



**IAN CARVALHO FERNANDES**

**SÍNTESE DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO POR MEIO DO MÉTODO  
PECHINI MODIFICADO**

**LAVRAS – MG**

**2023**

**IAN CARVALHO FERNANDES**

**SÍNTESE DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO POR MEIO DO MÉTODO PECHINI  
MODIFICADO**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia de Materiais, para a obtenção do título de Bacharel.

Profa. Dr. Camila Soares Fonseca

Orientadora

Prof. Dr. Leonardo Sant'Ana Gallo

Coorientador

**LAVRAS – MG**

**2023**

*Dedico esse trabalho ao meu filho, Ícaro.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe, Regina, por todo e tempo e esforço dedicados à minha formação, que sempre foi uma prioridade muito importante na minha formação como pessoa, pelo carinho e paciência ao longo dos anos mesmo nos momentos difíceis e nas horas mais escuras, pelos conselhos e pelo auxílio ao longo da minha vida toda.

Aos dois amores da minha vida, Ana Paula e Ícaro, que me deram a força de vontade e a motivação necessários para trilhar esse caminho e finalmente concluir essa jornada que venho trilhando nos últimos anos, por todo o amor, suporte, carinho e afeição que me deram e ainda dão constantemente todos os dias, sem vocês isso seria impossível.

À minha orientadora, Camila, que me motivou a seguir por esse caminho, que me despertou a curiosidade através de suas palavras, e que também me auxiliou de diversas formas em toda minha jornada acadêmica.

Ao meu coorientador, Leonardo, que conseguiu segurar a barra e me ajudar em diversos momentos ao longo dessa trilha e me auxiliar nas etapas finais quando tudo parecia muito mais complicado do que realmente era.

Aos professores Alfredo Rodrigues de Sena Neto e Juliano Elvis de Oliveira, que me motivaram e auxiliaram ao longo de toda a minha graduação, com suas palavras leves, e conselhos que sempre me acalmaram e confortaram.

Ao professor Leonilson Kiyoshi Sato de Herval que me auxiliou em toda a parte prática do trabalho além de diversas conversas importantes que resultaram em ideias muito boas para o desenvolvimento do trabalho.

Aos meus amigos que me ajudaram a lidar com momentos de incertezas e também me ajudaram ouvindo desabaços ou mesmo apenas estando do meu lado por todo esse tempo.

Por fim agradeço a todos as pessoas que me auxiliaram na minha trajetória tanto acadêmica quanto pessoal, o mundo é formado por pessoas com histórias e sentimentos, e todo o estudo e conhecimento técnico adquirido é desenvolvido para tornar a jornada de cada ser humano um pouquinho mais leve e clara frente a imensidão do mundo e do universo.

## RESUMO

A alumina é um material muito utilizado para cerâmicas estruturais avançadas e aplicações que requerem extrema pureza e controle preciso sobre a granulometria e distribuição do tamanho de grãos do material. Sendo um material muito explorado pela sua alta refratariedade e excelentes propriedades mecânicas além de inércia química e resistência a altas temperaturas. A alumina possui diversas fases metaestáveis sendo que essas fases possuem diferentes configurações cristalográficas (hexagonal, tetragonal, monoclínica, entre outras) que influenciam enormemente nas propriedades do material final. Uma das fases mais estudadas para diversas aplicações é a fase  $\alpha$ -alumina, conhecida como coríndon, por ser uma fase estável e com diversas características interessantes para uso em diversos setores industriais. O objetivo dessa pesquisa foi estudar a utilização do método pechini para a produção da alumina em sua fase  $\alpha$ . A relação utilizada na metodologia foi de 1:1 em molaridade de ácido cítrico e o nitrato de alumínio nonahidratado para a formação do citrato e foi de 60:40 em massa de etilenoglicol para o citrato formado, e as taxas de aquecimento variam entre as etapas de transesterificação (5°C/min) e as etapas de pré-tratamento e calcinação (4°C/min). Os materiais sintetizados foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman e a difração de raios-x (DRX). A alumina obtida apresentou uma textura fina e coloração branca, exceto uma das amostras que não passou pelo processo de calcinação que apresentou coloração acinzentada, reforçando o indicado pela literatura da interação da superfície de alumina com dióxido de carbono. O material obtido foi composto majoritariamente pela fase  $\alpha$ -alumina nanoestruturada de alta pureza e homogeneidade química, com apenas 3 picos suaves de fase  $\theta$  evidenciados pela análise de DRX, o que vai de acordo com os resultados obtidos na literatura para trabalhos similares, para a mesma temperatura de calcinação, contudo a intensidade dos picos encontrados para a fase  $\theta$  é relativamente menor o que nos leva a crer que as taxas de aquecimento mais suaves adotadas permitiram a transição mais eficiente dessa fase metaestável para a fase  $\alpha$ .

**Palavras-chave:** Pechini,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Nanomateriais; Refratários, Síntese; Ciência de Materiais; Pós Cerâmicos.

## ABSTRACT

Alumina is a material widely used for advanced structural ceramics and applications that require extreme purity and precise control over the granulometry and grain size distribution of the material. Being a material much explored for its high refractoriness and excellent mechanical properties in addition to chemical inertness and resistance to high temperatures. Alumina has several metastable phases, and these phases have different crystallographic configurations (hexagonal, tetragonal, monoclinic, among others) that greatly influence the properties of the final material. One of the most studied phases for various applications is the  $\alpha$ -alumina phase, known as corundum, as it is a stable phase and has several interesting characteristics for use in various industrial sectors. The objective of this research was to study the use of the pechini method to produce alumina in its  $\alpha$  phase. The ratio used in the methodology was 1:1 in molarity of citric acid and aluminum nitrate nonahydrate for the formation of citrate and was 60:40 in mass of ethylene glycol for the citrate formed, and the heating rates vary between steps of transesterification (5°C/min) and the steps of pre-treatment and calcination (4°C/min). The synthesized materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and x-ray diffraction (XRD). The alumina obtained had a fine texture and a white color, except for one of the samples that did not undergo the calcination process, which showed a grayish color, reinforcing what is indicated in the literature regarding the interaction of the alumina surface with carbon dioxide. The material obtained was mainly composed of the nanostructured  $\alpha$ -alumina phase of high purity and chemical homogeneity, with only 3 soft peaks of the  $\theta$  phase evidenced by the XRD analysis, which is in agreement with the results obtained in the literature for similar works, for the same calcination temperature, however the intensity of the peaks found for the  $\theta$  phase is relatively lower, which leads us to believe that the milder heating rates adopted allowed a more efficient transition from this metastable phase to the  $\alpha$  phase.

**Keywords:** Pechini,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Nanomaterials; Refractories, Synthesis; Materials Science; Ceramic Powders.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diferentes estruturas observadas durante o processo Sol-Gel. ....	17
Figura 2 – Representação de um quelato "pinçando" o íon metálico. ....	18
Figura 3 – Representação das reações básicas no método Pechini. ....	18
Figura 4– Fluxograma das etapas desenvolvidas durante o trabalho. ....	23
Figura 5 – Passo a passo da síntese pelo método Pechini. ....	26
Figura 6– Amostras de Alumina, na forma de nanopós cerâmicos. ....	27
Figura 7– Amostra para o MEV. ....	28
Figura 8 – Amostra no espectroscópio Raman. ....	29
Figura 9 – Vapor de dióxido de nitrogênio liberado durante a reação. ....	31
Figura 10 – Reações que ocorrem durante a solubilização. ....	31
Figura 11 – Diferentes precisões de imagem obtidas por MEV. ....	32
Figura 12 – Espectro de infravermelho dos materiais sintetizados. ....	33
Figura 13 – Espectro obtido pelo dispositivo Raman. ....	34
Figura 14 – Difratoograma obtido pelos dados adquiridos no DRX. ....	35

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Temperaturas adotadas em cada etapa e taxa de aquecimento.....	25
Tabela 2 – Medidas em gramas para cada amostra preparado no CAPQ. ....	28



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2. REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>16</b>
<b>2.1. Sol-gel .....</b>	<b>16</b>
<b>2.2. Método Pechini .....</b>	<b>17</b>
<b>2.3. Pós cerâmicos .....</b>	<b>19</b>
<b>2.4. Óxido de Alumínio .....</b>	<b>19</b>
<b>2.5. Técnicas de Caracterização .....</b>	<b>20</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>23</b>
<b>3.1. Materiais.....</b>	<b>24</b>
<b>3.2. Síntese.....</b>	<b>26</b>
<b>3.2. Caracterização .....</b>	<b>26</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>30</b>
<b>4.2. Síntese.....</b>	<b>30</b>
<b>4.2. Caracterização .....</b>	<b>32</b>
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>36</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>37</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Existe um grande interesse na produção de pós cerâmicos nanoestruturados, visto que é a partir deles que podemos estimar as propriedades físicas e mecânicas do material final obtido. Existem diversas pesquisas que focam em aspectos qualitativos de materiais nanoparticulados, obtidos por diferentes rotas de síntese, assim como em diferentes fases cristalinas, granulometrias e morfologias para diversas aplicações justamente pela variação que cada um desses fatores promove nas propriedades finais do material desejado.

