

# **Uma Revisão da Síntese de Pós Cerâmicos Via Alcóxidos - Estudo de Caso: alcóxidos de terras-raras**

**Plínio Eduardo Praes  
Maurício Moutinho da Silva**

*PRESIDENTE DA REPÚBLICA:* Fernando Henrique Cardoso

*VICE-PRESIDENTE DA REPÚBLICA:* Marco Antonio Maciel

*MINISTRO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA:* José Israel Vargas

*PRESIDENTE DO CNPq:* José Galízia Tundisi

*DIRETOR DE DESENV. CIENT. E TECNOLÓGICO:* Marisa B. Cassim

*DIRETOR DE PROGRAMAS:* Eduardo Moreira da Costa

*DIRETOR DE UNIDADES DE PESQUISA:* José Ubyrajara Alves

*DIRETOR DE ADMINISTRAÇÃO:* Derblay Galvão

**CETEM - CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL**

**CONSELHO TÉCNICO-CIENTÍFICO (CTC)**

Presidente: Roberto C. Villas Bôas

Vice-presidente: Juliano Peres Barbosa

Membros Internos: Fernando Freitas Lins; Luiz Gonzaga S. Sobral; Vicente Paulo de Souza e João Alves Sampaio (suplente)

Membros Externos: Antonio Dias Leite Junior; Arthur Pinto Chaves; Octávio Elísio Alves de Brito; Saul Barisnik Suslick e Luis Alberto C. Teixeira (suplente)

*DIRETOR:* Roberto C. Villas Bôas

*DIRETOR ADJUNTO:* Juliano Peres Barbosa

*DEPTº DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS (DTM):* Fernando Freitas Lins

*DEPTº DE METALURGIA EXTRATIVA (DME):* Ronaldo Luiz C. dos Santos

*DEPTº DE QUÍMICA ANALÍTICA E INSTRUMENTAL (DQI):* Luis Gonzaga S. Sobral

*DEPTº DE ESTUDOS E DESENVOLVIMENTO (DES):* Carlos César Peiter

*DEPTº DE ADMINISTRAÇÃO (DAD):* Antônio Gonçalves Dias

**Plínio Eduardo Praes**

*Engenheiro Metalúrgico e de Materiais, Pesquisador Titular do  
CETEM. Atualmente tem-se dedicado à área de cerâmicas  
avançadas.*

**Mauricio Moutinho da Silva**

*Químico Industrial, M.Sc. no IQIUFRRJ (1989), Bolsista RHAÉ.  
Atualmente tem-se dedicado à área de química fina.*

## SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL

### CONSELHO EDITORIAL

#### Editor

Fernando Freitas Lins

#### Conselheiros Internos

Adão Benvindo da Luz, João Alves Sampaio, Juliano Peres Barbosa, Luiz Gonzaga Sobral, Roberto C. Villas Bôas, Vicente Paulo de Souza

#### Conselheiros Externos

Antonio E. Clark Peres (UFMG), Henrique Kahn (USP), João Batista Bruno (NATRONTEC), José Aury de Aquino (CDTN/CNEN), José Farias de Oliveira (COPPE/UFRJ), Luiz Alberto Cesar Teixeira (PUC-RJ), Paulo Sérgio Moreira Soares (Consultor), Virgínia Sampaio Ciminelli (UFMG)

---

A **Série Tecnologia Mineral** publica trabalhos na área mínero-metalúrgica. Tem como objetivo principal difundir os resultados das investigações técnico-científicas decorrentes dos projetos desenvolvidos no CETEM.

---

**Celso de O. Santos** COORDENAÇÃO EDITORIAL E REVISÃO

**Vera Lúcia Ribeiro e Maria de Fátima Engel** EDITORAÇÃO ELETRÔNICA

**Jacinto Frangella** ILUSTRAÇÃO

*Indexado no Chemical Abstracts e no Imm Abstracts.*

Praes, Plínio Eduardo

Uma revisão da síntese de pós cerâmicos via alcóxidos – estudo de caso: alcóxidos de terras-raras/Plínio Eduardo Praes; Maurício Moutinho da Silva. Rio de Janeiro: CETEM/CNPQ, 1995.

56p. - (Série Tecnologia Mineral, 71)

1. Pó de cerâmica. 2. Alcóxidos de terras-raras. 3. Lantânio. I. Silva, Maurício Moutinho da. II. Centro de Tecnologia Mineral. III. Título. IV. Série.

ISBN 85-7227-075-2

ISSN 0103-7382

CDD 546.41

## APRESENTAÇÃO

O processamento de precursores para cerâmica avançada vem recebendo a atenção daqueles envolvidos nas atividades de P&D em todo o mundo.

*Este trabalho, de autoria do Pesquisador Titular Plínio Eduardo Praes e do Bolsista RHAE Maurício Moutinho, é uma revisão bibliográfica, que engloba desde as características do pó cerâmico, os métodos de preparação, a síntese dos pós a partir de alcóxidos e o processo sol-gel; apresenta, ainda, resultados experimentais de projeto de pesquisa efetuado no CETEM sobre a Síntese de Alcóxidos de Lantanídeos.*

*Embora haja alguma defasagem bibliográfica entre o estado-da-arte atual e aquele abrangido pela revisão bibliográfica dos autores, até 1990, creio que a presente monografia será de utilidade aos estudiosos da matéria.*

*Rio de Janeiro, dezembro de 1995.*

*Roberto C. Vi llas Bôas Diretor*

## SUMÁRIO

RESUMO/ABSTRACT .....	1
1. INTRODUÇÃO .....	3
2. CARACTERÍSTICAS DO PÓ CERÂMICO .....	5
2.1 Tamanho de Partícula .....	5
2.2 Distribuição de Tamanho.....	6
2.3 Forma da Partícula .....	7
2.4 Aglomerados e Agregados .....	8
2.5 Pureza Química.....	8
3. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE PÓS CERÂMICOS.....	10
3.1 Moagem .....	10
3.2 A Partir de Soluções .....	11
3.3 Alcóxidos.....	15
3.4 Outros Métodos .....	22
4. SÍNTESE DE PÓS CERÂMICOS A PARTIR DE ALCÓXIDOS ..	23
4.1 Vantagens e Desvantagens do Processo .....	24
5. ALCÓXIDOS E O PROCESSO SOL-GEL .....	26
6. ALCÓXIDOS DE TERRAS-RARAS: UM ESTUDO DE CASO ....	29
6.1 Materiais .....	30
6.2 Métodos .....	31
6.3 Resultados e Discussão .....	35
6.4 Conclusões .....	44
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	46
EXTENDED ABSTRACT .....	53

## RESUMO

*Neste trabalho faz-se uma abordagem das características das partículas que constituem um pó cerâmico e suas correlações diretas com as propriedades desse pó, relacionando-as também aos demais estágios do processamento cerâmico. Este trabalho apresenta, ainda, uma revisão sobre a técnica de preparação de pós monodispersos a partir de alcóxidos metálicos, com ênfase para os elementos de terras-raras, especialmente lantânio. Investigou-se, em estudos preliminares, a obtenção de  $\text{La}_2\text{O}_3$  a partir da alcoxidação de  $\text{LaCl}_3$ , seguida de hidrólise. O cloreto de lantânio anidro foi sintetizado através da reação entre o  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99,9% de pureza) e  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a  $350^\circ\text{C}$ , usando  $\text{N}_2$  como gás de arraste.*

**Palavras-chave:** *pós cerâmicos, microestrutura, química coloidal, processamento, alcóxido, sol-gel.*

## ABSTRACT

*In this work an approach on the characteristics of particles that constitute a ceramic powder and their correlations with others stages of the ceramic processing is presented. This review also shows an overview about the methods to prepare monodispersed powders from metallic alkoxides, specially lanthanum oxide. Preliminar studies investigated the process to obtain  $\text{La}_2\text{O}_3$  through the reaction with  $\text{LaCl}_3$  isopropanol, followed by hydrolysis. Anhydrous  $\text{LaCl}_3$  was previously synthesized by reaction of  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99.9% purity) and  $\text{NH}_4\text{Cl}$  at  $350^\circ\text{C}$  in an inert atmosphere ( $\text{N}_2$ ).*

**Key words:** *ceramic powder, ultrastructure processing, colloidal chemistry, alkoxide, sol-gel.*

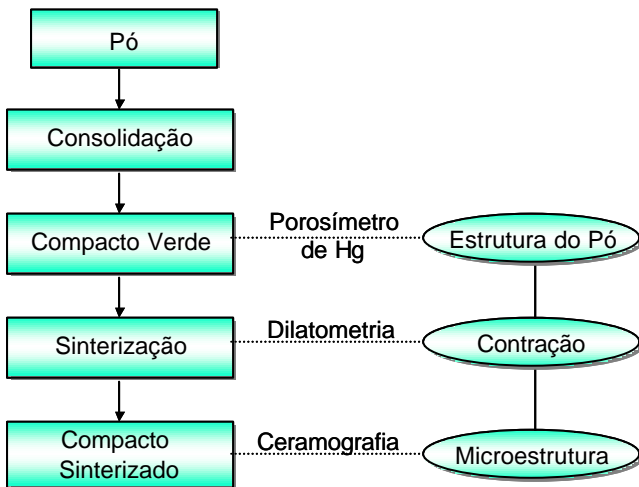




## 1. INTRODUÇÃO

As propriedades específicas desejáveis em uma peça cerâmica, normalmente, dependem das características intrínsecas dos precursores utilizados, sendo essas características fortemente influenciadas pelas técnicas de obtenção desses precursores.[1]

Segundo BOWEN et al.,[2] o processo geral para a fabricação de materiais cerâmicos pode ser esquematicamente representado como na Figura 1.



**Figura 1 - Diagrama de fluxo de processamento de pó cerâmico<sup>[2]</sup>**

No processamento cerâmico, as características físicas e químicas dos precursores influenciam fortemente seu comportamento na etapa de consolidação e na microestrutura resultante do compacto verde, isto é, no compacto após a conformação. A microestrutura do compacto verde influencia, por sua vez, o comportamento na sinterização.<sup>[3]</sup>

A cerâmica sinterizada deve ter uma microestrutura física e quimicamente a mais homogênea possível e, em muitos casos, uma alta densidade de sinterização, estreita distribuição granulométrica e pequeno tamanho de grão. As principais propriedades do pó, assim como os métodos preferidos de análise, são sumarizados na Tabela 1.<sup>[3]</sup>

**Tabela 1 - Propriedades do pó e métodos de análise**

Propriedades	Métodos de determinação
Composição de fase e concentração	Difração por raios X quantitativo
Composição química	Técnicas químicas clássicas
Pureza <ul style="list-style-type: none"> <li>• Cátion</li> <li>• Anions</li> <li>• Partículas</li> </ul>	Espectroscopia de emissão de massa e de plasma, e absorção atômica Espectr. de massa, ativação de nêutrons, combustão Microscopia eletrônica e óptica, DRX, análise química
Tamanho da partícula <ul style="list-style-type: none"> <li>• Cristalino</li> <li>• Aglomerado</li> </ul>	Área superficial, ME, DRX Luz ou DRX <i>scattering</i> , MEV
Distribuição do tamanho	Sedigrafia, difração <i>laser</i>

Deve-se ressaltar que o grau de exigência do controle das propriedades dos produtos de cerâmicas avançadas raramente permite a utilização de matérias-primas-naturais.<sup>[4]</sup> Mesmo nos poucos casos em que isso é possível, essas matérias-primas passam por exaustivos processos preliminares de purificação.<sup>[4]</sup>

## 2. CARACTERÍSTICAS DO PÓ CERÂMICO

---

### 2.1 Tamanho de Partícula

Segundo BOSCHI,<sup>[4]</sup> as partículas primárias de um pó cerâmico podem ser monocristais, policristais monofásicos ou policristais multifásicos vítreos. Quanto ao tamanho, há um consenso geral de que partículas menores conduzem a uma taxa de densificação mais rápida. De acordo com AKSAY,<sup>[5]</sup> a base teórica desse argumento deve-se à lei de escalas de Herring, a qual diz que existem leis simples que governam o tempo requerido para produzir, por sinterização a uma dada temperatura, variações geometricamente similares em dois ou mais sistemas de partículas sólidas, idênticos, exceto para uma diferença nas suas dimensões. Por exemplo, se um tempo  $t_1$  é requerido para sinterizar um lote de partículas esféricas com raio  $r_1$  a uma dada temperatura, então o tempo  $t_2$  requerido para sinterizar um outro lote geometricamente idêntico, com partículas de raio  $r_2$ , é dado por:<sup>[5]</sup>

$$t_2 = (r_2/r_1)^n \times t_1 \quad [1]$$

onde o valor de  $n$  depende do mecanismo de transporte de massa para sinterização. A equação anterior mostra que, quando o tamanho da partícula decresce de 1,0 a 0,01  $\mu\text{m}$ , o tempo de sinterização decresce de um fator de  $10^6$  a  $10^8$ . A energia superficial livre das partículas é inversamente proporcional ao tamanho, isto é, partículas pequenas possuem alta energia superficial e, portanto, uma alta reatividade. O excesso dessa energia superficial é responsável pela ativação do processo de sinterização. Dessa forma, pós finamente particulados podem ser sinterizados mais facilmente e em temperaturas mais baixas.

