, [1 : 5<sup>1/3</sup>] mol/mol. Corpos a verde circulares delgados de Na-β''-alumina (sem ligantes ou lubrificantes): m<sub>0</sub> = 10,0 g, ( $\bar{D}$ )<sub>0</sub> = 50,0 mm e ( $\bar{h}$ )<sub>0</sub> = 3,0–3,3 mm, ( $\delta_a$ )<sub>0</sub> = 1,57–1,70 g cm<sup>-3</sup>, tratados enterrados em particulado suporte de Na-β''-alumina de mesma composição, em cadinhos circulares de base plana. Resfriamento a -5 °C min<sup>-1</sup> até 200 °C (200–280 min), seguido de retirada das membranas, imediata aferição das dimensões e massa (a 200 °C), seguido de armazenamento sem umidade. Supondo perda de massa apenas por perda de Na<sub>2</sub>O, amostras com massa entre 10,0 g e 9,72 g teriam composições globais igual às composições variáveis da Na-β''-alumina, assinalada no gráfico pela área

hachurada. Em (b), a primeira derivada foi obtida numericamente no ponto pela média aritmética das derivadas imediatamente antes e depois do ponto (vide que as derivadas dos pontos extremos foram omitidos).

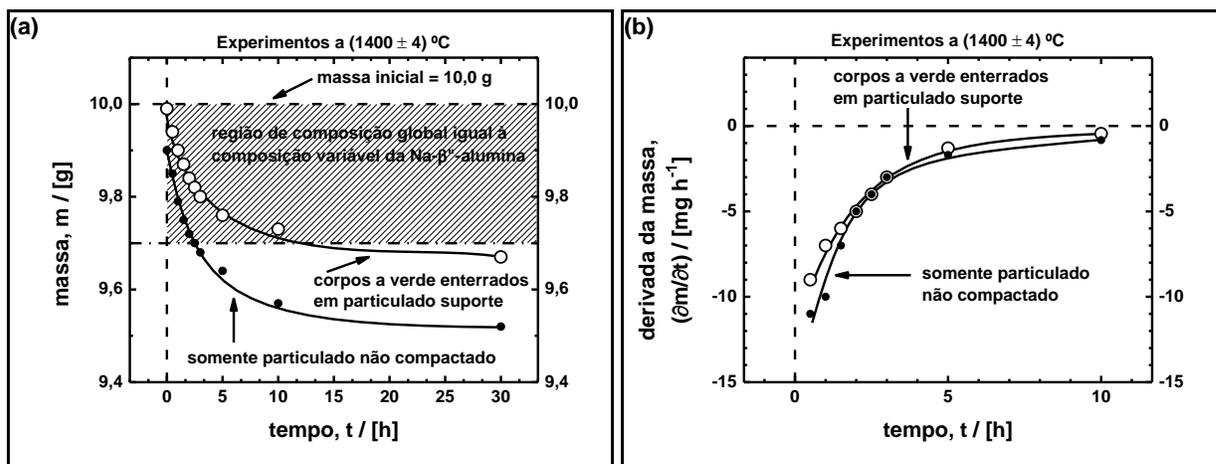


FIGURA 4.27 – (a) Evolução da perda de massa devido à vaporização incongruente de  $\text{Na}_2\text{O}$  da  $\text{Na}-\beta''$ -alumina (particulada sem compactação e conformada em corpos a verde circulares delgados) a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  e (b) sua primeira derivada. Particulado de  $\text{Na}-\beta''$ -alumina: amostras de  $10,0\text{ g}$ ,  $\approx 3,0\text{ }\mu\text{m}$ ,  $15,8\%$   $\text{Na}_2\text{O}$  e  $84,2\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $[1 : 5\frac{1}{3}]$  mol/mol. Corpos a verde circulares delgados de  $\text{Na}-\beta''$ -alumina (sem ligantes ou lubrificantes):  $m_0 = 10,0\text{ g}$ ,  $(\bar{D})_0 = 50,0\text{ mm}$  e  $(\bar{h})_0 = 3,0\text{--}3,3\text{ mm}$ ,  $(\delta_a)_0 = 1,57\text{--}1,70\text{ g cm}^{-3}$ , tratados enterrados em particulado suporte de  $\text{Na}-\beta''$ -alumina de mesma composição, em cadinhos circulares de base plana. Resfriamento a  $-5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $200\text{ }^\circ\text{C}$  ( $200\text{--}280\text{ min}$ ), seguido de retirada das membranas, imediata aferição das dimensões e massa (a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ), seguido de armazenamento sem umidade. Supondo perda de massa apenas por perda de  $\text{Na}_2\text{O}$ , amostras com massa entre  $10,0\text{ g}$  e  $9,72\text{ g}$  teriam composições globais igual às composições variáveis da  $\text{Na}-\beta''$ -alumina, assinalada no gráfico pela área hachurada. Em (b), a primeira derivada foi obtida numericamente no ponto pela média aritmética das derivadas imediatamente antes e depois do ponto (vide que as derivadas dos pontos extremos foram omitidos).

Para o estudo da vaporização de  $\text{Na}_2\text{O}$ , comparamos a variação de massa de amostras de  $\text{Na-}\beta''$ -alumina(polícr) a distintos experimentos isocronais (30 min a diversos T, ver FIG. 4.26) e isotérmicos (diversos  $\Delta t$  a 1400 °C, ver FIG 4.27). nas condições de particulado solto e de corpos a verde de geometria de placas planas circulares e delgadas.

Como esperado, o particulado solto de  $\text{Na-}\beta''$ -alumina(polícr) apresentou perda de massa mais acentuada que os corpos a verde (ver FIG. 4. 26 e FIG. 4.27), indicando que quanto maior a área da interface sólido/gás, maior a perda de massa.

Para a vaporização de  $\text{Na}_2\text{O}$  em experimentos isocronais a distintas temperaturas de patamar (ver FIG. 4.26), observamos que houve perda de massa com crescimento tipo exponencial. Este fato sugere que, embora a vaporização possa ser considerada como negligenciável às mais baixas temperaturas, dever-se-á atentar ao fato que a cinética de vaporização é muito acentuada entre aproximadamente 1500 °C e 1600 °C (ver FIG. 4.26b). Mesmo para tempos de patamar pequenos (30 min), a perda de massa registrada deve levar à formação de espessas camadas de fases cristalinas menos condutoras na superfície das membranas produzidas, o que seria muito indesejável.

Como fato alarmante, a perda de massa após do particulado solto de  $\text{Na-}\beta''$ -alumina(polícr,  $\approx 5 \mu\text{m}$ ) a 1600 °C por 30 min,  $\approx 400 \text{ mg}$ , significou que a composição global deste sistema teria variado até uma região no diagrama de fases em que (em equilíbrio) existiria uma quantidade apreciável da fase  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  a qual é isolante iônica. Em relação aos sistemas conformados em corpos a verde, embora a perda de massa seja menor para estas mesmas condições ( $\approx 200 \text{ mg}$ ), a especificidade que a vaporização ocorreria principalmente a partir da superfície externa do corpo geométrico (área de interface sólido/gás significativamente menor que na forma particulada) poderia significar que a espessura de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  formada fosse muito maior que no caso particulado.

Em relação à cinética temporal de vaporização da  $\text{Na-}\beta''$ -alumina(polícr) (ver FIG. 4.27), observamos que houve perda de massa muito acentuada para tempos de patamar de até 3,0 h. Para tempos de patamar maiores que 3,0 h (a 1400 °C), a vaporização é bruscamente freada,

sugerindo que houve esgotamento de  $\text{Na}_2\text{O}$  nas interfaces sólido/gás e que os tempos de relaxação da difusão de  $\text{Na}_2\text{O}$  do interior das particulados e dos corpos a verde em direção à estas superfícies seria demasiadamente maior que os tempos de relaxação da reação de vaporização.

Infelizmente, não foi possível detectar por difratometria de raios X a presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  nos produtos sólidos dos experimentos apresentados. Segundo nossa interpretação, o poder de penetração do feixe de raios X seria suficiente para englobar as camadas superficiais e uma grande fatia do seio do espécimen. Nesta hipótese, a  $\text{Na}-\beta''$ -alumina(polícr) vaporizaria incongruentemente  $\text{Na}_2\text{O}$  até que a perda de massa local excedesse o limite de composição química da  $\text{Na}-\beta''$ -alumina(cr) e  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  começaria a se formar. Este argumento não tem embasamento experimental, já que não há comprovação que a  $\text{Na}-\beta''$ -alumina(cr), ao perder  $\text{Na}_2\text{O}$ , passaria incrementalmente por todas as composições químicas de sua região variável de composições em que pode existir.

## 4.5. Sinterização de Corpos a Verde de Na-β''-alumina

Nesta seção, estão apresentados resultados acerca da sinterização de corpos a verde conformados (sem a presença de aditivos orgânicos de conformação) a partir do particulado de Na-β''-alumina(polícr) produzido a 1200 °C por 2,0 h, não moído. Discutiremos acerca da cinética de sinterização, caminhos reacionais mais prováveis e aspectos morfológicos que corroboram nossa visão de como a reação procederia.

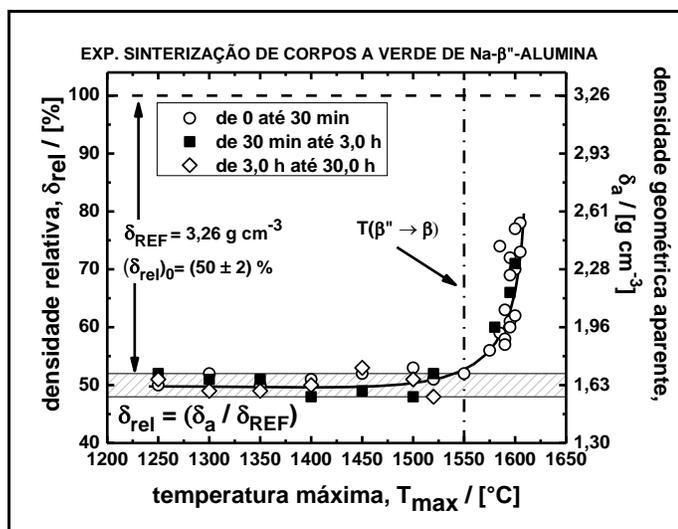


FIGURA 4.28 – Densidade relativa (a 200 °C) das membranas individualmente produzidas a partir da sinterização de corpos a verde de Na-β''-alumina(cr) em função dos tratamentos térmicos a distintos períodos de permanência entre 1200 °C e 1600 °C. Densidade geométrica aparente calculada considerando as membranas sinterizados como sólidos geométricos cilíndricos de diâmetro médio  $\bar{D}$  e espessura média  $\bar{h}$ , tal que,  $\delta_a = (4m)/(\pi \bar{h} \bar{D}^2)$ . Corpos a verde circulares delgados de Na-β''-alumina (sem ligantes ou lubrificantes):  $m_0 = 10,0 \text{ g}$ ,  $(\bar{D})_0 = 50,0 \text{ mm}$  e  $(\bar{h})_0 = 3,0\text{--}3,3 \text{ mm}$ ,  $(\delta_a)_0 = 1,57\text{--}1,70 \text{ g cm}^{-3}$ , tratados enterrados em particulado suporte de Na-β''-alumina de mesma composição, em cadinhos circulares de base plana. Resfriamento a  $-5 \text{ °C min}^{-1}$  até 200 °C (200–280 min), seguido de retirada das membranas, imediata aferição das dimensões e massa (a 200 °C), seguido de armazenamento sem umidade. Todas as membranas eram sem deformações

plásticas ou fraturas. Densidade de referência igual a  $3,26 \text{ g cm}^{-3}$  (YOUNGBLOOD, *et al.*, 1978). Todas as membranas tratadas por 3,0 h acima dos  $1550 \text{ }^\circ\text{C}$  sofreram decomposição completa da Na- $\beta''$ -alumina(cr) em Na- $\beta$ -alumina(cr) e  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (cr), detectado por difração de raios X.

Em relação à sinterização da Na- $\beta''$ -alumina(cr), identificamos na FIG. 4.28 que esta se dá em duas condições: (i) a sinterização sem redução em volume abaixo dos  $\approx 1550 \text{ }^\circ\text{C}$ , e (ii) a sinterização com redução em volume acima dos  $\approx 1550 \text{ }^\circ\text{C}$ , em que a temperatura máxima de patamar aparenta ter efeito mais significativo que o tempo de patamar.

Como a sinterização é um processo cinético complexo formado pela superposição de diversos caminhos reacionais de transporte de massa, o efeito prático mais saliente proveniente da sinterização é a redução em volume. Como podemos observar na FIG. 4.28, a sinterização de corpos a verde de Na- $\beta''$ -alumina(polícr,  $\approx 5 \mu\text{m}$ ) produziu membranas porosas de conteúdo volumétrico aproximadamente 50 % ( $\delta_{\text{REF}} = 3,26 \text{ g cm}^{-3}$ ) para tratamentos de até 30 h a  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Somente acima dos  $\approx 1550 \text{ }^\circ\text{C}$ , observamos a sinterização com redução em volume deste sistema. Embora observamos uma coletânea de pontos na FIG. 4.28 que assemelha-se a um crescimento tipo exponencial da densidade relativa acima dos  $1550 \text{ }^\circ\text{C}$ , este comportamento não é sistemático e depende do histórico de tratamento, como está discutido na continuação do texto.

A partir da análise crítica da FIG. 4.28, em que a máxima densidade aparente obtida foi de  $\approx 80 \text{ } \%$  v/v, concluímos que esta rota de produção não deve ser seguida para as aplicações em que porosidades residuais da ordem de  $20 \text{ } \%$  v/v são indesejadas, já que haveria grande probabilidade da existência de poros comunicantes entre as faces planas das membranas sinterizadas (ratificando, as membranas são o produto da sinterização dos corpos a verde).