Porém, a obtenção de pós cerâmicos de elevado grau de pureza e homogeneidade química se mostra difícil devido a diversos fatores, que variam desde a complexidade, e custo, dos equipamentos necessários para a síntese, até a dificuldade de obtenção dos reagentes utilizados (COSTA et al., 2006).

O processo de síntese pelo método dos precursores poliméricos, também conhecido como método dos citratos ou simplesmente como método Pechini foi desenvolvido por Maggio Paul Pechini como uma alternativa ao método sol-gel para a síntese de chumbo, titanatos e niobatos alcalino-terrosos, materiais que não possuem um equilíbrio de hidrólise favorável. E por ser um método baseado no Sol-Gel, mantém várias de suas características, porém, por ser um método muito mais simples que o tradicional, vem ganhado cada vez mais espaço para estudos e análises de pós cerâmicos, em especial pela facilidade e custo da síntese de diversos óxidos usando essa rota, em relação aos métodos Sol-Gel mais tradicionais (COSTA et al., 2006; DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016; DIMESSO, 2017).

O método Pechini para síntese de pós cerâmicos é uma rota de síntese que resulta em uma resina que após a calcinação apresenta estruturas de alta cristalinidade, distribuição homogênea a nível molecular ou atômico, bom controle estequiométrico e baixas temperaturas de calcinação, além de possuir uma rota de síntese simples, versátil e de fácil acesso, não necessitando de instrumentação muito específica ou de elevado custo para a produção (DIMESSO, 2017). Adicionalmente o método Pechini é uma excelente rota de síntese de pós cerâmicos por se mostrar como um processo simples, com resultados em escala nanométrica, que promove o controle de fases estruturais do material, assim como a granulometria e distribuição dos poros. É uma rota de síntese que possibilita um bom controle estequiométrico assim como uma alta homogeneidade química em sua composição, apresentando menor toxicidade e custo quando comparado com outras rotas experimentais.(ZAKI; KABEL; HASSAN, 2012)

Uma matéria-prima cerâmica que pode ser sintetizada pelo método Pechini é o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mais conhecido como alumina. Esse é um material de engenharia muito utilizado para produção de espumas cerâmicas, agentes ligantes em materiais refratários, compósitos, biomateriais implantáveis, catálise, membranas e diversas outras aplicações (DA SILVA et al., 2015).

Um fator muito importante, porém, é a granulometria da nossa matéria-prima. Para utilizações mais simples e que não demandem um controle tão alto podemos usar métodos chamados convencionais para a obtenção da alumina, como processos mecânicos de separação. Porém para aplicações mais avançadas como semicondutores e refratários, por exemplo, a obtenção de alumina em forma de grãos, flocos, ou mesmo nanoparticulada com um elevado grau de pureza é uma necessidade. Adicionalmente, para aplicações avançadas, até mesmo o controle de fases cristalográficas presentes na matéria prima podem ser fatores de importante impacto na aplicação do produto final. Para o caso específico da alumina existem 8 fases cristalográficas possíveis de serem encontradas sendo a fase  $\alpha$ , coríndon, a alumina pura e estável e as outras estruturas são chamadas de fases metaestáveis, possuindo diferentes sistemas cristalográficos, e consequentemente diferentes propriedades finais (DA SILVA et al., 2015).

A alumina em sua fase  $\alpha$  já é bem utilizada e conhecida para diversas aplicações em refratários de suporte para a indústria siderúrgica, sendo inclusive necessária em certas aplicações por possuir um equilíbrio termodinâmico favorável a estabilidade em relação as outras fases que tendem a modificar sua estrutura cristalina dada energia suficiente. Porém essa é a fase que demanda maiores temperaturas de calcinação para ser obtida, justamente por estar na etapa final do equilíbrio termodinâmico dadas suas possíveis estruturas cristalinas.

Outras rotas já bem estabelecidas, como o processo Bayer, conseguem produzir alumina a partir da bauxita, mas esse óxido obtido é quase que completamente utilizado para a exportação no nosso país, aproximadamente 80% segundo a Associação Brasileira do Alumínio (ABAL), e do restante apenas uma pequena parcela dele é utilizado com outras finalidades que não sejam a produção do alumínio, aproximadamente 24% segundo a ABAL. Dentro da parcela que fica dentro do país, pouco óxido é realmente utilizado como um material cerâmico, e deste montante, a maior parte é utilizado pelas indústrias de refratários e doméstica. E nessa pequena fatia do todo, o material que temos para utilizar ainda precisa ser retrabalhado para a forma de um pó cerâmico nanoestruturado para pesquisas que necessitem deste.

Apesar do método Pechini possuir várias vantagens, existe um problema a ser estudado quanto a quantidade do produto final obtido. Segundo a literatura existem perdas mássicas de até 70% dependendo dos parâmetros adotados (SILVA et al., 2014).

Nesse contexto, o objetivo dessa pesquisa foi estudar a utilização da síntese pechini para a produção de alumina em sua fase  $\alpha$  prestando bastante atenção em todas as etapas do processo de síntese pechini, buscando entender melhor o método durante a prática para avaliar aplicações mais específicas em projetos futuros, como a possibilidade de uso da rota para a produção de materiais de alta qualidade usando reagentes químicos que já tenham sido tratados anteriormente a partir de descartes de laboratório ou mesmo de subproduto de outras rotas químicas utilizadas na indústria.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

Para que ocorra um maior esclarecimento dos conceitos e das rotas de síntese escolhidas, alguns tópicos têm que ser abordados, como os métodos Sol-Gel, o método Pechini e a sua versão modificada, que foi adotada no projeto. Também serão explicados a importância da produção de pós cerâmicos, em específico do óxido de alumínio e por fim as técnicas de caracterização adotados neste projeto.

### 2.1. Sol-gel

O método Sol-Gel começou a ser mais estudado devido as necessidades de produção de materiais de maior pureza e homogeneidade durante misturas de diferentes óxidos, já que o método da época não era tão efetivo.

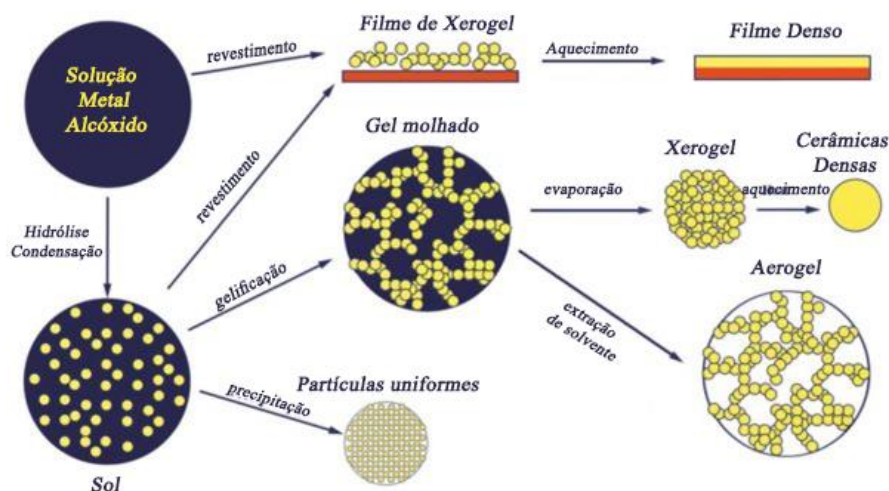
Esse método possui diversas rotas alternativas e por ser muito amplo, quimicamente falando, possui casos muito específicos e que, apesar de se enquadrarem na estrutura básica descrita no método, possuem um estudo diferenciado e podem variar, principalmente, quanto a complexidade da rota seguida, assim como pela dificuldade de dissolução dos reagentes na solução (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016).

Além disso por ser um método muito geral, possui diversas aplicações para a produção de diversos tipos de produtos, sendo necessárias aplicações bem específicas para cada caso, visto que a método Sol-Gel é usado para a produção de filmes, aerogéis, espumas e diversos outros subprodutos provenientes das reações.

O método consiste na transformação de materiais inorgânicos dissolvidos em solução, para uma suspensão coloidal e posteriormente para a estrutura em rede chamada de gel, como pode ser observado na Figura 1, onde fica ainda mais claro que esse método pode ser usado para uma vasta possibilidade de produção de materiais.

Todo esse cuidado é necessário para manter certas características de interesse do nosso material e poder oferecer ao fim um produto de alta pureza, com uma alta precisão do controle constitucional e que possa até fornecer composições de materiais piezoelétricos de alta pureza.

Figura 1 – Diferentes estruturas observadas durante o processo Sol-Gel.

