

**Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza**  
**Faculdade de Tecnologia do Estado de São Paulo**  
**Curso de Tecnologia em Materiais**

**Fabricação de fibras de alumina por extrusão a  
partir da rota Sol-Gel**

**Lucas Faria Marques**

**São Paulo**

**2020**

**Lucas Faria Marques**

**Fabricação de fibras de alumina por extrusão a partir da rota Sol-Gel**

Monografia apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Tecnólogo em Materiais pela Faculdade de Tecnologia de São Paulo.

**Orientadora:**

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Vanessa Duarte Del Cacho**

**São Paulo**

**2020**

## **Agradecimentos**

Primeiramente agradeço aos meus pais, Maria Aparecida de Faria Nascimento e Adalto Ferreira Marques, pelo incentivo ao estudo, ao desenvolvimento de senso crítico e consciência de classe e também, desde de minha infância me mostrarem que mesmo na simplicidade, existem princípios insubstituíveis para a criação e desenvolvimento de uma família.

À Professora Vanessa Duarte Del Cacho pelo auxílio e dedicação neste trabalho, além de todo conhecimento passado no decorrer do curso, por sempre estar receptiva a esclarecer dúvidas e explorar ideias.

Aos professores Davinson Mariano da Silva e Newton Haruo Saito, por todo ensinamento e postura profissional exercida, demonstrando que é plenamente possível conciliar excelência em conhecimento acadêmico, didática e humildade.

Agradeço ao Laboratório Didático de Física e seus professores pela oportunidade de entrar no mundo da educação e em propiciar a vivência baseada em posturas de trabalho que valorizem o profissional e a qualidade do serviço realizado.

Agradeço a Claire Regina de Oliveira Merlin, professora Andrea Ribari Yoshizawa e Nilza Cardoso Ubilla pela proatividade e disposição para a resolução de problemas, por mais complexos que já tenham aparecido.

Agradeço ao amigo Domenico Paulo Bruno Cainelli, pela troca de experiências, conversas reflexivas e incentivo a melhoria profissional e pessoal.

À FATEC-SP, por toda infraestrutura e ao espaço cedido no Laboratório de Síntese de Materiais (LSM) para que a realização do trabalho fosse possível.

Agradeço especialmente a minha mãe que sempre me auxiliou para facilitar minha rotina de trabalho e estudo, assim como em momentos de conversa, me encorajou e manteve sua postura crítica diante de minhas decisões.

Agradeço a minha amiga e parceira de vida Bianca Pereira Finco, pela harmonia, pelas histórias e cumplicidade.

A todos que, de alguma forma, colaboraram para a realização deste trabalho. Não caminho sozinho essa jornada.

## **Dedicatória**

Dedico este trabalho à Raul Pereira Finco Marques, que embora ainda não habite este mundo, sem saber, foi centelha na alma e imensurável incremento nas perspectivas de vida.

“A vida é breve, mas cabe nela muito mais do que somos capazes de viver”.

(José Saramago)

## Resumo

*Este trabalho teve como objetivo a produção de fibras de alumina através do processo sol-gel utilizando uma metodologia de fibragem por extrusão. Esse processo representa uma alternativa para obtenção de fibras com baixo custo. Neste trabalho, foram utilizados o isopropóxido de alumínio como alcóxido precursor, ácido nítrico como catalisador das reações de hidrólise e condensação, e hidroxietilcelulose (HEC) como modificador reológico para facilitar a conformação. As fibras foram produzidas com diferentes concentrações de HEC (5%, 10% e 20% em peso), utilizando uma seringa descartável de 5 ml. Após extrusão, as fibras foram envelhecidas em solução de amônia e secas em temperatura ambiente. Somente as fibras de 10% HEC e 20% HEC foram sinterizadas em temperatura de 1200°C por 2 horas. As fibras de alumina fabricadas foram caracterizadas quanto a cristalinidade e morfologia, pelas técnicas de Difração de raio X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Nos difratogramas foi possível identificar tanto a fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , obtida após sinterização, como também a presença de fase amorfa, o que indica que a temperatura utilizada não foi suficiente para a completa cristalização das fibras. O diâmetro e morfologia das fibras produzidas foram analisados através das imagens de MEV. Os diâmetros das fibras estimados foram de aproximadamente 717,6  $\mu\text{m}$  e 780,2  $\mu\text{m}$  para as amostras com 10% HEC e 20% HEC, respectivamente. Pelos resultados obtidos, pode-se constatar que o maior teor de HEC proporciona fibras com maior diâmetro e porosidade.*

**Palavras-chave:** Processo Sol-Gel; alumina; fibras, alcóxido, hidroxietilcelulose.

## Sumário

Agradecimentos .....	3
Dedicatória .....	4
Resumo .....	6
Lista de Siglas .....	8
Lista de Figuras .....	9
Lista de Tabelas .....	10
1. Introdução .....	9
2. Revisão Bibliográfica .....	12
2.1. Fibras Cerâmicas .....	12
2.2. Processos de Fabricação de Fibras .....	13
2.3. Sol-Gel .....	15
2.4. Variáveis do Processo Sol-Gel .....	20
2.5. Alumina .....	21
3 Metodologia .....	24
3.1. Materiais utilizados .....	24
3.1.1. Procedimento experimental .....	24
3.2. Caracterização das amostras .....	30
3.2.1. Difração de Raio X (DRX) .....	30
3.2.2. Microscópio eletrônico de varredura (MEV) .....	32
4. Resultados e discussões .....	35
4.1 Difração de Raio X (DRX) .....	35
4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	38
5. Conclusão .....	41
6. Trabalhos futuros .....	43
7. Referências .....	44

## **Lista de Siglas**

HEC: Hidroxietilcelulose.

PSG: Processo Sol-Gel

IPA: Isopropóxido de alumínio

LSM: Laboratório de Síntese de Materiais

NH<sub>4</sub>OH: Hidróxido de Amônio

HNO<sub>3</sub>: Ácido nítrico

DRX: Difração de Raio X

MEV: Microscópio eletrônico de varredura

LPCM: Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais

ICDD: International Centre for Diffraction Data

## Lista de Figuras

Figura 1: Classificação de diferentes tipos de fibras [27].	13
Figura 2- Fotografias de fibras de alumina: a) seca e b) sinterizada a 1600°C [18].	15
Figura 3: Representação da transição sol-gel [34].	16
Figura 4: Representação da formação do gel até etapa de secagem [33].	17
Figura 5: Representação esquemática de tipos de morfologias e geometrias possíveis através do processo sol-gel [38].	18
Figura 6: Estrutura da alumina [53].	21
Figura 7: Fluxograma da produção fibras cerâmicas pelo processo sol-gel.	25
Figura 8: Preparação dos materiais para a conformação das fibras de alumina.	26
Figura 9: Modelo de seringa usado na fabricação das amostras.	27
Figura 10: Extrusora com fuso como alternativa para o processo de fibragem.	27
Figura 11: Amostras produzidas antes e depois do envelhecimento e secagem.	28
Figura 12: Fibras de alumina após sinterização.	29
Figura 13: Gráfico indicativo das temperaturas de sinterização das fibras.	29
Figura 14: Forno EDG modelo FCVE-II do LSM.	30
Figura 15: Difração de raio X a partir de planos atômicos de acordo com a lei de Bragg [57].	31
Figura 16: Desenho esquemático do funcionamento da difração de raio X [58].	31
Figura 17: Difrátometro de raios X utilizado para análise das fibras produzidas.	32
Figura 18: Desenho esquemático do MEV [59].	34
Figura 19: MEV do LPCM utilizado nas análises.	34
Figura 20: Difratograma da amostra de fibra de alumina com 10% HEC (onde $\alpha$ = alfa alumina).	35
Figura 21 - Difratograma da amostra de fibra de alumina com 20% HEC, (onde $\alpha$ = alfa alumina).	36
Figura 22: Difratograma do gel seco sem HEC evidenciando a fase amorfa do gel. ...	37
Figura 23: Difratograma da literatura correspondente ao HEC [64].	38
Figura 24: Micrografias das fibras de alumina com 10% HEC, com ampliação de 100x (à esquerda) e 150x (à direita), no equipamento.	40
Figura 25: Micrografias das fibras de alumina com 20% HEC, com ampliação de 80x (à esquerda) e 270x (à direita), no equipamento.	40

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Efeito das principais variáveis na formação da fase sol no processo sol-gel [45]. .....	20
Tabela 2- Fases cristalográficas, parâmetros de rede e densidade da alumina [54]. ..	23
Tabela 3 : Relação de reagentes e quantidades utilizadas na preparação das amostras.....	26
Tabela 4 : Diâmetros das fibras com diferentes concentrações de HEC. ....	39

# 1. Introdução

As fibras fazem parte do desenvolvimento humano há milênios, sendo imprescindíveis para desenvolvimento do homem ao longo de sua sobrevivência, pois as primeiras comprovações históricas de uso de fibras estão associadas à utilização de peles de animais como vestuário para proteção contra intempéries datando entre 40 mil e 60 mil anos atrás [1].

Outra aplicação milenar e de uso natural, são as fibras produzidas por secreções do bicho da seda. Há relatos entre os anos 2600-2300 A.C da manufatura de tecidos provenientes da seda animal na china antiga, conforme relata Papavero e Pujol-Luz, evidenciando a participação e importância das fibras nas atividades humanas no decorrer dos séculos [2].

De acordo com Andrade Junior [3] fibras são “todo material que tem geometria uniforme, diâmetro reduzido em relação ao seu comprimento e natureza diferenciada, variando em função de suas propriedades físico-químicas”. A aplicação de uma fibra como matéria-prima baseia-se em função de suas características, tais como: resistência térmica, mecânica e química, custo disponibilidade e impacto ambiental. O autor ainda aponta que nenhuma das fibras conhecidas contempla todas as propriedades citadas acima, portanto, cada fibra estaria relacionada apenas à confecção daqueles produtos que exigem tais propriedades específicas.

O uso de fibras durante o desenvolvimento humano é registrado há 4000 a.C nos povos Egípcios por meio de materiais compósitos em que registros apontam o uso de matéria-prima natural em aplicações diversas como papiros, cordas e velas [4].

Com o advento das necessidades tecnológicas e novos métodos de fabricação, diferentes fibras sintéticas passaram a ser estudadas, com o intuito de se obter melhores características mecânicas, químicas, ópticas, elétricas entre outras combinações. Ainda neste exemplo de moldar as características requeridas dos materiais, surgem novos meios de fabricação que torna possível o controle das estruturas do início ao fim do processo, por exemplo a escolha da forma de obtenção da matéria-prima ao até o controle de superfície por exemplo.

Fibras cerâmica foram produzidas no início de 1970 para aplicações em refratários isolantes, que requerem resistência à altas temperaturas de até 1600°C [5]. Na mesma década, A Du Pont produziu fibras comerciais, que foi a primeira fibra constituída essencialmente de alumina (> 99%) [6], e foi produzida para reforço do magnésio porque as propriedades de rigidez e fadiga da fibra de alumina são equivalentes as do aço com o dobro do seu peso [7].

A fibra de alumina é mais comumente usada como reforço do que outras fibras de óxido porque é mais barata e conhecida por ser estável em um ambiente oxidante, apresenta alta temperatura de fusão e alta resistência mecânica [8] em comparação com fibras de metal. Vários métodos são usados para fabricar fibras cerâmicas como *Melt Spinning* (formação de fibras por fusão) [9], *Melt Extraction* (produção de fibras pela extração de material em fusão) [10], e resfriamento unidirecional do gel [11].

Um dos métodos mais versáteis de produção de fibras cerâmicas é a extrusão pela técnica sol-gel [12]. Extrusão é um método de fabricação considerado mais adequado para produzir uma variedade de formas com seção transversal constante [13]. Tem sido amplamente usado para produzir tubo de cerâmica [14], fibra de cerâmica [12] e compósito de matriz cerâmica [15]. A principal vantagem do processamento sol-gel em relação às rotas de fusão convencionais é menor temperatura de processamento, diâmetro uniforme da fibra, tamanho de grão fino e bom controle sobre as propriedades finais da fibra como porosidade e área superficial.

A composição cerâmica estudada neste trabalho é a alumina ( $Al_2O_3$ ) pois apresenta várias propriedades físico-químicas de interesse tecnológico e possui ampla variedade de aplicações, devido às suas propriedades mecânicas (alta dureza e resistência à fratura), químicas (resistência à maioria dos reagentes químicos orgânicos e inorgânicos), elétricas (alta resistividade elétrica), térmicas (alta temperatura de fusão) e biológicas (biocompatibilidade, inércia química em meio fisiológico) [16].