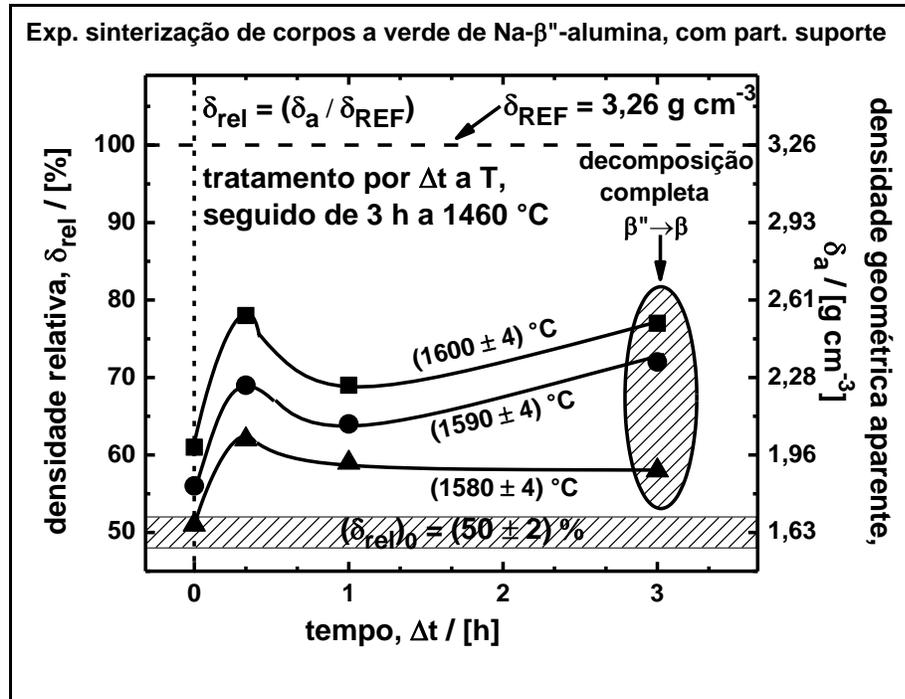


FIGURA 4.29 – Densidade relativa (a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) das membranas individualmente produzidas a partir da sinterização de corpos a verde de Na-β"-alumina(cr) em função dos tratamentos térmicos a distintos períodos de permanência entre  $1580 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Com o objetivo de melhorar a condutividade iônica (a partir do alívio de tensões e diminuição de gradientes de concentração), após o período às temperaturas máximas, resfriaram-se a  $-5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $1460 \text{ }^\circ\text{C}$  (24–28 min), permanência por 3,0 h a  $1460 \text{ }^\circ\text{C}$ , resfriamento a  $-5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  (252 min), seguido de retirada das membranas, imediata aferição das dimensões e massa (a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ), e armazenamento sem umidade. Densidade geométrica aparente calculada considerando as membranas sinterizadas como sólidos geométricos cilíndricos de diâmetro médio  $\bar{D}$  e espessura média  $\bar{h}$ , tal que,  $\delta_a = (4m)/(\pi \bar{h} \bar{D}^2)$ . Corpos a verde circulares delgados de Na-β"-alumina (sem ligantes ou lubrificantes):  $m_0 = 10,0 \text{ g}$ ,  $(\bar{D})_0 = 50,0 \text{ mm}$  e  $(\bar{h})_0 = 3,0\text{--}3,3 \text{ mm}$ ,  $(\delta_a)_0 = 1,57\text{--}1,70 \text{ g cm}^{-3}$ , tratados enterrados em particulado suporte de Na-β"-alumina de mesma composição, em cadinhos circulares de base plana. Todas as membranas eram sem deformações plásticas ou fraturas. Densidade de referência igual a  $3,26 \text{ g cm}^{-3}$  (YOUNGBLOOD, *et al.*, 1978). Extensão da decomposição da Na-β"-alumina(cr) em Na-β-alumina(cr) e  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$  após tratamento nestas temperaturas: (i) não detectada até 30 min, (ii) parcial em 1,0 h, e (iii) completa em 3,0 h.

Analisando os resultados de sinterização a temperaturas máximas entre 1580 °C e 1600 °C (temperaturas em que a Na-β''-alumina se decompõe em Na-β-alumina e Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que se inicia a ≈ 1550 °C), apresentados na FIG. 4.29, detectamos que a cinética de sinterização (vista pela variação da densidade relativa a distintos tempos de patamar) variou de forma não monotônica, em que se observou um crescimento até um máximo local em Δt = 20 min, seguido de uma queda até um mínimo local em Δt = 20 min, seguido de novo crescimento até Δt = 180 min (tempo máximo de patamar nos experimentos). Estes fatos sugerem que, para diferentes tempos de patamar, distintos caminhos reacionais controlariam a densificação durante a sinterização.

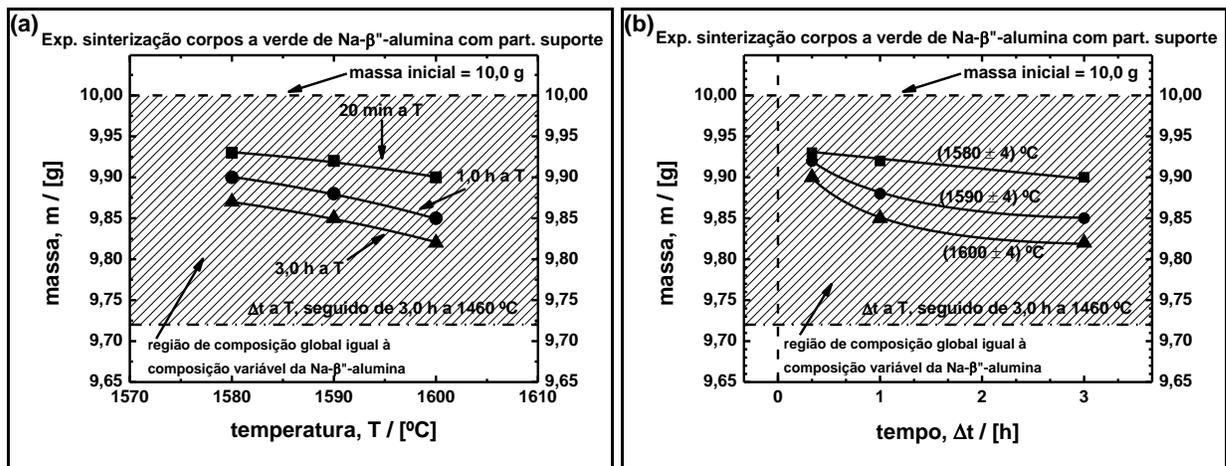


FIGURA 4.30 – Perda de massa devido à vaporização incongruente de Na<sub>2</sub>O de corpos a verde de Na-β''-alumina em função (a) da temperatura máxima de tratamento (entre 1580 °C e 1600 °C), e (b) do tempo de permanência nestas temperaturas (entre 30,0 min e 3,0 h). Estas amostras correspondem às amostras na apresentadas na FIG. 4.10. Na-β''-alumina: ≈ 3,0 μm, 15,8 % Na<sub>2</sub>O e 84,2 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, [1 : 5<sup>1/3</sup>] mol/mol. Corpos a verde circulares delgados de Na-β''-alumina (sem ligantes ou lubrificantes): m<sub>0</sub> = 10,0 g, ( $\bar{D}$ )<sub>0</sub> = 50,0 mm e ( $\bar{h}$ )<sub>0</sub> = 3,0–3,3 mm, (δ<sub>a</sub>)<sub>0</sub> = 1,57–1,70 g cm<sup>-3</sup>, tratados enterrados em particulado suporte de Na-β''-alumina de mesma composição, em cadinhos circulares de base plana. Com

o objetivo de melhorar a condutividade iônica (a partir do alívio de tensões e diminuição de gradientes de concentração), após o período às temperaturas máximas, resfriaram-se a  $-5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $1460\text{ }^{\circ}\text{C}$  (24–28 min), permanência por 3,0 h a  $1460\text{ }^{\circ}\text{C}$ , resfriamento a  $-5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  (252 min), seguido de retirada das membranas, imediata aferição das dimensões e massa (a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), e armazenamento sem umidade. Supondo perda de massa apenas por perda de  $\text{Na}_2\text{O}$ , amostras com massa entre 10,0 g e 9,72 g teriam composições globais igual às composições variáveis da  $\text{Na-}\beta''$ -alumina, assinalada no gráfico pela área hachurada.

Segundo nossa interpretação, a vaporização incongruente de  $\text{Na}_2\text{O}$  da  $\text{Na-}\beta''$ -alumina teria um tempo de relaxamento maior que o dos processos de sinterização. Como observado na FIG. 4.29 para tempos entre zero e 20 min de patamar, houve um crescimento na densificação dos espécimens mais acentuado quanto maior a temperatura de patamar.

Todavia, comportamentos antagônicos aos observados entre zero e 20 minutos foram observados entre 20 e 60 min, mostrados na FIG. 4.29 como uma queda acentuada neste intervalo e na FIG. 4.30 pela evolução da perda de massa, significando que a vaporização atuou como processo competitivo levando à atenuação da densificação. Segundo nossa interpretação, a vaporização incongruente de  $\text{Na}_2\text{O}$  seria a responsável por produzir este efeito neste estágio, já que não observamos a outra forma decomposição da  $\text{Na-}\beta''$ -alumina (por transformação em estado sólido em  $\text{Na-}\beta$ -alumina e  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , observada para tempos de patamar da magnitude de 30 min acima dos  $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

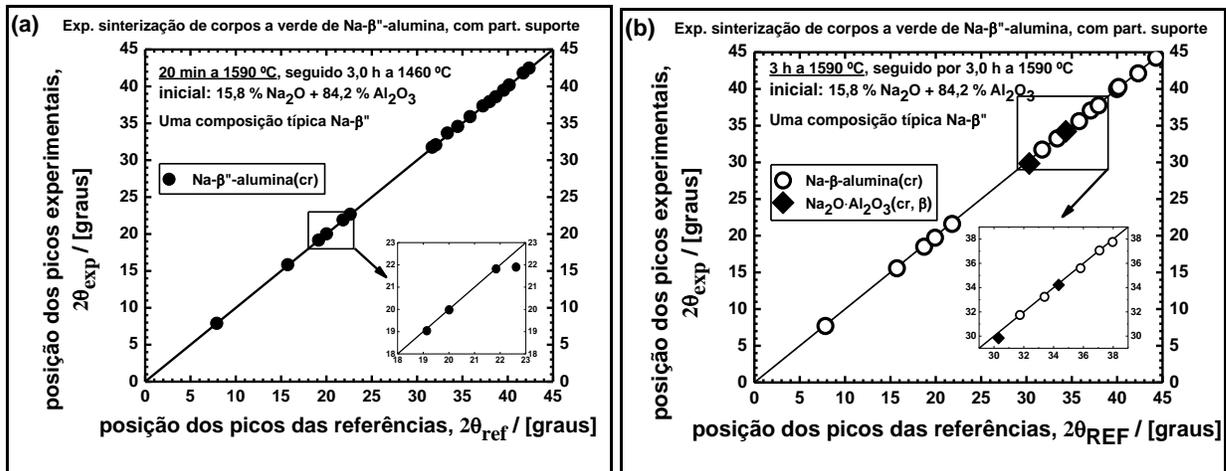


FIGURA 4.31 – Atribuição dos picos de difração de raios X dos produtos sólidos que foram membranas (inicialmente de Na-β''-alumina(cr)) sinterizadas a 1590 °C (a) por 30,0 min e (b) por 3,0 h. Em (a), não observa-se indícios da decomposição da Na-β''-alumina(cr) em Na-β-alumina(cr) e Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr). Em (b), a decomposição já foi completa. Gráficos de acordo experimental-referencial para as posições de todos os picos de difração de raios X (que não se sobrepõem) dos produtos sólidos. Na-β''-alumina: ≈ 3,0 μm, 15,8 % Na<sub>2</sub>O e 84,2 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, [1 : 5<sup>1/3</sup>] mol/mol. Corpos a verde circulares delgados de Na-β''-alumina (sem ligantes ou lubrificantes): m<sub>0</sub> = 10,0 g, ( $\bar{D}$ )<sub>0</sub> = 50,0 mm e ( $\bar{h}$ )<sub>0</sub> = 3,0–3,3 mm, ( $\delta_a$ )<sub>0</sub> = 1,57–1,70 g cm<sup>-3</sup>, tratados enterrados em particulado suporte de Na-β''-alumina de mesma composição, em cadinhos circulares de base plana.

Ainda na FIG. 4.29, para tempos de patamar entre 60 min e 180 min, observamos um aumento na densificação para patamares em 1590 °C e 1600 °C, e um valor constante a 1580 °C. Isto se deu, segundo nossa interpretação, por dois motivos, (i) como já observado nos experimentos de perda de massa apresentados na FIG. 4.27 e os registros de perda de massa apresentados na FIG. 4.30, a cinética de vaporização incongruente de Na<sub>2</sub>O tenderia a cair drasticamente com o aumento do tempo, e (ii) como observado em experimentos acima de 1550 °C, como observado na FIG. 4.31, a Na-β''-alumina se decompõe em Na-β-alumina e Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em que a cinética de sinterização e de vaporização de Na<sub>2</sub>O destas fases formadas passam a ser os fatores que controlariam a densificação dos espécimens.