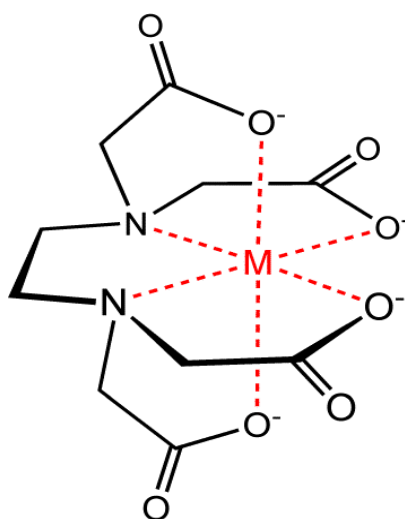


Fonte: Gelest, Inc. (2019)

## 2.2. Método Pechini

O método Pechini se tornou popular cientificamente com H. Anderson que usou o método para a produção de pós de perovskita. A rota, é um caso específico de Sol-Gel que se popularizou por sua simplicidade, e boa qualidade de produtos finais. A principal diferença nesse procedimento é a formação de uma resina polimérica que retêm os cátions através de quelatos, que funcionam como “pinças”, ao longo de sua estrutura seguindo uma distribuição nanométrica. O posterior aquecimento da resina formada acaba ocasionando um colapso da estrutura em torno de 400°C, e um subsequente aumento de temperatura acaba gerando a formação de cristais a partir dos cátions oxidados (DIMESSO, 2017; DIMITRIEV; IVANOVA; IORDANOVA, 2008), uma representação dos quelatos formados pode ser melhor observada na Figura 2, onde temos a representação de uma estrutura orgânica genérica ‘retendo’ o íon metálico em seu centro.

Figura 2 – Representação de um quelato "pinçando" o íon metálico.

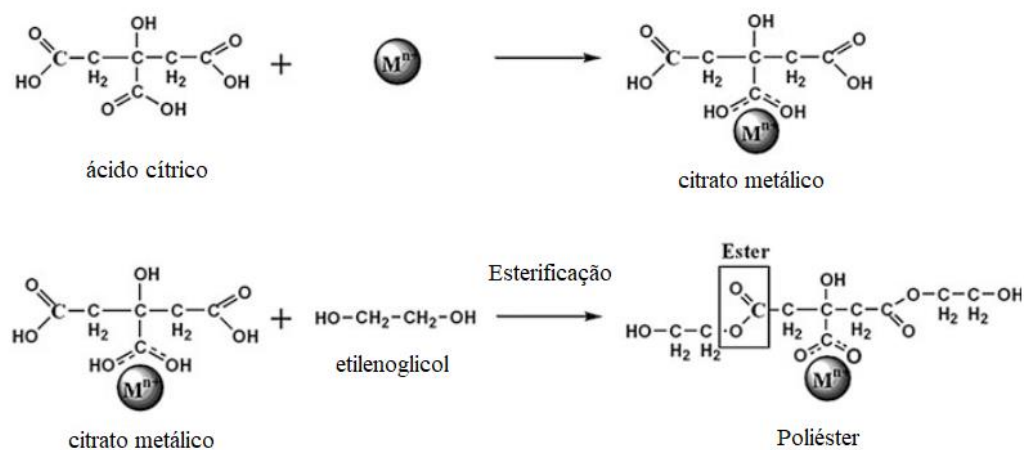


Fonte: *wikivisually*. (2018)

A essência da reação utilizada na síntese Pechini está no mecanismo de transesterificação entre o sal, que podem ser cloretos, carbonatos, nitratos etc., e o ácido hidroxicarboxílico. Esse mecanismo que permite a formação da resina que, quando calcinada em atmosfera controlada provoca o colapso do polímero resultando no óxido já citado (DIMITRIEV; IVANOVA; IORDANOVA, 2008).

Inicialmente a síntese Pechini consistia no uso de EDTA como o agente quelante ou ácido etilenodiamino tetra-acético ( $C_{10}H_{16}N_2O_8$ ), porém nas sínteses atuais o agente quelante normalmente é o ácido cítrico devido a sua maior facilidade de obtenção e custo, sendo até seis vezes mais barato que seu antecessor gerando uma qualidade final equivalente, uma visualização das reações que ocorrem durante o método está representada na Figura 3.

Figura 3 – Representação das reações básicas no método Pechini.



Fonte: Adaptado de Dimesso (2017).

### 2.3. Pós cerâmicos

Produzir pós cerâmicos tem grande importância industrial, e a partir destes materiais são feitos diversos produtos, como refratários, catalisadores, compósitos, e várias outros. Mas é importante que para sua aplicação devida, o pó possua uma série de propriedades físico-químicas, como a composição, pureza, morfologia, distribuição granulométrica e reatividade (CARTER; NORTON, 2013; REED, 2008).

A razão da utilização de pós cerâmicos ser de extrema importância é que as propriedades de um material cerâmico dependem diretamente das propriedades observadas nos pós cerâmicos que foram utilizados para sua produção. Devido a isso o estudo de métodos que produzem pós cerâmicos que atendam às necessidades e consigam melhorar o produto final devido a sua alta qualidade é de extremo interesse acadêmico (COSTA et al., 2006). Por exemplo, partículas pequenas facilitarão na conformação do produto cerâmico e na densificação durante a sinterização em alta temperatura, reduzindo assim a temperatura necessária para a queima. É comum em cerâmicas avançadas o requerimento de partículas pequenas (menores que 1 $\mu$ m), de baixa distribuição de tamanhos, esferas de tamanho axial e alta pureza (CARTER; NORTON, 2013).

Porque a misturas dos constituintes do pó cerâmico é obtida à nível molecular, os pós obtidos por processos sol-gel são quimicamente homogêneos e de alta pureza, mas são normalmente amorfos. Isso, juntamente à sua elevada área superficial devido ao tamanho das partículas produzidas permitem temperaturas de sinterização mais baixas que as requeridas para pós obtidos por outros métodos (CARTER; NORTON, 2013).

### 2.4. Óxido de Alumínio

A alumina é um material cerâmico de caráter altamente iônico, fórmula química  $Al_2O_3$ , e massa molar 101,96 g/mol. Pode ser comercializada em diversas estruturas, como a  $\alpha$ -alumina (coríndon), aluminas ativadas, chamadas também de metaestáveis, como a  $\gamma$ -alumina,  $\eta$ -alumina, aluminas hidratadas e outros (PATNAIK, 2003). O coríndon é a fase mais estável da alumina, com uma estrutura hexagonal compacta de íons de oxigênio com dois terços das posições de coordenação ocupadas por íons de alumínio (CUTLER, 1970). Ele é também, seguindo a escala Mohs de dureza, classificada na penúltima posição de materiais mais resistentes, perdendo apenas para o diamante.



A  $\alpha$ -alumina é um material denso, duro e rígido, com propriedades refratárias. Produtos de alumina podem ser produzidos a partir de pós de alta pureza para gerar materiais com tamanho de grão uniforme e propriedades de dureza, refratariedade, alto módulo de Young e alta resistência mecânica. A temperatura de sinterização deste material puro está entre 1600-2000°C (SALEM, 2012).

É um material muito utilizado como dielétrico em aplicações onde suas propriedades mecânicas são desejáveis, como substratos para componentes eletrônicos e peças de máquinas resistente a abrasão. É amplamente utilizada em refratários de indústria química, por ter elevada inércia química. Também pode ser utilizada em implantes biomédicos, por ter baixa reatividade, ou como cápsula de lâmpadas de vapor de sódio, quando sinterizada a partir de grãos de tamanho uniforme e baixa porosidade (SALEM, 2012).

## **2.5. Técnicas de Caracterização**

Para a parte de caracterização do material obtido, foram utilizadas as técnicas de espectroscopia Raman assim como a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para a visualização do comportamento do pó cerâmico final obtido, bem como do pó obtida anterior a calcinação. Também foram empregadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observa a morfologia e a granulometria das nossas amostras finais após a calcinação e a análise de difração de raios-x, que esta é uma das técnicas mais importante para análise de materiais cerâmicos e em específico de materiais cristalinos que nos permite ver as fases formadas no nosso produto final.

### **2.5.1 Espectroscopia**

A espectroscopia é uma análise qualitativa não destrutiva que utiliza de princípios óticos para a caracterização do material. Ela se baseia na absorção, emissão ou até mesmo no espalhamento de luz em determinados espectros, esses dados são coletados por um computador e depois convertidos, normalmente através da transformada de Fourier, e através disso conseguimos identificar certos tipos de ligação que possuam os estados energéticos equivalentes ao espectro utilizado.(GRIFFITHS; DE HASETH, 2007)

A espectroscopia Raman é um método de caracterização qualitativo, identificando constituintes, e quantitativo, identificando concentrações, que vem se provando ser extremamente útil na obtenção de informações detalhadas sobre a estrutura molecular de óxidos metálicos, a razão para isso é que cada estado molecular possui um espectro vibracional único

que pode ser associado à sua estrutura. Semelhante a espectroscopia FTIR, a espectroscopia Raman consegue medir as vibrações na rede molecular através de um estímulo luminoso, porém, diferente da FTIR, a Raman utiliza o princípio ótico do efeito Raman (VUURMANT; WACHS, 1992).