O principal problema da tecnologia das partículas muito finas é a maior facilidade destas se aglomerarem espontaneamente devido às forças atrativas de Van der Waals.<sup>[5]</sup> Como resultado, quando esses aglomerados são usados como blocos de fabricação de um compacto verde, grandes variações na distribuição do tamanho dos poros são inevitavelmente introduzidas no compacto. A grande vantagem da utilização de partículas finas é então perdida, já que essas heterogeneidades introduzidas no compacto, numa escala muito maior do que as partículas primárias, controlarão a evolução final da microestrutura durante a sinterização, conduzindo a um compacto verde com variações locais de densidade. Como consequência da alta porosidade e da baixa densidade, esse compacto exigirá maior tempo e temperatura de sinterização. Como a quantidade de retração observada no compacto durante a sinterização é proporcional ao volume de poros a serem eliminados, a retração nesse caso pode ser exagerada. Como a velocidade de sinterização de um compacto é proporcional às variações locais de densidade, produz-se retração e densificação diferenciadas, originando tensões internas que provocam deformações, as quais contribuem para a propagação de trincas na peça cerâmica.

Embora o tamanho ideal das partículas primárias de um pó seja ainda objeto de discussão, verifica-se, experimentalmente, que o tamanho ideal está na faixa de 0,1 a 1,0  $\mu\text{m}$ .<sup>[4]</sup>

## **2.2 Distribuição de Tamanho**

O efeito da distribuição de tamanho de partícula sobre a densidade final pode ser estudado analisando o balanço de forças entre o arraste do poro e a direção da força para crescimento do grão em compactos com diferentes distribuições do tamanho de grão. É razoável esperar que a distribuição do tamanho da partícula no estágio final da sinterização seja similar à distribuição do pó inicial. YAN<sup>[6]</sup> mostra que uma estreita distribuição de tamanho de grão é imperativa para se obter alta densidade na sinterização.

Mostra, ainda, que uma força de arraste mínima de soluto é requerida para evitar a separação do poro. Se a força de arraste está abaixo desse valor mínimo, ocorrerá a separação do poro depois do compacto ser sinterizado a uma densidade crítica. Essa densidade crítica é de 99,3% em compactos com uma estreita distribuição de tamanho de grão, e de apenas 90,6% naqueles com uma distribuição não uniforme de tamanho. COURTNEY<sup>[7]</sup> estudou o efeito da distribuição do tamanho de partículas sobre a microestrutura resultante e mostrou que, quando duas partículas de tamanhos diferentes são colocadas a curta distância entre si, a partícula maior cresce às expensas da menor.

Uma das dificuldades de se estudar a influência da distribuição de tamanho sobre a sinterização provém do fato de que outras características da microestrutura, tais como presença de aglomerados e agregados, podem exercer uma influência dominante sobre o comportamento da sinterização e evolução da microestrutura, mascarando a influência da distribuição.

### **2.3 Forma da Partícula**

Um pó cerâmico de características ideais deve ser constituído por partículas primárias de formas esféricas. Entretanto, como, em termos práticos, é impossível obter-se partículas completamente esféricas, é desejável que um pó seja constituído de partículas de forma o mais regular possível, com grãos equiaxiais, isto é, sem orientações preferenciais. Tais partículas conferem ao pó boas propriedades de fluência e de manuseio, permitindo uma boa compactação e, conseqüentemente, a produção de compactos verdes densos e uniformes. Além disso, partículas de formas regulares têm maior número de pontos de contato entre si, resultando em menor volume de poros e favorecendo a velocidade de sinterização.<sup>[4]</sup>

## 2.4 Aglomerados e Agregados

Aglomerados podem ser *hard* ou *soft*, dependendo de como eles se formaram no processamento. Os aglomerados, a parte *soft*, constituem-se de uma massa de partículas primárias ligadas por forças atrativas de van der Waals e/ou outras forças de superfície; por seu lado, os agregados, a parte chamada *hard*, constituem-se de um agrupamento grosseiro de partículas com fortes ligações iônico-covalentes e/ou reagidas. Nos aglomerados, as forças de ligação da superfície são mais fracas e eles podem ser destruídos na conformação. Nos agregados, por sua vez, as forças de superfície entre as partículas são mais fortes e os mesmos são mais difíceis de serem quebrados. Segundo YAN,<sup>[6]</sup> a força da superfície por unidade de peso é inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Assim, de acordo com SACHS e YEH,<sup>[8]</sup> os problemas de aglomeração e agregação são mais pronunciados em pós com partículas primárias muito finas. Deve-se ressaltar que os aglomerados e agregados são formados durante os vários estágios de processamento do pó.

## 2.5 Pureza Química

De acordo com RHODES e NATANSOHN,<sup>[9]</sup> a pureza de um pó cerâmico é, provavelmente, o fator mais importante em cerâmicas avançadas.

A presença de impurezas ou contaminantes, originados no processo de obtenção, pode prejudicar o produto final, principalmente sob o ponto de vista da sinterização. Verifica-se que a sinterização de pós impuros não é homogênea, podendo ocorrer a formação de segundas fases com densidades geralmente mais baixas do que a da matriz. Em conseqüência, as regiões de maior densidade sofrerão menor retração do que as regiões menos densas, favorecendo o surgimento de tensões e a propagação de defeitos na cerâmica.

Excesso de impurezas normalmente afeta o comportamento da densificação e as propriedades finais da peça cerâmica. Como mostra a Tabela 1, três tipos de impurezas são mais freqüentes: a) impurezas catiônicas: freqüentemente limitam a solubilidade sólida na fase principal e formam segundas fases durante o processamento. Essas segundas fases geralmente são deletérias às propriedades como resistência, transmitância óptica, resistência química, comportamento elétrico, resistência à trinca em alta temperatura e condutividade térmica. Um exemplo é a limitada solubilidade de  $\text{Ca}^{2+}$  em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , onde o excesso de  $\text{Ca}^{+}$  em 20 ppm precipita-se nos contornos de grão, afetando tanto a resistência mecânica quanto a resistência química ao Na ou Cs em lâmpadas de descarga de alta pressão.<sup>[9]</sup> b) impurezas aniônicas, que receberam menor atenção do que as catiônicas no passado.<sup>[9]</sup> O oxigênio é a principal impureza em SiC e  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . No caso de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , o oxigênio está presente na forma de  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Si}_2\text{ON}$ , na superfície da partícula, e pode reagir com agentes de sinterização, tais como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ , para formar fases vítreas de baixo ponto de fusão ou fases cristalinas que afetam a resistência às altas temperaturas e à oxidação. Ânions e compostos orgânicos normalmente permanecem dentro do pó devido à calcinação incompleta. Se esses compostos continuam no pó durante a sinterização, provavelmente acarretarão problemas como retenção de poros e incapacidade de se atingir a densidade teórica; e c) impurezas na forma de partículas podem ser orgânicas ou inorgânicas (fibras), que são indesejáveis porque freqüentemente introduzem defeitos na peça cerâmica, como, por exemplo, diminuição da resistência mecânica em cerâmicas estruturais.

### 3. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE PÓS CERÂMICOS

---

A dependência entre as propriedades do material cerâmico e as características da matéria-prima determinam a tecnologia de preparação do pó cerâmico. Por essa razão, determinados métodos e processos químicos têm merecido especial atenção na preparação de pós de alta pureza e características físicas ideais.

A grande maioria dos pós utilizados em cerâmicas avançadas é preparada sinteticamente por métodos químicos,<sup>[10]</sup> pois o grau de exigência do controle das propriedades dos mesmos raramente permite a utilização de matérias-primas naturais.<sup>[4]</sup>

Dentre as principais técnicas podem ser citadas: moagem, a partir de soluções, como, por exemplo, *spray drying*, co-decomposição, *freeze-drying*, secagem de emulsão, precipitação de soluções, alcóxidos e por decomposição de vapor, que serão analisadas mais detalhadamente a seguir.

#### 3.1 Moagem

É um processo físico que reduz o tamanho das partículas através de forças mecânicas. Esse processo tem sido utilizado, em escala de laboratório ou industrialmente, para a produção de vários tipos de pó.

GRESKOVICH<sup>[11]</sup> cita o exemplo da preparação dos pós empregados na fabricação de cerâmicas à base ferrita de bário e titanato-zirconato de chumbo e lantânio por essa técnica.

As principais variáveis que controlam a eficiência da moagem em um moinho de bolas ou cilindros são a velocidade de rotação e o tamanho das partículas. Para partículas com tamanho de 10 µm ou menos, esse processo torna-se ineficiente, visto que essas partículas tendem a se reaglomerar



devido à elevada energia superficial que possuem, tornando o processo bastante lento.<sup>[11]</sup> Para minimizar esse efeito, podem ser utilizados aditivos de moagem como trietanolamina, tiofeno ou furano.

Embora possam ser obtidos precursores na faixa de 0, 1 a 1,0  $\mu\text{m}$ , a moagem apresenta baixa eficiência de redução das partículas, da ordem de 1 %, e custos elevados em função do consumo de energia e do preço dos equipamentos.

Como alternativa, outras técnicas de moagem foram pesquisadas, visando reduções mais eficientes e viáveis economicamente. PENTECOST<sup>[12]</sup> e GRESKOVICH<sup>[11]</sup> citam os moinhos de leite fluidizado (moinhos a jato) e moinhos de atrito.

Embora esses dados tenham sido relatados há duas décadas, foram os únicos encontrados com referências sobre a técnica e as suas variações. Esse fato vem comprovar a grande importância dada pelos pesquisadores a técnicas mais modernas e eficazes de preparação de pós cerâmicos monodispersos verificada no mesmo período.

### **3.2 A Partir de Soluções**

Nesse processo, os pós cerâmicos são obtidos a partir de uma solução aquosa ou orgânica contendo os sais dissolvidos.

Segundo MORGAN,<sup>[13]</sup> um mito muito comum entre os ceramistas é que as técnicas químicas para produção de pós são caras e dificilmente adaptáveis para produção em larga escala. Dois dos maiores processos para produção de pós finos, quais sejam, rutilo para tintas e hidróxido de alumínio Bayer são, entretanto, altamente comerciais. No processo Bayer utiliza-se a técnica de precipitação.