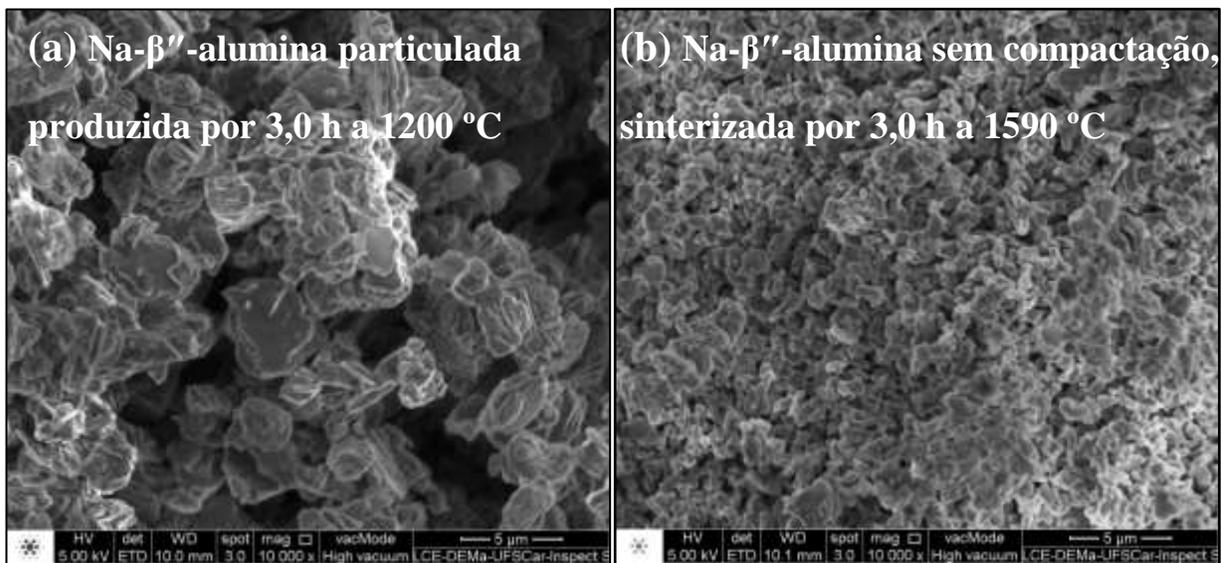


FIGURA 4.32 – Imagem de MEV mostrando as superfícies (a) de uma amostra da Na- $\beta''$ -alumina(cr) particulada pura e (b) o produto da sinterização deste mesmo particulado a 1590 °C. Particulado de Na- $\beta''$ -alumina:  $\approx$  3,0  $\mu$ m, 15,8 % Na<sub>2</sub>O e 84,2 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, [1 : 5 $\frac{1}{3}$ ] mol/mol. Previamente ao registro da imagem, as amostras foram tratadas termicamente por 10 h a 300 °C, seguida de armazenamento em dessecador sem umidade. Com o intuito de mostrar regiões superficiais da amostra, a imagem foi registrada em microscópio eletrônico de varredura FEI Inspect S 50, a 5 kV e detector de elétrons secundários.

Morfologicamente, observamos os efeitos da sinterização sobre os produtos sólidos da Na- $\beta''$ -alumina(polícr) tratada térmicamente por 3,0 h a 1590 °C, apresentados na FIG. 4.32. Na FIG. 4.32b, é possível observar que houve aglomeração das partículas, vistas como individualizadas na FIG. 4.32a, e regiões de arestas e superfícies apresentando certa aparência de amorficidade, como se esperaria pelos efeitos da sinterização.

## 5. CONCLUSÕES

Nesta etapa, fomos capazes de atingir a produção controlada das membranas cerâmicas de Na- $\beta''$ -alumina(cr):

- i. atingimos a produção (em forno tradicional com aquecimento por efeito Joule, construído por nós) seguida de caracterização do particulado,
- ii. atingimos a conformação de corpos a verde com caracterização do nível de compactação inicial por prensagem uniaxial em moldes metálicos, e
- iii. atingimos a sinterização com caracterização do nível volumétrico da sinterização das membranas produzidas em forno tradicional com aquecimento por efeito Joule e em forno com aquecimento por micro-ondas (este construído por nós).

Foi possível propor, de forma argumentativa justificada por conjuntos de evidências experimentais, equações químicas que descreveriam os processos cinéticos que controlariam as etapas de produção do particulado e da sinterização da Na- $\beta''$ -alumina(cr).

Foi possível observar indícios da formação da Na- $\beta''$ -alumina a temperaturas acima dos 1000 °C, após largos períodos reacionais. Segundo nossa interpretação, a Na- $\beta''$ -alumina(cr) seria inicialmente formada por reação entre os vapores de Na<sub>2</sub>O e de Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com as superfícies das partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr,  $\alpha$ ). Após consumidas todas as interfaces sólido/vapor, a reação deveria proceder por difusão em estado sólido através da camada superficial de produto formada.

Foi possível produzir e registrar o padrão de difração de raios-X de amostras de Na- $\beta''$ -alumina(cr) aparentemente monofásicas policristalinas, e que não estão publicados na literatura a que tivemos acesso.

Baseado em nossos resultados experimentais e uma extensa revisão da literatura, foi possível propor modificações ao diagrama de fases mais aceito

internacionalmente na literatura para o sistema pseudo-binário  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  em estudo, e propor um diagrama experimental justificado para o sistema.

Foi proposto, não publicado na literatura a que tivemos acesso, um modelo semi-empírico para avaliar o efeito da sublimação incongruente de vapores de  $\text{Na}_2\text{O}$  sobre a variação da composição química global do sistema durante a etapa de produção e de sinterização. Este procedimento seria possível ser aplicado para quaisquer sistemas multicomponentes em que houvesse uma(s) forma(s) quantitativa(s) de se estimar a extensão de uma transformação. Este modelo seria uma contribuição desta tese à comunidade científica.

Foi possível avaliar experimentalmente os efeitos da sublimação incongruente de  $\text{Na}_2\text{O}$  da Na- $\beta''$ -alumina(cr) e de sua transformação à Na- $\beta$ -alumina(cr) sobre a sinterização de corpos a verde.

Foi possível determinar experimentalmente as regiões de temperatura em que os processos cinéticos seriam controlados pelos mecanismos de sinterização sem (de 1250 °C até  $\approx$  1550 °C) e com redução em volume (acima dos  $\approx$  1550 °C). Coincidentemente, mas de forma negativa para nosso objetivo de obter membranas com baixo teor de porosidade, a mudança do controle cinético ocorreu em uma região de temperaturas em que a fase Na- $\beta''$ -alumina(cr) seria metaestável.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASHBY, M. F. "A first report on sintering diagrams." *Acta Metall.*, 22 : 275, 1974.

BARRIE, J. D., DUNN, B., STAFSUDD, O.M., SALTZBERG, M. A., SESHADRI, R. & FARRINGTON, G. C. "Structure/optical property relationships in multiple ion exchanged  $\beta$ "-aluminas." *Solid State Ionics*, 28(30) : 344, 1988.

BEEVERS, C. A. & BROHULT, S. "The formula of " $\beta$ -alumina",  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ." *Z. Krist.*, 95(1) : 472, 1936.

BEEVERS, C. A. & ROSS, M. A. S. "The crystal structure of " $\beta$ -alumina"  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ." *Z. Krist.*, 97 : 59, 1937.

BENATO, R., COSCIANI, N., CRUGNOLA, G., SESSA, S. D., LODI, G., PARMEGGIANI, C., TODESCHINI, M. "Sodium nickel chloride battery technology for large-scale stationary storage in the high voltage network." *J. Power Sources*, 293: 127, 2015.

BETTMAN, M. & PETERS, C. R. "The crystal structure of  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  with reference to  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  and other isotypal compounds." *J. Phys. Chem.* 73(6) : 1774, 1969.

BOILOT, J. P. & THÉRY, J. "Influence de l'addition d'ions étrangers sur la stabilité relative et la conductivité électrique des phases de type alumine  $\beta$  et  $\beta$ ".  
*Mat. Res. Bull.* 11 : 407, 1976.

BREITER, M. W., MALY-SCHREIBER, M., ALLISTSCH, G. & LINHARDT, P. "Properties of polycrystalline  $\beta$ "-alumina isomorphs." *Solid State Ionics*, 28(30) : 369, 1988.

BURKE, J. E. & ROSOLOWSKI, J. H. "Sintering." IN : "Treatise on Solid State Chemistry, Volume 4: Reactivity of Solids." HANAY, N. B. (ed). Nova Iorque & Londres: Plenum Press, 621, 1976.

CHASE, M.W., Jr. "*NIST-JANAF Thermochemical Tables*", Fourth Edition, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9*, 1951, 1998.

CHOWDHURY, U. & CANNON, R. M. "Microstructural Evolution During the Processing of Sodium  $\beta$ -alumina." IN : "Processing of Crystalline Ceramics."

- PALMOUR III, H., DAVIS, R. F. & HARE, T. M. (eds). Nova Iorque & Londres: Plenum Press, 443, 1977.
- CHOWDHURY, M. T., TAKEKAWA, R., IWAI, Y., KUWATA, N. & KAWAMURA, J. "The study of the lithium ion motion in  $\beta$ -alumina single crystal by NMR spectroscopy." *Solid State Ionics*, 262 : 482, 2014.
- CHOWDHURY, M. T., TAKEKAWA, R., IWAI, Y., KUWATA, N. & KAWAMURA, J. "Lithium ion diffusion in Li  $\beta$ -alumina single crystals measured by pulsed field gradient NMR spectroscopy." *J. Chem. Phys.*, 140 : 124509, 2014.
- COBLE, R. L. "Initial sintering of alumina and hematite." *J. Am. Ceram. Soc.*, 41(2) : 56, 1958.
- COBLE, R. L. "Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final state diffusion models". *J. Appl. Phys.* 32(5) : 787, 1961.
- COBLE, R. L. "Sintering crystalline solids. II. Experimental test of diffusion models in powder compacts". *J. Appl. Phys.* 32(5) : 793, 1961.
- De JONGUE, L. D. & GOO, E. "Transient Eutectics in Sintering of Sodium Beta Alumina." IN : "Processing of Crystalline Ceramics." PALMOUR III, H., DAVIS, R. F. & HARE, T. M. (eds). Nova Iorque & Londres: Plenum Press, 433, 1977.
- DE VRIES, R. C. & ROTH, W. L. "Critical evaluation of the literature data on beta alumina and related phases: I, Phase equilibria and characterization of beta alumina phases." *J. Am. Ceram. Soc.* 52(7) : 364, 1969.
- DUNCAN, G. K. & WEST, A. R. "The stoichiometry of  $\beta''$ -alumina: phase diagram studies in the system  $\text{Na}_2\text{O-MgO-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ ." *Solid State Ionics*, 28(30) : 344, 1988.
- DUNN, B., SCHWARZ, B. B., THOMAS, J. O. & MORGAN, P. E. D. "Preparation and structure of Li-stabilized  $\text{Na}^+\beta''$ -alumina." *Solid State Ionics*, 28-30 : 301, 1988.
- DUSTMANN, C-H. "Advances in ZEBRA batteries." *J. Power Sources*, 127: 85, 2004.
- ELREFAIE, F. A. & SMELTZER, W. W. "Thermodynamic properties of the ionic conduction phases of Na-Al-O system between 800 and 1200 K." *Solid State Ionics*, 12 : 517, 1984.

- FISCHMEISTER, H. F. "Powder compaction: fundamentals and recent developments." Proc. Instn. Mech. Engrs., 196 : 105, 1982.
- FORTULAN, C. A., professor associado no Departamento de Engenharia Mecânica da EESC/USP, Campus São Carlos-SP, comunicação pessoal em setembro de 2016.
- FOXMAN, B. M., LAPLACA, S. J. & FOSTER, L. M. "Mechanism of formation of the sodium gallate super-ionic conductors." IN : "Superionic Conductors." MAHAN, G. D. & ROTH, W. L. (eds). Nova Iorque & Londres: Plenum Press, 419, 1976.
- FRAY, D. J. "Determination of sodium in molten aluminum and aluminum alloys using a beta alumina probe." Metall. Mater. Trans. B, 8B : 153, 1977.
- GEE, R. & FRAY, D. J. "Refining of gallium using gallium beta-alumina." Electrochim. Acta, 24 : 765, 1979.
- GELLER, R. F. & YAVORSKY, P. J. "Melting point of alpha-alumina". J. Res. Natl. Bur. Stand. (U. S.), 34 : 395, 1945.
- GERMAN, R. M., SURI, P. & PARK, S. J. "Review: liquid phase sintering." J. Mater. Sci. 44: 1, 2009.
- GORDON, R. S., McENTIRE, B. J., MILLER, M. L. & VIRKAR, A. V. "Processing and Characterization of Polycrystalline  $\beta$ -alumina Ceramic Electrolytes." IN : "Processing of Crystalline Ceramics." PALMOUR III, H., DAVIS, R. F. & HARE, T. M. (eds). Nova Iorque & Londres: Plenum Press, 405, 1977.
- GUGGENHEIM, E. A. Thermodynamics: An Advanced Treatment for Chemists and Physicists. Amsterdam: North-Holland Physics Publishing, 1969, p. 299-305.
- GUNNARSSON, G. & JOHANNESSEN, B. "Corrosion of sodium  $\beta$ -alumina membranes in molten sodium hydroxide." J. Am. Ceram. Soc. 94(4) : 988, 2011.
- HARATA, M., IMAI, A. OHTA, T. & SUGAIKE, S. "Formation and ionic conductivity of nitrogen-doped  $\beta$ -alumina ceramics." Solid State Ionics, 3-4 : 409, 1981.
- HERRING, C. "Diffusional viscosity of a polycrystalline solid." J. Appl. Phys., 21 : 437, 1950.

HOOPER, A. "A study of the electrical properties of single-crystal and polycrystalline  $\beta$ -alumina using complex plane analysis." J. Phys. D: Appl. Phys. 10 : 1487, 1977

JATKAR, A. D., CUTLER, I. B., VIRKAR, A. V. & GORDON, R. S. "Microstructural Control During Sintering of  $\beta$ "-alumina Compositions Through Ceramic Processing Modification." IN : "Processing of Crystalline Ceramics." PALMOUR III, H., DAVIS, R. F. & HARE, T. M. (eds). Nova Iorque & Londres: Plenum Press, 421, 1977.

JENSEN, W. B. "The use of dots in chemical formulas." J. Chem. Educ., 83 : 1590, 2006.

JORGENSEN, J. D., ROTELLA, F. J. & ROTH, W. L. "Conduction plane and structure of Li-stabilized  $\text{Na}^+$   $\beta$ "-alumina: a powder neutron diffraction study." Solid State Ionics, 5 : 143, 1981.