O presente trabalho tem como principal objetivo apresentar uma metodologia de fibragem por extrusão de baixo custo, a partir do processo sol-gel, para fabricação de fibras de alumina. A justificativa para a escolha do processo sol-gel é devido as inúmeras vantagens, como por exemplo, a utilização de temperaturas mais baixas que outros processos convencionais,

possibilitando maior controle da síntese, além da obtenção de materiais com alto teor de pureza, homogeneidade química e porosidade controlada [17,21].

A literatura tem reportado um grande número de trabalhos de fibras de alumina produzidos pelo método Sol-Gel [18-22]. Dentre estes podemos destacar o trabalho de Chandradass et al., que produziu fibras de alumina baseado no processo de extrusão utilizando como precursor o isopropóxido de alumínio, e como aditivo reológico o hidroxietilcelulose (HEC) [18].

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Fibras Cerâmicas

Os primeiros registros sugerem que a produção de fibras de vidro teve início na região do mar mediterrâneo, antiga Síria, Grécia e Egito. Há aproximadamente 250 anos a.C produtos acabados eram ornamentados com relevos de fibra de vidro, filamentos produzidos por meio de uma vara de vidro aquecida [23].

Em 1939, no início da 2ª Guerra Mundial, materiais em forma de fibra, especificamente com fibras de vidro passaram a ser produzidos em caráter comercial, aplicados ao uso em equipamentos bélicos por conta da otimização mecânica, principalmente sobre a redução de peso e maior rigidez [24].

No início dos anos 60, a empresa Toyota do Japão passou a pesquisar materiais compósitos de matrizes metálicas reforçados com fibras de alumina e carbono. O propósito das pesquisas era melhorar o rendimento dos motores e reduzir o peso dos veículos, a montadora japonesa foi pioneira no estudo tecnológico ao lançar componentes mecânicos como bielas e pistões com reforço cerâmico, por conta de seu melhor rendimento em altas temperaturas comparado a elementos sem a adição de reforços e, por conseqüências, permitirem menos material em sua construção [25].

O termo “fibras cerâmicas” resume todas as fibras não-metálicas inorgânicas (óxido ou não óxido), com exceção das fibras fabricadas através da solidificação de vidro fundido. A distinção entre fibras cerâmicas e fibras de vidro tornou-se mais difícil nos últimos anos, porque cerâmicas produzidas por meio de novas rotas precursoras ou rota sol-gel também pode ser de uma estrutura amorfa (ou "vítrea") e o processo de produção também pode conter uma etapa de fusão [26].

Isso significa que as fibras cerâmicas podem ser policristalinas, parcialmente cristalina ou amorfas, mas a expressão "fibra de vidro" só devem ser aplicadas a fibras que são produzidas via solidificação de vidro fundido baseado em sistemas silicatos [26].

A Figura 1 mostra uma classificação geral de fibras, contendo fibras cerâmicas.

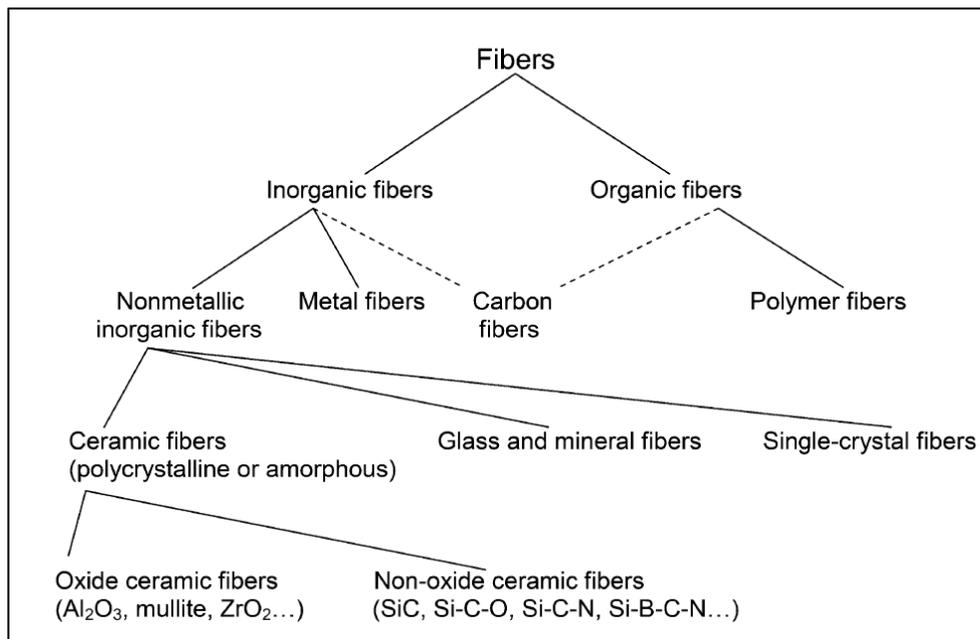


Figura 1: Classificação de diferentes tipos de fibras [27].

Entre aplicações no campo tecnológico, fibras de carbono podem ser usadas sob certas condições em compósitos de matriz cerâmica. Embora essas fibras se degradem na atmosfera oxidante acima de 450°C, elas são estáveis sob condições não oxidantes até temperaturas de 2800°C, fornecendo ótima relação custo/desempenho, para ambiente que permita o uso deste tipo de fibra [27].

Em relação às propriedades térmicas verifica-se que as fibras de alumina se distinguem das fibras comuns de aluminossilicatos [17] no que tange a resistência a altas temperaturas e isolamento térmico. Por exemplo, as fibras de alumina podem ser utilizadas a uma temperatura de 1700°C por longos períodos com economia de 20% de energia comparado a fibras de aluminossilicatos [18].

## 2.2. Processos de Fabricação de Fibras

A maneira tradicional de se produzir fibras de vidro e fibras de materiais cerâmicos envolve materiais em altas temperaturas e direcionamento por um pequeno furo, com diâmetro pré-determinado, produzindo dessa forma, um filamento como a fibra. Vale ressaltar que as temperaturas elevadas são necessárias para que a composição esteja com viscosidade apropriada para a produção das fibras [28].

Para a fabricação de fibras de vidros, podemos citar como exemplo, o método que se utiliza um mandril de platina com furos, local em que o vidro fundente é direcionado com forças gravitacionais. Este mandril pode conter até 200 canais com a produção de fibras com diâmetro de 10  $\mu\text{m}$  de forma simultânea [29].

Os processos de fabricação de fibras inorgânicas podem ser divididos em duas categorias: o processo é chamado “indireto”, se as fibras ou precursores das fibras não são obtidos por um processo de *Spinning* (fiação), mas sim por meios de revestimento de outros materiais de fibra. No processo chamado “direto”, precursores inorgânicos (soluções salinas, sóis ou fundidos) são diretamente conformados (fiados), em alguns casos usando aditivos de polímeros orgânicos [26].

Outra diferença importante dos processos de produção é baseada no comprimento da fibra. Existem processos de produção para fibras infinitas, bem como para fibras curtas com comprimentos de fibra de milímetros até alguns centímetros. Fibras curtas geralmente não são produzidas por meio de processos de fiação regulares, mas sim por fibrilação usando discos de rotação rápidos ou por técnicas de sopro de ar [26].

Quanto aos métodos de formação de fibra por sol-gel podemos citar: a extração de fibras diretamente de sóis viscosos à temperatura ambiente e o resfriamento unidirecional de géis. As condições para a preparação de sóis viscosos a partir de alcóxidos são geralmente hidrólises catalisadas por ácido empregando baixas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}$ . Conseqüentemente, as fibras produzidas tendem a ser microporosas e com quantidades relativamente altas de residuais orgânicos. Além disso, muitas das condições de síntese produzem fibras com seções transversais não circulares. Por essas razões, as fibras extraídas de sóis viscosos não são adequadas para aplicações de fibra óptica [27].

Há ainda alguns problemas encontrados como: impurezas residuais, porosidade, água aprisionada ou produtos orgânicos constituem defeitos de superfície maiores em tamanho do que os defeitos presentes em uma superfície de fibras formadas por fusão. A vantagem do processo sol-gel é que fibras são refratárias e quimicamente duráveis, e podem ser formadas à temperatura

ambiente, o que seria extremamente difícil de obter pelo processo convencional de alta temperatura [30].

Neste trabalho, será utilizado o método de processamento sol-gel por extrusão da fibra que essencialmente envolve [18]:

- I. Preparação de um sol com aditivos adequados que produzem a característica de reologia adequada para extrusão;
- II. Extrusão do gel para obtenção de fibras de gel;
- III. Calcinação das fibras de gel para obtenção do óxido final.

A Figura 2 apresenta imagens de fibras de alumina do trabalho de Chandradass et al., produzidas pelo processo sol-gel baseado em extrusão, utilizando 10% em peso do aditivo HEC após secagem (a) e após sinterização das fibras a 1600°C (b). Os diâmetros das fibras mostrados na Fig. 2 variam de 140 -160  $\mu\text{m}$  [18].

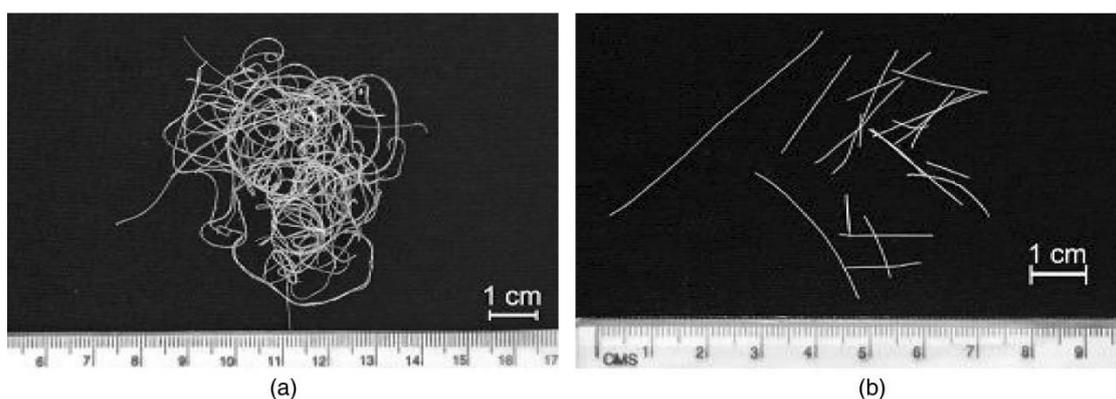


Figura 2- Fotografias de fibras de alumina: a) seca e b) sinterizada a 1600°C [18].

### 2.3. Sol-Gel

A terminologia sol-gel é uma simplificação dos termos solução, também chamado de dispersão e geleificação. O termo sol é empregado para designar uma dispersão de partículas coloidais, de dimensão entre 1 e 1000 nm, estável em um fluido, diferente do termo solução adotado pela química em que uma solução é um sistema monofásico [31].

Já a definição “gel” pode ser compreendido como um sistema formado pela estrutura rígida das partículas coloidais ou de cadeias poliméricas que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios [31].

No que se refere a transição de sol para gel há a formação de uma rede sólida tridimensional que cresce conjuntamente em todo o sistema, como exemplificada na figura 3. As redes estruturadas crescem até ocupar cerca 50% do volume total, situação em que a viscosidade é máxima, atingindo o ponto de gel. Nesta etapa o sistema comporta-se como um sólido elástico, formando o gel. Entretanto, esta transição é muito diferente da solidificação clássica de líquidos, permanecendo a estrutura sólida aberta, ainda com a presença de fase líquida [31,32,33].