O efeito Raman é proveniente de um espalhamento gerado quando um feixe de luz monocromático de frequência  $\nu_i$  atravessa uma amostra e partes desse feixe são absorvidas e espalhadas em diferentes direções com uma frequência  $\nu_s$ . Esses feixes espalhados pela amostra podem ser detectados em diferentes ângulos e possuem uma frequência  $\nu_s$  que podem ser iguais ou diferentes do feixe incidente de frequência  $\nu_i$ . Quando  $\nu_i$  é igual  $\nu_s$  temos o espalhamento Rayleigh e quando  $\nu_i$  é diferente de  $\nu_s$  temos o espalhamento Raman, que pode ser de dois tipos, Stokes e anti-Stokes. O espalhamento Raman do tipo Stokes é quando  $\nu_i$  é maior do que  $\nu_s$  e o espalhamento Raman do tipo anti-Stokes é quando  $\nu_i$  é menor do que  $\nu_s$ . Isso significa que no espalhamento Raman do tipo Stokes os elétrons absorvem energia enquanto no tipo anti-Stokes os elétrons emitem energia. Esse tipo de espectroscopia vem sendo muito estudado nos últimos anos pelas suas possibilidades e, embora não tão bem fundamentado quanto a espectroscopia do FTIR possui muitas possibilidades interessantes.

### 2.5.2. Microscopia

A análise de caracterização utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV) é uma técnica qualitativa e não destrutiva utilizada principalmente para a produção de imagens a nível nanométrico de elevada qualidade. Essas imagens geradas, nos permitem visualizar a superfície da amostra podendo assim determinar a morfologia do material através delas, no caso deste projeto podemos considerar a imagem não só superficial, mas volumétrica, pois estamos falando de nano pós.

O funcionamento do MEV se baseia em uma fonte catiônica emissora de elétrons, que são em seguida acelerados pelo anodo. Os elétrons são então direcionados através de lentes condensadoras em um feixe com um ponto focal muito específico de tamanho nanométrico. Esse feixe passa por bobinas de varredura e por fim por um conjunto de lentes objetivas que o direcionam de forma a percorrer toda a superfície da amostra analisada. As imagens produzidas pelo MEV são virtuais pois elas são a representação da energia emitida pelos elétrons e não uma visualização real das moléculas ou compostos na estrutura atômica do material. Isso é de extrema importância pois, certos materiais que não possuem propriedades condutoras, devem

passar por um trabalho, normalmente banho de ouro, para que a sua leitura seja feita, como é o caso do material utilizado nesse projeto.

### **2.5.3. Difração de raios-x**

A análise de caracterização utilizando o difratômetro de raios-x é uma técnica que pode expressar características tanto qualitativas quanto quantitativas do material em análise, tem caráter não-destrutivo e é utilizada especialmente em materiais pois fornece informações importantes quanto as fases cristalinas presentes no material, podendo assim estimar concentrações das fases, tamanho de cristalito, além de nos permitir identificar especificamente quais elementos podem estar presentes na amostra, visto que a análise do difratograma se baseia na comparação dos diferentes picos de intensidade em relação a um banco de dados.

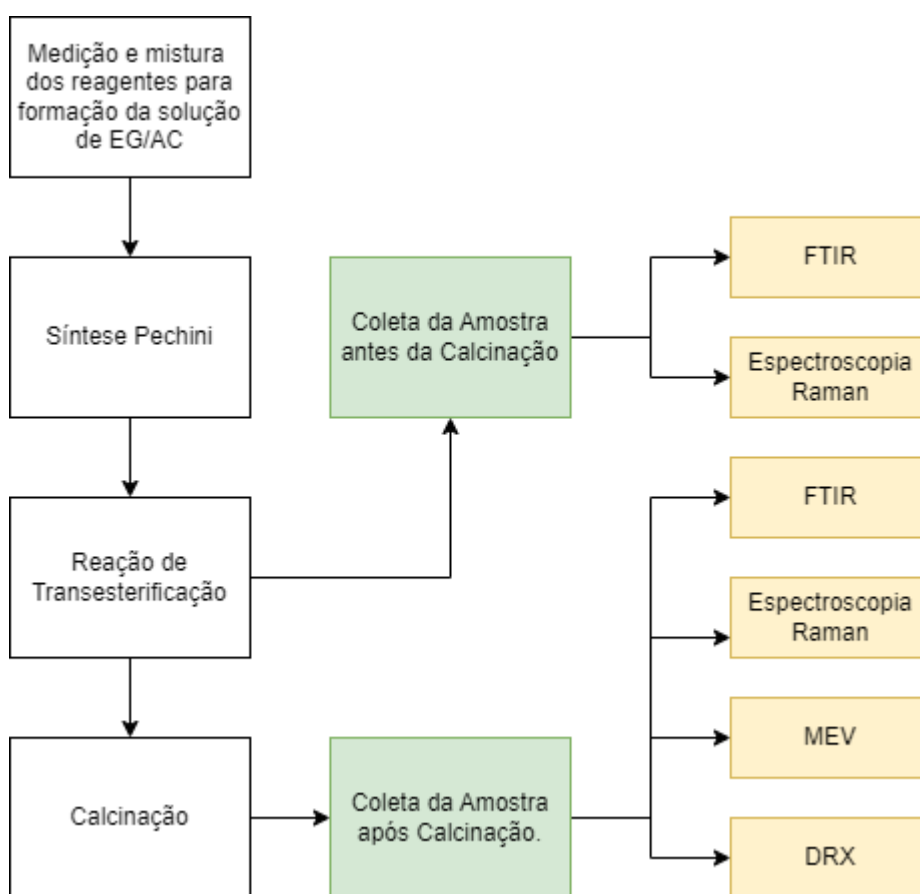
A técnica de difração de raios-x se baseia em uma varredura da amostra por feixes direcionados de raios-x onde, supondo que os cristais são constituídos por planos paralelos entre si, teremos um plano cristalino refletindo parcial e especularmente a radiação incidente e os raios refletidos dessa forma por plano sucessivos irão possuir uma interferência construtiva, indicada pelos picos de maiores intensidades conforme o maior número de planos. Ou seja, é uma técnica utilizada para caracterização da cristalinidade do material em diferentes níveis nos fornecendo informações sobre a cristalinidade da amostra, qual a taxa de cristalinidade da amostra caso ela não seja 100% cristalina, bem como informações quanto ao “tipo” da fase cristalográfica (em relação aos índices de Miller associados), quais suas proporções e também a partir das informações fornecidas é possível estimar o tamanho do cristalito, sendo que esta última informação poderemos confirmar com os dados obtidos através do MEV.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada para a síntese foi similar a rota Pechini tradicional, com alterações já bem estudadas no agente quelante, onde foi utilizado o ácido cítrico (não EDTA como na síntese original) e também nas taxas de aquecimento adotadas após a síntese para a transesterificação, pré-tratamento e calcinação.

Um esquema ilustrativo das etapas do trabalho está apresentado na figura 4.

Figura 4– Fluxograma das etapas desenvolvidas durante o trabalho.



Legenda: EG/AC: Solução de Etilenoglicol com Ácido Cítrico; FTIR: Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier; MEV: Microscopia eletrônica de varredura; DRX: Difração de raios X.

#### 3.1. Materiais

Os componentes químicos utilizados para a síntese via método Pechini foram etilenoglicol ( $C_2H_4(OH)_2$ ) com massa molecular de 62,07g/mol, que atua como o álcool polihidroxilado, ácido cítrico anidro ( $C_6H_8O_7$ ) com massa molecular de 192,12g/mol como o ácido

hidroxicarboxílico e o nitrato de alumínio nonahidratado ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) e massa molecular de 375,13g/mol como o sal detentor do posterior íon metálico. Os componentes químicos foram cedidos pelo Departamento de Física (DFI) e pela Prof<sup>a</sup>. Dra. Camila Soares Fonseca do Departamento de Engenharia (DEG).

Os componentes instrumentais utilizados para a síntese foram, uma balança analítica com precisão de 0,0001g, um agitador magnético com aquecedor e barra magnética (peixe ou bailarina), um suporte completo com termômetro de capacidade até 110°C e vidrarias.

As reações foram feitas seguindo as relações já bem fundamentadas encontradas na literatura, 60:40 em massa de etilenoglicol para o citrato, formado entre o ácido cítrico e o nitrato de alumínio, e 1:1 em molaridade de ácido cítrico para o nitrato, esta última relação sendo muito importante pois tomando ela como base estamos garantindo a total solubilização dos reagentes na mistura e também que o alumínio iônico, proveniente do nitrato, irá se espalhar dentro do ácido cítrico formando os citratos com uma dispersão homogênea.(COSTA; LIRA, 2014)

### **3.2. Síntese**

O procedimento da síntese do material será dividido em três partes para melhor explicação do método. A formação do citrato e a poliesterificação que ocorrem durante a etapa de mistura dos reagentes, a remoção da resina que começa no pré-tratamento e termina na etapa final que é a calcinação, onde ocorre a oxidação do íon metálico e a formação da alumina em quantidades significativas.