Existem três tipos de técnicas para obtenção de pós cerâmicos a partir de soluções: a) por evaporação do solvente; b) por decomposição do vapor, e c) por precipitação.

a) Por evaporação do solvente

**Evaporação direta:** esta técnica consiste no simples aquecimento da solução de interesse, visando à evaporação direta do solvente. Limita-se às soluções de componente único, uma vez que, para soluções com vários componentes, pode ocorrer a segregação de algum deles durante a evaporação. SCHANETTLER e RHODES<sup>[14]</sup> utilizaram o congelamento rápido da solução com o objetivo de imobilizar os íons presentes, sendo o solvente removido por sublimação à baixa pressão, minimizando, assim, o efeito da segregação. O tamanho das partículas do pó obtido através dessa técnica depende da solubilidade relativa do sal no solvente.

**Secagem em leito fluidizado:** nesse método, gotículas da solução são injetadas num leito fluidizado aquecido, onde são secadas e o sal se decompõe, originando o pó. Pós cerâmicos granulados com densidades aparentes relativamente altas e partículas grosseiras podem ser produzidos. O equipamento possui grande capacidade de produção por unidade de volume, não sendo adequado para uso em escala de laboratório, segundo SUGIMOTO.<sup>[15]</sup>

**Spray-drying:** é a técnica pela qual um material fluido é transformado em um pó seco pela aspersão do material dentro do meio secador a quente. Na fabricação de pós, o material de alimentação, usualmente, é uma suspensão aquosa, podendo ser considerada uma dispersão coloidal. O meio secante é o ar aquecido. A suspensão é bombardeada por um atomizador, formando gotículas que rapidamente atingem a forma esférica devido ao efeito da tensão superficial.

Segundo LUKASIEWICZ,<sup>[16]</sup> uma elevada razão entre área superficial/volume das gotículas permite rápida evaporação do solvente, evitando a segregação dos componentes verificada quando da evaporação direta do solvente. O spray drying é uma técnica econômica e contínua que produz pós com partículas finais da ordem de 0,2 J.1m, com baixo nível de impurezas, bastante reativos e homogêneos.

**Co-decomposição:** técnica especialmente adequada para produção de pós em escala de laboratório. Baseia-se no princípio da atomização da solução e posterior pulverização da mesma em uma superfície metálica, normalmente de platina, aquecida, onde o solvente é eliminado e o sal decomposto em um único estágio.<sup>[15]</sup>

**Secagem de emulsão:** segundo SUGIMOTO,<sup>[15]</sup> na secagem de emulsão a solução aquosa dos sais é emulsionada em um líquido imiscível. A emulsão é, então, levada a um secador, obtendo-se uma suspensão estável de partículas sólidas do sal no líquido. A variável principal é o grau de emulsificação que pode ser atingido entre a solução e o líquido.

**Freeze-drying:** a possibilidade de produção de pós cerâmicos com partículas uniformes e submicrônicas a partir de técnicas criocímicas foi mostrada em trabalhos publicados por SCHNETTLER e RHODES.<sup>[14]</sup> O freeze-drying produz pós homogêneos, altamente reativos, com partículas esféricas e uniformes. Essas propriedades são bastante similares àquelas obtidas com a técnica de secagem de emulsão.

b) Por decomposição do vapor

**Plasma e decomposição por aerossol:** segundo ANDERSON et al.,<sup>[17]</sup> as principais vantagens dessas técnicas são a produção de pós finamente particulados, com alto controle da homogeneidade química e da pureza. As desvantagens são os altos custos do material cru, o tratamento de grandes quantidades de vapores/gases de saída do reator,

aglomeração dos pós, a coleta dos pós da corrente de gás e a inabilidade para processar sistemas multicomponentes.

Em escala comercial, essa técnica é usada para produção de sílica de alta área superficial e na combustão de tetracloreto de silício.

Anderson cita ainda a síntese em plasma, que oferece o potencial de aumentar a homogeneidade química, as propriedades microestruturais do pó e o controle da pureza e estequiometria.

A decomposição por aerossol, também conhecida por spray pyrolysis, spray roasting ou decomposição evaporativa, é uma técnica versátil para a geração de pós de componentes simples e multicomponentes. Esse processo depende da geração mecânica de gotículas, contendo o precursor dissolvido num solvente, seguido pela decomposição térmica dos precursores. Essa técnica permite a obtenção de pós multicomponentes quimicamente homogêneos, de morfologia e distribuição de tamanho controladas.

A técnica spray drying pode ser considerada como uma rota de processamento de fase vapor.

**Combustão de organometálicos:** essa técnica pode ser empregada na combustão de soluções alcoólicas de organometálicos que não se queimam com o ar nem com o oxigênio, ou na decomposição de alcóxidos de metais de transição em uma corrente de gás quente. Como exemplo, ressalta ELLIS et al.<sup>[18]</sup> tem-se a preparação de zircônia a partir do butóxido tetraterciário de zircônio. O material é vaporizado, misturado com um gás inerte de arraste e introduzido numa câmara de decomposição, onde entra em contato com outra corrente de gás quente. O óxido obtido tem pureza maior que 99,95%.

**Combustão de soluções alcoólicas:** de acordo com ELLIS et al.,[18] nessa técnica os sais de interesse são dissolvidos em álcool, sendo a solução atomizada em oxigênio e queimada. O precursor original é coletado num ciclone. A técnica permite bom controle dos tamanhos de partículas, sendo utilizada para preparação de ferrita. Uma das variáveis de controle mais importantes é a pressão de oxigênio no queimador, que controla o número de fases presentes.

c) Por precipitação

ELLIS<sup>[18]</sup> cita a técnica de precipitação de soluções homogêneas como sendo a mais comumente usada para produção de partículas uniformes de compostos inorgânicos. A rota adotada é baseada no controle da cinética de geração de espécies do soluto que, eventualmente, supersaturam e precipitam-se, ocorrendo uma nucleação; esses núcleos vão crescendo uniformemente, resultando em partículas de estreita distribuição de tamanho.

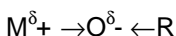
Utilizando equipamentos de laboratório relativamente simples, essa técnica produz pós quimicamente homogêneos e de estequiometria controlada. Normalmente são constituídos de partículas finas e se caracterizam pela excelente sinterabilidade. A precipitação é particularmente importante para obtenção de partículas coloidais monodispersas. Dentre as variáveis do processo que influenciam as propriedades do pó, incluem-se a concentração dos reagentes, o pH e a temperatura de reação.

### **3.3 Alcóxidos**

Alcóxidos metálicos são membros da família dos compostos metalorgânicos de fórmula geral  $M(OR)_n$ , derivados de álcoois, onde M representa o metal e R o grupamento alquila. As propriedades físicas e químicas desses compostos variam de acordo com as características do metal e do grupamento alquila que constituem as moléculas. Assim, um alcóxido

metálico pode apresentar-se como um produto volátil, de natureza essencialmente covalente, como é observado para os alcóxidos de silício, germânio e fósforo; ou então como um produto sólido polimérico de natureza iônica eletrovalente, como no caso dos alcóxidos de metais alcalinos, alcalinos-terrosos e lantanídeos.<sup>[19]</sup>

A estrutura química dos alcóxidos metálicos envolve ligações do átomo de oxigênio com o metal e com o grupamento alquila. Devido às diferenças de eletronegatividade entre esses átomos, as ligações químicas nos alcóxidos apresentam-se polarizadas, de acordo com o esquema abaixo:



O grau de polarização da ligação M-O depende fundamentalmente da eletronegatividade do elemento M, mas também é afetada pelo efeito indutivo doador de elétrons dos grupos alquila (R). A medida que a eletronegatividade do elemento M aumenta e/ou o efeito indutivo doador de elétrons do grupamento alquila aumenta, os alcóxidos apresentam maior volatilidade em decorrência do aumento do caráter covalente da estrutura molecular.<sup>[20,21,22]</sup>

Para derivados do mesmo elemento, o caráter covalente da ligação oxigênio-metal cresce com o aumento do efeito indutivo ( $1^+$ ) do grupamento alquila. A polaridade da ligação M-O também poderá ser atenuada pela formação de coordenações intermoleculares entre os átomos de oxigênio dos grupamentos alcoxi do elemento M de outra molécula. MEHROTRA<sup>[22]</sup> sugere que as associações desse tipo estão sujeitas aos fatores estéricos resultantes do crescimento das ramificações do grupo alquila. Essa opinião é concordante com os trabalhos de BRETZINGER e JOSTEN,<sup>[23]</sup> que mostraram que este efeito  $1^+$  dos grupamentos alquila apresenta relação direta com o grau de ramificação, daí a maior volatilidade, isto é, diminuição da temperatura de ebulição apresentada pelos alcóxidos com grupamento alquila mais ramificado.

A primeira síntese de um alcóxido foi feita por Ebelman, que em 1846 obteve o tetra-iso-amilóxido de silício a partir da reação entre tetracloreto de silício e álcool iso-amilílico. Entretanto, a síntese de alcóxidos permaneceu durante muito tempo sob o interesse apenas dos químicos, até que em 1930 Geffecken descobriu que esses compostos poderiam ser usados na preparação de filmes de óxidos, o que, segundo BRINKER et al.,<sup>[24]</sup> certamente contribuiu para o crescimento significativo do interesse sobre a síntese de alcóxidos a partir de 1950.<sup>[26,27]</sup>

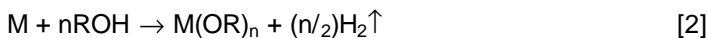
As aplicações dos alcóxidos dependem de sua reatividade química, de sua volatilidade e de sua solubilidade em solventes orgânicos comuns.<sup>[19,23]</sup> A reatividade é fundamental, como por exemplo, na utilização como catalisadores (alcóxidos de titânio e vanádio),<sup>[20]</sup> na polimerização de olefinas,<sup>[21]</sup> e também nas formulações de tintas, como agentes catalisadores de secagem de filmes.<sup>[21]</sup> Por sua vez, a volatilidade e a solubilidade dos alcóxidos são propriedades importantes na purificação desses compostos por destilação a vácuo ou por cristalização, respectivamente.

A propriedade mais importante dos alcóxidos, no entanto, é sua reconhecida facilidade para sofrer hidrólise. Apesar dessa susceptibilidade se constituir em grande dificuldade de manuseio e estocagem do produto, tem-se tirado bastante proveito dessa propriedade para síntese de óxidos metálicos. Nos últimos anos, a hidrólise controlada de alcóxidos, através do processo sol-gel, tem sido bastante estudada, haja vista ser uma excelente técnica para obtenção de filmes finos, fibras, pós e compósitos de óxidos metálicos de grande pureza.<sup>[23]</sup>

### 3.3.1 Síntese de alcóxidos metálicos

A escolha do método para a síntese de alcóxidos de um elemento depende da reatividade do reagente que o contém frente aos álcoois.<sup>[19]</sup> Os três métodos mais utilizados são descritos a seguir.

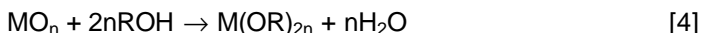
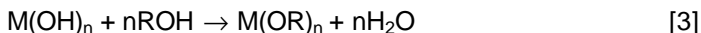
**Reação direta do metal com o álcool:** este método é baseado na reação direta do metal com o álcool, segundo a reação a seguir:



Devido ao fraco caráter ácido dos álcoois, este tipo de reação é limitado aos elementos fortemente eletropositivos, tais como os metais alcalinos e alcalino-terrosos. No caso desses últimos, e mesmo para elementos menos eletropositivos como magnésio, berílio e alumínio, é necessária a utilização de um catalisador, geralmente iodo, cloreto ou iodeto mercúrico. Esse método tem sido utilizado também para elementos como lítio e escândio.