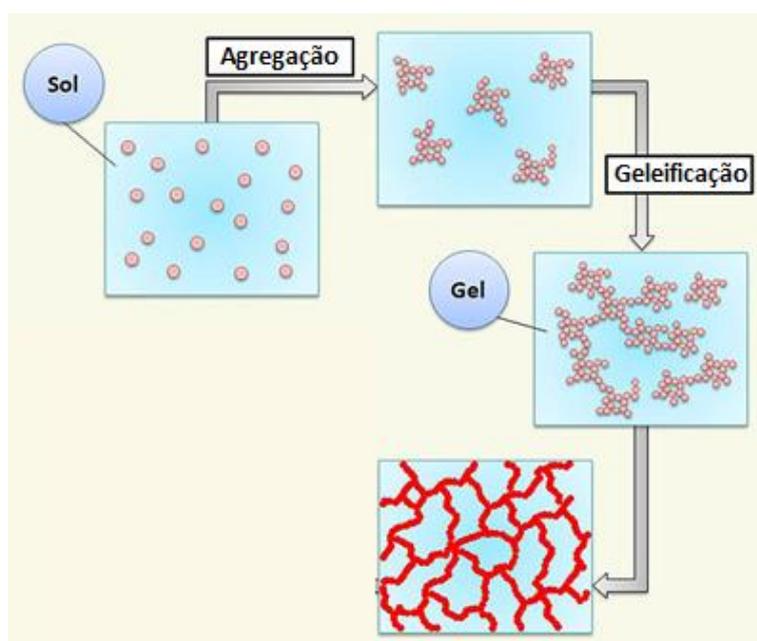


Figura 3: Representação da transição sol-gel [34].

O processo sol-gel (PSG) utilizado para a obtenção de materiais cerâmicos a partir de precursores moleculares em solução não é novo. O método foi descrito pela primeira vez por Ebelmen, no ano de 1846 que observou que um composto preparado a partir do  $\text{SiCl}_4$  e álcool, o tetraetilortossilicato ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ), quando exposto à atmosfera lentamente se convertia em um gel vítreo embebido em uma fase líquida independente e verificou que isso ocorria devido a reação de hidrólise provocada pela existência de água no ar [35].

Tempos mais tarde, no ano de 1864, Graham mostrou que a água presente nos géis de sílica poderia ser trocada por solventes orgânicos e segundo sua teoria o gel era constituído de uma rede rígida sólida com poros comunicantes [35]. O método apresentou maior difusão no meio tecnológico

após 1950 e sua aplicação está se multiplicando nas últimas duas décadas e se tornando continuamente emergente [28,36]

Os materiais obtidos por meio deste processo podem ser amorfos ou cristalinos, dependendo de sua composição, do precursor utilizado, das etapas de fabricação e dos tratamentos térmicos que o material é submetido.

Além do controle da morfologia o PSG é um método que favorece o controle de outras propriedades, tais como, o controle da porosidade e também do tamanho das partículas. Esses fatores são importantes, pois influenciam nas diversas propriedades como óticas, mecânicas, magnéticas e catalíticas do produto final.

Outras vantagens do método sol-gel podem ser citadas [37].

- Materiais homogêneos e com elevada pureza a partir das matérias-primas;
- Baixa temperatura de preparação;
- Controle efetivo do tamanho das partículas, da morfologia, diâmetro de poros e da cristalinidade do produto formado;
- Fabricação de produtos especiais como filmes e sólidos não cristalinos;
- Possibilidade de obter materiais híbridos orgânico-inorgânico;
- Possibilidade de projetar a estrutura e propriedade do material através da seleção adequada do precursor e outros utilizados na síntese.

Ademais, O PSG pode ser dividido em cinco estágios: formação do sol, geleificação, envelhecimento, secagem e densificação [17]. Na figura 4 é possível observar de maneira didática parte das etapas do processo de sol-gel, exemplificando a formação da rede sólida após a remoção do solvente.

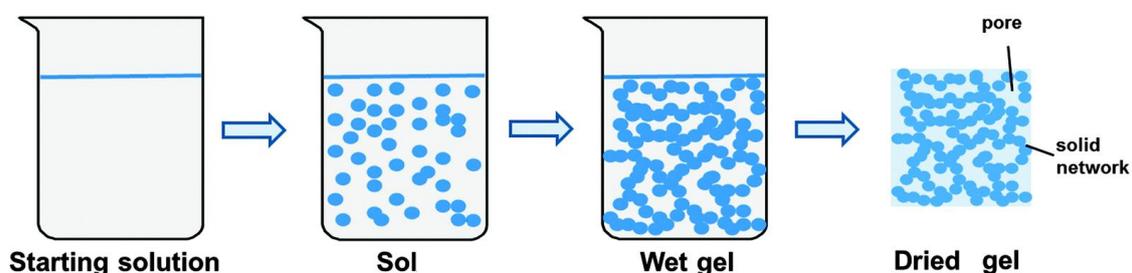


Figura 4: Representação da formação do gel até etapa de secagem [33].

O método sol-gel é empregado na preparação de diversos materiais, como por exemplo, peças cerâmicas densas ou maciças, vidros, filmes finos, recobrimentos, pós cerâmicos e compósitos e também em diversas áreas como indústria cerâmica, nuclear e eletrônica [35].

A Figura 5 retrata a formação de diversos produtos a partir do sol-gel.

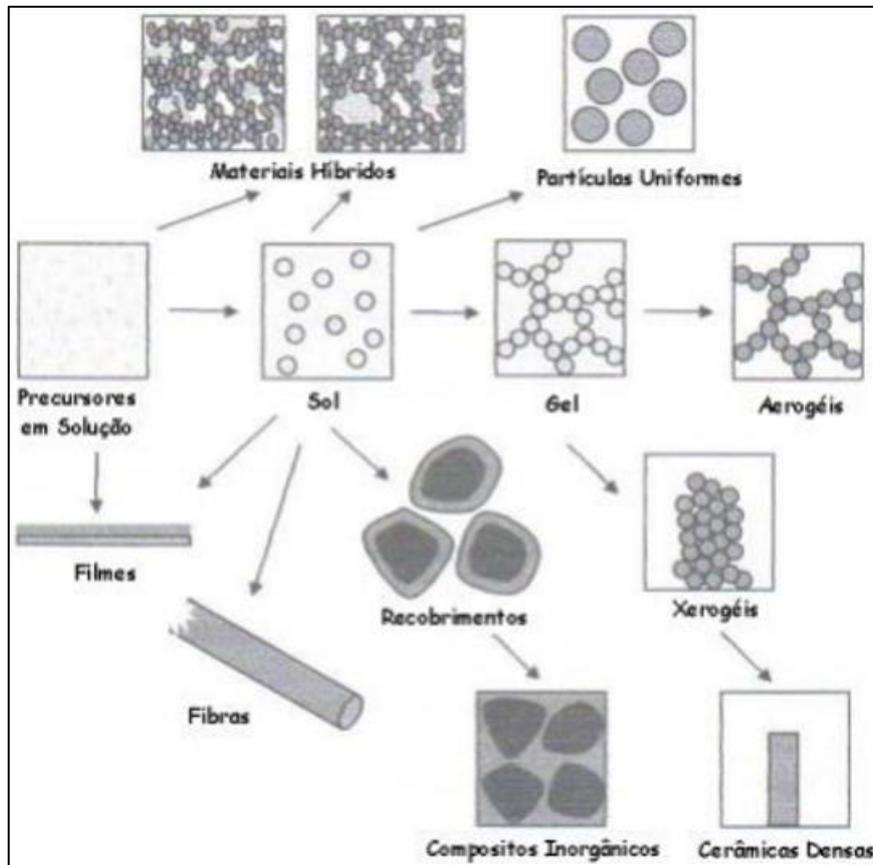
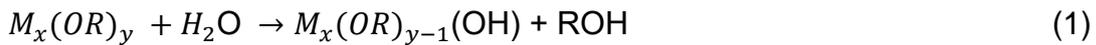


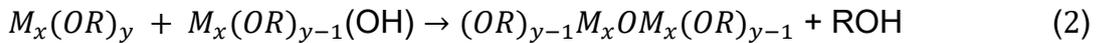
Figura 5: Representação esquemática de tipos de morfologias e geometrias possíveis através do processo sol-gel [38].

O processo de produção dos géis pode ser dividido em duas etapas: a hidrólise e a condensação. A hidrólise é a reação química que leva à formação de ligações M-OH, em que M representa o precursor metálico. Para os alcóxidos, a hidrólise pode ocorrer com a adição de água, na qual o metal alcóxido se liga a outro através de uma ponte de oxigênio, liberando um hidrogênio. Este oxigênio, no sol, tende a ligar-se a uma hidroxila (OH) que então volta reagir com um outro metal alcóxido e começa a formar inúmeras cadeias. As pontes e o número de ligações do metal alcóxido dependem do metal e do grupo alcóxido [39,40] e podem ser exemplificadas de acordo com as equações:

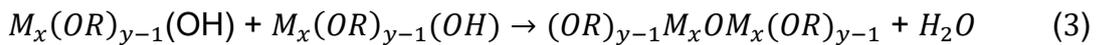
Hidrólise:



Condensação alcoólica:



Condensação aquosa:



O processo sol-gel pode ser resumido como uma forma de obtenção de materiais vítreos ou cerâmicos através da preparação de uma solução coloidal, seguida pela sua geleificação e remoção da fase líquida.

Se um sol não atingir a fase gel, a força gravitacional é insignificante devido ao tamanho muito pequeno da fase dispersa [40]. Quando as partículas da fase sol se agregam, formam uma rede contínua (geralmente tridimensional), a fase sol perde sua mobilidade e o sistema adquire forma definida (capaz de manter a sua forma sem molde), ou seja, o sol se transforma em um gel. Gel é portanto um estrutura sólida aberta e impregnada pela fase líquida, que apresenta um caráter elástico [41,42].

A evolução cronológica do processo sol-gel pode ser descrita da seguinte maneira:

1. Dissolução e mistura dos precursores;
2. Moldagem;
3. Transição sol-gel ou geleificação;
4. Envelhecimento;
5. Secagem;
6. Estabilização (no caso do gel poroso);
7. Transição gel-sólido ou sinterização.

A seguir são apresentados os parâmetros do processo sol-gel que determinam a cinética das reações, e influenciam diretamente nas características finais do produto.

## 2.4. Variáveis do Processo Sol-Gel

A versatilidade do método sol-gel deve-se ao grande número de variáveis que influenciam nas etapas de hidrólise e condensação. As variáveis mais importantes no controle da cinética de hidrólise e condensação são a temperatura, a natureza ácida ou básica do eletrólito ou adição de catalisador ácido ou básico (pH), a concentração do eletrólito (razão molar H<sub>2</sub>O/precursor), natureza do solvente e tipo de precursor [43,44] A tabela 1 apresenta o efeito de algumas variáveis que controlam a reprodutibilidade dos materiais obtidos pelo processo sol-gel.

Tabela 1 - Efeito das principais variáveis na formação da fase sol no processo sol-gel [45].

Etapa	Variável	Efeito
<b>Formação do sol</b>	Tipo de precursor	A estabilidade hidrolítica é influenciada pelos grupos alcóxidos e grupos substituintes ligados ao metal.
	Razão molar H <sub>2</sub> O: M (R <sub>M</sub> )	Para a reação de hidrólise, a água é um reagente, e seu excesso desloca o equilíbrio para os produtos. Em geral, quanto maior R <sub>M</sub> , mais aberta é a estrutura obtida no final do processo [46].
	Tipo do catalisador e pH	Reações de hidrólise e condensação podem ser catalisadas por ácidos e bases. Em geral, pós finos são obtidos em pH ácido (devido à maior velocidade de hidrólise) e aglomerados maiores, em pH básico (devido à maior velocidade de condensação dos precursores).
	Tipo do solvente	O solvente é importante para homogeneizar a mistura, especialmente no início da reação. Podem influenciar na velocidade das reações e assim, na estrutura final do material obtido.
	Temperatura	A temperatura influencia diretamente as velocidades de hidrólise e condensação.
	Concentração relativa e absoluta dos componentes.	Influencia a velocidade de hidrólise e condensação, variando a quantidade e tamanho das partículas presentes no sol, modificando a velocidade e a forma de aglomeração destas partículas para a formação da rede do gel.

## 2.5. Alumina

A alumina ou óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) apresenta relevância no âmbito tecnológico dos materiais cerâmicos devido a sua ampla aplicação em setores industriais e pesquisas acadêmicas [47]. As características que tornam a alumina importante nestes setores são, por exemplo, alto ponto de fusão, resistência ao ataque químico, baixa condutividade térmica (na forma porosa), resistência ao desgaste mecânico, alta resistividade elétrica e alta densidade apesar de ser formada por elementos leves [48].

O óxido de alumínio é obtido a partir da bauxita. A bauxita é um mineral encontrado em abundância na crosta terrestre e é constituído por óxidos hidratados de alumínio, ferro e titânio, sendo a matéria prima que origina a alumina, através do processo Bayer criado em 1888 pelo químico Karl Josef Bayer. Entretanto, verifica-se que apenas 10% da alumina processada se destina a indústrias cerâmicas e químicas, estando os outros 90% relacionados à produção de alumínio [49,50].