#### **3.2.1. Mistura dos reagentes**

Inicialmente foram medidos com uma pipeta, 15mL de etilenoglicol (EG), que foram depositados em um béquer de 100mL. Esse béquer foi colocado sob agitação e aquecimento no agitador magnético até atingir uma temperatura de 60°C. Essa temperatura foi medida com um termômetro colocado com o auxílio de um suporte dentro do béquer. Enquanto isso foram pesadas duas partes de ácido cítrico (AC) de 17,1807g e de 17,1806g que foram adicionadas no béquer que continha o etilenoglicol pouco a pouco, esperando a solubilização parcial do ácido cítrico na solução. Após a adição do ácido cítrico no etilenoglicol, a solução (EG/AC) permaneceu sob agitação e aquecimento entre 60°C e 70°C por cerca de uma hora, até atingir uma coloração translúcida bem fraca.

Foram feitas duas medidas de nitrato de alumínio nonahidratado, 18,5708g e 15,0012g respectivamente, para a melhor dissolução durante sua adição na solução de EG/AC. Primeiro ocorreu a adição da primeira parte, e em seguida da segunda dando um pequeno espaço entre elas. Essa adição ocorreu de maneira rápida devido a presença de água no sal, que auxilia na solubilização da mistura. Após essas adições começou a ocorrer um aquecimento aparentemente espontâneo na solução como indicava o termômetro e, portanto, foi desligado o aquecedor. Pouco tempo após o início da reação ocorreu a liberação de um gás marrom escuro bem vivo. Após isso, obtemos uma resina amarelada já com uma certa viscosidade que foi separada em um cadinho e levada a mufla.

### 3.2.2. Pré-tratamento

A resina obtida foi levada a mufla que foi programada para seguir os parâmetros utilizados no método adotado. Aquecimento separado em três etapas, sendo elas para o mecanismo de transesterificação, pré-tratamento e queima da maior parte do material polimérico e por último, calcinação, como pode ser observado na tabela 1.

Tabela 1 – Temperaturas adotadas em cada etapa e taxa de aquecimento.

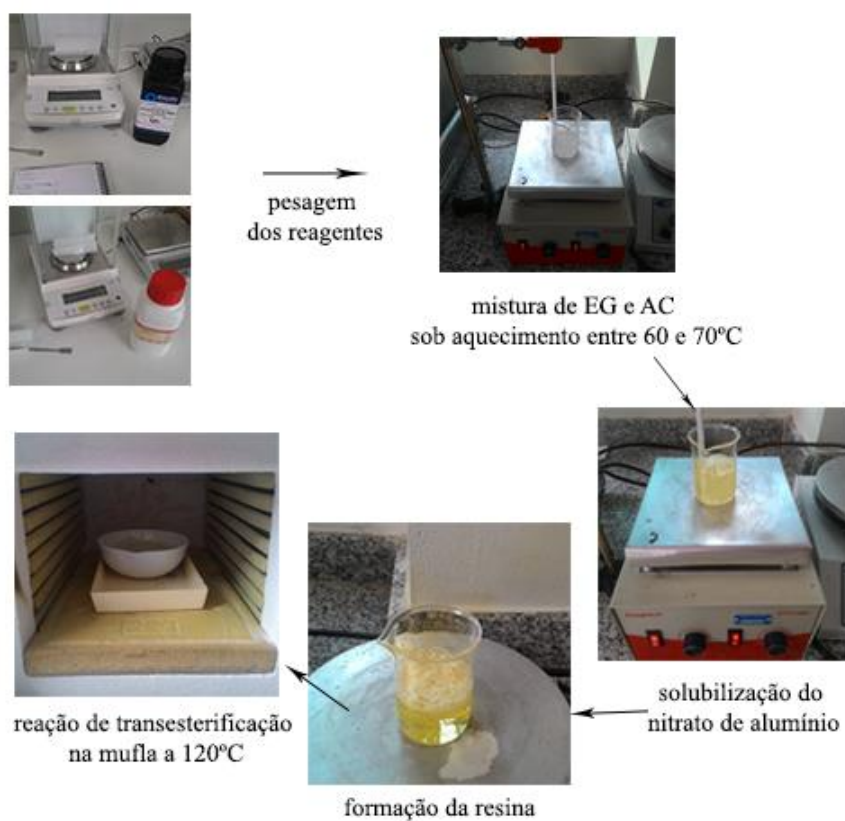
<b>Etapas</b>	<b>Taxa de aquecimento (°C/min)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (horas)</b>
<i>Ponto inicial</i>	0	30	0
<i>Transesterificação</i>	5	120	1
<i>Pré-tratamento</i>	4	400	2
<i>Calcinação</i>	4	1100	1

### 3.2.3. Calcinação

Antes de se iniciar o aquecimento para a calcinação foi retirada uma amostra do produto após o pré-tratamento e anterior a calcinação. A calcinação se deu a uma taxa de aquecimento constante de 4°C/min até uma temperatura de 1100°C, onde permaneceu por 120 minutos, e após subsequente resfriamento obtemos um pó branco e extremamente fino.

Na figura 5 está apresentado o fluxograma que evidencia as etapas de todo o processo de síntese de maneira mais esclarecedora.

Figura 5 – Passo a passo da síntese pelo método Pechini.



### 3.3. Caracterizações

Para efetuar as caracterizações, quatro amostras foram coletadas e separadas do material sintetizado, sendo uma delas do material que foi retirado no pré-tratamento, anterior a etapa de calcinação, e três outras amostras do material que sofreu o tratamento térmico completo e posterior maceração, após a etapa de calcinação. Essas amostras foram utilizadas para as análises do MEV, das espectroscopias Raman e FTIR, bem como para a análise de difração de raios-x (DRX).

Figura 6– Amostras de Alumina, na forma de nanopós cerâmicos.



### 3.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a caracterização, as amostras foram preparadas no laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME) do Departamento de Fitopatologia (DFP). Para a obtenção das imagens foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da marca Zeiss Modelo DMS 940A, com filamento de tungstênio operando a 15 kV. A amostra foi preparada utilizando o material após a calcinação (branco) da seguinte forma, um pedaço de papel alumínio foi enrolado em um *stub* de alumínio que em seguida foi colocado em um porta amostras. Em seguida foi cortado um pequeno pedaço de uma fita de adesivo carbono que foi colocada por cima do alumínio, e depois a amostra foi colocada sobre o adesivo exposto e retirado o excesso. Após a preparação a amostra foi deixada no laboratório para o banho de ouro em duas seções de 200 segundos, na figura 7 podemos observar a amostra antes do banho de ouro. O objetivo principal dessa análise foi observar a distribuição granulométrica do nosso material, mais especificamente se essa distribuição estava acontecendo de forma homogênea e sem muitas variações de tamanho de partícula.



Figura 7– Amostra para o MEV



### 3.3.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Na Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ) foram preparadas duas amostras para ser feito o FTIR que foram encaminhadas para o laboratório de Espectroscopia na Região do Infravermelho – FTIR. Foi utilizado o espectrômetro modelo IRAffinity-1 da Shimadzu. Seguindo o procedimento dado pelo laboratório, as amostras foram feitas para a análise feita por KBr nas proporções de 1% para o material branco e 0,5% para o material cinza. Para o preparo foram medidos 3 partes de KBr, uma como padrão, uma com adição da amostra do material branco e uma com a adição da amostra do material cinza conforme indicado na tabela 2. Essa análise possuiu dois objetivos distintos, o primeiro deles foi averiguar a presença de elementos residuais da síntese nas amostras, como carbono, nitrogênio e água principalmente, um objetivo secundário seria averiguar a presença de ligações octaedrais Al-O, o que serviria como reforço do indício da presença da fase coríndon nas amostras.

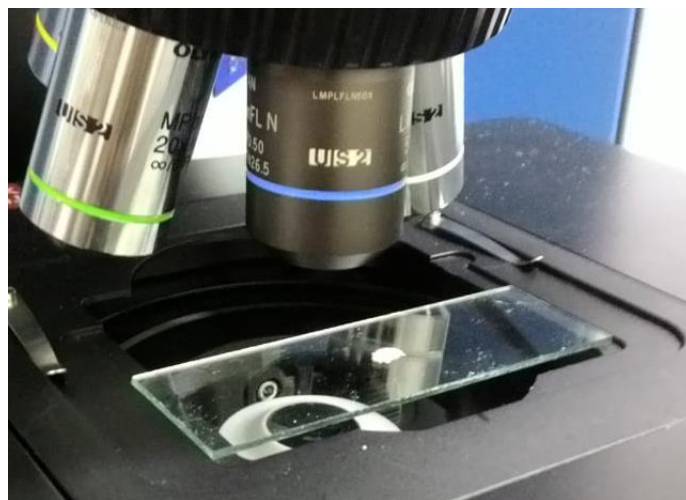
Tabela 2 – Medidas em gramas para cada amostra preparado no CAPQ.