Os alcóxidos puros de metais alcalinos são preparados pela dissolução do metal no álcool na temperatura de refluxo e sob uma atmosfera inerte de argônio ou nitrogênio.<sup>[25]</sup>

**Reação do óxido ou hidróxido com álcool:** esse método envolve a reação entre o óxido ou hidróxido metálico com um álcool, conforme as seguintes reações:<sup>[21]</sup>

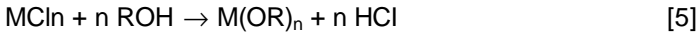


O inconveniente do método é a presença de água, que deve ser continuamente removida em função da natureza reversível das reações e a extrema susceptibilidade dos alcóxidos para sofrerem hidrólise. A remoção da água é realizada com o uso

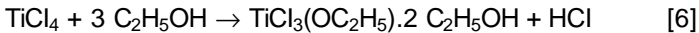


de solventes orgânicos, como, por exemplo, o benzeno, que formam azeótropos com ela.

**Reação do cloreto com o álcool:** este último método, a partir de halogenetos covalentes do metal respectivo, é de aplicação mais generalizada; uma grande variedade de alcóxidos metálicos vêm sendo produzidos por esta rota. A reação direta é restrita a alguns elementos mais eletronegativos como o boro, o bismuto e o fósforo, segundo a reação a seguir:



Na maioria dos casos, no entanto, ocorre a formação de complexos, e a substituição dos cloretos pelo álcool permanece incompleta. É o que ocorre, por exemplo, com o titânio:



A reatividade dos cloretos com relação à reação de substituição pelo álcool diminui à medida que diminui a eletronegatividade do átomo central. Tudo indica que a polarização das ligações Ti-Cl e OH é insuficiente para efetivar a próxima substituição.<sup>[20]</sup>

A fim de realizar a preparação dos alcóxidos puros, sem a contaminação dos halogenetos, adota-se o uso de uma base, como amônia, piridina, trietilaminas ou ainda alcóxidos de sódio como sequestrantes do cloro. A mais comumente utilizada, a amônia, deu origem a um método que foi, posteriormente, otimizado para evitar a trabalhosa etapa de filtração do alcóxido e do cloreto de amônia precipitado. Esse método é utilizado com sucesso na preparação de alcóxidos de silício, germânio, titânio, zircônio, háfnio, nióbio, tântalo, ferro, vanádio e outros.<sup>[19]</sup> O uso da base, ao que parece, aumenta a atividade dos íons RO<sup>-</sup> em solução, o que favorece a captura do ácido H X (X=Cl, Br etc.), deslocando o equilíbrio para a formação do alcóxido.

Segundo MAZDIYASNI,<sup>[26]</sup> o método da amônia é indicado como o mais simples e econômico para produção em larga escala.

### 3.3.2 Propriedades físicas e químicas

As propriedades físicas dos alcóxidos são determinadas geralmente pelo tamanho molecular e pela forma do grupo alcóxido; pela natureza do átomo central, especialmente sua eletronegatividade e tamanho, que influenciam a volatilidade e complexidade molecular dos derivados dos alcóxidos; pela natureza da ligação M-O-C que, quanto menos polar, mais volatilidade confere ao composto.<sup>[19]</sup>

As propriedades químicas dos alcóxidos dizem respeito basicamente às suas reações com álcoois, ésteres orgânicos, halogenetos, ácidos orgânicos e, principalmente, a sua reconhecida facilidade para sofrer hidrólise, gerando óxidos metálicos.<sup>[19]</sup>

De acordo com o objetivo deste trabalho, apenas a reação de hidrólise assume um caráter especial. Não somente por exigir um cuidado constante na preparação do alcóxido para evitar hidrólise parcial e prematura, mas, principalmente, com relação à síntese de óxidos puros e de características físicas controladas.

### 3.3.3 Hidrólise

Os alcóxidos metálicos se hidrolisam rapidamente, formando hidróxidos ou óxidos hidratados. Entretanto, quando quantidades controladas de água são adicionadas, esses alcóxidos sofrem uma hidrólise parcial, proporcionando a formação, em alguns casos, de produtos caracterizados como oxi-alcóxidos. Um estudo detalhado das reações de hidrólise de alguns alcóxidos metálicos foi feito por BRADLEY,<sup>[27,28]</sup> que

isolou um grande número de oxi-alcóxidos de composições definidas  $MO_n(OR)_x$ .

A fraca estabilidade dos alcóxidos em presença de água tem sido explorada para a obtenção de óxidos no chamado processo sol-gel, mostrado no esquema da Figura 2. <sup>[29,30,31]</sup>

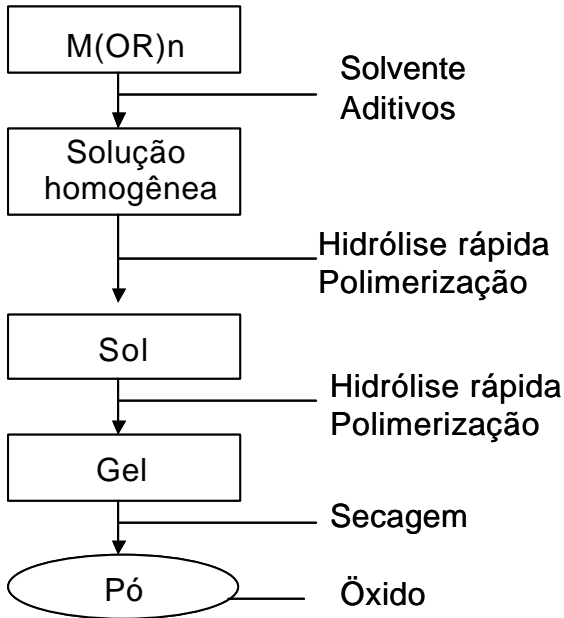
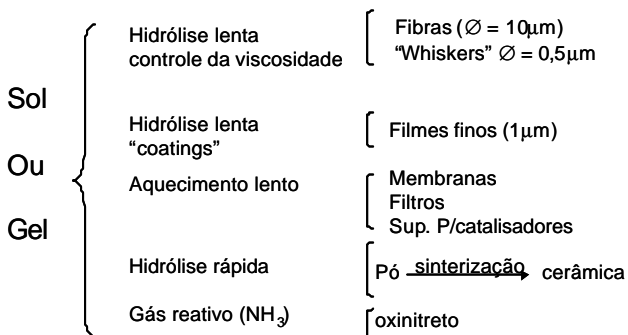


Figura 2 - Esquema de preparação de pós via alcóxidos

Esse processo é bastante versátil, pois permite a obtenção de vários produtos, em função apenas da velocidade de hidrólise ou da taxa de aquecimento, como mostra a Figura 3.<sup>[32]</sup>



### 3.4 Outros Métodos

Um outro método não convencional de preparação de pós foi investigado por HAGGERTY<sup>[33]</sup> a partir de gases aquecidos por laser. As matérias primas são introduzidas em uma célula de síntese de pós através de uma corrente de argônio. No interior da célula, uma mistura de gases reagentes é aquecida por um feixe de laser, produzindo uma chama de alta temperatura. Após a reação em fase gasosa, os pós produzidos são coletados em um filtro de microfibras. O processo é extremamente caro devido aos elevados custos dos equipamentos e sua manutenção.

Uma variação da técnica sol-gel, estudada por Stig Friberg, é citada por ELLIS e McNAMARA.<sup>[18]</sup> No trabalho, foram usadas microemulsões, ao invés de solvente orgânico. Esse sistema tem sido usado para a hidrólise de compostos metalorgânicos de silício, boro e alumínio, sendo o pH da solução uma das principais variáveis.

#### 4. SÍNTESE DE PÓS CERÂMICOS A PARTIR DE ALCÓXIDOS

---

Pós derivados de alcóxidos metálicos demonstraram possuir as características desejáveis para sinterização e fabricação de peças cerâmicas. Avanços particularmente expressivos foram relatados para silicatos e na expansão da faixa composicional de pós derivados desses compostos.<sup>[34]</sup>

Do início dos anos 60 até a metade da década de 70, um grupo de pesquisadores, liderado por Mazdiyasni, do Air Force Materials Laboratory (EUA), foi o primeiro a investigar sistematicamente as possibilidades de sintetizar pós cerâmicos a partir de alcóxidos.<sup>[26,35]</sup> Embora um dos objetivos iniciais fosse preparar pós de alta pureza (> 99,5%), Mazdiyasni concluiu que reagentes alcóxidos não possuem, necessariamente, maior pureza do que os sais usados no método de precipitação convencional. Esse grupo estendeu sua pesquisa à co-hidrólise de alcóxidos metálicos, cujo resultado foi a obtenção de óxidos mistos tais como PLZT (titanato zirconato de chumbo e lantânio), após calcinação do produto hidrolisado a temperaturas muito baixas, da ordem de 325-400°C. Titanato de bário ( $BaTiO_3$ ) foi sintetizado à temperatura ambiente pela co-hidrólise de uma mistura de isopropóxido de bário e alcóxido terciário de titânio em isopropanol e benzeno. Pós de zircônia foram sintetizados pela decomposição por pirólise de butóxido de zircônio, produzindo partículas extremamente finas, de diâmetro inferior a 50 nm. Esses pós ultrafinos (<50 nm) foram compactados e densificados a uma temperatura 100°C abaixo daquela normalmente utilizada quando da densificação de pós semelhantes obtidos através de métodos convencionais.<sup>[35,36]</sup> É historicamente conhecido que a zircônia (ZrO<sub>2</sub>) estabilizada com ítria (V 203) em baixa temperatura de sinterização, usada por RHODES,<sup>[36]</sup> foi sintetizada por Mazdiyasni a partir de um alcóxido. No entanto, a despeito da expressiva redução das temperaturas de reação e sinterização, e da obtenção de finas

microestruturas após densificação, houve pouco reconhecimento ou utilização dessa metodologia até os anos 80.<sup>[34]</sup>

Pesquisas interessantes foram relatadas por THOMAS,<sup>[37]</sup> OZAKI<sup>[38]</sup> e COLOMBAN.<sup>[39]</sup> Thomas demonstrou que cerâmicas vítreas de aluminossilicato de Ítrio poderiam ser preparadas pela sinterização de pós derivados de alcóxidos. Ozaki mencionou uma larga faixa de composições de óxidos cristalinos de alcóxidos metálicos. A Mitsubishi Mining and Cements comercializou muito dos seus desenvolvimentos para componentes eletrônicos de alto desempenho, tais como capacitores, substratos e dispositivos opto-eletrônicos. Nestes, e em uma série de outros estudos,<sup>[40-47]</sup> alcóxidos metálicos são usados simplesmente como precursores alternativos para sais convencionais.

#### 4.1 Vantagens e Desvantagens do Processo

As principais vantagens são as seguintes: materiais de alta pureza podem ser obtidos [particular interesse para a preparação de fibras ópticas];<sup>[32]</sup> obtenção de soluções, géis e materiais de multicomponentes altamente homogêneos; controle da microestrutura do gel. Géis secos podem ser feitos em uma grande faixa de densidades, áreas superficiais e tamanhos de poros. Essas características podem ser úteis, por exemplo, no desenvolvimento de catalisadores. Novos sólidos, cristalinos ou não-cristalinos, podem ser obtidos em consequência das grandes possibilidades oferecidas pelo planejamento molecular e estrutural do uso dos alcóxidos, bem como pela possibilidade de sinterização dos pós em temperaturas mais baixas.