Algumas das principais aplicações da alumina que podem ser destacadas são na produção de peças cerâmicas, indústrias têxteis, refratários, porcelanas, filmes finos, implantes dentários, bicos para pulverização agrícola, células solares e células combustíveis, entre outras [51,52].

Na figura 6 é possível observar o arranjo atômico da estrutura da alfa-alumina, caracterizada por um empacotamento hexagonal, em que cada átomo de alumínio é circundado por seis átomos de oxigênio formando um octaedro distorcido  $[\text{AlO}_6]^{-9}$ .

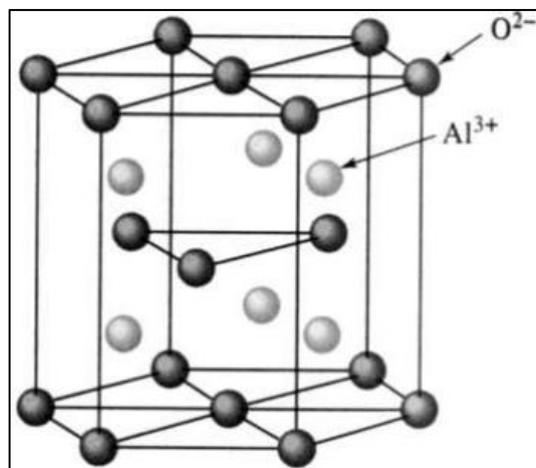


Figura 6: Estrutura da alumina [53].

As aluminas existem em estruturas metaestáveis, as quais são chamadas de aluminas de transição e são diferenciadas por prefixos gregos. Esse polimorfismo pode ser classificado em termos de estrutura do reticulado do oxigênio e da distribuição, dentro desse reticulado, dos íons de alumínio em posições intersticiais tetraédricas ou octaédricas [54,55]

A fase  $\alpha$ , conhecida como coríndon ou corundum, é a única termodinamicamente estável e apresenta uma estrutura cristalina romboédrica que compreende uma rede hexagonal e pode ser utilizada em aplicações de dispositivos eletrônicos, ferramentas de corte, construção de materiais abrasivos como lixas e rebolos, implantes médicos e reforços estruturais como fibras de alumina [47,52, 56]

Com a ampla produção de fibras cerâmicas, a alumina se destaca como uma matéria-prima para a confecção de materiais de engenharia. Sua vasta gama de aplicações é justificada por suas propriedades, como por exemplo, alta resistência a tração, alto módulo de elasticidade, estabilidade química, resistência a oxidação, resistência a radiação, baixa condutividade térmica, bem como por suas características mecânicas, térmicas e químicas.

Na tabela 2 são exibidas as diferentes formas cristalográficas da alumina, seus parâmetros de rede e densidade.

Tabela 2- Fases cristalográficas, parâmetros de rede e densidade da alumina [54].

Forma	Sistema Cristalino	Parâmetros de rede (Å)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
Alfa – $\alpha$	Hexagonal	a = 4,7587 c = 1,29929	3,98
Gamma – $\gamma$	Tetragonal	a = 0,562 c = 0,780	3,2
Delta – $\delta$	Ortorrômbico	a = 0,425 b = 1,275 c = 1,021	3,2
Delta – $\delta$	Tetragonal	a = 0,790 b = 2,34	
Eta – $\eta$	Cúbico	a = 0,790	2,5 – 3,6
Theta – $\theta$	Monoclínico	a = 1,124 b = 0,572 c = 1,174	3,56
Chi – $\chi$	Cúbico	a = 0,795	3,0
Chi – $\chi$	Hexagonal	a = 0,556 c = 1,344	3,0
Chi – $\chi$	Hexagonal	a = 0,557 c = 8,64	3,0
Kappa – $\kappa$	Hexagonal	a = 9,71 c = 1,786	3,1 – 3,3
Kappa – $\kappa$	Hexagonal	a = 1,678 c = 1,786	3,1 – 3,3
Iota – $\iota$	Ortorrômbico	a = 0,773 b = 0,778 c = 0,292	3,71
Iota – $\iota$	Ortorrômbico	a = 0,759 b = 0,767 c = 0,287	3,0

### **3 Metodologia**

A seguir serão apresentados todos os procedimentos experimentais realizados neste trabalho para a produção de fibras de alumina por extrusão a partir do processo sol-gel.

#### **3.1. Materiais utilizados**

As fibras de alumina foram produzidas pela técnica de sol-gel a partir dos seguintes precursores:

- Isopropóxido de alumínio (IPA) da marca Sigma Aldrich pureza > 98%;
- Hidróxido de Amônio 1M (NH<sub>4</sub>OH);
- Ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) da marca Synth;
- Água deionizada;
- Hidroxietilcelulose – (HEC);
- Álcool isopropílico.

As amostras de fibra de alumina foram produzidas de acordo com a metodologia aplicada no trabalho de Chandradass et al. [18], no qual é utilizado uma seringa para realizar a extrusão das fibras após a adição do HEC, um modificador reológico, que auxilia no espessamento e consistência para efetuar a conformação. O alcóxido metálico utilizado foi o isopropóxido de alumínio (C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>AlO<sub>3</sub>).

##### **3.1.1. Procedimento experimental**

O fluxograma da imagem 7 apresenta as etapas de fabricação das amostras de fibras de alumina pelo processo sol-gel. As amostras de fibras de alumina foram produzidas no Laboratório de Síntese de Materiais (LSM) da Fatec-SP com auxílio da orientadora. Os procedimentos práticos do processo sol-gel são bem conhecidos na literatura, salvo a experimentação da técnica de conformação das fibras, na qual poucas referências são encontradas, sendo utilizada uma seringa de uso comum (área médica) para o processo de extrusão, processo este de baixo custo e que gera fibras com diâmetro médio na ordem de décimos de milímetros [18].

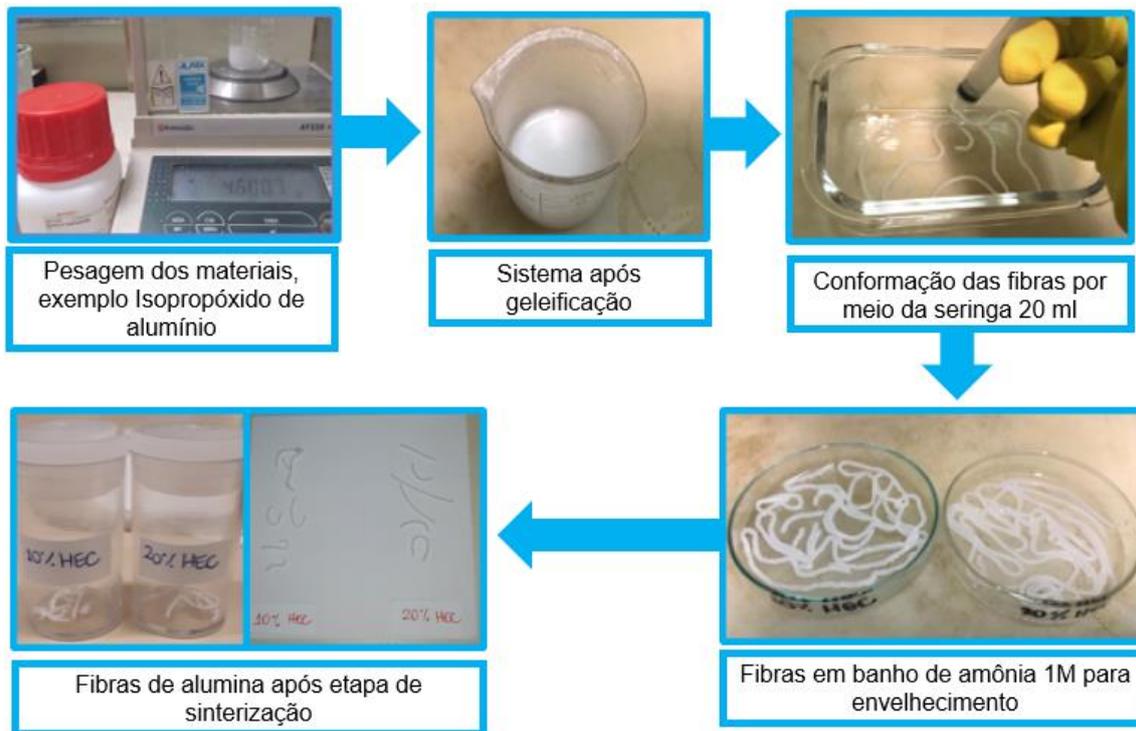


Figura 7: Fluxograma da produção fibras cerâmicas pelo processo sol-gel.

O método se inicia com um béquer contendo 20,0 ml de água deionizada sob aquecimento em chapa elétrica com o objetivo de atingir 85°C. Antes da adição do alcóxido metálico (IPA), foi utilizado um almofariz e pistilo de ágata para reduzir pequenas partículas aglomeradas do IPA, que após desaglomeração, foi adicionado aos poucos no béquer sob agitação promovida pelo agitador magnético. Neste momento também é adicionado ao sol, o ácido nítrico, que tem a função de catalisar a hidrólise e condensação e permitir a transição sol-gel. Então é adicionado aos poucos o HEC, aditivo que irá favorecer a conformação, pois gera um aumento considerável na viscosidade do gel.

A quantidade de cada substância utilizada pode ser observada na tabela 3.

Tabela 3 : Relação de reagentes e quantidades utilizadas na preparação das amostras.

<b>Materiais</b>	<b>Variáveis (% em peso)</b>	<b>Quantidade utilizada</b>
IPA	-	4,6 g
Água d.i.	-	20 ml
HNO <sub>3</sub>	-	2,6 ml ( qual a molaridade) + 2,5 ml de H <sub>2</sub> O d.i.
HEC	5	0,23 g
	10	0,46 g
	20	0,92 g
NH <sub>4</sub> OH (1M)	-	≈ 200 ml (volume mínimo para submergir as amostras.

Após adição de todos os reagentes no béquer, a agitação com uso da barra magnética deixa de ser efetiva, sendo necessário homogeneizar a solução de forma manual para retirar pequenos aglomerados de HEC que tenham ficado na mistura do béquer. Em seguida, após o resfriamento, a viscosidade do gel diminui favorecendo a obtenção de espinabilidade, isto é, características necessárias para que o material mantenha sua geometria após a etapa de extrusão. A aparência do gel pode ser descrita como esbranquiçada, brilhosa e de consistência pastosa, similar a viscosidade de um creme dental por exemplo.

O processo de conformação por extrusão adotado neste trabalho segue exemplificado no fluxograma da figura 8, no qual a preparação dos materiais é mostrada (por exemplo, do alcóxido metálico), em seguida o gel sendo inserido na seringa e por fim, as fibras já conformadas na placa de Petri antes de serem submersas em banho de NH<sub>4</sub>OH. Vale ressaltar que um recipiente de vidro retangular também foi utilizado para a etapa de envelhecimento das fibras.



Figura 8: Preparação dos materiais para a conformação das fibras de alumina.

A seringa utilizada para a produção das fibras apresenta volume de 5 ml e composição de Polipropileno (PP), sem a presença de elementos metálicos, para reduzir as possibilidades de contaminação das amostras. Na figura 9 é apresentado um modelo similar ao utilizado para a produção das amostras.



Figura 9: Modelo de seringa usado na fabricação das amostras.

Como alternativa ao uso da seringa, foi utilizado outro mecanismo de extrusão apresentado na Figura 10. Trata-se de uma pequena extrusora utilizada na confecção de artesanato, constituída por cilindro interno com rosca e alavanca para propiciar rotações. Neste equipamento é possível selecionar o diâmetro, a quantidade de fibras e também ter maior controle da velocidade de saída das fibras. Em contrapartida ela é constituída inteiramente de componentes metálicos como aço carbono, alumínio e latão, o que poderia contaminar as amostras, mas pode ser explorada em trabalhos futuros.