	<b>Padrão (g)</b>	<b>Amostra 1 (g)</b>	<b>Amostra 2 (g)</b>
<b>KBr</b>	0,2001	0,1977	0,1990
<b>Amostra Pós-Calcinação</b>	-	0,0019	-
<b>Amostra Pré-Calcinação</b>	-	-	0,0011

### 3.3.3. RAMAN

No departamento de física duas amostras foram utilizadas sem a necessidade de um preparo prévio, devido ao espectroscópio. A amostra foi colocada sob um vidro plano e posicionada na direção do laser para as análises. Como pode ser observado na figura 8.

Figura 8 – Amostra no espectroscópio Raman



### 3.3.4. Difração de raios-X (DRX)

As análises foram realizadas no laboratório químico de análises da empresa Saint-Gobain situado em Vinhedo-SP em um DRX modelo Rigaku SmartLab II usando técnicas de difração em pó. Todo o procedimento técnico empregado para o preparo das amostras não é revelado, apenas que ocorreu a utilização de *grids* para as análises em pó.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para um melhor esclarecimento dos procedimentos efetuados durante o projeto podemos dividir a explicação em dois tópicos principais sendo o primeiro referente a etapa de síntese e o segundo em relação as técnicas de caracterização adotadas. Para tal, iremos explicar as reações e mecanismos químicos que ocorreram durante as etapas mais relevantes do procedimento, e depois será feita uma análise dos resultados obtidos pelas técnicas de caracterização empregadas no projeto. Para a explicação das análises da segunda etapa serão apresentados os resultados obtidos para cada uma das técnicas de caracterização empregadas, bem como a explicação dos resultados obtidos de cada uma, esses resultados serão apresentados em ordem cronológica sendo que a primeira análise foi a primeira que retornou resultados, e a última análise (de difração) tendo sido a que retornou os resultados mais recentes.

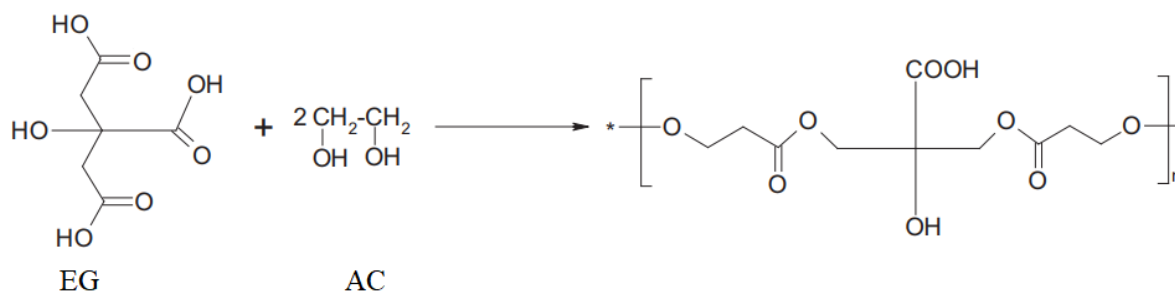
### 4.1. Síntese

Durante a síntese ocorreu um momento que necessita de uma maior atenção para o melhor entendimento da rota desta síntese em específico, bem como para a prevenção de possíveis acidentes em experimentos futuros. Durante a síntese ocorre o desprendimento de um gás de cor marrom avermelhado da solução de EG/AC, como está apresentado na figura 9, conforme foi solubilizado o nitrato de alumínio na mistura. Esse gás é proveniente de derivados do nitrato de alumínio, esse fenômeno será melhor entendido na reação química apresentada na figura 10, e sua liberação se dá devido a solubilização do nitrato na solução pela reação do ácido cítrico com o alumínio, formando o citrato e deixando o dióxido de nitrogênio livre para reagir e se desprender junto com vapores de água. É importante ressaltar que esta é uma característica da rota de síntese do óxido de alumínio e não de todos os materiais cerâmicos que venham a ser obtidos utilizando o método Pechini.

Figura 9 – Vapor de dióxido de nitrogênio liberado durante a reação



Figura 10 – Reações que ocorrem durante a solubilização.



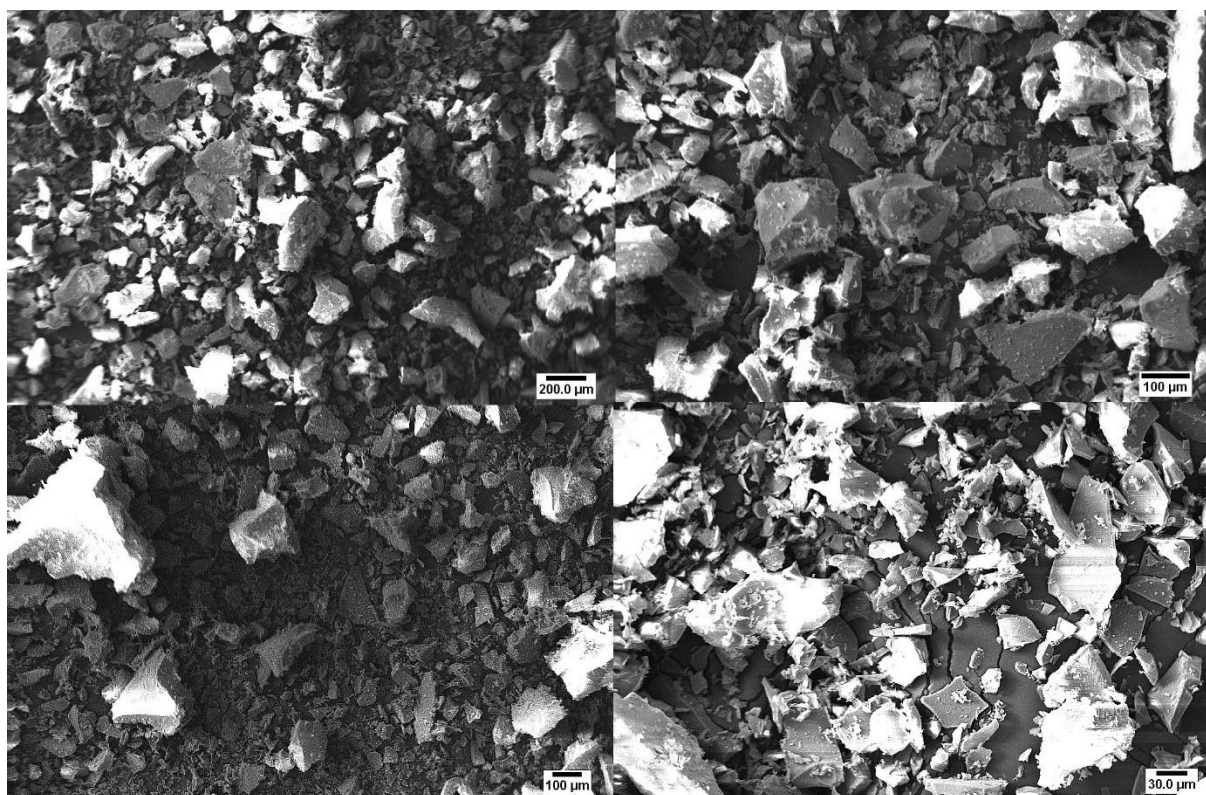
Fonte: adaptada de Zaki, Kabel e Hassan (2012).

É muito importante falar sobre essa etapa em específico pois não é muito registrado na literatura o fato de ocorrer esse desprendimento de gases durante a síntese Pechini, porém foi um fator observado e muito preocupante, em específico pela formação de NO<sub>2</sub> e com a possibilidade de formação de NO que é extremamente nocivo.