KALE, G. M. " $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  system: activity of  $\text{Na}_2\text{O}$  in ( $\alpha+\beta$ )- and ( $\beta+\beta'$ )-alumina." Metall. Mater. Trans. B, 23B : 833, 1992.

KALSI, H. S., DUTTA, M., SHARDA, S. K., PADAM, G. K., ARORA, N. K. & DAS, B. K. "Fabrication and Characterization of Microwave Sintered  $\beta'$ "- $\text{Al}_2\text{O}_3$  tubes." J. Mater. Sci. Lett. 19: 1119, 2000.

KENNEDY, J. H. "Additives and Resistivity in Beta-alumina." IN: "Superionic Conductors." MAHAN, G. D. & ROTH, W. L. (eds). Nova Iorque & Londres: Plenum Press, 335, 1976.

KINGERY, W. D. & BERG, M. "Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self-diffusion." J. Appl. Phys., 26(10) : 1205, 1955.

KOGANEI, K., OYAMA, T., INADA, M., ENOMOTO, N., HAYASHI, K. "C-axis oriented  $\beta'$ "-alumina ceramics with anisotropic ionic conductivity prepared by spark plasma sintering." Solid State Ion. 267: 22, 2014.

KUCZYNSKI, G. C. "Self-diffusion in sintering of metallic particles." Transactions of the AIME, 85 : 169, 1949.

KUMMER, J. T. "Beta alumina electrolytes." *Prog. Solid State Chem.* 7 : 141, 1972.

LEE, S-T., KIM, S-G., JANG, M-H., HWANG, S-H., HAW, J-R., LIM, S-K. "The phase relationship of Na<sup>+</sup>-beta-aluminas synthesized by a sol-gel process in the ternary system Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Li<sub>2</sub>O." J. Ceram. Process. Res. 11-1: 86, 2010.

LEVIN, I. & BRANDON, D. "Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences." J. Am. Ceram. Soc., 81(8) : 1995, 1998.

LILLEY, E. & STRUTT, J. E. "Bulk and grain boundary ionic conductivity of polycrystalline β"-alumina." Phys. Stat. Sol. A, 54 : 639, 1979.

LIN, J., WEN, Z., WANG, X., SONG, S. & LIU, Y. "Mechanochemical synthesis of Na-β/β"-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>." J. Solid State Electrochem, 14: 1821, 2010.

LU, X., COFFEY, G., MEINHARDT, K., SPRENKLE, V., YANG, Z., LEMMON, J. P. "High Power Planar Sodium-Nickel Chloride Battery." ECS Trans. 28-22: 7, 2010.

MALI, A. & PETRIC, A. "Fabrication of a thin walled β"-alumina electrolyte cells." J. Power Sources, 196: 5191, 2011.

MATHEWS, T. "Solution combustion synthesis of magnesium compensated sodium-β-aluminas." Mat. Sci. Eng. B78: 39, 2000.

MORRIS, M.C., McMURDIE, H.F., EVANS, E. H., PERETZKIN, B., PARKER, H.S. & PANAGIOTOPOULOS, N.C. "Standard X-ray Diffraction Powder Patterns Section 18 – Data for 58 Substances." NBS Monographs, 25-18: 62, 1981.

OMROD, S. M. & KIRK, D. L. "The conduction properties of polycrystalline β"-alumina." J. Phys. D: Appl. Phys. 10: 1769, 1977.

OTSUBO, Y. & YAMAGUCHI, K. "Thermochemical properties and reaction processes of alkali carbonate-ferric oxide systems as investigated by means of differential thermal method. I-II. II. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system." Nippon Kagaku Zasshi, 5 : 557, 1961.

RÓG, G. & KOZLOWSKA-RÓG, A. "Thermodynamic properties of sodium polyaluminates." Solid State Ionics, 7 : 291, 1982.

RÓG, G., PYCIOR, W. & KOZLOWSKA-RÓG, A. "Preparation and properties of manganese(II) and mercury(II)-β"-aluminas." Solid State Ionics, 28(30) : 391, 1988.

ROTH, W. L., REIDINGER, F. & LAPLACA, S. "Studies of stabilization and transport mechanisms in beta and beta" alumina by neutron diffraction." IN :

- “Superionic Conductors.” MAHAN, G. D. & ROTH, W. L. (eds). Nova Iorque & Londres: Plenum Press, 223, 1976.
- RANKIN, G. A. & MERWIN, H. E. “The ternary system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO.” J. Am. Chem. Soc., 38(3) : 568, 1916.
- SCHMALZRIED, H. Solid-State Reactions, Nova Iorque & Londres, Academic Press, Inc., 1974, p. 17.
- SHANNON, R. D. “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides.” Acta Cryst., 32A : 751, 1976.
- SKRIPOV, V. P., KOVERDA, V. P. & SKOROV, V. N. “Size effect on melting of small particles.” Phys. Stat. Sol. A, 66 : 109, 1981.
- SUBASRI, R., MATHEWS, T., SREEDHARAN, O. M., RAGHUNATHAN, V. S. “Microwave processing of sodium beta alumina.” Solid State Ion. 158: 199, 2003.
- SUBASRI, R. “Investigations on the factors assisting a one-step synthesis cum sintering of sodium beta alumina using microwaves.” Mat. Sci. Eng. B. 112: 73, 2004.
- SUDWORTH, J. L. & A. R. TILLEY. The Sodium Sulfur Battery, Cambridge, University Press, 1985, p. 20-44.
- SUDWORTH, J. L. “The sodium/nickel chloride (ZEBRA) battery.” J. Power Sources, 100 : 149, 2001.
- SUN, J., WANG, W. & YUE, Q. “Review on microwave-matter interaction fundamentals and efficient microwave-associated heating strategies.” Materials, 9 : 231, 2016.
- STILLWELL, C. W. “The color of the ruby.” J. Phys. Chem., 30(11) : 1441, 1926.
- SUTORIK, A. C. NEO, S. S., TREADWELL, D. R., LAINE, R. M. “Synthesis of Ultrafine β’-Alumina Powders via Flame Spray Pyrolysis of Polymeric Precursors”. J. Am. Ceram. Soc., 81(6): 1477, 1998.
- TAKIKAWA, O., IMAI, A. & HARATA, M. “Characteristics of the Na/beta-alumina/Na cell as a sodium vapor pressure sensor.” Solid State Ionics, 7 : 101, 1982.

THOMPSON, J. G., MELNITCHENKO, A., PALETHORPE, S. R. & WITHERS, R. L. "An XRD and electron diffraction study of cristobalite-related phases in the NaAlO<sub>2</sub>-NaAlSiO<sub>4</sub> system." J. Solid State Chem. 131 : 24, 1997.

VIRKAR, A.V., MILLER, G. R. & GORDON, R. S. "Resistivity-microstructure relations in lithia-stabilized polycrystalline  $\beta$ "-alumina." J. Am. Ceram. Soc., 61(5-6) : 251, 1978.

WEI, R., SONG, S., YANG, K., CUI, Y., PENG, Y., CHEN, X., HU, X. & XU, X. "Thermal conductivity of 4H-SiC single crystals." J. Appl. Phys. 113 : 053503, 2013.

WITTINGHAM, M. S., HUGGINS, R. A. "Measurements of sodium ion transport in beta alumina using reversible solid electrodes." J. Chem. Phys., 54 : 414, 1971.

YAMAGUCHI, G. Elect. Chem. Soc. Jpn. 11 : 260, 1943 *apud* YAMAGUCHI, G. & SUZUKI, K. "On the structures of alkali polyaluminates." Bull. Chem. Soc. Jpn., 41 : 93, 1968.

YAMAGUCHI, G. & SUZUKI, K. "On the structures of alkali polyaluminates." Bull. Chem. Soc. Jpn., 41 : 93, 1968.

YAO, Y. Y. & KUMMER, J. T. "Ion exchange properties of and rates of ionic diffusion in beta-alumina." J. Inorg. Nucl. Chem., 29: 2453, 1967.

YOUNBLOOD, G. E., VIRKAR, A.V., CANNON, W. R. & GORDON, R. S. "Sintering processes and heat treatment schedules for conductive, lithia-stabilized  $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>." Am. Ceram. Soc. Bull., 56(2) : 206, 1977.

YOUNBLOOD, G. E., MILLER, G. R., & GORDON, R. S. "Relative effects of phase conversion and grain size on sodium ion conduction in polycrystalline, lithia-stabilized  $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>." J. Am. Ceram. Soc., 61(1-2) : 86, 1978.

ZHU, C., XUE, J. & JI, G. "Effect of Na<sub>2</sub>O content on properties of beta alumina solid electrolytes." Mater Sci Semicond Process., 31: 487, 2015.

## **7. APÊNDICES**

Nesta seção, estão apresentados os Apêndices desta tese.

## APÊNDICE A

### Método para Cálculo da Composição de Sistemas Multicomponente com Variação em Massa

Considere um sistema aberto de composição inicial

$$x_{A,i} A + x_{B,i} B + x_{C,i} C + x_{D,i} D + \dots, \quad (7.1)$$

em que o subíndice  $i$  denota o estado inicial do sistema e  $x_j$  a fração molar do  $j$ -ésimo componente. O conteúdo em massa do  $j$ -ésimo componente é dado

$$w_{j,i} = \frac{m_{j,i}}{m_i} = \frac{m_{j,i}}{\sum_k m_{k,i}} = \frac{n_{j,i} M_j}{\sum_k n_{k,i} M_k} = \frac{M_j}{\sum_k \frac{n_{k,i}}{n_{j,i}} M_k} = \frac{M_j}{\sum_k \frac{x_{k,i}}{x_{j,i}} M_k}, \quad (7.2)$$

em que  $k$  denota o  $k$ -ésimo componente,  $m_j$ ,  $n_j$ ,  $x_j$ ,  $M_j$  e  $w_j$  são a massa, o número de mols, a fração molar, a massa molar e a fração em massa do  $j$ -ésimo componente, respectivamente, e  $m$  é a massa total do sistema.

Se, no sistema aberto, ocorrem fluxos de componentes entre o sistema e as vizinhanças, a variação de massa do sistema será dada por

$$\Delta m = m_f - m_i = \sum_j \Delta m_j = \sum_j \sum_p \Delta_{F_p} m_j = - \sum_j \sum_p \Delta_{F_p} m_j^{(V)} \quad (7.3)$$

em que  $\mathbf{f}$  denota o estado final do sistema,  $\Delta\mathbf{m}$  é a variação em massa total do sistema,  $\Delta\mathbf{m}_j$  a variação em massa do  $j$ -ésimo componente, e  $\Delta_{F_p}\mathbf{m}_j$  a variação em massa do  $j$ -ésimo componente relacionada ao  $p$ -ésimo fluxo entre o sistema e as vizinhanças. O superíndice V entre parênteses denota que a quantidade assinalada é do ponto de vista das vizinhanças.

Além de fluxos de componentes, transformações físicas e/ou químicas podem ocorrer. Neste caso, a variação em massa do  $j$ -ésimo componente pode ser particionada no somatório das variações em massa relacionadas às  $q$ -ésimas transformações e aos  $p$ -ésimos fluxos, EQ. 7.4.

$$\Delta\mathbf{m}_j = \sum_q \Delta_{T_q}\mathbf{m}_j + \sum_p \Delta_{F_p}\mathbf{m}_j. \quad (7.4)$$

Para o caso em que a variação em massa do  $j$ -ésimo componente do sistema é devido a uma transformação, e esta é acoplada ao fluxo do  $k$ -ésimo componente entre o sistema e as vizinhanças, tem-se

$$\Delta_{F_{p^*}}\mathbf{m}_k + \Delta_{T_{q^*}}\mathbf{m}_k = \mathbf{0} \quad (7.5)$$

e

$$\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{v}_j} \Delta_{T_{q^*}}\mathbf{n}_j = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{v}_k} \Delta_{T_{q^*}}\mathbf{n}_k. \quad (7.6)$$

em que o sinal \* denota que a transformação  $T_{q^*}$  e o fluxo  $F_{p^*}$  são processos acoplados,  $\Delta_{T_q}\mathbf{n}_j$  e  $\mathbf{v}_j$  são a variação em quantidade de matéria e o coeficiente estequiométrico do  $j$ -ésimo componente envolvido na  $q$ -ésima transformação, respectivamente. Ressaltando,  $\mathbf{v}_j < \mathbf{0}$  para reagentes e  $\mathbf{v}_j > \mathbf{0}$  para produtos. Combinando as EQ. 7.5 e 7.6, e substituindo  $\mathbf{n} = \mathbf{m} \mathbf{M}^{-1}$ , tem-se

$$\Delta_{T_q^*} \mathbf{m}_j = - \frac{\mathbf{v}_j \mathbf{M}_j}{\mathbf{v}_k \mathbf{M}_k} \Delta_{F_p^*} \mathbf{m}_k, \quad (7.7)$$

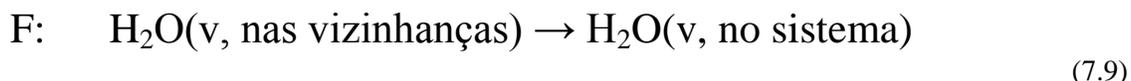
na qual podemos estimar indiretamente a variação em massa de um componente a partir da variação de outro componente que contribua para a variação em massa do sistema.