Segundo MESSING,<sup>[34]</sup> a maior desvantagem para produção comercial de pós pela técnica é a necessidade de usar soluções diluídas para obtenção de partículas monodispersas. Processos contínuos, tais como reação aerossol, pirólise por *spray*, sedimentação e, potencialmente, processos de emulsão, poderiam transpor essa dificuldade.

Um impedimento técnico para o uso comercial de partículas derivadas de alcóxidos provém de sua estrutura essencialmente porosa. Embora as outras características físicas permitam densificação a temperaturas mais baixas, uma grande contração na sinterização, devido ao grande volume de poros, é indesejável, representando um interessante desafio para a indústria.<sup>[34]</sup>

Outra desvantagem da técnica é o alto custo de alguns materiais envolvidos, bem como o longo tempo de processamento requerido, que limitam a aplicação dessa tecnologia, principalmente para fins comerciais.

## 5. ALCÓXIDOS E O PROCESSO SOL-GEL

---

Basicamente, o processo sol-gel consiste na formação de uma rede tridimensional inorgânica por meio de reações químicas que ocorrem em solução e a baixas temperaturas. Experimentalmente, a passagem de um sistema do estado sol ao estado gel é acompanhada por mudanças drásticas em suas propriedades físico-químicas. Abaixo do ponto gel, onde o sistema se encontra no estado sol, o comportamento característico é o de um líquido, e o sistema escoar. Acima do ponto de geleificação não ocorre escoamento e o sistema apresenta propriedades características de um sólido.<sup>[24,48]</sup>

BRINKER *et al.*<sup>[24]</sup> definem colóide como uma suspensão na qual a fase dispersa é tão pequena (- 1,0 - 1000 nm) que as forças gravitacionais são consideradas desprezíveis e as interações são dominadas por forças de atração de van der Waals e cargas elétricas de superfície. Um sol é uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um meio líquido.

Polímero é uma molécula muito grande (também chamada de macromolécula) formada a partir de centenas ou milhares de unidades chamadas monômeros, que são capazes de formar pelo menos duas ligações.<sup>[24]</sup> Funcionalidade de um monômero é o número de ligações que ele pode fazer. Se um monômero pode fazer mais que duas ligações, então não existe limite para o tamanho da molécula que pode ser formada. Se uma molécula alcança dimensões macroscópicas, de modo a se estender por toda a solução, diz-se que a substância é um gel. O ponto gel é o tempo (ou grau de reação) no qual a última ligação é feita. Assim, um gel é uma substância que contém uma estrutura sólida contínua contendo uma fase líquida contínua. Um gel também pode ser formado a partir de um sol particulado, quando forças atrativas colam as partículas, formando uma rede. A característica principal que define um gel não é o tipo de ligação. Assim, existem o gel polimérico, com ligações covalentes; o gel gelatina, formado a



partir de cadeias; e o gel particulado, estabelecido por forças de van der Waals.

Um sistema sol-gel passa por três estágios principais. Inicialmente, ele se apresenta como uma solução homogênea, onde pequenas moléculas encontram-se dissolvidas no meio. Em seguida, o sistema alcança o estado coloidal, denominado sol. Neste estado, essas moléculas passam a constituir partículas sólidas, com granulometria na faixa de 1,0 a 100 nm, que mantêm-se dispersas no meio líquido. O último estágio corresponde ao estado gel, onde as moléculas encontram-se interligadas, constituindo dessa forma uma rede tridimensional infinita.<sup>[24,49]</sup>

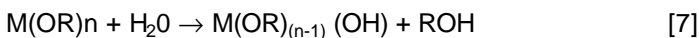
A princípio, qualquer precursor que seja solúvel no meio reacional (que geralmente constitui-se de solventes orgânicos comuns), e que apresentam reatividade suficiente para a formação de gel, pode ser utilizado. Como exemplo, podemos citar os óxidos, os nitratos, os acetatos e os alcóxidos metálicos.<sup>[24,49,50]</sup> Os alcóxidos têm sido os precursores mais usados. A vantagem da utilização desses compostos é a fácil purificação, que geralmente é feita por destilação ou cristalização, devido à grande solubilidade em solventes orgânicos, e à grande reatividade, responsável pela facilidade de hidrólise desses compostos.<sup>[49,50,51]</sup>

As propriedades dos alcóxidos metálicos citadas acima são responsáveis pela grande difusão desses precursores como materiais de partida para obtenção de filmes finos, membranas, fibras, monolitos e pós de óxidos metálicos, todos de elevada pureza.<sup>[26,34]</sup>

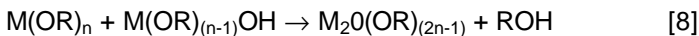
Apesar das vantagens oferecidas pelo processo sol-gel, sua utilização industrial encontra-se atualmente prejudicada pelos altos custos, pelo tempo prolongado de processamento e pela baixa reprodutibilidade.<sup>[48,52]</sup>

Existem duas etapas básicas no processo sol-gel. A primeira delas é a hidrólise propriamente dita dos alcóxidos. A segunda etapa compreende a condensação dos produtos obtidos durante a hidrólise, conforme as reações a seguir:

Hidrólise



Condensação



Com o objetivo de acelerar o processo e de obter produtos mais adequados, diversos aditivos químicos são frequentemente utilizados. Esses aditivos podem ser solventes, ácidos ou bases, que funcionam como catalisadores e agentes estabilizantes. A utilização dessas substâncias é de grande eficiência, mas os mecanismos com que atuam no sistema ainda não são bem conhecidos.<sup>[48]</sup>

## 6. ALCÓXIDOS DE TERRAS-RARAS: UM ESTUDO DE CASO

---

Como supracitado, um grande número de alcóxidos metálicos ou semimetálicos podem ser rapidamente preparados por várias rotas (cf. 4.1 ), constituindo-se, portanto, em uma boa oportunidade para investigações sobre como os grupos orgânicos adjacentes das ligações metal-oxigênio influenciam sua reatividade, pureza e rendimento na formação de produtos.

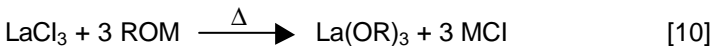
No caso dos lantanídeos, determinou-se que os métodos clássicos para síntese dos alcóxidos são inadequados para produzi-los com alta pureza. No caso da reação direta do metal com o álcool, em particular, a reação é extremamente lenta,[53] necessitando de catalisadores que, embora possam aumentar o rendimento final da reação, tendem a contaminar o produto, além de favorecerem a formação de subprodutos indesejáveis, tipo alquenos.[54]

Para a síntese dos alcóxidos de lantanídeos, duas reações são normalmente mais eficientes que a reação direta metal-álcool, e por isso mais comumente utilizada:

Método amônia

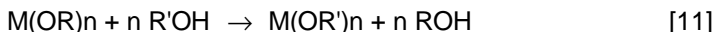


Substituição



Para a síntese de alcóxidos mais pesados,<sup>[53]</sup> com R composto de cadeias com impedimento estérico maior, a reação é mais lenta e de baixo rendimento. Muito mais eficiente é a alcoólise descrita por MEHROTRA,<sup>[54]</sup> onde ocorre a

substituição dos radicais R menores por outros com cadeias orgânicas maiores:



O aumento do tamanho do grupamento R' resulta, via de regra, no aumento da estabilidade do alcóxido.

Os estudos dos alcóxidos de terras-raras têm sido limitados pelo custo dos materiais utilizados nas reações e pelas dificuldades no manuseio e preparação. A caracterização bem sucedida de muitos alcóxidos é dificultada pela extrema sensibilidade desses compostos ao ar, umidade e, em alguns casos, até mesmo luz e calor.<sup>[56]</sup> No entanto, o que se constitui em dificuldades para a síntese pode ser usado com vantagens na etapa seguinte para obtenção de partículas ultrafinas, através da hidrólise controlada. O alcóxido é dissolvido em solvente orgânico e água, adicionados lentamente sob agitação, resultando num pó de características adequadas para utilização em precursores cerâmicos (cf. 5).

## 6.1 Materiais

### 6.1.1 Reagentes

Foram utilizados isopropanol PA, benzeno PA, ambos Merck e com teor máximo de água de 0,2 mg/L; sódio metálico 99,9% de pureza; óxido de lantânio 99,9% de pureza da Aldrich; cloreto de amônia 99,9% de pureza da Carlo Erba; água deionizada, obtida no CETEM; ácido clorídrico PA da Merck; iodo PA (ressublimado) 99,5% da Vetec; limalhas de magnésio 99% de pureza da Vetec, e pentóxido de fósforo 98% de pureza da Merck.

## 6.1.2 Caracterização

As análises dos alcóxidos foram feitas utilizando os seguintes equipamentos: Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN1H) 200 MHz ou 60 MHz, ambos Varian, com padrão interno de tetra-metil-silano para calibração. Para as análises, as amostras foram dissolvidas em solvente deuterado. Basicamente, a interpretação dos espectros foi feita por comparação entre o RMN1 H do álcool padrão e o desaparecimento da banda de OH característica. Foi usado também um espectrômetro infravermelho Perkin Elmer -série 1600 FTIR, com transformada de Fourier. As amostras de alcóxidos foram preparadas em pastilhas de KBr em atmosfera de nitrogênio superseco para evitar a decomposição. Para análise estrutural dos pós, tamanho e distribuição de partículas foram usados o difratômetro de raios X, marca Phillips, e um microscópio eletrônico de varredura, também da Phillips. Para determinação quantitativa de água nos reagentes utilizados foi usado um aparelho de Karl Fischer, marca Quimis. As análises volumétricas das amostras de terras-raras foram realizadas conforme metodologia de BRUNISHOLZ.<sup>[57]</sup>

## 6.2 Métodos

### 6.2.1 Secagem de reagentes

#### a) Álcoois

Em um balão limpo e seco, foram colocadas limalhas de magnésio (previamente tratadas com ácido clorídrico diluído (entre 0,1 e 0,5 N) seguida de lavagens sucessivas com água e éter) na proporção de 10 g para cada 100 mL do álcool a ser tratado. Em seguida foram adicionadas quantidades catalíticas de iodo ressublimado. Feita a mistura, a aparelhagem de destilação foi fechada e a atmosfera mantida inerte com nitrogênio superseco. O sistema permaneceu sob agitação e

refluxo por três horas, seguido de destilação para um balão com peneira molecular de 3 Å ou diretamente para a reação, em caso de uso imediato. Cada vez que este procedimento foi utilizado, uma alíquota do álcool foi retirada para determinação de água residual. Quando necessário, os álcoois tratados foram estocados em frascos de vidro hermeticamente fechados. No momento de sua utilização, a quantidade de água foi determinada pelo método de Karl Fischer. Em geral, foram considerados adequados todos aqueles reagentes com menos de 5 mg/L de água.<sup>[53]</sup>

#### b) Benzeno

Em um balão de fundo redondo, limpo e seco, foi dissolvido pentóxido de fósforo no benzeno a ser tratado. A solução, sob agitação constante, foi lentamente aquecida até atingir a temperatura de refluxo, assim permanecendo por duas ou três horas, a fim de que o pentóxido pudesse reagir com a água presente, formando ácido fosfórico. Decorrido esse tempo, o benzeno foi destilado.

#### c) Síntese do cloreto de lantânio anidro

Os cloretos dos elementos de terras-raras, em particular, são reagentes relativamente caros (geralmente importados) e de difícil manuseio, em face da sua higroscopicidade. Em função disso, principalmente do preço, desenvolveu-se uma variação no método para obtenção do cloreto de lantânio a partir de materiais de mais fácil aquisição no mercado, como, por exemplo, óxido de lantânio e cloreto de amônia.

Num reator tubular de pirex (diâmetro de 45 mm e altura de 300 mm), com uma conexão lateral em "T", provida de uma torneira de três vias, foram adaptados dois tubos: um, ligado ao sistema de vácuo, e outro, a uma fonte de nitrogênio superseco.