## 4.2. Caracterização

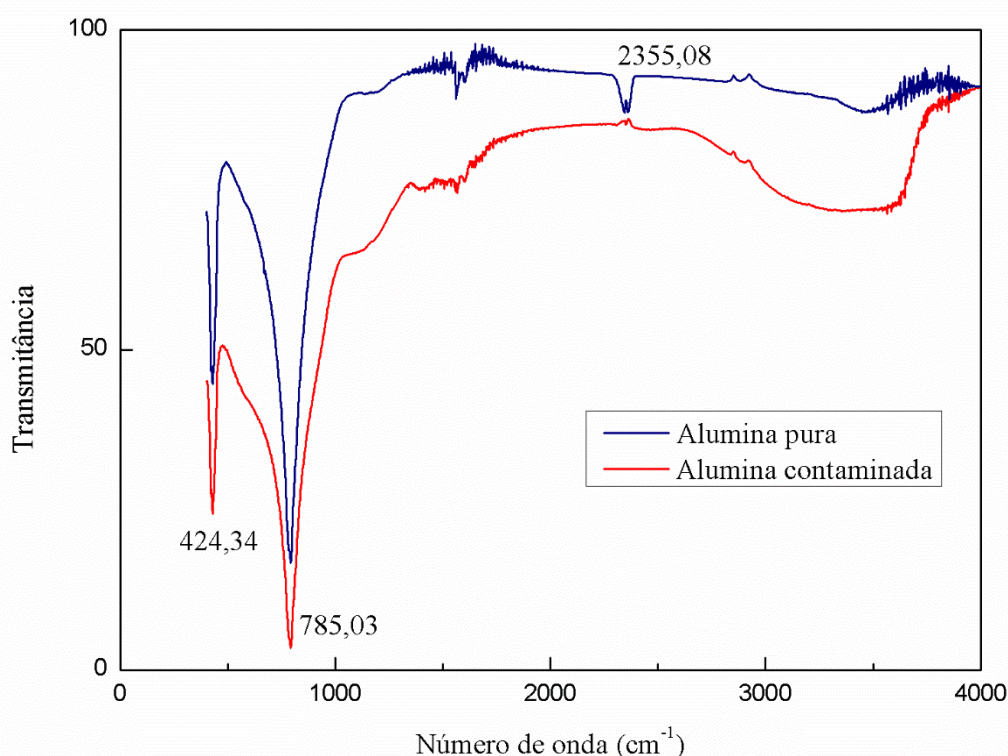
Durante as caracterizações, discussões muito importantes foram possibilitadas e resultados não tão esperados foram encontrados, especialmente no MEV e no Raman. Como pode ser observado na figura 11, a análise do MEV indica uma alta variação de granulometria no material, o que não é condizente com o esperado para a síntese Pechini. Isso pode ter acontecido por diversos fatores, sendo o principal esperado a metodologia adotada durante a maceração do material. O recomendado na literatura é a utilização de um almofariz de ágata justamente por sua maior dureza e inércia química, impedindo a inserção de impurezas no material e também dando uma maior garantia de sua maior homogeneidade após a maceração do material, porém, devido a indisponibilidade desse equipamento em específico foi utilizado um almofariz comum de porcelana para a maceração o que pode ter sido o principal fator responsável por esse fenômeno. Além disso as imagens obtidas não possuíram uma resolução esperada, provavelmente pelo banho de ouro fornecido pelo LME não ter sido suficiente para a condução no material, visto que a alumina é um material de comportamento isolante.

Figura 11 – Diferentes precisões de imagem obtidas por MEV.



Já nas análises efetuadas nos espectroscópios de FTIR e Raman podemos observar um comportamento mais dentro do esperado tanto para o material puro quanto para o material contaminado (cinza) como pode ser observado na figura 12. O espectro apresenta bandas largas entre  $3000\text{ cm}^{-1}$  e  $3600\text{ cm}^{-1}$  que estão relacionados ao estiramento da água residual e entre  $1400\text{ cm}^{-1}$  e  $1650\text{ cm}^{-1}$  devido a deformação angular dos grupos -OH, também sendo atribuídos a presença de água na amostra. Já entre  $400\text{ cm}^{-1}$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  podemos observar um comportamento que é associado na literatura a presença de ligações octaédrais de Al-O (SALEM, 2012).

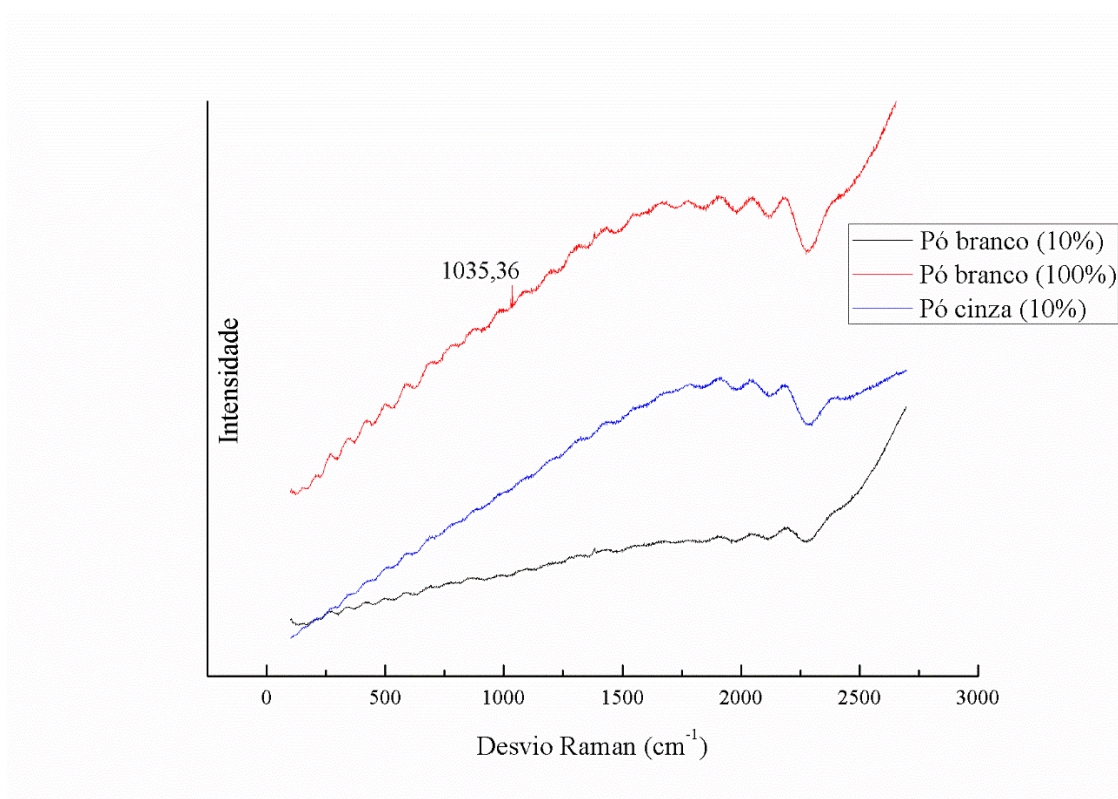
Figura 12 – Espectro de infravermelho dos materiais sintetizados.



Já no espectro obtido pelo dispositivo Raman podemos observar um comportamento incomum ao esperado pois ele nos leva a crer na calcinação do material em até  $900^{\circ}\text{C}$  pois apenas em temperaturas inferiores a essa o material possui tal comportamento, o que diverge da temperatura real utilizada de  $1100^{\circ}\text{C}$ . Esse comportamento se dá devido a fenômenos de fluorescência ainda não muito explorados na literatura, e que tornam a análise por Raman extremamente difícil em tal material. Para uma melhor análise uma posterior calcinação deveria ser feita com o intuito de aumentar a cristalinidade do material, principalmente na sua fase  $\alpha$  para uma maior quantidade de informações de comparação com o material em estudo. Podemos observar o comportamento no espectro de laser verde apresentado na figura 13.

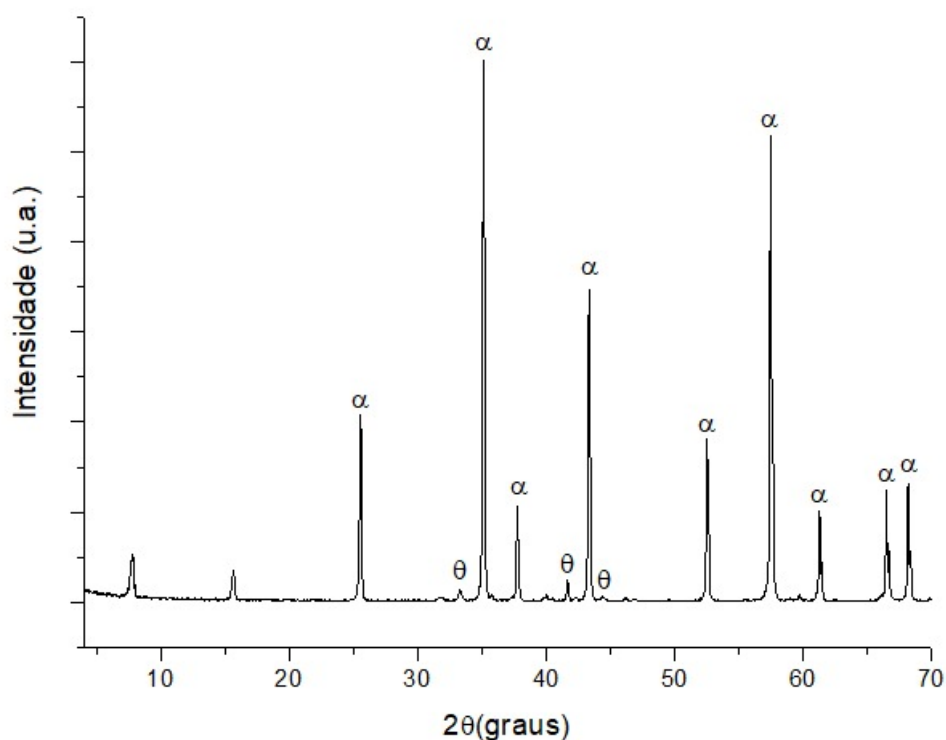


Figura 13 – Espectro obtido pelo dispositivo Raman.