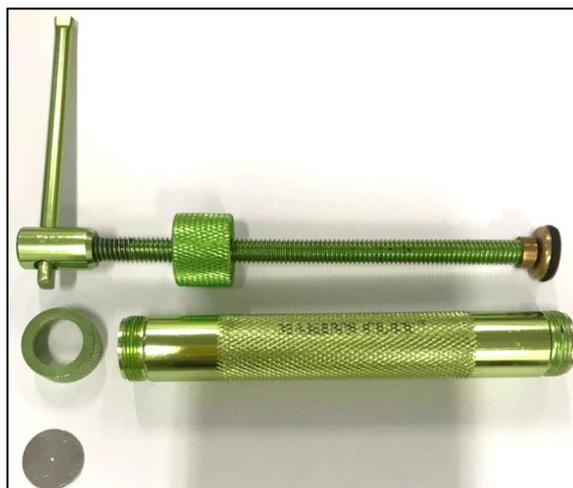


Figura 10: Extrusora com fuso como alternativa para o processo de fibragem.

Duas amostras foram produzidas com os mesmos parâmetros, sendo modificada a quantidade de HEC, a fim de verificar tendências para

características que facilitem a conformação. As amostras foram nomeadas com 10% HEC e 20% HEC, e as porcentagens adotadas são baseadas na quantidade de IPA. As quantidades utilizadas dos reagentes estão listadas na tabela 4. A amostra com 5% HEC não apresentou a viscosidade ideal para a extrusão e as fibras produzidas ficaram interrompidas e disformes, por isso não foi dada continuidade nas etapas experimentais seguintes.

Na figura 11 apresenta a comparação das duas amostras, sendo a amostra 10% HEC à esquerda e a amostra de 20% HEC à direita. Após o envelhecimento e secagem em temperatura ambiente, as fibras ficaram fragmentadas conforme pode ser observada nas imagens, contudo ainda restaram fibras na ordem de 20 mm de comprimento.



Figura 11: Amostras produzidas antes e depois do envelhecimento e secagem.

A Figura 12 mostra algumas fibras que foram selecionadas para serem caracterizadas pelo MEV, o critério para a escolha foi prioritariamente o comprimento das amostras.

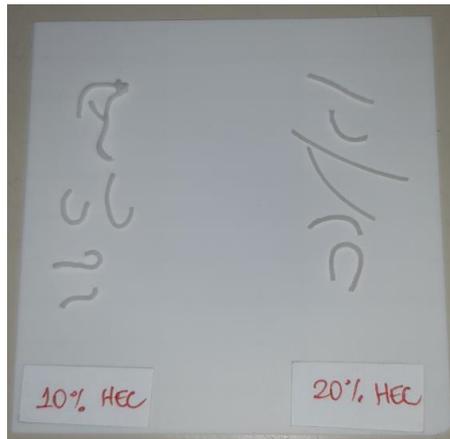


Figura 12: Fibras de alumina após sinterização.

Após os processos de envelhecimento e secagem em temperatura ambiente (realizados em capela química), as amostras foram sinterizadas em temperatura de 1200°C por 2 horas com taxa de aquecimento de 10°C por minuto.

As rampas de aquecimento e resfriamento estão apresentadas na Figura 13. O gráfico da figura 13 pode traduzir as variáveis adotadas, nota-se que o gráfico não parte de zero, mas sim de 25°C, temperatura ambiente adotada às condições físicas do laboratório.

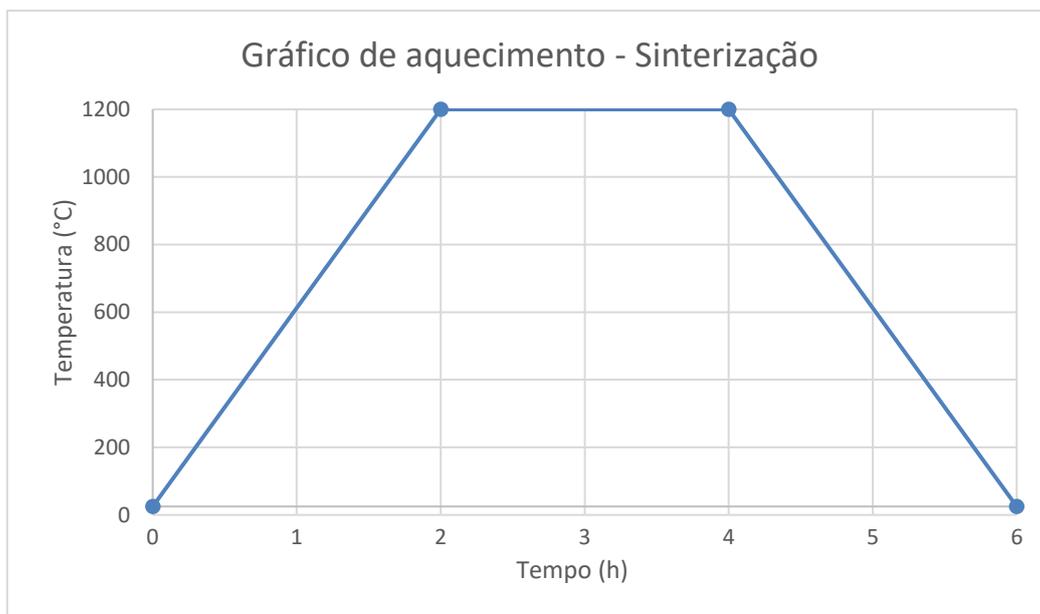


Figura 13: Gráfico indicativo das temperaturas de sinterização das fibras.

A sinterização das amostras foi realizado no LSM – Fatec SP, no forno indicado na figura 14, de marca EDG modelo FCVE-II, sem atmosfera controlada.



Figura 14: Forno EDG modelo FCVE-II do LSM.

## 3.2. Caracterização das amostras

As fibras produzidas foram submetidas a análise por duas técnicas: Difração de Raio X e Microscopia Eletrônica de Varredura. Não foi possível realizar outras análises devido as limitações de equipe técnica e laboratórios disponíveis durante a pandemia de Covid-19 após março de 2020.

### 3.2.1. Difração de Raio X (DRX)

A caracterização das amostras por DRX tem grande utilização para a determinação qualitativa da estrutura cristalina e possivelmente as fases presentes em materiais cerâmicos e metálicos. Neste trabalho, a técnica foi utilizada para determinar qual forma alotrópica da alumina está sendo processada nas amostras.

O princípio da difração de raios X está baseado na lei de Bragg como mostra a equação abaixo:

$$n\lambda = 2 d \sin \theta \quad (4)$$

Em que:

$\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de radiação utilizado;  
 $\theta$  é o ângulo de incidência (igual ao ângulo de reflexão);  
 $d$  é o corresponde ao espaçamento entre os planos de reflexão do cristal.

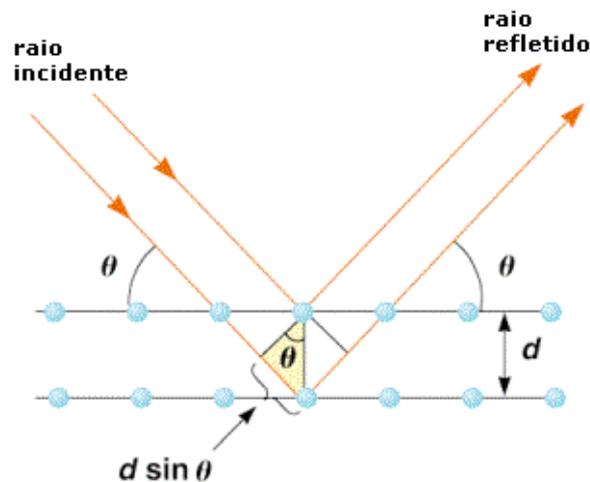


Figura 15: Difração de raio X a partir de planos atômicos de acordo com a lei de Bragg [57].

O funcionamento básico está representado na figura 15. O detector está numa posição fixa ao porta-amostra, de tal forma que quando forma um ângulo  $\theta$  entre o feixe e a superfície da amostra, o detector está num ângulo  $2\theta$ . Os raios difratados são detectados e convertidos em um sinal elétrico, que gera o gráfico de intensidade versus ângulo de varredura ( $I$  versus  $2\theta$ ). Pode-se avaliar a cristalinidade do material pelos picos encontrados, assim se não houver picos, o material pode ser considerado amorfo.

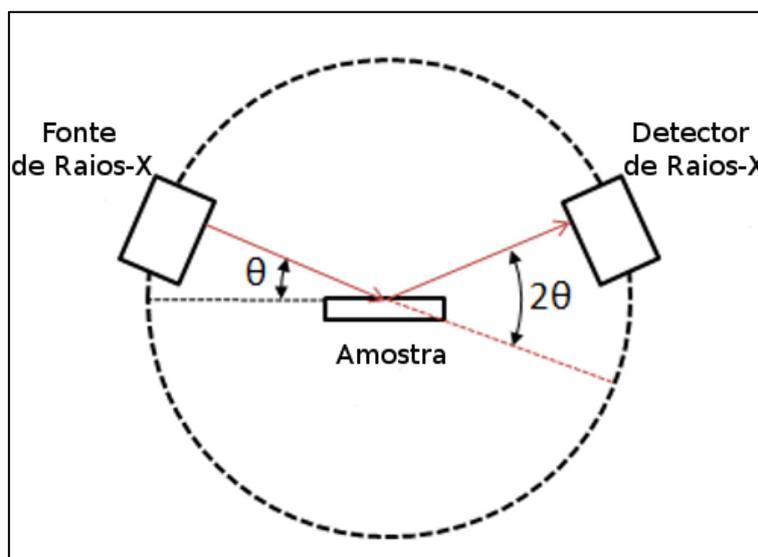


Figura 16: Desenho esquemático do funcionamento da difração de raio X [58].

A caracterização da cristalinidade das amostras produzidas foi realizada utilizando o equipamento difratômetro Rigaku Miniflex II no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) da FATEC-SP da figura 17. Foi utilizado ângulo de varredura  $2\theta$  entre  $3^\circ$  e  $90^\circ$ , e o passo utilizado foi de  $0,05^\circ$  e o tempo de contagem de 1,5 s.



Figura 17: Difratômetro de raios X utilizado para análise das fibras produzidas.

### 3.2.2. Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é uma técnica versátil utilizada por profissionais do setor tecnológico e pesquisa. A análise permite a determinação da morfologia, topologia, dimensões de diversos tipos de materiais podendo ser cerâmicos, metálicos, poliméricos e biológicos.

O microscópio eletrônico de varredura se baseia na detecção das interações do feixe eletrônico primário incidente com uma amostra. Cada análise depende do tipo de radiação detectada, para isto utiliza-se elétrons secundários para análises topográficas. Elétrons retroespalhados para análises de composição elementar e raios X para microanálise e mapeamento de elementos.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Essa ddp permite a variação da aceleração dos elétrons.

A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

As vantagens do uso de MEV para estudos de materiais são:

- Proporcionar uma imagem de alguma posição da amostra com resolução alta, desde dimensões entre 500 nm até dimensões inferiores;
- Realizar uma análise elementar da amostra;
- Obter uma identificação da natureza dos enlaces dos elementos presentes em uma amostra dada;
- Determinar localizações precisas sobre a amostra com o objetivo de correlacionar com medidas analíticas.

As análises de MEV foram feitas no equipamento JEOL, modelo JCM-6000 do LPCM da FATEC-SP. Foi utilizada uma fita de carbono para realizar o contato elétrico dos pós analisados. A figura 18 apresenta as partes principais de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e a Figura 19 o equipamento utilizado para obtenção das micrografias.