O preparo preliminar do reator para síntese consistiu na limpeza e secagem por aquecimento a temperaturas acima de

100 °C até a eliminação da água. Posteriormente, fez-se vácuo no interior do reator, seguido de inserção de nitrogênio superseco. A operação foi repetida três vezes, até garantir a retirada completa de oxigênio e/ou umidade do interior do reator. Em seguida, uma mistura de 3,0 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$ , na razão 2:1, foi adicionada a um leito de 3,0 g de cloreto de amônio previamente depositado no fundo do reator. Essa mistura foi aquecida a 350 °C, sob fluxo contínuo e lento de nitrogênio seco, por três horas, até a reação/volatilização quase completa do  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Em seguida, a mistura foi resfriada até a temperatura ambiente e, ainda em atmosfera inerte, foi dissolvida no álcool anidro, filtrada e evaporada, resultando num sólido branco, cuja análise por volumetria revelou ser cloreto de lantânio anidro, com rendimento médio de 87%.

#### d) Síntese do alcóxido de sódio

Em câmara seca, sob atmosfera inerte, adicionou-se lentamente sódio metálico ao álcool anidro. A reação entre o sódio e o álcool é extremamente rápida e exotérmica, com liberação de hidrogênio molecular.<sup>[58]</sup> O alcóxido de sódio assim formado foi imediatamente utilizado na síntese do alcóxido de lantânio.

#### e) Síntese do alcóxido de lantânio

**Método da amônia:** em um reator tubular, 1,0 g de  $\text{LaCl}_3$  anidro (99%) foi dissolvido em 30 mL de álcool (metanol, etanol, tbutanol, isopropanol e etileno-glicol, conforme o caso) e 30 mL de benzeno, previamente secos e sob agitação constante. Após a dissolução completa do  $\text{LaCl}_3$  injetou-se amônia (gás), com o objetivo de saturar a solução e a atmosfera do reator. Houve a precipitação imediata de um sólido branco, cuja análise, por difração de raios X, mostrou ser cloreto de amônio. Após seis horas de agitação sob refluxo, a reação foi interrompida, sendo a mistura reacional filtrada e o filtrado cuidadosamente evaporado, gerando um sólido branco cujas análises por volumetria e RMN1 H mostraram ser

alcóxido de lantânio (Figuras 6a e 6b, a serem apresentadas adiante).

**Método do alcóxido de sódio:** em um reator tubular, 1,0 g de  $\text{LaCl}_3$  anidro foi dissolvido em 30mL de álcool (metanol, etanol, isopropanol, t-butanol ou etileno-glicol) e 30 mL de benzeno anidros. A essa solução foi adicionado alcóxido de sódio em quantidade estequiométrica, aquecendo-se até a temperatura de refluxo. Decorridas seis horas, a mistura reacional foi resfriada até a temperatura ambiente e filtrada, sendo o sólido obtido lavado duas vezes com benzeno anidro e analisado por volumetria. O filtrado restante foi evaporado até a secura e analisado por RMN1H, infravermelho e volumetria.

**Hidrólise do alcóxido:** partículas de  $\text{La}_2\text{O}_3$  foram obtidas pela hidrólise do isopropóxido com uma solução de isopropanol-água deionizada (0,1 mol/L de água), em pH igual a 5, e temperatura de 40 °C. Os valores da relação alcóxido-água e temperatura foram tomados da literatura.[59] Após a precipitação do sólido, a mistura foi lavada com água deionizada para eliminar qualquer resíduo orgânico, filtrada, e seca a 80 °C por quatro horas. O pó resultante foi analisado por difração de raios X (Figura 4), confirmando a obtenção do óxido de lantânio puro e por microscopia eletrônica de varredura (Figuras 8 e 9, a serem apresentadas adiante).



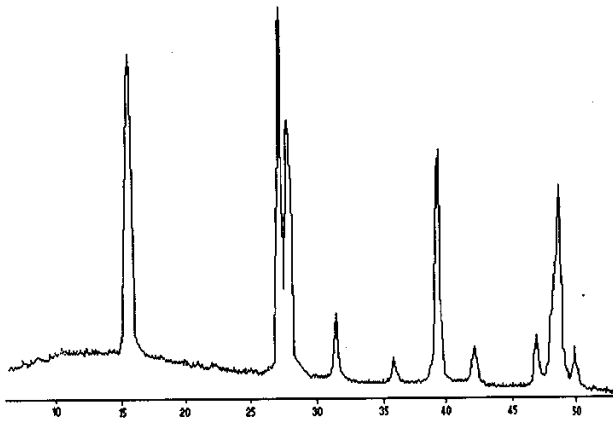


Figura 4 -Difratograma por raios X do La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## 6.3 Resultados e Discussão

### 6.3.1 Síntese do Cloreto de Lantânio Anidro

A obtenção de cloretos metálicos na forma anidra usualmente é feita a partir de metais ou de seus óxidos, em atmosfera de cloro. Para tanto, são utilizados materiais necessariamente resistentes à corrosão provocada pelo cloro, resultando no inevitável maior custo dos materiais e na necessidade de equipamentos de segurança.

O processo aqui utilizado, leito fluidizado, oferece importante redução de custos e simplificação na síntese e manuseio dos reagentes, além de ser mais adequado para obtenção de pequenas e médias quantidades de cloretos anidros.

Inicialmente, com o uso de um reator com altura de 300 mm, foi possível obter cloretos anídras com até 70% de rendimento, variando-se apenas a razão  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{La}_2\text{O}_3$

No entanto, ganhos de rendimento foram mais significativos com reduções sucessivas na altura do reator em 50 e 100 mm, permitindo homogeneizar a temperatura interna durante a reação. Atingiu-se, dessa forma, o percentual médio de 87% de conversão de óxido em cloreto de lantânio anidro, conforme pode ser observado na Tabela 2.

**Tabela 2 - Variáveis estudadas para a síntese de cloreto de lantânio anidro**

Medidas do reator $\varnothing$ x H (mm)*	Relação de $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{La}_2\text{O}_3$	Rendimento de $\text{LaCl}_3$ (%)
55 x 300	1 : 1	62,5
55 x 300	2 : 1	69,9
55 x 300	3 : 1	70,1
55 x 250	2 : 1	87,0
50 x 200	2 : 1	87,5

(\*)  $\varnothing$  = diâmetro; H = altura

### 6.3.2 Reações do Cloreto de Lantânio com os Alcoois

O método escolhido para a preparação de alcóxidos é geralmente determinado pelo caráter eletropositivo do metal. No caso específico do lantânio, reações diretas entre álcoois e sua forma metálica mostraram-se incompletas.[59] Assim, optou-se pela condução dos experimentos utilizando-se o seu cloreto, via método da amônia e da reação de substituição com alcóxido de sódio. Em ambos os métodos, a adição de benzeno ao meio auxilia a separação do material precipitado ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  ou  $\text{NaCl}$ , conforme o caso), mantendo o alcóxido na forma monomérica (facilitando análise por RMN1H), além de permitir o uso de quantidades estequiométricas dos

reagentes.<sup>[60]</sup> Uma vantagem adicional proporcionada pelo benze no é sua capacidade de formar azeótropos com a água, o que evita hidrólise prematura do alcóxido pela presença de água residual no meio reacional. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3 - Rendimentos percentuais médios nas sínteses de alcóxidos de lantânio**

Método	Rendimento %			
	metanol	etanol	i-propanol	t-butanol
amônia	38	70	90	n. d.
substituição	40	90	94	n. d.

n.d. → não determinado

Erro máximo:  $\pm 0,01\%$

Pode-se observar pela Tabela 3 o baixo rendimento obtido para síntese do metóxido de lantânio. Na realidade, não se pode afirmar que este composto não é reativo, uma vez que é pouco solúvel em benzeno. Possivelmente, grande parte do produto pode estar presente no precipitado gerado durante a reação. A análise por volumetria dos precipitados parece confirmar essa tese.

Para o t-butanol, a reação pelo método da substituição é extremamente lenta, caso ocorra, visto que, após um tempo, decorrido de sete horas, nenhum produto foi observado. A utilização de t-butóxido de sódio, nas mesmas condições reacionais, gerou quantidade muito pequena de alcóxido. Segundo MISRA et al.,<sup>[61]</sup> a síntese desse alcóxido só é possível com rendimento razoável através da conversão do metóxido em tri-t-butóxido de lantânio, por acoólise realizada com excesso de t-butanol em benzeno.

Na tentativa de estender o estudo da reatividade frente aos álcoois poli-hidroxilados, foi feita a reação do cloreto de lantânio com etileno-glicol ( $C_2H_6O_2$ ) pelo método da amônia. Após 18 horas, a mistura reacional resultou numa solução amarelada, sem formação de precipitado. Pelo método da substituição, após 40 horas de reação, apenas 4% do produto foi observado no precipitado.

Estes resultados são concordantes com estudos realizados por MANKU e CHADHA,<sup>[62]</sup> onde afirma-se que a inexistência de precipitados deve-se à formação de compostos de coordenação solúveis no etileno-glicol.

MEHROTRA et al.,<sup>[63]</sup> no estudo de um problema análogo, foram mais além nas tentativas de análises dos produtos da reação, sugerindo, com base em estudos por espectroscopia no infravermelho, quatro possíveis estruturas (Figura 5), todas solúveis no meio reacional e, portanto, não detectáveis na forma de precipitados.

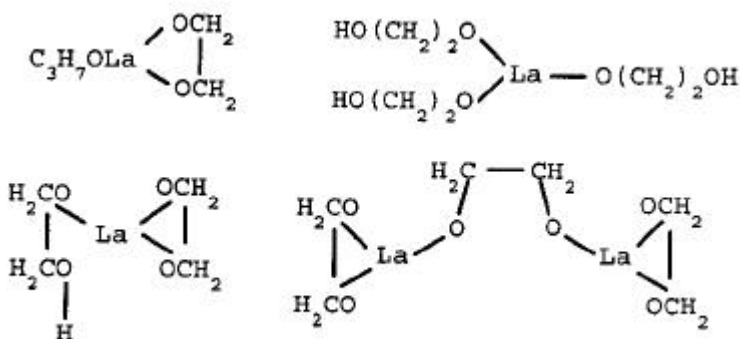


Figura 5 - Produtos da reação entre  $LaCl_3$  e poliálcoois<sup>[59]</sup>

Uma alternativa para análise dos produtos de reações com álcoois de cadeia mais simples é a ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN1 H). Apesar de ter sido usada para análise da estrutura de vários alcóxidos metálicos,<sup>[64,65]</sup> muitos dos íons lantanídeos são paramagnéticos, o que significa, a princípio, que seus alcóxidos não podem ser analisados por essa técnica. Entretanto, os íons trivalentes de Ítrio, lantânio e lutécio são diamagnéticos,<sup>[55]</sup> constituindo-se em exceção. Dessa forma, para o caso do lantânio, a técnica foi utilizada neste trabalho com o objetivo de confirmar a estrutura dos alcóxidos sintetizados.

As Figuras 6a e 6b mostram os espectros de RMN1 H 200 MHz do isopropóxido de lantânio e do isopropanol, respectivamente. Em 1,2 e 1,3 ppm pode-se observar um sinal duplo, atribuído aos dois grupamentos CH<sub>3</sub>, e em 4 ppm um septeto, que indica o hidrogênio do carbono secundário, vizinho das metilas. A integração dos sinais, comparativamente ao clorofórmio deuterado CHCl<sub>3</sub>-d (99%), confirma o número de hidrogênios esperados. O desaparecimento do sinal característico do hidrogênio da hidroxila do álcool isopropílico em 1,8 ppm, conforme pode ser observado na Figura 6, confirma a sua substituição pelo átomo de lantânio. Observa-se também que o isopropóxido de lantânio está em sua forma monomérica.