Por fim, tendo em conta os processos que podem ocorrer no sistema, a composição final em massa do  $j$ -ésimo componente é apresentado na EQ. 7.8, na qual são evidenciados duas quantidades importantes para a estimativa da composição final do sistema: (i) a variação relativa em massa total do sistema,  $\Delta \mathbf{m} \mathbf{m}_i^{-1}$ , a qual pode ser obtida empiricamente, e (ii) a variação relativa em massa do  $j$ -ésimo componente,  $\Delta_{T \text{ ou } F} \mathbf{m}_j \mathbf{m}_i^{-1}$ , a qual deve ser obtida semi-empiricamente.

$$\left[ \begin{aligned} \mathbf{w}_{j,f} &= \frac{\mathbf{m}_{j,f}}{\mathbf{m}_f} = \frac{\mathbf{m}_{j,i} + \Delta \mathbf{m}_j}{\mathbf{m}_i + \Delta \mathbf{m}} = \frac{\mathbf{w}_{j,i} + \Delta \mathbf{m}_j \mathbf{m}_0^{-1}}{\mathbf{1} + \Delta \mathbf{m} \mathbf{m}_0^{-1}} \\ &= \frac{\mathbf{w}_{j,i} + \sum_q \left\{ \Delta_{T_q} \mathbf{m}_j \mathbf{m}_0^{-1} \right\} + \sum_p \left\{ \Delta_{F_p} \mathbf{m}_j \mathbf{m}_0^{-1} \right\}}{\mathbf{1} + \Delta \mathbf{m} \mathbf{m}_0^{-1}} \end{aligned} \right] \quad (7.8)$$

Como aplicação do procedimento algébrico descrito na seção anterior, considere um sistema particulado aberto formado somente por cloreto de cobalto (II) anidro,  $\text{CoCl}_2$ . Supondo que este sistema é submetido a um fluxo de vapor de água e que, após algumas horas, cessa. É conhecido que o cloreto de cobalto (II) anidro possui coloração azulada, enquanto a espécie diidratada e hexaidratada apresentam coloração violeta e rósea, respectivamente. Suponha que, em seu estado final,  $[\Delta \mathbf{m} \mathbf{m}_i^{-1} = +\mathbf{0}, \mathbf{1}]$  e, visto a partir de um microscópio,

o sistema aparente ser uma mistura de partículas de coloração azul e violeta, sem traços de coloração rósea. Desconhecendo outros detalhes da cinética química envolvida, podemos assumir que o cloreto de cobalto (II) anidro hidratou-se parcialmente a cloreto de cobalto (II) diidratado. Desta forma, as equações químicas apresentadas nas EQ. 7.9 e 7.10 descreveriam completamente os processos envolvidos, os quais são acoplados.



O conteúdo em massa estimado do sistema  $\text{CoCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ , ao final, é igual a  $[0,5815 \text{ g}(\text{CoCl}_2(\text{s})) \text{ g}^{-1} \text{ e } 0,4185 \text{ g}(\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})) \text{ g}^{-1}]$  e, em proporção molar (a partir da EQ. 7.11) igual a  $[1 \text{ CoCl}_2(\text{s}) : 0,5634 \text{ CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})]$ . Para a hidratação do cloreto de cobalto (II), as quantidades associadas ao procedimento algébrico descrito neste texto estão apresentadas na TABELA 7.1.

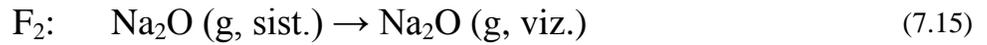
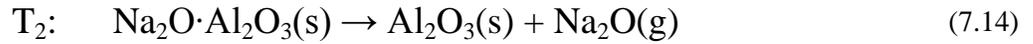
$$\frac{x_j}{x_k} = \frac{w_j M_j^{-1}}{w_k M_k^{-1}} \quad (7.11)$$

TABELA 7.1. Quantidades associadas ao procedimento algébrico para conteúdo em massa do sistema aberto  $\text{CoCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ , o qual incorpora vapor d'água. Variação relativa em massa do  $j$ -ésimo componente associada ao fluxo  $F$ ,  $\Delta_F m_j/m_i$ , variação relativa em massa do  $j$ -ésimo componente associada à transformação  $T$ ,  $\Delta_T m_j/m_i$ , fração em massa do  $j$ -ésimo componente no estado inicial e final,  $w_{j,i}$  e  $w_{j,f}$ , respectivamente.

$j$	$\Delta_F m_j/m_i$	$\Delta_T m_j/m_i$	$w_{j,i}$	$w_{j,f}$
$\text{CoCl}_2(\text{s})$	0	$\left[ -\frac{\nu_{\text{CoCl}_2} M_{\text{CoCl}_2} \Delta m}{\nu_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}} m_i} \right]$	1	$\left[ \frac{w_{j,i} + \Delta_T m_j/m_i}{1 + \Delta m/m_i} \right]$
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$[\Delta m/m_i]$	$[-\Delta m/m_i]$	0	0
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	0	$\left[ -\frac{\nu_{\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} M_{\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \Delta m}{\nu_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}} m_i} \right]$	0	$\left[ \frac{\Delta_T m_j/m_i}{1 + \Delta m/m_i} \right]$
$\text{CoCl}_2(\text{s})$	0	- 0,3604	1	0,5815
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	+ 0,1	- 0,1	0	0
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	0	+ 0,4604	0	0,4185

\* $M(\text{CoCl}_2) = 129,839 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 165,87 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,01528 \text{ g mol}^{-1}$ .

Considere um sistema aberto formado por uma mistura equimolar de  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ , ambos finamente particulados, que, quando aquecido por 100 h a  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ , observa-se  $[\Delta m/m_i = -0,3]$ . Suponha que no padrão de difração de raios-X de uma amostra do sistema em seu estado final, observa-se a presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$  e  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ , aluminato de sódio anidro. A estas temperaturas, porém, é conhecido que o aluminato de sódio dissocia  $\text{Na}_2\text{O}(\text{g})$ . Em síntese, podemos considerar que os processos apresentados nas EQ. 7.12 a 7.15 descreveriam completamente as transformações e fluxos.



A primeira consideração a ser feita é a que a máxima variação em massa associada à transformação  $T_1$  é sempre menor ou igual à fração em massa inicial de  $\text{CO}_2$  (na forma de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), ou seja,

$$\frac{\Delta_{T_1} m_{\text{CO}_2}}{m_i} \leq w_{\text{CO}_2(\text{Na}_2\text{CO}_3),i} \quad (7.16)$$

e, de forma análoga para o  $\text{Na}_2\text{O}$ ,

$$\frac{\Delta_{T_2} m_{\text{CO}_2}}{m_i} \leq w_{\text{Na}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{CO}_3),i} \quad (7.17)$$

e que, ao final, a variação relativa em massa total do sistema deve ser igual a

$$\frac{\Delta m}{m_i} = \left[ \frac{\Delta_{F_1} m_{\text{CO}_2}}{m_i} + \frac{\Delta_{F_2} m_{\text{Na}_2\text{O}}}{m_i} \right] \quad (7.18)$$

O conteúdo em massa estimado do sistema  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ao final, é igual a  $[0,2077 \text{ g}(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})) \text{ g}^{-1} \text{ e } 0,7923 \text{ g}(\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})) \text{ g}^{-1}]$  e, em proporção molar (a partir da EQ. 7.11) igual a  $[1 \text{ Al}_2\text{O}_3(\text{s}) : 0,4215 \text{ Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})]$ . As quantidades associadas ao procedimento algébrico descrito neste texto estão apresentadas na TABELA 7.2.

TABELA 7.2. Quantidades associadas ao procedimento algébrico para conteúdo em massa do sistema aberto Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o qual dissocia CO<sub>2</sub>(g) e Na<sub>2</sub>O(g). Variação relativa em massa do *j*-ésimo componente associada ao fluxo  $F_p$ ,  $\Delta_{F_p} m_j/m_i$ , variação relativa em massa do *j*-ésimo componente associada à transformação  $T_q$ ,  $\Delta_{T_q} m_j/m_i$ , fração em massa do *j*-ésimo componente no estado inicial e final,  $w_{j,i}$  e  $w_{j,f}$ , respectivamente.

<i>j</i>	$[\Delta_{F_1} m_j/m_i]$	$[\Delta_{F_2} m_j/m_i]$	$[\Delta_{T_1} m_j/m_i]$	$[\Delta_{T_2} m_j/m_i]$	$[w_{j,i}]$	$[w_{j,f}]$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (α)	0	0	$\left[ -\frac{\nu_{Al_2O_3} M_{Al_2O_3}}{\nu_{CO_2} M_{CO_2}} \left( -\frac{\Delta_{F_1} m_{CO_2}}{m_i} \right) \right]$	$\left[ -\frac{\nu_{Al_2O_3} M_{Al_2O_3}}{\nu_{Na_2O} M_{Na_2O}} \left( -\frac{\Delta_{F_2} m_{Na_2O}}{m_i} \right) \right]$	0,4903	$\left[ \frac{w_{j,i} + \Delta_{T_1} m_j/m_i + \Delta_{T_2} m_j/m_i}{1 + \Delta m/m_i} \right]$
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (γ)	0	0	$\left[ -\frac{\nu_{Na_2CO_3} M_{Na_2CO_3}}{\nu_{CO_2} M_{CO_2}} \left( -\frac{\Delta_{F_1} m_{CO_2}}{m_i} \right) \right]$	0	0,5097	$\left[ \frac{w_{j,i} + \Delta_{T_1} m_j/m_i}{1 + \Delta m/m_i} \right]$
CO <sub>2</sub> (como Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )*	0	0	$\left[ -\frac{\Delta_{F_1} m_{CO_2}}{m_i} \right]$	0	0,2116	$\left[ \frac{w_{j,i} + \Delta_{T_1} m_j/m_i}{1 + \Delta m/m_i} \right]$
Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	$\left[ -\frac{\nu_{Na_2O \cdot Al_2O_3} M_{Na_2O \cdot Al_2O_3}}{\nu_{CO_2} M_{CO_2}} \left( -\frac{\Delta_{F_1} m_{CO_2}}{m_i} \right) \right]$	$\left[ -\frac{\nu_{Na_2O \cdot Al_2O_3} M_{Na_2O \cdot Al_2O_3}}{\nu_{Na_2O} M_{Na_2O}} \left( -\frac{\Delta_{F_2} m_{Na_2O}}{m_i} \right) \right]$	0	$\left[ \frac{w_{j,i} + \Delta_{T_1} m_j/m_i + \Delta_{T_2} m_j/m_i}{1 + \Delta m/m_i} \right]$
CO <sub>2</sub> (g)	$[-w_{CO_2 \text{ como } Na_2CO_3, i}]$	0	$\left[ -\frac{\Delta_{F_1} m_{CO_2}}{m_i} \right]$	0	0	0
Na <sub>2</sub> O(g)	0	$\left[ \frac{\Delta m}{m_i} + w_{CO_2 \text{ como } Na_2CO_3, i} \right]$	0	$\left[ -\frac{\Delta_{F_2} m_{Na_2O}}{m_i} \right]$	0	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (α)	0	0	-0,4903	+0,1454	0,4903	0,2077
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (γ)	0	0	-0,5097	0	0,5097	0
Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	+0,7884	-0,2338	0	0,7923
CO <sub>2</sub> (g)	-0,2116	0	+0,2116	0	0	0
Na <sub>2</sub> O(g)	0	-0,0884	0	+0,0884	0	0

\* CO<sub>2</sub> na forma de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. \*\*M(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 101,96 g mol<sup>-1</sup>, M(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) = 105,9888 g mol<sup>-1</sup>, M(Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 163,9389 g mol<sup>-1</sup>, M(Na<sub>2</sub>O) = 61,9789 g mol<sup>-1</sup>, M(CO<sub>2</sub>) = 44,0099 g mol<sup>-1</sup>.

## APÊNDICE B

### Demonstração algébrica da Regra da Alavanca para sistemas multicomponente

Para um sistema formado por uma mistura de fases em estado de equilíbrio, a soma da fração molar das  $j$ -ésimas fases presentes,  $[x_j]$ , é dada por

$$\mathbf{1} = \sum_{j \in \mathcal{J}} x_j, \quad (7.19)$$

em que  $[\mathcal{J}]$  é o conjunto das fases presentes no sistema, e,

$$\forall j \in \mathcal{J}: \left[ \mathbf{1} = \sum_{k \in \mathcal{K}} x_{(k \text{ em } j)} \right], \quad (7.20)$$

em que  $[x_{(k \text{ em } j)}]$  é a fração molar do  $k$ -ésimo constituinte na  $j$ -ésima fase no estado de equilíbrio, *i.e.* a composição de  $k$  na  $j$ -ésima fase, e  $[\mathcal{K}]$  é o conjunto dos  $k$ -ésimos constituintes das fases presentes no sistema.

Multiplicando-se as EQ. 7.19 e 7.20, tem-se que

$$\mathbf{1} = \left[ \left( \sum_{k \in \mathcal{K}} x_{(k \text{ em } j)} \right) \left( \sum_{j \in \mathcal{J}} x_j \right) \right], \quad (7.21)$$

e, a partir da regra do produto de somas, devido a  $[\mathcal{J}]$  e  $[\mathcal{K}]$  serem conjuntos distintos, obtém-se

$$\mathbf{1} = \sum_{k \in \mathcal{K}} \left( \sum_{j \in \mathcal{J}} x_{(k \text{ em } j)} x_j \right) = \sum_{k \in \mathcal{K}} x_k, \quad (7.22)$$

em que podemos definir  $[x_k]$  como a somatória, em todas as fases presentes, do  $k$ -ésimo constituinte, ou seja,

$$\forall k \in \mathcal{K}: \left[ x_k = \sum_{j \in \mathcal{J}} x_{(k \text{ em } j)} x_j \right], \quad (7.23)$$

a qual corresponde à composição do  $k$ -ésimo constituinte no sistema. A EQ. 7.23 é uma das  $k$ -ésimas expressões gerais que constituem a Regra da Alavanca de sistemas multicomponente.