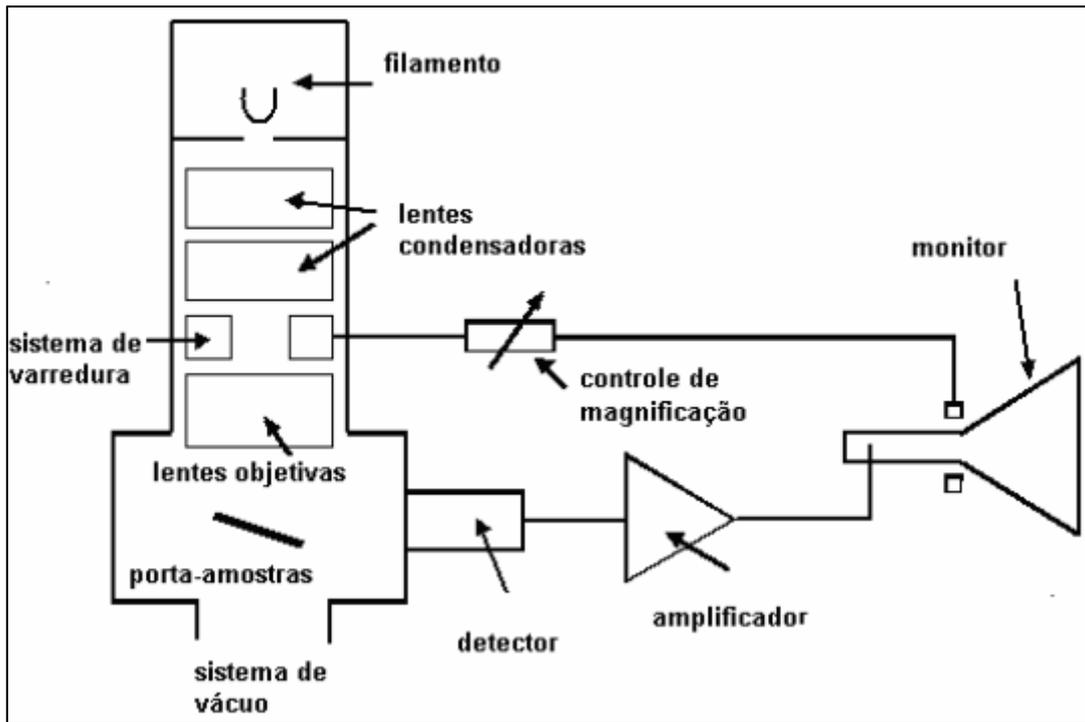


Figura 18: Desenho esquemático do MEV [59].

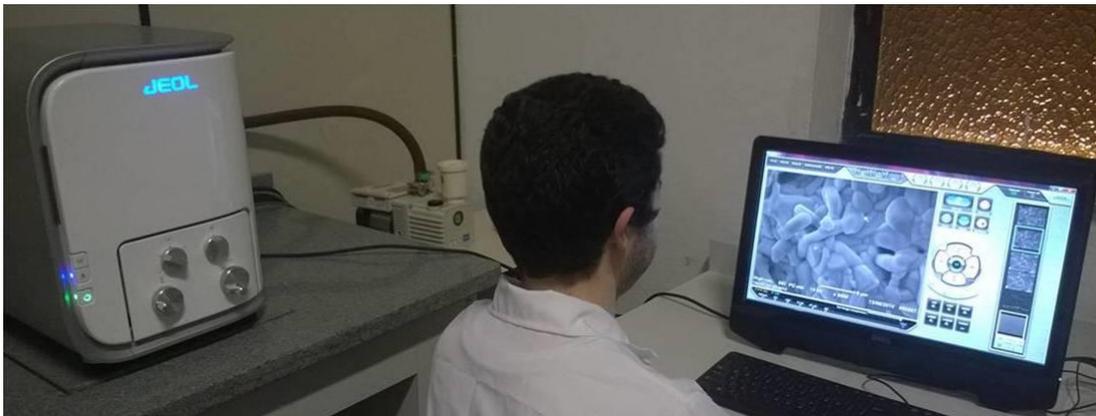


Figura 19: MEV do LPCM utilizado nas análises.

## 4. Resultados e discussões

### 4.1 Difração de Raio X (DRX)

As análises dos difratogramas foram realizadas no programa X'Pert HighScore Plus. Os dados experimentais foram comparados com padrões de referência de bancos de dados, como o ICDD (International Centre for Diffraction Data). Dessa forma foi possível identificar a fase presente nas amostras e sua estrutura cristalina.

As figuras 20 e 21 apresentam os difratogramas das amostras de fibras com 10% HEC e 20% HEC, respectivamente. Os picos indicados nos difratogramas correspondem a fase encontrada ( $\alpha$ - alumina).

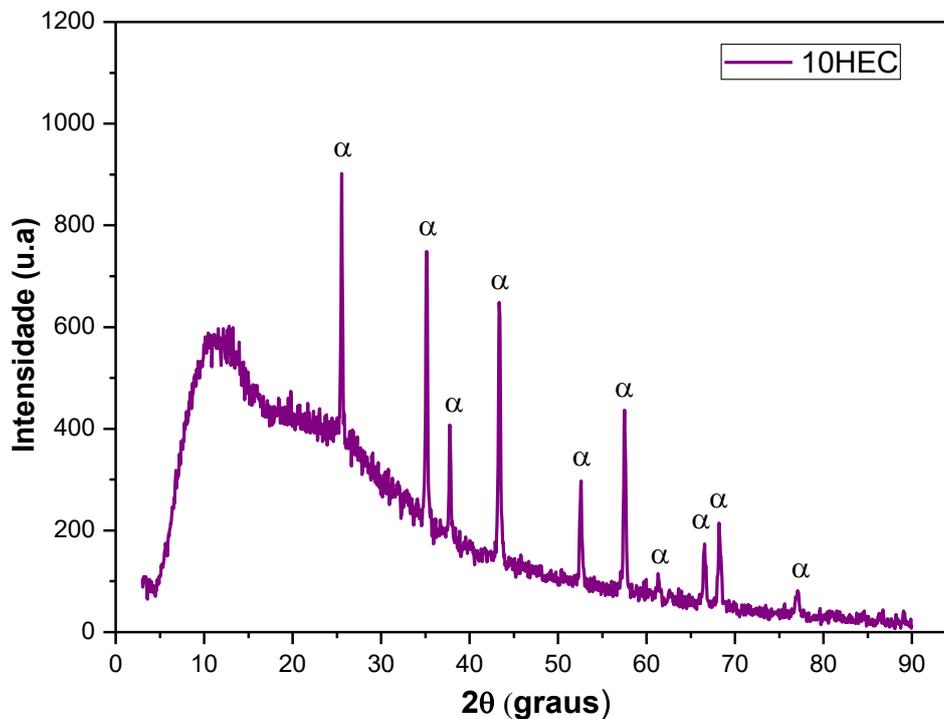


Figura 20: Difratograma da amostra de fibra de alumina com 10% HEC (onde  $\alpha$  = alfa alumina).

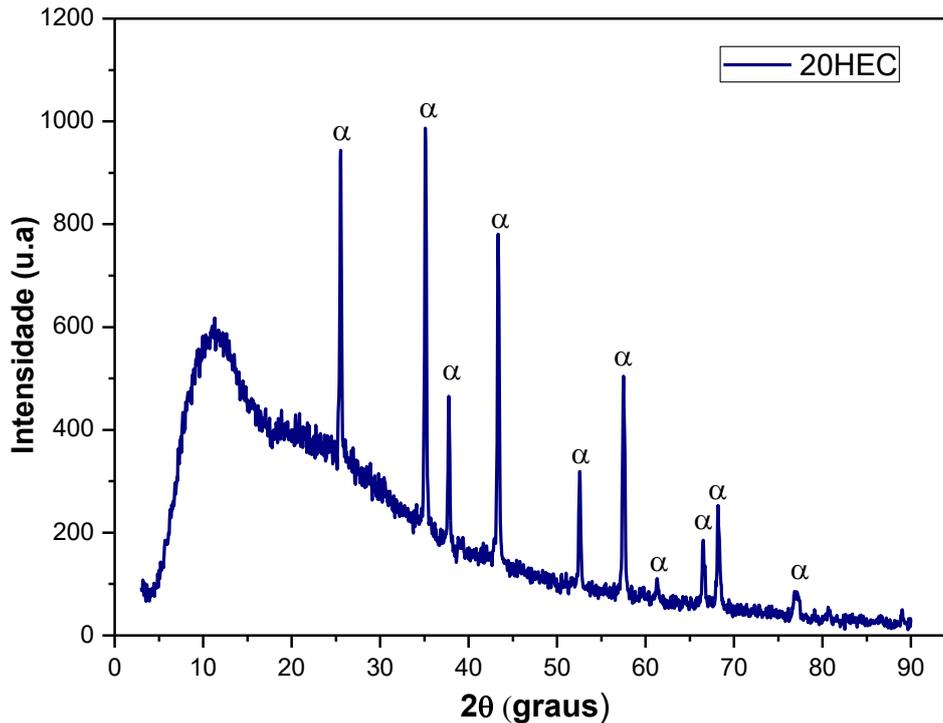


Figura 21 - Difratoograma da amostra de fibra de alumina com 20% HEC, (onde  $\alpha$  = alfa alumina).

De acordo com os difratogramas das figuras 20 e 21, as amostras apresentaram caráter cristalino, e a fase mais estável da alumina, a  $\alpha$ -alumina (hexagonal), foi atingida para a temperatura de calcinação utilizada de 1200°C.

No entanto, na faixa de 10 a 30° (eixo  $2\theta$ ), há existência de fase amorfa já que o gel antes da sinterização é tipicamente amorfo, como mostra o difratograma da Figura 22 que corresponde ao gel seco e sem o aditivo HEC. Além disso, o caráter amorfo pode ser atribuído ao substrato de vidro utilizado nas análises.

Para as amostras sinterizadas, constatou-se que a temperatura de sinterização utilizada de 1200°C não foi suficiente para a completa cristalização. Para reduzir a fase amorfa será necessário aumentar a temperatura de sinterização em trabalhos futuros.

Segundo Hong-bin et.al., [60], após o aquecimento, a fase  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  sofre uma transformação por nucleação e crescimento, onde os átomos de oxigênio se reorganizam em uma estrutura hexagonal compacta para formar a estrutura termodinamicamente estável  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [61]. Durante a transformação reconstrutiva da fase teta para alfa alumina, há uma redução do volume

específico (28,6 - 25,6 cm<sup>3</sup>/mol), devido à diferença na densidade teórica (3,6 - 3,986 g/cm<sup>3</sup>) [62]. Uma baixa densidade de nucleação intrínseca resulta em um espaçamento nos grãos de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com saliências dendríticas rodeadas por canais de poros contínuos [62]. A microestrutura resultante requer uma sinterização em temperatura superior a 1600°C para obter altas densidades [63].

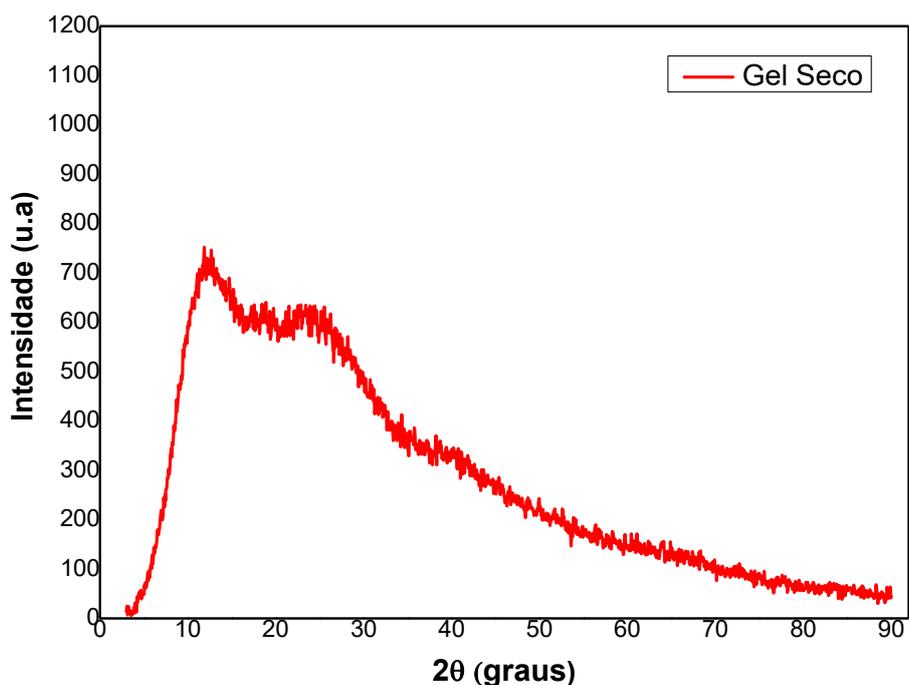


Figura 22: Difratograma do gel seco sem HEC evidenciando a fase amorfa do gel.

Analisando a figura 23, que corresponde ao difratograma do hidroxietilcelulose reportado da literatura, podemos constatar que, o pico característico desse material em aproximadamente 20°, não está presente nos

difratogramas das Figuras 20 e 21, o que confirma a remoção do material orgânico após as sinterizações.