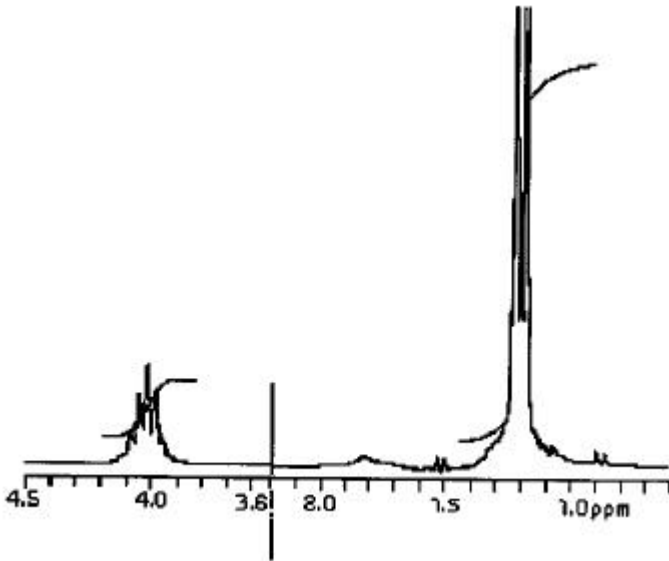


Figura 6a - RMN $^1\text{H}$  200 MHz do isopropóxido de lantânio

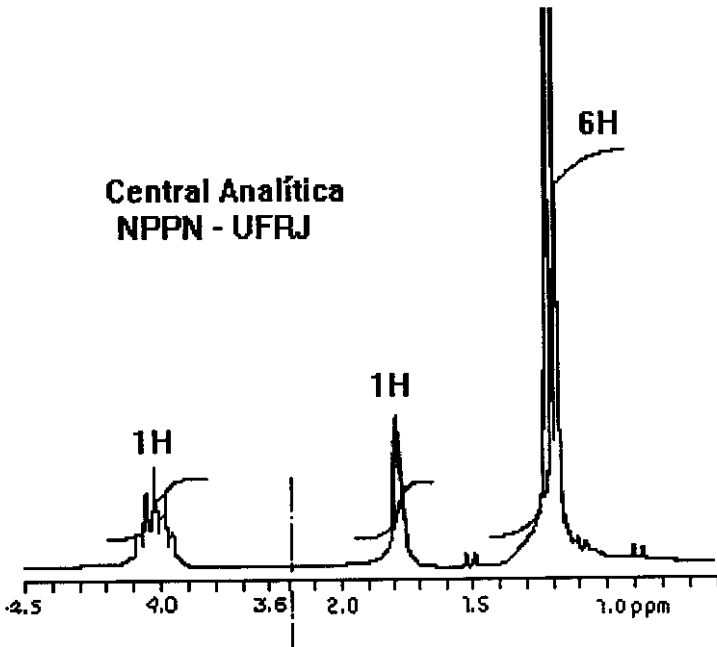


Figura 6b - RMN1 H 200 MHz do isopropanol de lantânio

### 6.3.3 Hidrólise do Isopropóxido de Lantânio

A hidrólise foi conduzida em pH igual a 5, ajustado com a adição de hidróxido de amônia, uma vez que a análise dos dados das medidas de mobilidade eletroforética sugere que o ponto de carga zero ocorre em pH abaixo de 2, como mostra a Figura 7. A precipitação de partículas numa faixa de pH próximo ao ponto de carga zero normalmente conduz à obtenção de aglomerados devido à menor repulsão entre as partículas.

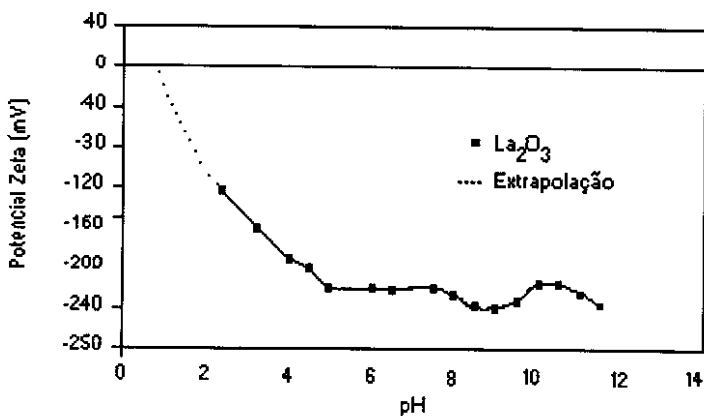


Figura 7 - Medidas do potencial zeta do  $\text{La}_2\text{O}_3$

As Figuras 8 e 9 mostram as micrografias dos pós obtidos, onde se observa a predominância de partículas finas (1-2  $\mu\text{m}$ ), de forma esférica, porém com acentuada presença de aglomerados e/ou agregados e distribuição não uniforme de tamanho de partícula. Deve-se registrar que não foram estudadas sistematicamente algumas variáveis da hidrólise, como razão alcóxido/água, temperatura e pH.





## 6.4 Conclusões

As melhores condições obtidas para síntese do cloreto de lantânio anidro a partir da reação gás-sólido do óxido com cloreto de amônia foram as seguintes: dimensões do reator, 50 x200 mm, e relação  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{La}_2\text{O}_3$  de 2:1, com rendimento de 87%. Essa técnica pode ser usada para obtenção de outros cloretos de lantanídeos, utilizando equipamentos relativamente simples, o que significa uma economia no processo por dispensar a utilização de ácidos ou cloro gasoso que, normalmente, requerem equipamentos mais sofisticados e resistentes a condições severas de corrosão.

Entre as rotas de síntese dos alcóxidos testadas, a da substituição mostrou-se mais eficiente que a da amônia para todos os álcoois utilizados.

Não foi observada a formação de complexos solúveis na mistura reacional, quando da utilização de álcoois mais viscosos, o que, normalmente, inviabiliza quaisquer tentativas de purificação e isolamento de produtos.

Os resultados obtidos permitem concluir que, entre os diversos tipos de álcool testados, com diferentes tamanhos de cadeia, e, portanto, diferentes viscosidades, o isopropanol foi aquele que apresentou melhor rendimento de reação, da ordem de 94% pelo método da substituição.

os resultados obtidos com os experimentos preliminares são promissores, permitindo deduzir que, com a otimização da hidrólise, isto é, com o estrito controle e o estudo de outras variáveis não estudadas, é possível obter-se pós monodispersos de óxido de lantânio a partir do isopropóxido.

Como comentário final, os autores do presente trabalho consideram que, entre as várias técnicas para obtenção de pós cerâmicos monodispersos, a rota alcóxidos/sol-gel é mais apropriada para materiais de alto valor agregado, como, por exemplo, filmes finos e revestimentos, onde é exigido um

extremo controle do processo. Para materiais cerâmicos estruturais, técnicas mais simples e baratas, como precipitação química, levam grande vantagem sobre os alcóxidos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1. DAWSON, J. Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powder, *Ceramic Bulletin*, v.67, n.10, pp. 1673-1678, 1988.
2. ROOSEN, A., BOWEN, H. K. Influence of various consolidation techniques on the green microstructure and sintering behavior of alumina powders, *J. Am. Cer. Soc.*, v.71, n.11, p. 970-77, 1988.
3. BROOK, R. J. Fabrication principles for the production of ceramics with superior mechanical properties, *Proc. Br. Ceram.*, v. 32, pp. 37-24, 1982.
4. BOSCHI, A. O. *Tese de Doutorado*, University of Leeds, England, 1986.
5. AKSA Y , A. Microstructure control through colloidal consolidation, *Advances in Ceramics*, Mangels, J. A., Ed., v. 9, pp. 94-104, 1984.
6. Y AN, M. F. Sintering of ceramics and metais, *Advances in Powder Technology*, Chim, G. Y., Ed., pp. 99-133, 1981.
7. COURTNEY, T. H. Microstructural evolution during liquid phase sintering, *Metal Trans.*, v. 8A, n. 5, pp. 679-689, 1977.
8. SACHS, M. D., YEH, T. S. Effect of particle size distribution on the sintering of alumina, *J. Am. Cer. Soc.*, v. 71, n. 12, pp. C484-C487, 1988.
9. RHODES, W. H., NATANSOHN, S. Powders for advanced structural ceramics, *Ceramic Bulletin*, v. 68, n.10, pp.1804-1815, 1989.
10. BOSCHI, A. O. Fabricação de cerâmicas avançadas, *Informativo. INT*, n. 411, p. 3-18, 1988.

11. GRESKOVICH, C. Milling, in *Ceramic Fabrication Processes*, Wang, F. F. Y., Ed., Academic Press, N.Y., pp.15, 1976.
12. PENTECOST, J. L. Powder preparation process, *idem ref. 11*, pp. 1-14.
13. MORGAN, P. E. D. Chemical processing for ceramics (and polymers), in *Processing of Crystalline Ceramics*, Palmor III, H., Davis, R. F., and Hare, T. M., Eds., New York, pp. 67-76, 1978.
14. SCHENETTLER, F. J. RHODES, W. W. A cryochemical method for preparing ceramic materials, in *Science of Ceramic*, Stewart, G. H., Ed., British Ceramic Society, v. 4, 1968.
15. SUGIMOTO, T. Preparation of monodispersed colloidal particles, *Advances in Colloids and Interface Science*, 28, pp. 65-108, 1987.
16. LUKASIEWICZ, S. J. MCNAMARA JR, E. P., Spray-drying ceramic powders, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 72, n. 4, pp. 617-624, 1989.
17. ANDERSON, H., KODAS, T. T. SMITH, D. M., Vapor-phase processing of powders: plasma synthesis and aerosol decomposition, *Ceramic Bulletin*, v. 68, n. 5, pp. 981-987, 1989.
18. ELLIS, S. K., MCNAMARA, E. P. Powder synthesis, *Ceramic Bulletin*, v. 68, n. 5. pp. 988-994, 1989.
19. BRADLEY, D. C., MEHROTRA, R. C., GAUR, D. P. *Metal Alkoxides*, Academic Press, New York., chap. 1,2,3, 1978.
20. BRADLEY, D. C. Metal Alkoxides, *Adv. Chem. Ser.*, v. 23, p.1 0-34, 1959.
21. MEHROTRA, R. C. Alkoxides and ~Ikilalkoxides of metais and metalloids, *Inorganic Chem. Acta Rev.* , v. 1, p. 99-142, 1967.