Para um sistema binário ou pseudobinário, em que  $[\mathcal{J} = \{\alpha, \beta\}]$  e  $[\mathcal{K} = \{\mathbf{A}, \mathbf{B}\}]$ , as expressões gerais são

$$x_{\mathbf{A}} = [x_{(\mathbf{A} \text{ em } \alpha)} x_{\alpha} + x_{(\mathbf{A} \text{ em } \beta)} x_{\beta}] \quad (7.24)$$

e

$$x_{\mathbf{B}} = [x_{(\mathbf{B} \text{ em } \alpha)} x_{\alpha} + x_{(\mathbf{B} \text{ em } \beta)} x_{\beta}], \quad (7.25)$$

em que, substituindo  $[x_{\beta} = 1 - x_{\alpha}]$  na EQ. 7.24 e  $[x_{\alpha} = 1 - x_{\beta}]$  na EQ. 7.25, e evidenciando  $[x_{\alpha}]$  e  $[x_{\beta}]$ , resultam em

$$x_{\alpha} = \frac{x_{\mathbf{A}} - x_{(\mathbf{A} \text{ em } \beta)}}{x_{(\mathbf{A} \text{ em } \alpha)} - x_{(\mathbf{A} \text{ em } \beta)}} \quad (7.26)$$

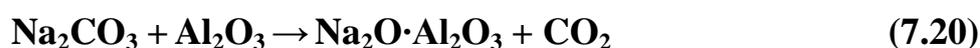
e

$$x_{\beta} = \frac{x_{\mathbf{B}} - x_{(\mathbf{B} \text{ em } \alpha)}}{x_{(\mathbf{B} \text{ em } \beta)} - x_{(\mathbf{B} \text{ em } \alpha)}}. \quad (7.27)$$

e que correspondem à composição de fases do sistema binário ou pseudo-binário em estado de equilíbrio, *i.e.* a Regra da Alavanca.

## APÊNDICE C

Neste Apêndice C, está apresentada a dedução das massas calculadas para os componentes da reação de produção de  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$ . A variável independente utilizada foi a variação em massa devido à perda de  $\text{CO}_2(\text{g})$ . Supondo a reação global (EQ. 7.20), o balanço de massa em um tempo “t” do experimento à temperatura “T”, é dada pela EQ. 7.21.



$$\frac{(\Delta n_{\text{Na}_2\text{CO}_3})_{t,T}}{\nu_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{(\Delta n_{\text{Al}_2\text{O}_3})_{t,T}}{\nu_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{(\Delta n_{\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3})_{t,T}}{\nu_{\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{(\Delta n_{\text{CO}_2})_{t,T}}{\nu_{\text{CO}_2}} \quad (7.21)$$

Em que  $(\Delta n_j)_{t,T}$  é a variação de número de mols do j-ésimo componente devido à reação para o experimento por “t” horas à temperatura “T”, e  $\nu_j$  é o coeficiente estequiométrico correspondente ao j-ésimo componente ( $\nu_j$  é multiplicado por  $-1$  quando j é um dos reagentes).

Reescrevendo a EQ. 7.21 na forma geral e substituindo  $n = m / \mathcal{M}$ , obtemos a EQ. 7.22.

$$\frac{1}{\nu_j} (\Delta n_j)_{t,T} = \frac{1}{\nu_j} \frac{(m_j)_{t,T} - (m_j)_0}{\mathcal{M}_j} \quad (7.22)$$

Em que  $(m_j)_{t,T}$  é a massa calculada do j-ésimo componente para o experimento após “t” horas à temperatura “T”,  $\mathcal{M}_j$  é a massa molar do j-ésimo componente, e  $(m_j)_0$  é a massa inicial do j-ésimo componente na mistura inicial de reagentes (20,4 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr})$  e 19,6 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$ , formando uma mistura de 40,0 g iniciais em que a massa dos produtos é nula).

Partindo da EQ. 7.22 e utilizando a perda massa por perda de  $\text{CO}_2(\text{g})$  como variável independente, obtemos a EQ. 7.23. Rearranjando e resolvendo a EQ. 7.23 para  $(m_j)_{t,T}$ , obtemos a equação EQ. 7.24, que foi empregada para o cálculo das massas (variáveis dependentes) a partir da massa perdida de  $\text{CO}_2(\text{g})$  (variável independente).

$$\left[ \frac{\mathbf{1} (m_j)_{t,T} - (m_j)_0}{\nu_j \mathcal{M}_j} \right] = \left[ \frac{\mathbf{1} (m_{\text{CO}_2})_{t,T} - (m_{\text{CO}_2})_0}{\nu_{\text{CO}_2} \mathcal{M}_{\text{CO}_2}} \right] = \left[ \frac{(m_{\text{CO}_2})_{t,T}}{\mathcal{M}_{\text{CO}_2}} \right] \quad (7.23)$$

$$\left\{ \begin{aligned} (m_j)_{t,T} &= \left[ (m_j)_0 + \nu_j \frac{\mathcal{M}_j}{\mathcal{M}_{\text{CO}_2}} (m_{\text{CO}_2})_{t,T} \right] \\ &= \left[ (m_j)_0 + \nu_j \frac{\mathcal{M}_j}{\mathcal{M}_{\text{CO}_2}} (m_{t,T} - m_0) \right] \end{aligned} \right\} \quad (7.24)$$

## APÊNDICE D

Neste APÊNDICE D, está apresentada a dedução do cálculo do volume específico das fases  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$  e  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta/\gamma)$ , normalizados pelo número de mols de íons  $\text{Al}^{3+}$ , apresentada na EQ. 7.25, já que nossa interpretação é que  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$  cresceria sobre as partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$ , e, embora a reação aumente a massa e o volume destas partículas, o número de íons  $\text{Al}^{3+}$  pode ser utilizada como variável de comparação, pois não variaria durante a reação. Os valores utilizados estão apresentados na TABELA 7.3.

$$\left(\frac{V}{n_{\text{Al}^{3+}}}\right)_j = \frac{1}{n_{\text{Al}^{3+}(j)}} \frac{\mathcal{M}_j}{\delta_j} \quad (7.25)$$

Em que  $\left(\frac{V}{n_{\text{Al}^{3+}}}\right)_j$  é o volume específico da  $j$ -ésima fase normalizado por número de mols de íons  $\text{Al}^{3+}$ ,  $n_{\text{Al}^{3+}(j)}$  é o número do mols de  $\text{Al}^{3+}$  presente em 1 mol da  $j$ -ésima fase,  $\mathcal{M}_j$  e  $\delta_j$  são a massa molar e a densidade da  $j$ -ésima fase, respectivamente.

TABELA 7.3 – Quantidades utilizadas e obtidas a partir da EQ. 7.2.1 para o cálculo do volume específico normalizado pelo número de íons  $\text{Al}^{3+}$ .

$j$	$n_{\text{Al}^{3+}(j)}$	$\mathcal{M}_j / [\text{g mol}^{-1}]$	$\delta_j / [\text{g cm}^{-3}]$	$\left(\frac{V}{n_{\text{Al}^{3+}}}\right)_j / [\text{cm}^3/\text{mol}]$
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \alpha)$	2	101,96	3,987	12,79
$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \beta)$	2	163,9389	2,754	29,76
$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}, \gamma)$	2	163,9389	$\approx 2,75$	$\approx 29,8$

## APÊNDICE E

Para produção de corpos a verde com geometria de placas planas circulares, vale a pena ressaltar alguns aspectos práticos fundamentais para construção e operação dos moldes (FORTULAN, 2016).

Sobre o molde, este deveria conter:

- i. uma camisa, cilindro oco, com diâmetro interno igual ao desejado para o corpo a verde. Recomenda-se que o diâmetro externo desta peça seja ao menos duas vezes maior que o diâmetro interno,
- ii. um pistão de altura menor que a camisa, cilindro maciço, que possibilite a operação de abastecimento do material particulado, podendo possuir uma base de diâmetro maior, pistão “tipo em T”,
- iii. um pistão de altura maior que a camisa, cilindro maciço, que possibilite a operação de extração do corpo a verde,
- iv. e duas chapas metálicas relativamente espessas (de até 10 mm) com as quais se possam (sobre uma delas) repousar o pistão menor inserido na camisa e (a outra) posicionada entre o pistão maior inserido na camisa e o pistão da prensa. Estas chapas são fundamentais para melhorar o alinhamento paralelo entre a face do pistão maior que recebe pressão do pistão da prensa e a face do pistão menor que é apoiado sobre a base da prensa.

As vantagens do molde com pistão de altura menor que a camisa sem base “tipo em T” é que (i) garante um melhor paralelismo entre as duas faces do corpo a verde, e (ii) não seria necessário obter um pistão “tipo em T” com ângulo perfeitamente reto, de usinagem dificultosa, o que garantiria que esta peça não entraria desalinhada na camisa, o que poderia levar a danos terminais ao molde durante a operação.

Sobre a obtenção de corpos a verde muito espessos que apresentam a razão diâmetro/espessura  $\geq 0,8$  (diâmetro dividido pela espessura), seria suficiente um molde de simples ação. Para corpos a verde em que a razão diâmetro/espessura  $< 0,8$ , ou seja, de geometria mais similar a um cilindro comprido que uma placa delgada, seria necessário um molde de dupla ação (no qual os dois pistões estejam submetidos às pressões uniaxiais na direção do corpo a verde). Para isto, adaptações devem ser realizadas nos moldes tipo da

FIG 3.16. Uma possibilidade seria a adição de uma espuma compressiva entre o cilindro oco e pistão da base, durante a operação de prensagem. A espuma deve ser compressiva. Nos casos de diâmetro/espessura  $< 0,8$ , este recurso é utilizado devido ao fato que corpos a verde submetidos à simples ação apresentam não negligenciáveis gradientes de compactação. Esta manobra não foi necessária em nossos trabalhos, pois nossa relação diâmetro/espessura é muito maior que 1.

Sobre o uso de lubrificantes, para corpos a verde com grandes espessuras (imagino ser da magnitude de  $\geq 10$  mm), é recomendada (mas não obrigatório, pois depende da fragilidade dos corpos a verde obtidos) a utilização de agentes lubrificantes. O mais utilizado mundialmente é o ácido oleico, o qual tem um odor desagradável, mas um lubrificante spray comercial também pode ser empregado (desde que este não interfira nas futuras operações que o corpo a verde seria submetido).

Sobre a uniformidade da compactação, quando a operação de prensagem ocorre sem irregularidades na inspeção visual das superfícies externas do corpo a verde, os gradientes de compactação ao longo do corpo a verde deveriam ser

- i. diretamente proporcional às dimensões do diâmetro e da espessura,
  - ii. inversamente proporcional à pressão aplicada sobre o material particulado,
  - iii. inversamente proporcional à fluidez do material particulado,
- e
- iv. dependerá de como é realizada a alimentação do material particulado ao molde, i.e. a forma geométrica que o material particulado ocupa no interior do molde antes da compactação. Para este ponto, sugere-se que o material particulado não compactado no interior do molde seja disposto de forma a se assemelhar o máximo possível à geometria do corpo a verde na forma compactada.

Sobre a construção de moldes com custo reduzido, seria possível construir moldes utilizando-se rolamentos de esferas rígidas como camisa com

diâmetro interno próximo ao desejado. Para os pistões, seria possível construí-los em (i) metal duro, WC, Co, Ni, Ti, Cr, etc, ou (ii) aço prata tungstenado (aço OW1, W Nr 1.2516, DIN 120WV4, aço de alta dureza e resistência à abrasão superficial), ambos temperados (tratamento térmico com resfriamento rápido utilizado para aumentar a dureza do metal) e, em seguida, submetidos a um procedimento de usinagem para ajuste ao diâmetro interno do rolamento. O preço deste conjunto confeccionado poderia chegar a ser menor que R\$ 100,00.

Para moldes em que as peças seriam muito grandes e/ou pesadas (como foi o caso de nosso molde), seria recomendado adicionar uma área com recartilho, um tipo de ranhura na peça, o que facilita o manuseio por diminuir o deslizamento entre a peça e as mãos do operador.

O ajuste, ou diferença entre os diâmetros da camisa e dos pistões, determinará a dificuldade do operador em realizar os processos de (i) inserção dos pistões e (ii) extração do corpo a verde. Quanto mais justo o encaixe, mais difícil seria a inserção dos pistões na camisa, mas mais fácil seria a extração do corpo a verde. Em moldes em que os pistões entrariam folgados na camisa, ocorrerão fluxos de material particulado para os espaços entre a camisa e as superfícies cilíndricas dos pistões, levando a uma menor compactação nas arestas do corpo a verde, o que levaria a uma maior fragilidade nestas áreas. Devido a este problema, recomenda-se que seja efetuado o seguinte teste: assim que o molde tenha sido abastecido com material particulado e os pistões estejam em posição, gire o pistão que receberá a força uniaxial para garantir que ele não se encontra impedido de movimentar. Isto reduzirá o risco de danos terminais ao molde em que os pistões ficam travados na camisa.

Um ajuste de ótima qualidade seria o ISO h6 para os pistões e ISO H7 para a camisa (agá minúsculo para superfícies externas e agá maiúsculo para superfícies internas). Para um diâmetro de 50 mm, um ajuste ISO h6 e ISO H7 equivale a uma diferença de diâmetro entre o pistão e a camisa de 0,049 mm. Nossa experiência com este ajuste significou grande dificuldade durante a inserção dos pistões na camisa. Quando utilizado lubrificante nas paredes da camisa, fomos impossibilitados de inserir o pistão superior devido ao fato que, se uma pequena quantia de material particulado aderiu-se à parede da camisa, a inserção do pistão não era possível manualmente.

## **APÊNDICE F**

O controle de temperatura empregado em nossos fornos foi realizado a partir de um controlador digital (Novus N1200) montado em um gabinete de controle. Elegemos este controlador por dispor de tecnologia PID com auto calibração, realizar programas de temperatura variáveis no tempo e ser compatível a sensores termopares tipo S.

O controlador digital atuava (retroalimentado pelo sensor) sobre um relê de estado sólido (até 40 A(ca) 250 V(ca), SPST-NA) de forma a ligar/desligar a alimentação do forno em períodos que dependiam do programa de aquecimento (períodos tão curtos quanto milissegundos para PID, e não menores que dois segundos para ação sobre o magnetron do forno micro ondas).