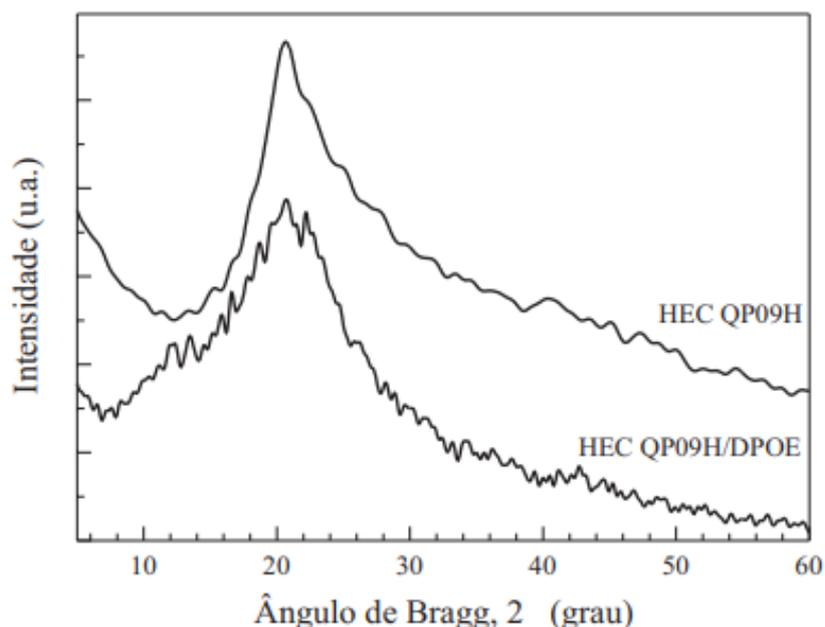


Figura 23: Difratograma da literatura correspondente ao HEC [64].

Os resultados de DRX apresentados confirmam que a variação de concentração utilizada neste trabalho (10% HEC e 20% HEC) não afetou a fase cristalina sintetizada no processo sol-gel.

## 4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível verificar a morfologia das fibras produzidas. As micrografias apresentadas nas figuras 24 e 25 correspondem as fibras de alumina de 10% HEC e 20% HEC, respectivamente.

Usando o software de tratamento de imagens (ImageJ), foi estimado os diâmetros das fibras com diferentes concentrações de HEC. A seguir são apresentados os diâmetros médios das fibras que apresentaram geometria cilíndrica.

Tabela 4 : Diâmetros das fibras com diferentes concentrações de HEC.

Concentração de HEC (%em peso)	Diâmetro médio ( $\mu\text{m}$ )
10	717,6
20	780,2

De acordo com os resultados da tabela 4, podemos constatar que o aumento da concentração do HEC proporcionou um aumento do diâmetro da fibra, conforme esperado. O hidroxietilcelulose é um modificador reológico que produz aumento considerável na viscosidade e na retenção de água dos sistemas em que são adicionados, auxiliando no espessamento e consistência para a conformação [65]

Este diâmetro das fibras, segundo a literatura, é influenciado além da viscosidade, pela tensão superficial do sol, velocidade de extrusão à mão, entre outros fatores [60]

Observa-se nas micrografias das figuras 24 e 25 que há irregularidades na superfície e que podem ser justificadas pela transformação de fase da alumina ( $\theta$  para  $\alpha$ ) durante a sinterização, que segundo a literatura, resulta em saliências dendríticas [62]

Já na figura 25, a morfologia da amostra produzida com 20% HEC, apresenta uma porosidade mais acentuada, pois observa-se a presença de canais na superfície. Isto pode ser atribuído a maior concentração do aditivo hidroxietilcelulose, e sua decomposição que ocorre na faixa de temperatura de aproximadamente 150 a 450°C, gerando maior porosidade nas fibras. Verificou-se que à medida que o conteúdo orgânico aumenta, a porosidade aumenta. Isso se deve à evolução de mais matéria orgânica na amostra contendo maior quantidade de ligante. A presença de conteúdo orgânico aumenta a porosidade, aspereza da superfície e, portanto, a fragilidade da fibra [66].

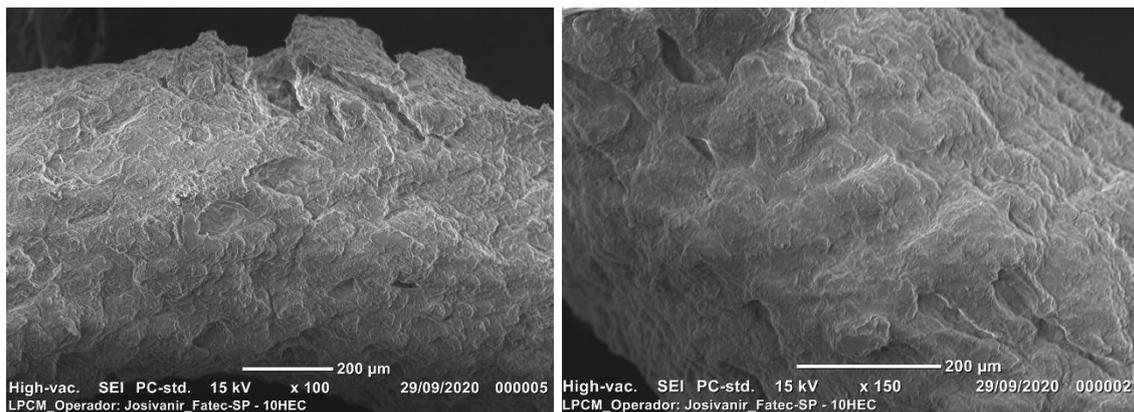


Figura 24: Micrografias das fibras de alumina com 10% HEC, com ampliação de 100x (à esquerda) e 150x (à direita), no equipamento.

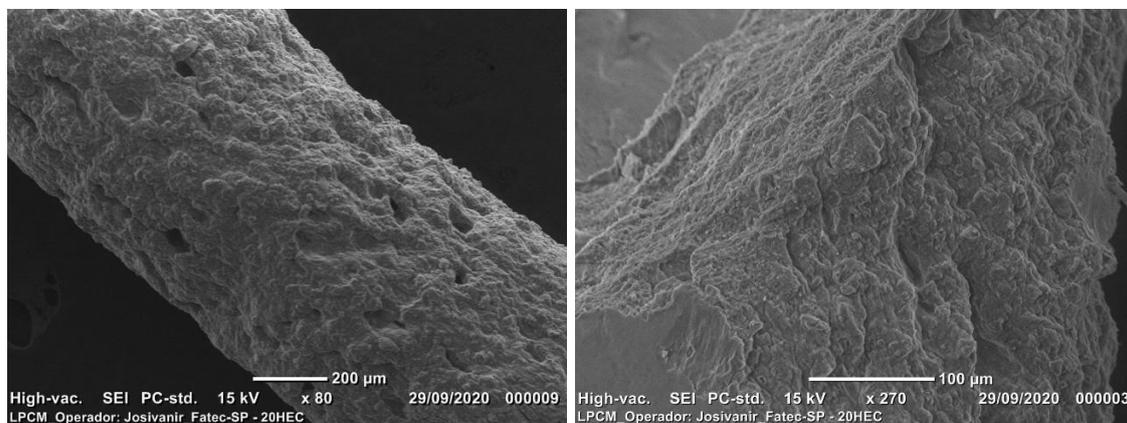


Figura 25: Micrografias das fibras de alumina com 20% HEC, com ampliação de 80x (à esquerda) e 270x (à direita), no equipamento.

A formação de fibras contínuas e homogêneas possui forte dependência com as características reológicas das soluções. Por estes motivos a caracterização da solução é tão importante, pois além de possibilitar a reprodutibilidade dos dados, permite conhecer como determinados parâmetros experimentais podem afetar a produção e características das fibras [67]. No entanto, devido a pandemia, esta avaliação ficará para trabalhos futuros.

## 5. Conclusão

Este trabalho apresentou os resultados experimentais da fabricação de fibras de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a partir da técnica de sol-gel. Pode-se verificar que a rota sol-gel com a metodologia de fibragem por extrusão mostrou-se eficiente para a síntese de fibras em escala milimétrica.

As amostras de fibra de alumina foram produzidas utilizando o isopropóxido de alumínio como alcóxido, devido à alta solubilidade em água, como também, o ácido nítrico como catalisador das reações de hidrólise e condensação. A adição do hidroxietilcelulose (HEC) foi importante para propiciar um aumento considerável na viscosidade e na retenção de água, auxiliando no espessamento e consistência para a conformação. As amostras foram produzidas com 5%, 10% e 20% (em peso) de HEC a fim de verificar diferenças na viscosidade que pudessem afetar a etapa de conformação. O processo de conformação por extrusão foi feito utilizando uma seringa descartável de 5 ml e uma pequena extrusora metálica de artesanato. Após extrusão, as fibras foram envelhecidas em solução de amônia e secas em temperatura ambiente. Somente as fibras com 10% HEC e 20% HEC foram sinterizadas em temperatura de  $1200^\circ\text{C}$  por 2 horas e caracterizadas quanto a cristalinidade e morfologia.

Através das análises de Difração de raios X, pode-se identificar a presença da fase  $\alpha$ -alumina (estrutura hexagonal), conforme esperado. No entanto, na faixa de  $10$  a  $30^\circ$  (eixo  $2\theta$ ), há existência de fase amorfa, evidenciando que a temperatura de sinterização utilizada de  $1200^\circ\text{C}$  não foi suficiente para a completa cristalização. Para reduzir a fase amorfa será necessário aumentar essa temperatura de sinterização. Durante a sinterização ocorre uma transformação da fase teta para alfa alumina, ocasionando na redução do volume específico ( $28,6$ - $25,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ), e aumento de densidade ( $3,6$ - $3,986 \text{ g/cm}^3$ ) que resulta em saliências dendríticas, observadas nas micrografias de MEV. O difratograma do gel seco confirmou o caráter amorfo do material antes da sinterização.

Os resultados de DRX apresentados confirmam que a variação de concentração de 10% HEC e 20% de HEC não afetou a cristalinidade das fibras produzidas.

A partir das micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi possível estimar os diâmetros das fibras utilizando o software de tratamento de imagens (ImageJ), de aproximadamente 717,6  $\mu\text{m}$  e 780,2  $\mu\text{m}$  para as amostras com 10% HEC e 20% HEC, respectivamente. Estes resultados confirmam que o aumento da concentração do HEC causa um aumento no diâmetro da fibra, conforme esperado, já que este aditivo é um modificador reológico que propicia um aumento considerável na viscosidade do gel.

A amostra produzida com 20% HEC, apresentou uma porosidade mais acentuada, devido a maior concentração do polímero (hidroxietilcelulose) que durante a sinterização se decompõem, gerando maior porosidade nas fibras. A presença de conteúdo orgânico aumenta a porosidade e aspereza da superfície, o que foi confirmado nas micrografias.

Com o desenvolvimento deste trabalho foi possível estudar uma técnica simples e de baixo custo de fibragem por extrusão usando a rota sol-gel, a partir da utilização de um aditivo polimérico (HEC). A metodologia proposta neste trabalho vai contribuir para pesquisas futuras, com o aprimoramento da técnica e utilização de outros materiais precursores para o processamento de fibras que possam ser nanoestruturadas.

## 6. Trabalhos futuros

Como sugestões para trabalhos futuros, podemos citar:

- Sinterização das amostras em temperaturas superiores a 1200°C;
- Análise da viscosidade do sol após adição do HEC;
- Análise térmica das fibras;
- Análise de FTIR das fibras;
- Análise de porosidade BET das fibras.
- Análise mais detalhada da morfologia das fibras.
- Otimização do processo de conformação das fibras.