Nas análises efetuadas usando o DRX conseguimos tratar os dados utilizando o software OriginPro 8 e foi efetuado o difratograma apresentado na figura 14. É importante ressaltar que os picos apresentados nas posições  $7,88^\circ$  e  $15,66^\circ$  foram picos associados a impurezas do grid das amostras, o que foi informado pelo técnico responsável pelo equipamento. De acordo com Salem (2012), os picos observados são em sua grande maioria associados a fase  $\alpha$ -alumina, coríndon, que é a fase mais estável do material. Já os picos apresentados nas posições  $33,28^\circ$ ;  $41,64^\circ$  e  $44,38^\circ$  estão associados a fase  $\theta$  que é uma fase de transição para a fase  $\alpha$ , esses picos podem ser explicados por frações da alumina que ainda não haviam se estabilizado na fase  $\alpha$ .

Figura 14 – Difratoograma obtido pelos dados adquiridos no DRX.



Quanto a perda mássica, os cálculos efetuados são simples. Foram introduzidas na síntese 33,572g de nitrato de alumínio, que correspondem a 0,895 mols aproximadamente, e como a relação alumínio:nitrato é 1:1 existem 0,895mols de alumínio iônico na síntese e como o seu peso atômico é de 26,98g/mol existem 2,4146g de alumínio esperados no material final obtido. Como a fórmula química da alumina é  $\text{Al}_2\text{O}_3$  teríamos uma massa estimada de 4,5625g de alumina no caso de 100% de aproveitamento, porém, a quantidade final obtida foi de 3,2137g o que representa um aproveitamento um pouco acima de 70%. Parte dessa divergência claramente é proveniente da retirada da amostra anterior a etapa de calcinação, mas como existe a presença comprovada de diversos materiais orgânicos nessa amostra a sua inserção nos cálculos poderiam resultar em um valor final irreal.



## 5. CONCLUSÃO

Pela temperatura de calcinação do material a fase formada deveria ser predominantemente da alumina- $\alpha$  (coríndon), de acordo com resultados da literatura, já que foi calcinada no presente trabalho a 1100°C, o que foi confirmado pelos resultados obtidos pelo DRX, com os picos de maior intensidade tendo justamente a fase alumina- $\alpha$  como principal presente nas amostras. O pó apresenta aspecto fino e possui coloração branca uniforme. Pela análise em MEV podemos observar a morfologia da partícula, e também a sua alta variação de distribuição granulométrica. E nas análises composicionais evidenciaram a presença de alumina no material final branco e também a presença de carbonatos no material cinza como se era esperado.

A perda mássica registrada foi menor que 29%, isso levando em conta que uma parte da amostra foi separada após o pré-tratamento e antes da calcinação, é facilmente aceitável que o projeto deu certo e com um rendimento acima do esperado. Porém a análise da espectroscopia Raman teve dificuldades devido a fenômenos fluorescentes ainda não tão estudados na alumina com uma cristalização tão baixa quanto a que foi obtida.

De forma geral a síntese foi um sucesso, permitindo ter um conhecimento bem aprofundado sobre a rota adotada e também possibilitando a observação de diversos pontos de melhoria que puderam ser percebidos durante o projeto para a aplicação em projetos futuros, em específico para a etapa de síntese devido ao desprendimento de gases, sendo recomendado a utilização da capela. Adicionalmente, como ponto principal de melhoria, deveriam ser efetuadas sínteses de mais amostras para comparações de diferentes parâmetros, em específico as taxas de aquecimento visto que já existem trabalho que fazem um estudo aprofundado sobre a influência das temperaturas máxima de calcinação, para assim poder avaliar o impacto de ambos parâmetros na formação de diferentes fases cristalográficas da alumina.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- FARIAS, J. R. de S. et al. Síntese de cerâmicas bifásicas de fosfato de cálcio pelo método Pechini. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, vol. 18, e2358, 2021.
- MEDEIROS, S. A. S. L.; FARIAS, A. F. F.; SANTOS, I. M. G. Síntese de Trióxido de Molibdênio com Diferentes Estruturas e Microestruturas pelo Método Pechini Modificado: Uma Nova Proposta Metodológica. **Revista Virtual de Química**, vol 13, nº 2, 2021.
- CARTER, C.; NORTON, M. **Ceramic Materials Science and Engineering**. [s.l: s.n.]. v. 56
- COSTA, A. C. F. M. et al. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p. 255–259, 2006.
- VARGAS-URBANO, M.A. et al. Effect of Ethylene Glycol: Citric Acid Molar Ratio and pH on the Morphology, Vibrational, Optical and Electronic Properties of TiO<sub>2</sub> and CuO Powders Synthesized by Pechini Method. **Materials**.v 15, n 15, 5266, 2022.
- COSTA, M.; LIRA, H. Avaliação do efeito da temperatura de calcinação nas características estruturais e morfológicas de aluminas sintetizadas pelo método Pechini Effect of calcination temperature on the structural characteristics and morphology of aluminas synthesized by the. **Revista Materia**, v. 19, n. 2, p. 171–182, 2014.
- CUTLER, I. Sintered Alumina and Magnesia. **High Temperature Oxides Part III. Magnesia, Alumina, Beryllia Ceramics: Fabrication, Characterization and Properties**, v. 3, p. 129–132, 1970.
- DA SILVA, M. C. et al. Ceramic membrane made of alumina synthesized by pechini method for application in microfiltration processes. **Materials Science Forum**, v. 820, p. 79–83, 2015.
- DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of “sol-gel” chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**, v. 3, n. 2, p. 91–112, 2016.
- DIMESSO, L. **Handbook of Sol-Gel Science and Technology**. 2017.
- DIMITRIEV, Y.; IVANOVA, Y.; IORDANOVA, R. History of Sol-Gel Science and Technology (Review). **Iordanova Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 43, n. 2, p. 181–192, 2008.
- GRIFFITHS, P. R.; DE HASETH, J. A. Fourier Transform Infrared Spectrometry. p. 321–347, 2007.
- PATNAIK, P. **Handbook of Inorganic Chemicals**. 1st. ed. New York: McGraw -Hill, 2003.
- REED, J. **Principals of Ceramic Processing**. Second ed. New York: Wiley-Interscience, 2008. v. 2
- MOUSSAOUI, A et al. Modified Pechini method by PVP addition for Nd:Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- nanophosphors fabrication. **Ceramics International**. v 47, n 24, p 34307-34313, 2021.
- SALEM, R. **Síntese de pós de  $\alpha$ -alumina com adição de seeds através do método Pechini**. [s.l.] Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2012.
- SILVA, M. C. et al. Síntese do óxido de alumínio pelo método dos precursores poliméricos ( Pechini ) na relação 4 : 1 de ácido cítrico : cátion metálico : efeito da temperatura de calcinação. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, p. 130–136, 2014.
- VUURMANT, M. A; WACHS, I. E. In situ Raman spectroscopy of alumina-supported metal oxide catalysts. **Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 12, p. 5008–5016, 1992.
- ZAKI, T.; KABEL, K. I.; HASSAN, H. Preparation of high pure  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>nanoparticles at low temperatures using Pechini method. *Ceramics International*, v. 38, n. 3, p. 2021–2026, 2012.
- JIMÉNEZ-MIRAMONTES, J. A. et al. Effect of the synthesis method on the MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> towards the photocatalytic production of H<sub>2</sub>. **Reviews on Adv. Is Science**, v61, n 1, p. 654–672, 2022.
- BRAGA, A.N.S. et al. Influência do tipo de solvente na síntese de mulita pelo método Pechini. **Cerâmica**, v 65, p 388-393, 2019.
- KANG, J; GWON, Y.R; CHO, S. K. Photoelectrochemical water oxidation on PbCrO<sub>4</sub> thin film photoanode fabricated via Pechini method: Various solution-processes for PbCrO<sub>4</sub> film synthesis. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v 878, 2020.
- FARIAS, J. R. de S. et al. Síntese de cerâmicas bifásicas de fosfato de cálcio pelo método Pechini. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, vol.18, e2358, 2021
- Medeiros, S. A. S. L.; Farias, A. F. F.; Santos, I. M. G. Síntese de Trióxido de Molibdênio com Diferentes Estruturas e Microestruturas pelo Método Pechini Modificado: Uma Nova Proposta Metodológica. *Revista Virtual de Química*, Vol 13, No. 2, 2021.
- NERIS, A. M. et al. Undoped tetragonal ZrO<sub>2</sub> obtained by the Pechini method: thermal evaluation of tetragonal–monoclinic phase transition and application as catalyst for biodiesel synthesis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v 143, p 3307–3316, 2021.