Desta forma, o gabinete controlador de temperatura atuava de forma modular a potência fornecida por ação de liga/desliga, e não por modulação da tensão de alimentação. O gabinete controlador de temperatura está apresentado na FIG. 7.26, e o seu circuito elétrico apresentado na FIG. 7.27, já acoplado ao forno micro ondas adaptador por nós.

Para o forno com aquecimento por micro ondas, o gabinete foi construído com fios, chaves e conectores compatíveis com 2,2 kW (10 A(ca) a 220 V(ca)), com operação na potência máxima a 1,3 kW (6 A(ca) a 220 V(ca)). Para o forno com aquecimento por efeito Joule, o gabinete foi construído com fios, chaves e conectores compatíveis com 7,0 kW (32 A(ca) a 220 V(ca)), com operação na potência máxima a 5,7 kW (26 A(ca) a 220 V(ca)).

Este tipo de controle de temperatura é caracterizado por ação de aquecimento. Portanto, os resfriamentos eram realizados por naturais perdas de calor durante os períodos em que a alimentação dos fornos (controlado digitalmente) era desligada.

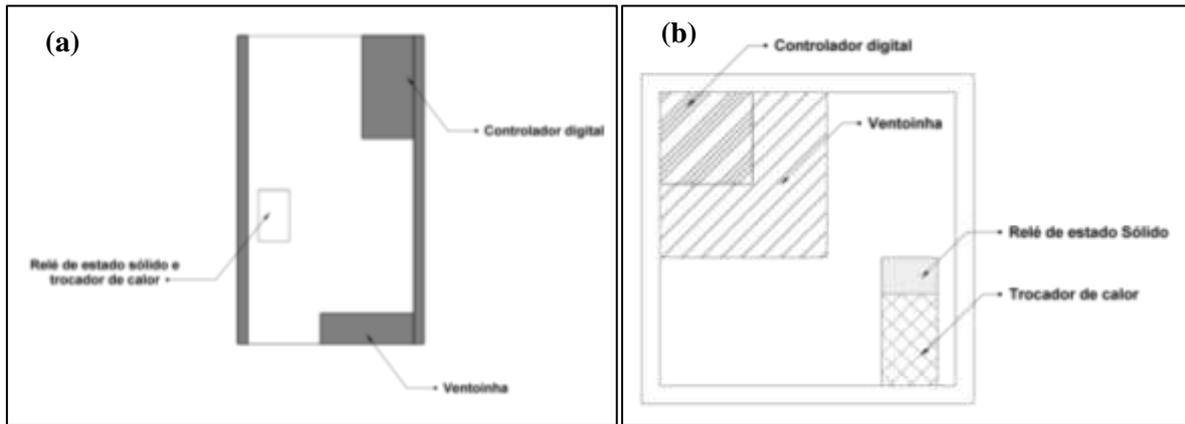


FIGURA 7.26 – (a) Corte da vista superior e (b) vista frontal dos elementos que formaram os gabinetes de controle de temperatura construídos por nós. Nesta representação, os fios foram omitidos para maior clareza.

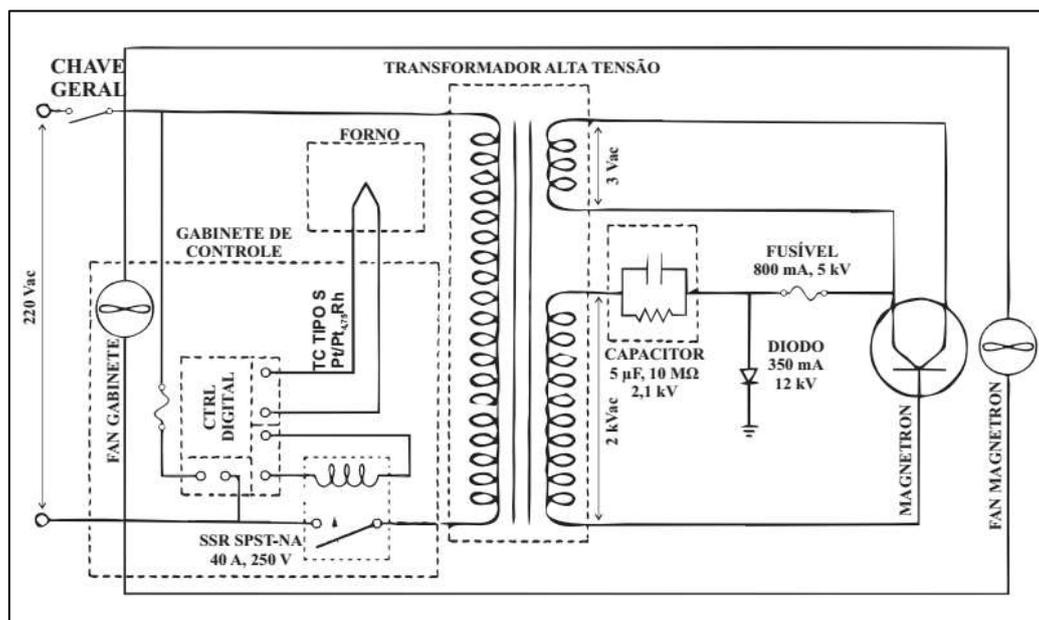


FIGURA 7.27 – Circuito elétrico do gabinete de controle de temperatura e do forno micro-ondas adaptado por nós.

## APÊNDICE G

Em semelhança ao forno tubular horizontal MTI GSL-1700X, instalado e colocado em operação por nós no laboratório do Grupo de Pesquisa & Desenvolvimento em Baterias Industriais, GP&DBI/FPTI-BR, em Foz do Iguaçu PR, construímos um forno com aquecimento por efeito Joule capaz de atingir estados estacionários de até 1400 °C.

Para este projeto, elegemos uma geometria de câmara de aquecimento cilíndrica (diâmetro 200 mm e comprimento 500 mm) com seis elementos de aquecimento (resistências em SiC, barras cilíndricas de diâmetro 15 mm e comprimento 600 mm) dispostos longitudinalmente de uma forma (não idealmente) cilindrossimétrica, apresentada na FIG. 7.28, distantes aproximadamente 25 mm do tubo cerâmico. Desta forma, os fluxos de calor dos elementos de aquecimento até o tubo cerâmico seriam uniformemente distribuídos sobre a superfície externa do tubo. Isto levaria a uma distribuição uniforme e cilindrossimétrica das temperaturas no interior do tubo, onde estaria o nosso reator de interesse.

A câmara refratária e de aquecimento (ver FIG. 7.28), era envolta por uma caixa metálica (em ferro fundido pintado com tinta spray resistente às altas temperaturas) com furos de 300 mm de diâmetro para acesso ao tubo e aos contatos elétricos dos elementos de aquecimento. Esta caixa metálica foi omitida na FIG. 7.28, a qual teve por objetivo destacar as câmaras internas do forno.

O tubo cerâmico foi gentilmente cedido pelo Prof. Dr. Edson R. Leite para construção deste forno.

Os elementos de aquecimento e o tubo cerâmico eram suportados por duas tampas refratárias (uma em cada extremidade da câmara de aquecimento) construídas por usinagem dos tijolos de alumina (porosos, para operações até 1600 °C), também omitidos na FIG. 7.28 pelo mesmo motivo anterior.

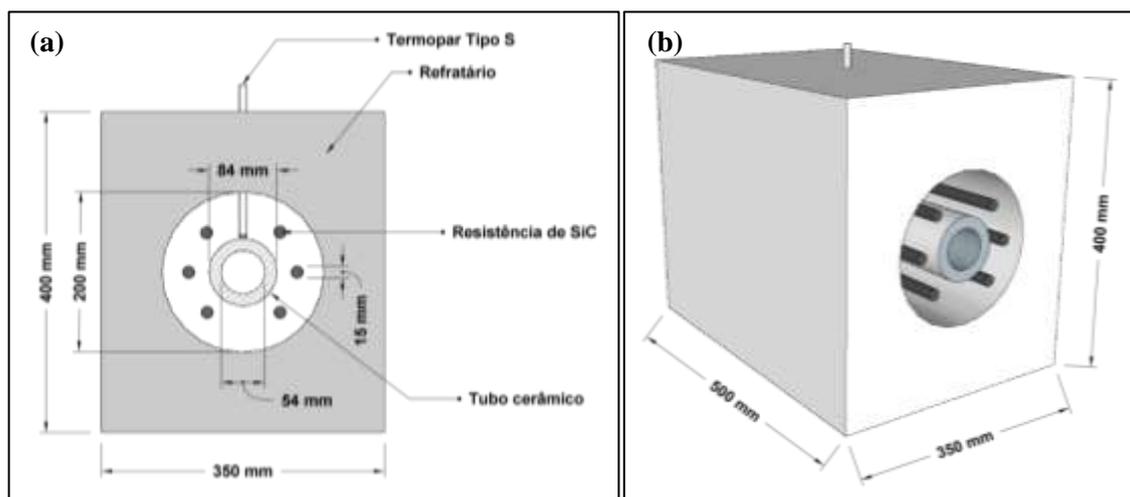


FIGURA 7.28 – (a) Vista anterior e (b) vista em perspectiva da câmara refratária envolvendo a câmara de aquecimento do forno tubular horizontal com aquecimento por efeito Joule construído por nós. Nesta representação, as tampas refratárias que suportariam o tubo e os elementos de aquecimento e os respectivos contatos elétricos foram omitidas para facilitar a visualização da câmara de aquecimento.

Os seis elementos de aquecimento (de resistência aproximada  $2 \Omega$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (e que variavam não monotonicamente com o aumento da temperatura) eram conectados em série por meio de contatos elétricos em alumínio (também construídos por nós) na forma de presilhas tipo laço, fixadas por parafusos com porcas. Representações dos contatos elétricos estão apresentados na FIG. 7.29.

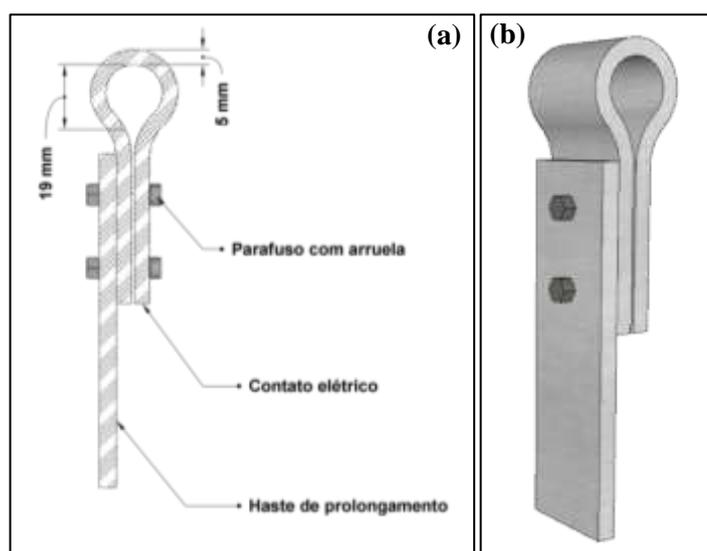


FIGURA 7.29 – (a) Vista anterior e (b) vista em perspectiva dos contatos elétricos em alumínio para conexão entre os elementos de aquecimento.

O sensor termopar tipo S (Pt/Pt<sub>0,826</sub>Rh<sub>0,174</sub>) empregado era encapsulado em um tubo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr,  $\alpha$ ) com uma extremidade fechada e de espessura 3 mm. Este sensor era disposto através da parte superior da câmara refratária até tocar a superfície externa do tubo cerâmico e de forma equidistante às duas extremidades do tubo. Esta disposição do sensor não estaria sujeita (ou sujeita a um efeito mínimo) do problema associado à distribuição de temperaturas não monotônica da extremidade fria até a ponta do sensor. Métodos para sinterizar corpos a verde de Na  $\beta''$  alumina(cr). O prolongamento do sensor termopar tipo S até o gabinete controlador de temperatura era realizado por cabos compensadores adequados de Cu e de CuNi.

Os custos para construção deste forno foram de, aproximadamente, US\$ 3.500,00.

## APÊNDICE H

Para a etapa de sinterização de corpos a verde de Na  $\beta''$  alumina(cr), a qual requer fornos capazes de atingir temperaturas da magnitude de 1600 °C (e que não são acessíveis a baixos custos), nos comprometemos a desenvolver um forno com aquecimento por micro ondas capaz de atingir estas temperaturas. Este forno foi, também, construído por semelhança a um forno de micro ondas adaptado instalado no Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica, LaPE/DQ/UFSCar, ao qual tivemos acesso gentilmente cedido pela Prof. Dra. Sonia R. Biaggio.

O forno com aquecimento micro ondas construído era uma adaptação de um forno micro ondas Electrolux MEF41 obtido no comércio local e operando a 2,45 GHz, potência nominal 1,5 kW a 220 V(ca). O volume interno da gaiola de Faraday em que os fótons da radiação micro ondas eram confinados (cuboide, largura 360 mm  $\times$  comprimento 360 mm  $\times$  altura 260 mm) era completamente preenchida com manta mineral refratária (para operações até 1500 °C), exceto o volume ocupado pelo suscepter e pelo reator. Representações desta forno estão apresentados na FIG. 7.30.

O controle de potência, a fim de submeter o reator a um dado programa de temperatura variável no tempo, era realizado por meio dos gabinetes de controle de temperatura.

O sensor termopar tipo S era inserido pela face inferior do forno, por onde o fabricante havia instalado um motor para o prato giratório (os quais foram removidos).

A lâmpada e o fusível térmicos também foram removidos. Por segurança, foram mantidos os dispositivos de segurança (chaves tipo switch) que interromperiam o funcionamento do forno enquanto a porta frontal estaria aberta. Os demais componentes originais do forno (magnetron, transformador de alta tensão, capacitor para alta tensão, fusível para alta tensão, diodo para alta tensão e ventoinha), essenciais para o funcionamento do magnetron, foram mantidos e não foram modificados.

Com esta configuração, foi possível registrar aquecimentos de até  $+10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  com bom acordo entre o imposto pelo controlador e o registrado pelo sensor termopar.