## 7. Referências

- [1] HOGENBOOM, Melissa. How did the last Neanderthals live? BBC Future Editorial, 29, janeiro, 2020. Disponível em: <https://www.bbc.com/future/article/20200128-how-did-the-last-neanderthals-live> >. Acesso em: 15 de set. de 2020.
- [2] PAPAVERO, Nelson; PUJOL-LUZ, José Roberto. Notas sobre o bicho-da-seda no folclore Chinês. Rev. Bras. entomol., São Paulo , v. 55, n. 1, p. 141-142, Mar. 2011.
- [3] ANDRADE JÚNIOR, Tarcísio Elói de. Production of biomorphic alumina fibers from sisal. 2006. 116 f. Tese (Doutorado em Processamento de Materiais a partir do Pó; Polímeros e Compósitos; Processamento de Materiais a part) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.
- [4] VENTURA, Ana Mafalda F.M.. Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas. C.Tecn. Mat., Lisboa , v. 21, n. 3-4, p. 10-19, jul. 2009.
- [5] Bunsell, A.R.; Berger, M.H. Fine diameter ceramic fibers. J. Euro. Ceram. Soc. 2000, 20, 2249–2260.
- [6] Yang, X.; Hu, X.; Day, R.J.; Young, R.J. Structure and deformation of high modulus alumina-zirconia fibers. J. Mater. Sci. 1992, 27, 1409–1416.
- [7] Chiou, Y.H.; Tsai, M.T.; Shih, H.C. The preparation of alumina fiber by sol-gel processing. J. Mater. Sci. 1994, 29, 2378–2388.
- [8] Pysher, D.J.; Goretta, K.C.; Hodder, R.S.; Tressler, R.E. Strength of ceramic fibers at elevated temperatures. J. Am. Ceram. Soc. 1989, 72, 284–288.
- [9] Sung, Y.; Dunn, S.A. Inviscid melt-spun high temperature alumina-magnesia fibers. J. Mater. Sci. 1996, 31, 3657–3660.
- [10] Allahverdi, M; Drew, R.A.L.; Rudkowsa, P.; Rudkowski, G.; Strom-Olsen, J.O. Amorphous CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers by melt extraction. Mater. Sci. Eng. A 1996, 207, 12–21.

- [11] Makki, T.; Sakka, S. Preparation of porous alumina fibers by unidirectional freezing of gel. *J. Mater. Sci. Lett.* 1986, 5, 28–30.
- [12] Del Olmo, L.; Calzada, M.L. Extrusion of ceramic fibers of modified lead titanate including sol-gel precursors. *J. Non-Cryst. Solids* 1990, 121, 424–427.
- [13] Sunil Kumar, C.; Hareesh, U.S.; Pai, B.C.; Damodaran, A.D.; Warriar, K.G.K. Aqueous extrusion of alumina-zirconia (12 mol% ceria) composite using boehmite as extrusion aid. *Ceram. Int.* 1988, 24, 583–587.
- [14] Kaya, C.; Blackburn, S. Extrusion of ceramic tubes with complex structures of non-uniform curvature made from nanopowders. *J. Euro. Ceram. Soc.* 2004, 24, 3663–3670.
- [15] Ananthakumar, S.; Warriar, K.G.K. Extrusion characteristics of alumina-aluminium titanate composite using boehmite as a reactive binder. *J. Euro. Ceram. Soc.* 2001, 21, 71–78.
- [16] FONSECA S.T. Processamento e caracterização de pós e de cerâmica de alumina total e parcialmente nanoestruturadas. Dissertação de mestrado, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2008.
- [17] VERONEZI, S. P. Efeito das condições de síntese na fabricação de vidros porosos de sílica a partir do processo sol-gel. Monografia de conclusão de curso, Tecnologia em Materiais. Faculdade de Tecnologia de São Paulo. 2017, 86 p.
- [18] Chandradass, J.; Balasubramanian M. Sol-Gel Based Extrusion of Alumina Fibers. *Materials and Manufacturing Processes*, 21: 319–323, 2006.
- [19] Ruiz, J.H.R.; Castilho, N.A.M.; López, S.Y.R. Fabrication of  $\alpha$ -alumina fibers by sol-gel and electrospinning of aluminum nitrate precursor solutions. *Results in Physics*, 2019, 12, 193-204.
- [20] TAN Hong-bin, GUO Cong-sheng. Preparation of long alumina fibers by sol-gel method using malic acid. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 21 (2011) 1563–1567.
- [21] STRAWBRIGDE, I.; JAMES, F. Glass Formation From Gels. In *High Performance Glasses*, p. 20-49, 1992.

- [22] Song, K.C.; Woo, K.J.; Kang, Y. Preparation of alumina fibers from aluminum salts by the sol-gel method. *Korean J. Chem. Eng.*, 16 (1999) 75-81.
- [23] OTA, W. N.; Análise de compósitos de polipropileno e fibras de vidro utilizados pela indústria automotiva nacional. Dissertação (Pós-graduação em Engenharia)- Universidade Federal do Paraná, PR, 2004.
- [24] KEMERICH, P. D. da C. et al. Fibras de vidro: caracterização, disposição final e impactos ambientais gerados. *Rev. Elet. em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental: Cascavel*, v. 10, n. 10, p. 2112-2121, JAN-ABR, 2013.
- [25] T-Bacon, M. *Metal Matrix Composites - Engineeing Materials Solutions*. *Materials Edge*, p.33 - 41, July/August -1989
- [26] Schawaller, D.; Clauß, B.; Buchmeiser, M.R. Ceramic Filament Fibers – A Review. *Macromol. Mater. Eng.* 2012, 297, 502–522.
- [27] B. Clauss, “Fibers for Ceramic Matrix Composites” in *Ceramic Matrix Composites* (Ed., W. Krenkel), Wiley-VCH, Weinheim 2008, p. 1.
- [28] SAKKA, S. *Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization and applications*. New York: Kluwer Academic Publishers, 2005. v. 1 (Sol-gel processing).
- [29] MOURISCO, AROLDO J. *Preparacao E Caracterizacao De Composito De Matriz De Aluminio 1100 Com Particulas De SiC Por Metalurgia Do Po*. 1995.
- [30] C. J. Brinker; G. W. Scherer, *Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing*, Ed. Academic Press, Boston 1990, 908 pp., ISBN 0-12-134970-5.
- [31] BRITO, P.C. *Nanocristais de Hexaferrita de estrôncio (SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) obtidas por processo Sol-Gel Proteico*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Sergipe (UFS), Sergipe, 2006.
- [32] BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. San Diego: Academic Press – Elsevier, 1990.
- [33] HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. *Chemical Reviews*, v. 90, n. 1, p. 33-72, 1990.
- [34] [http://www.wikiwand.com/it/Processo\\_sol-gel](http://www.wikiwand.com/it/Processo_sol-gel) Acesso em: 10 dez. 2020
- [35] MEDEIROS, A. M. de L. *Síntese e caracterização de Nanopartículas de C59O3 através do método sol-gel proteico*. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais)-Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2007.

- [36] GUPTA, R.; KUMAR, A. Bioactive materials for biomedical applications using sol-gel technology. *Biomedical Materials*, v. 3, n. 3, p. 1-15, 2008.
- [37] TSENG, T. K. et al. A Review of Photocatalysts Prepared by Sol-Gel Method for VOCs Removal. *International Journal of Molecular Sciences*. n. 11, p. 2336-2361. 2010.
- [38] NOGUEIRA, N. A. de S. Síntese, Caracterização e Aplicação de Nanopartículas de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> produzidas via método sol-gel proteico. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais)-Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.
- ALVES, A. K. Obtenção e controle da morfologia de Aluminas sintetizadas por sol-gel. Dissertação (Mestrado em Engenharia)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 2005.
- [39] JESUS, F. A. A. Desenvolvimento de detectores cerâmicos nanoestruturados de Germanato de Bismuto. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Ceará (UFC), São Cristóvão, 2007.
- [40] MONTES, P. J. R. Produção e caracterização de nanopós fosforescentes dopados com íons terras raras. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2009.
- [41] MERCADO, Y. A. P., LEÓN, G. C., SALAZAR, E. M. S. Síntesis y Caracterización de Alúmina- $\alpha$  via Sol-Gel: A partir de sistemas acuosos y empleando como precursores Sales de Aluminio. Editorial Académica Española, 2012.
- [42] KLEIN, L. *Sol-gel Optics: Processing and Applications*. Boston: ed. The Springer International Series in Engineering and Computer Science, 1994.
- [43] HENCH, L.; VASCONCELOS, W. Gel-silica science. *Annual review of materials science* , Florida, v. 20, p. 269-298, 1990. ISSN 1.
- [44] LENZA, R.; VASCONCELOS, W. Preparation of silica by sol-gel method using formamide. *Materials Research*, São Carlos, v. 4, p. 189-194, julho 2001. ISSN 3.
- [45] SCHUBERT, U. *Synthesis of Inorganic Materials*. Wiley-VCH, Weinheim, p. 192-222, 2000.
- [46] WARD, D.; KO, E. Preparing catalytic materials by the sol-gel method. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 34, p. 421-433, fevereiro 1995. ISSN 2.

- [47] DUMONT, M. R. Síntese e caracterização de alumina- $\alpha$  nanoestruturada dopada com céria e zircônia, obtida por rota sol-gel, para uso em washcoat de catalisadores automotivos. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, 2012.
- [48] BITENCOURT, J.F.S. Confecção e caracterização de dosímetro luminescente de óxido de alumínio dopado com magnésio. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- [49] AQUINO, T. F. Beneficiamento químico da bauxita de Santa Catarina. Dissertação de Mestrado. Centro tecnológico programa de pós-graduação em Engenharia Química da Universidade federal de Santa Catarina. Florianópolis, fevereiro de 2007.
- [50] Mello, S. A. C. Obtenção de alumina de alta pureza, a partir do alúmen de amônio. IPEN. Dissertação de mestrado. Instituto de Pesquisas Espaciais (INPE), 2000.
- [51] SAMPAI, J. A., ANDRADE, M. C., DUTRA, A. J. B. BAUXITA, Capítulo 13. Centro de Tecnologia Mineral, Ministério da Ciência e Tecnologia, Coordenação de Processos Mineraiis – COPM. Rio de Janeiro. Dezembro/2005.
- [52] Priscila Thais de Souza Santos , Síntese de alumina pelo método Sol-Gel empregando-se diferentes álcoois e aplicação da ozonólise do negro de eriocromo T. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) -- Universidade Federal de São João del-Rei, 2016.
- [53] JOHN, D.L. Química inorgânica: Não tão concisa. Editora Edgard Blucher, ano 1999.
- [54] GARCIA, R. H. L. Síntese e processamento de compósitos de zircônia-alumina para aplicação como eletrólito em células a combustível de óxido sólido. Dissertação de Mestrado. Instituto de pesquisas espaciais e nucleares (IPEN), São Paulo, 2007.
- [55] SANTOS, J.V.A., et al. BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> thin film grown by na aqueous sol-gel process. Microelectron. J., v. 34, n. 5-8, p. 656-667, 2003.
- [56] MOTA, M. F. et al . Synthesis and characterization of alumina fibers using solution blow spinning. Cerâmica, São Paulo , v. 65, n. 374, p. 190-193, June 2019 .

- [57] Projeto STOA da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009. Disponível em: <<http://wiki.stoa.usp.br/Usu%C3%A1rio:Clovisdsn>>. Acesso em: 10 dez. 2020
- [58] Laboratório de Física Moderna, Instituto de Física Gleb Wataghin – Universidade de Campinas, Campinas, 2016. Disponível em: <<http://sites.ifi.unicamp.br/lfmoderna/conteudos/difracao-de-raio-x/>>. Acesso em: 08 dez. 2020.
- [59] KESTEMBACH, Hans-Jürgen.; BOTTA FILHO, Walter José. Microscopia Eletrônica: Transmissão e Varredura. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1989.
- [60] Hong-bin, T.; Cong-Sheng, G. Preparation of long alumina fibers by sol-gel method using malic acid. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 21 (2011) 1563-1567.
- [61] NORDAHL C S, MESSING G L. Thermal analysis of phase transformation kinetics in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seeded boehmite and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. Thermochemica Acta, 1998, 318(1-2) 187-199.
- [62] NORDAHL C S, MESSING G L. Sintering of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-seeded nanocrystalline  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(4) 415-422.
- [63] LI J, SUN X. Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder [J]. Acta Mater, 2000, 48(12) 3103-3112.
- [64] REGIANI, Anelise M. et al. Hidroxietil celulose enxertada com poliéteres. Polímeros, São Carlos, v. 9, n. 3, p. 45-50, Sept. 1999.
- [65] Cruz, S. F., Síntese e caracterização de metilcelulose a partir do caroço de manga para aplicação como aditivo em argamassas. Tese (Doutorado) Universidade Federal de Uberlândia. Instituto de Química, Uberlândia MG, 2011.
- [66] Chandradass, J.; Balasubramanian M. Sol-gel processing of alumina fibres. Materials and Manufacturing Processes, 173: 275-280, 2006.
- [67] Silva, C. R. C., Obtenção e caracterização de fibras poliméricas e cerâmicas pela técnica de "Blow-spinning". 1012. 135f. Tese (Doutorado) Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira, 2012.