Os custos para construção deste forno foram de, aproximadamente, US\$ 1.000,00.

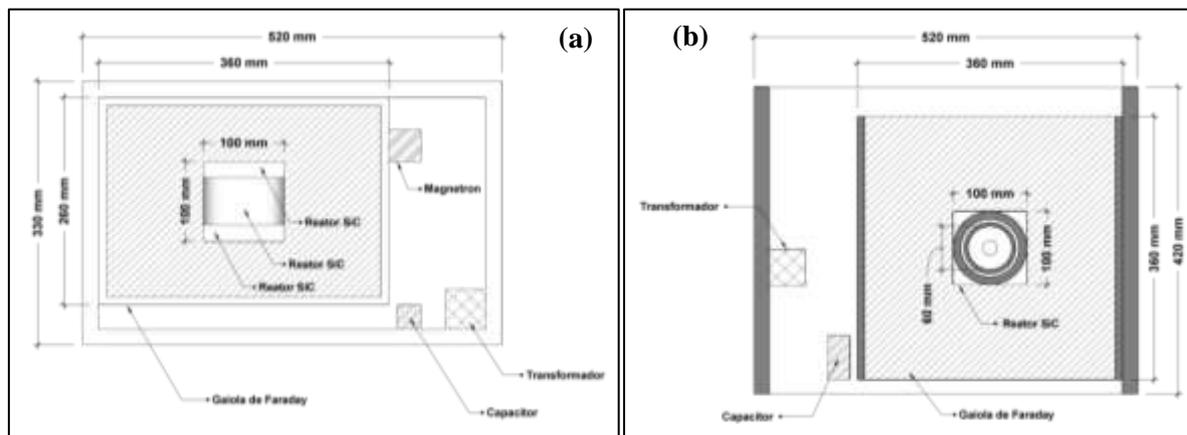


FIGURA 7.30 – (a) Representação esquemática anterior e (b) corte da vista superior do forno com aquecimento por micro ondas construído por nós. Nesta representação, os fios foram omitidos para maior clareza. A grande região hachurada corresponde ao refratário contido dentro da gaiola de Faraday.

## APÊNDICE I

Com o objetivo de poder realizar medidas eletroquímicas com as membranas produzidas mergulhadas em sais fundidos (condutores de íons  $\text{Na}^+$ ), desenvolveu-se uma célula eletroquímica capaz de empregar membranas com faces planas paralelas de diâmetro (em seu limite inferior) de até 40 mm. Nossas membranas produzidas eram todas de diâmetro maior que o assinalado. As membranas separavam dois compartimentos distintos, de forma que seria possível empregar eletrólitos distintos nos dois compartimentos (até mesmo aqueles incompatíveis entre si, como os eletrólitos das baterias de Níquel Sódio).

Esta célula eletroquímica desenvolvida era composta por

- i. uma membrana (com o nível de sinterização desejado), previamente produzida,
- ii. duas hemicélulas em vidro (tipo cilíndricas), com flanges circulares planas, apresentadas na FIG. 7.31, para selagem da junção vidro/cerâmica/vidro,
- iii. um suporte metálico, constituído por duas peças metálicas presas por parafusos com porcas, apresentado na FIG. 7.32,
- iv. dois eletrodos de polarização (nomeados contraeletrodos CE1 e CE2, um em cada compartimento) de Ânodos Dimensionalmente Estáveis (Ti/(TiO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>)) tipo metal expandido e cortados de forma circular, apresentados na FIG. 7.33,
- v. dois eletrodos de referência (nomeados RE1 e RE2, um em cada compartimento) de Ag (fio, espessura de 2 mm) metidos em capilares de Luggin posicionados nas proximidades das faces da membrana,
- vi. um eletrólito fundido condutor iônico de (0,6 NaNO<sub>2</sub> + 0,4 NaNO<sub>3</sub>)(f) (composição química próxima ao eutético) acima dos 230 °C. Os dois compartimentos eram preenchidos pelo mesmo eletrólito.

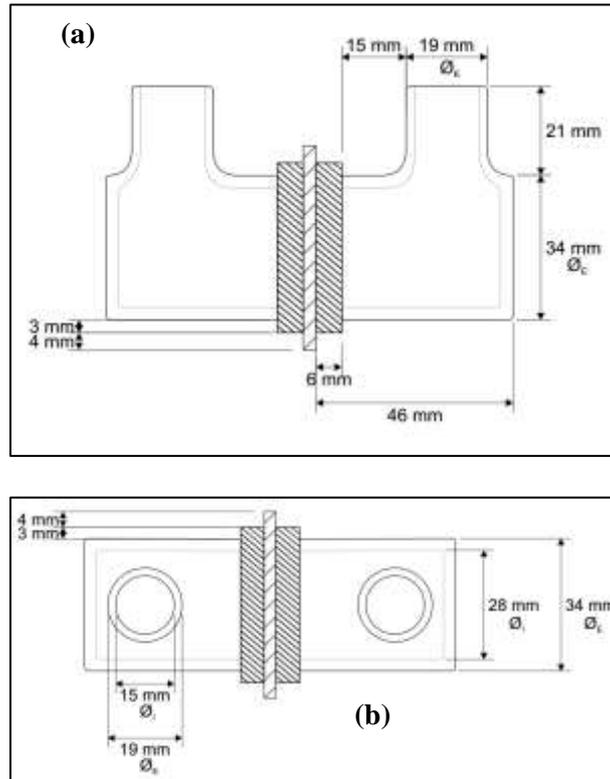


FIGURA 7.31 – Vistas (a) anterior e (b) superior da disposição das hemicélulas em vidro em contato à membrana (hachura de menor densidade de linhas). As regiões hachuradas com maior densidade de linhas correspondem às flanges em vidro das hemicélulas. O suporte metálico, a fita de PTFE para selagem e os eletrodos foram omitidos.

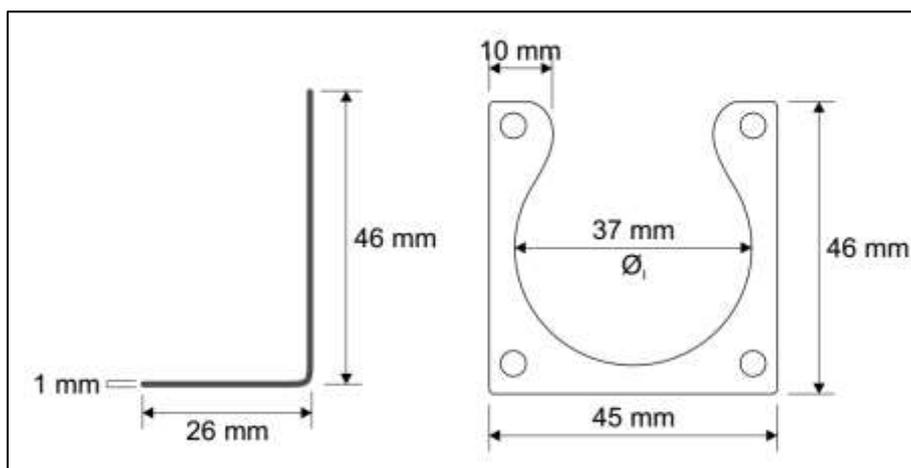


FIGURA 7.32 – Vistas (a) lateral e (b) anterior de uma peça metálica (das duas necessárias) para selagem da célula eletroquímica desenvolvida. Os furos

menores são de 3 mm de diâmetro e servem para fixação de parafusos com porcas.

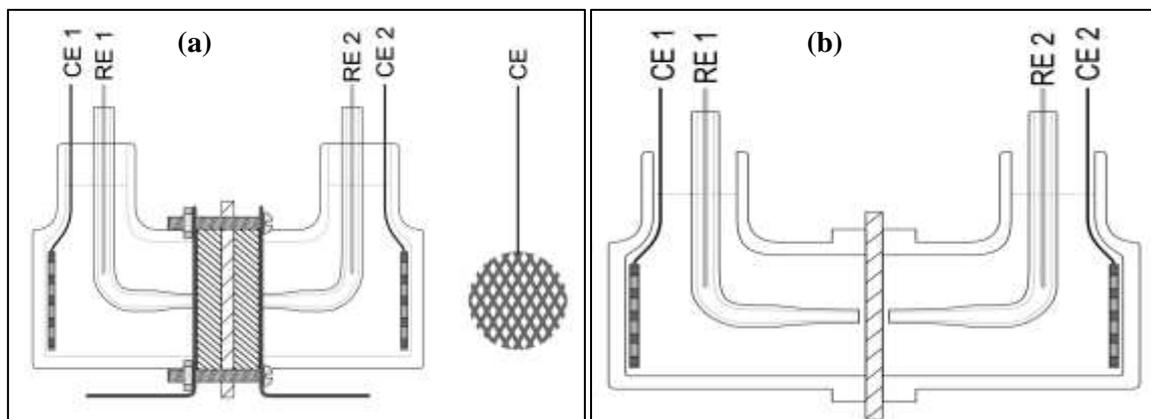


FIGURA 7.33 – (a) Vista anterior e (b) corte da vista anterior da célula eletroquímica com todos os elementos (exceto a fita de PTFE para selagem, omitida para maior clareza).

A selagem da junção vidro/cerâmica/vidro era realizada mecanicamente com fita de PTFE (comercialmente, teflon). Esta fita era aplicada (com aproximadamente vinte voltas) envolvendo a região das flanges e da membrana externa à célula (ver FIG. 7.31), antes de posicionar o suporte metálico. Desta forma, os parafusos com porcas do suporte metálico poderiam ser apertados até deformarem (ligeiramente) a fita aplicada, sem que esta operação causasse danos (fraturas por tensões excessivas) à membrana e às flanges.

Os eletrodos de polarização eram posicionados paralelos à membrana de forma que as linhas de campo elétrico fossem o mais uniformes e perpendiculares (o quanto possível) às superfícies planas da membrana.

O nível de eletrólito (nos dois compartimentos) deveria ser o suficiente para mergulhar (por completo) a membrana, de forma que a área eletroquimicamente ativa deveria corresponder ao diâmetro interno das hemicélulas.

Os prolongamentos verticais da hemicélulas, paralelos às flanges (e também à membrana, ver FIG. 7.31, eram para o preenchimento da célula com eletrólito e para introdução (e suporte) dos eletrodos.

Os eletrodos continham prolongamentos (fios de Cu) para que pudessem ser conectados a um galvanostato (para medidas eletroquímicas). Estes prolongamentos (que não estavam em contato com o eletrólito) eram soldados aos eletrodos por solda de ponto. Eles eram compostos por dois fios finos em cobre enrolados entre si (desenvolvido pelos membros do GP&DBI/FPTI-BR) e envolvidos por fita de PTFE. Externo à fita, eram posicionadas miçangas de porcelana de forma a proteger os fios finos e, externo às miçangas, uma nova camada de fita de PTFE foi enrolada. Nas pontas dos prolongamentos a ser conectados ao galvanostato, foram colocados pinos banana.

O limite prático de temperatura máxima para utilização da fita de PTFE (em nossos experimentos) foi de 295 °C. Acima desta temperatura, este polímero fundiria e a integridade da selagem seria comprometida. (significando até em vazamentos do eletrólito).

A ordem de montagem da célula seria da seguinte forma:

1. Inseriram se os eletrodos de polarização e de referência pelas flanges das hemicélulas.
2. Posicionou se a membrana entre as duas flanges.
3. Aplicou se a fita de PTFE na região das flanges e membrana (externa à célula), em torno de vinte voltas.
4. Posicionou se as peças do suporte metálico e os parafusos com porcas. Apertaram se estes parafusos até que se deformasse ligeiramente a fita de PTFE.
5. Transferiu se a célula sem eletrólito a um forno mufla (EDG 3000, câmara de aquecimento cuboide de largura 150 mm × comprimento 100 mm × altura 100 mm) à temperatura ambiente. Os prolongamentos dos eletrodos eram levados para fora do forno através da porta frontal da mufla.
6. Neste forno, iniciou se um programa de aquecimento de +5 °C min<sup>-1</sup> até um período (de duração indeterminadamente) isotérmico a 250 °C.
7. Após 30 min de período isotérmico a 250 °C e em uma ação rápida, removeu se o conjunto do forno e adicionou se o eletrólito (já previamente fundido a 290 °C em um forno distinto) através dos prolongamentos

verticais das hemicélulas, até que se atingisse o nível de eletrólito necessário.

8. Devolveu-se a célula ao forno a 250 °C.
9. Após 30 min, modificou-se a temperatura do forno para a desejada para realização dos experimentos eletroquímicos (de 230 °C, devido à solidificação do eletrólito, até 295 °C, devido à integridade da selagem).

Para a realização dos experimentos eletroquímicos, a câmara interna do forno mufla foi reduzida em relação à original (comprimento original de 210 mm) por meio de adição de manta mineral refratária. O sensor termopar foi introduzido pela face superior do forno, através de um orifício de diâmetro 20 mm, tocando a fita de PTFE da selagem da célula

Com este arranjo experimental, nossas células se mantiveram íntegras (inclusive a selagem) por períodos isotérmicos a 295 °C superiores a um mês

Com os potenciostatos/galvanostatos PAR 362 e Omnimetra PG 19, realizaram-se medidas eletroquímicas polarizadas galvanostaticamente e de medidas da evolução do potencial de circuito aberto (após os períodos polarizados). Com o Omnimetra PG 19 acoplado a um analisador de respostas em frequência Solartron 1255 e um módulo multifunção National Instruments NI USB 6210 (para aquisição dos dados), registraram-se também medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica. Como apenas avançamos em algumas medidas exploratórias no sistema eletroquímico em estudo, apresentaremos alguns resultados preliminares.

Para interrupção dos experimentos para desmontagem da célula, seria necessário remover (pelo prolongamento vertical) o eletrólito fundido e resfriar a célula lentamente (a taxas menores que  $-5\text{ °C min}^{-1}$ ) até a temperatura ambiente.