22. MEHROTRA, R. C.. Synthesis and reactions of metais alkoxides, *J. of Non-Cryst. Solids*, v.100, pp.1-15, 1988.
23. BRETZINGER, M., JOSTEN, W. Metal Alkoxides, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Othmer, D. F., Overberger, C. G., Seaborg, G. T., Grayson, M., and Eckroth, D., Eds., Jonh Wiley & Sons, v. 2, p. 117, 1978.
24. BRINKER, J., SCHERER, G. W. The physics and chemistry of sol-gel processing, *Sol-Gel Science*, Academic Press, NewYork, chap. 1,1990.
25. LOCHMANN, L., LIM, D., COUPEK, J. *Ger. Offen. Patent n. 2,035,360*,1971.
26. MAZDIYASNI, K. S. Powder synthesis from metal-organic precursors, *Ceramics International*, v.8, n.2, pp. 42-56, 1982.
27. BRADLEY, D. C. Progress in inorganic chemistry, *Coord. Chem. Rev.*, v. 2, p. 299-306, 1967.
28. BRADLEY, D. C. Polymeric metal alkoxides, organometalloxanes, and organometalloxano siloxanes, "*Inorganic Polymers*", Academic Press, New York, pp. 410-446, 1962.
29. MACKENZIE, J. D. Applications of sol-gel methods for glass and ceramics processing, in *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, Hench, L. L., Ulrich, D. R., Eds., Wiley-Interscience, New York, pp. 15-26, 1984.
30. COLOMBAN, P. Chemical and sol-gel process: the elaboration of ultrafine powders, *L 'industrie Céramique*, v. 792, pp. 186-196,1985. .
31. LIVAGE, J., SANCHES, C., HENRY, M., BABONNEAU, F. Chemical modification of alkoxide precursors, *J. Non-Cryst.Solids*, v. 100, pp. 65-76, 1988.
32. HUBERT-PFALZGRAF, L. G. Alkoxide as molecular precursors for oxide-based inorganic materials:

- opportunities for new materials, *New Journal of Chemistry*, v. 11, n. 10, pp. 663-669, 1987.
33. HAGGERTY, J. S. Growth of precisely controlled powders from laser heated gases, in *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, Hench, L. L., Ed., John Wiley & Sons, N. Y. , cap. 4,1989.
  34. MESSING, G. L., MINEHAN, W. T. Synthesis of glass and ceramic oxide powders from metal alkoxides, *Sol-Gel Science and Technology*, M. A. Aegerter, M. A., Zanotto, E. D., Eds., pp. 402-417,1989.
  35. MAZDIY ASNI, K. S. Chemical synthesis of single and mixed phase oxide ceramics, in *Materials Research Society Symposia Proc.*, vol. 32, *Better Ceramics Through Chemistry-I*, Brinker, C. J., Clark, D. E., and Ulrich, D. R., Eds., p.175-186, Holland, 1984.
  36. RHODES, H. Agglomerate and particle size effects on sintering yttria-stabilized zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* , v.64, pp. 19-22,1981.
  37. THOMAS, I. M. *U. S. Patent n. 3,791,808*,1974.
  38. OZAKI, Y. Influence of aggregates on sintering, *Proceedings of the 53rd Annual Meeting of the Ceramic Soc. of Japan*, pp. 596-601, 1978.
  39. COLOMBAN, P. Sol-gel synthesis and densification of nasicon powders, *Ceramic Powder Science, Advances in Ceramics*, 21, Messing, G. L., Mazdiyasn, K. S., Eds., American Ceram. Soc., pp. 139-154,1987.
  40. FEGLEY JR., BARRINGER B, E. A. Synthesis, characterization and processing of monosized ceramic powders, in *Better Ceramics Through Chemistry-I*, C. J. Brinker and D. R Ulrich Eds., *Materials Research Soc.*, Pittsburgh-PA, pp187-198, 1984.
  41. LANGE, F., CLAUSSEN, M. Some processing requirements for transformation-toughened ceramics, *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, L. L.

- Hench, L. L., Ulrich, D. R., Eds., J. Willey, New York, p.493, 1984.
42. BARRINGER, E. A., 80WEN, H. K., Synthesis and processing of submicrometer ceramic powders, pp. 482- 496 in *Science of Ceramic Chemical Processing*, Hench, L. L., Ulrich, D. R., Eds, 1986.
43. LANGE, F., MARSHALL, D. 8., PORTER, J. R., Controlling microstructure through phase partitioning from metastable precursors: the ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich Eds., J. Willey, New York, pp. 519-532,1988.
44. SEGAL, O. L. Sol-gel processing: routes to oxide ceramics using colloidal disoersions of hydrous oxide and alkoxide intermediates, *J. Non-Cryst. Solids*, Scholze, Ed., v. 63, p.1-2, 1984.
45. COLOM8AN, PH. Gel technology in ceramics, glass-ceramics and ceramic-ceramic composites, *Ceramics International*, 15, pp. 23-50, 1989.
46. ZARZYCKI, J.. Physical-chemical factors in sol-gel process, in *Ceramic Chemical Processing*, Hench, L. L., Ulrich, D. R., Eds.,Gainesville, FL, pp. 21-36,1986. 47. JONAS, J. Kinetics and mechanisms of sol-gel polymerization, *idem* 46, pp. 65-72, 1986.
48. SCHIMIDT, H. Chemical processing up to gelation, *Sol-Gel Science and Technology*, Aegerter M. A., Zanotto, E. D., Eds., Singapore, pp. 61-75, 1989.
49. MEHROTRA, R. C. Present status and future potential of the sol-gel process, *Structure and Bonding*, Berlin, v. 77, pp.1-36, 1992.
50. MEHROTRA, R. C. Reactions and synthetic applications of metal alkoxides, *Proc. Indian Natn. Sci. Acad.* , v. 52, n. 4, pp. 954-972, 1986.



51. MEHROTRA, R. C. Chemistry of alkoxide precursorst *J. Non-Cryst. Solids*, v.121, pp.1-6, 1990.
52. S. TRIPATHI, G. S.t BATWARA, J. M., MEHROTRA, R. C. Alcoholates and alkoxides of ytterbium, *J. of Chem. Soc.(A)t* pp.991-992t 1967.
53. MAZDIYASNI, K. S., LINCH, C. T., SMITH, J. S.. The preparation and some properties of yttrium, dysprosium and ytterbium alkoxides, *Inorganic Chemistry* t v. 5t n. 3t pp. 342-346, 1966.
54. MEHROTRA, R. C. Reaction of the alkoxides of titaniumt zirconium and hafnium with esters, *J. Am. Chem. Society*, v. 76t pp. 2266-2267 t 1954.
55. MAZDIYASNI K. S., BROWN, L. M. Synthesis and some properties of yttrium and lanthanide isopropoxides, *Inorganic Chemistry*, v. 9, n. 12, pp. 2783-2786, 1970.
56. MEHROTRA, R. C. Modification of oxides by polymerization process, *J. Non Crystalline Solids*, v.126t p.1-6, 1992.
57. BRUNISHOZ, G., MAGID, A. R. Preparation of alkoxides for the synthesis of ceramics, *Helv.*, v. 47, p. 14, 1964.
58. PERRIN, D. ATALLI. *Purification ofLaboratoryofChemical*, 3rd editiont 1969.
59. MEHROTRA, R. C. Transition-metal alkoxides, *Acta Chem Review*, v.1, p.99, 1967.
60. PRAES, P. E.t SILVA, M. M. Estudos da síntese e purificação do pentaetóxido de nióbio para obtenção de precursores cerâmicoست *XXXIV Congresso Assoc. Bras. Quim.*, Belém, PA, 1992.
61. MISRA, S. N., MISRA, T. N., MEHROTRA, R. C. Organic compounds of lanthanides elements, *Aust. J. Chem.* , v. 21, pp. 797-800,1968.
62. MANKU, G. S., CHADHA, R. C. Low temperatures sintering through sol-gel routes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v. 34, p.357, 1970.

63. MEHROTRA, R. C., MISRA, S. N., MISRA, T. N. Transition metaloxide gels and colloids, *Ind. J. Chem*, v. 5, p. 372, 1977.
64. MAZDIYASNI, K. S., BROWN, L. M. Cubic phase stabilization of translucent yttria-zirconia at very low temperature, *Analytical Chemistry*, v. 41, n.10, pp. 1243, 1969.
65. BRADLEY. D. C., HOLLOWAY, C. T. Nuclear magnetic resonance of metal alkoxides, *Official Digest, in Proceedings of the Paint, Research Institute*, 35, pp. 487-503, 1965.

## **EXTENDED ABSTRACT**

*In the last two decades there has been a great advance in the field of ceramic powder synthesis, specially to structural and electronic ceramics.*

*Regarding this advance, Mackenzie, ten years ago, said that "ceramics and glasses have transformed gradually from stone age to space age materials".*

*The Ceramic Industry in the early stages relied almost entirely on solid state process to synthesize the powder. With the technological advances and the requirements more and more strict from end users, e.g. electronic, nuclear and spacial industries, the specifications for powders became more and more precise.*

*Thus, in recent years, there has been a definite trend toward chemical synthesis for high quality or complex compounds. A wide aff8y of synthesis routes have been developed for these ceramic compounds.*

*Many advances have oculted in the preparation of powders, forming, and methods of densification. Powders used in electronic ceramics have a crystal chemistry control/ed to produce specific physical properties. Howevel; the methods used to transform the powders into commercial ceramic products are not very different from those used by the chinese thousands of years ago.*

*For many glasses and ceramic products, the limitations of traditional processing are of small consequence. Howevel; there is now little question that traditional processing methods do impose a severe limit on producing products of high reliability for use in severe conditions, e.g. in the devices for spacial utilization. A new approach to producing components for electronic, structural, spacial, or medical applications is needed, if major advances in these areas are to be achieved.*

The goal of ultrastructure processing is the control of the surfaces and interfaces of materials through chemical process during the early stages of formation at scales of 50-1000 Å.

The emphasis in ultrastructure processing is on limiting and controlling physical chemical variability by the production of

unique/homogeneous structures, extremely fine scale second phases, controlled surface composition/ gradients, and unique combinations of physical/ properties.

One of the objectives of this review is to present an approach on the ceramic powders and correlate their characteristics with its own properties.

The microstructural design of ceramics for applications where outstanding superior properties (physical/ and chemical/ ) are required involves mainly the control of density; grain size; size, size distribution and shape of particles; presence of agglomerates and aggregates; chemical/ purity, and the amount and distribution of any second (grain boundary) phases.

There is now a great variety of methods for preparing ceramic powders with physical/ and chemical/ characteristics strictly controlled. Among them, milling, co-precipitation, spray drying, freeze drying, microemulsion, and the so-called sol-gel process. This last method has received special attention in recent years, mainly because of the rheological properties of sol and gel, which allow the production of fibres or coatings and the preparation of highly pure powders with strict control of their particles morphology.

The sol-gel chemistry is based on the inorganic reactions of polymerization. Molecular precursors, mainly metal/alkoxides, are chiefly used. Since M-OR bonds are highly susceptible to react with water; hydrolysis and condensation lead to the formation of a macromolecular net, and ultimately, after drying, to an oxide free of organic impurities.

The present work also describes a preliminary experimental study on the synthesis of the ultrafine lanthanum oxide ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) through the lanthanum isopropoxide ( $\text{La}(\text{iPrO})_3$ ) solution. The effect of different types of alcohols (methanol, ethanol, isopropanol and t-butanol) on the alkoxide reaction was investigated. Moreover; the effects of the ammonia and sodium isopropoxide, as catalysts, to precipitate chloride ions and to increase the reaction speed, and the preparation of lanthanum chloride ( $\text{LaCl}_3$ ) from the gas-solid reaction between commercial lanthanum oxide and ammonium chloride, were analyzed.

In the alkoxide reaction synthesis, lanthanum chloride was dissolved in alcohol under vigorous stirring and inert atmosphere, in a dry chamber. Still in the dry chamber; an excess catalyst was injected into the resulting solution to promote the precipitation of the in-situ generated hydrochloric acid, as ammonium chloride.

Ultrafine lanthanum oxides particles were prepared by the hydrolysis of the diluted lanthanum isopropoxide solution with the addition of a solution of isopropanol and deionized water. For the hydrolysis in acidic medium a HCl solution was used to adjust the pH.

The different chemical species involved in the ultrafine  $\text{La}_2\text{O}_3$  powder synthesis were characterized by several techniques. The distillations were carried out in a rotating evaporator; always with previous washing of the distillation column with ethanol. The size, shape, particle size distribution as well as the presence of agglomerates and/or aggregates were observed from micrograph obtained with scanning electronic microscopy (SEM). Lanthanum isopropoxide was characterized by nuclear magnetic resonance (NMR  $^1\text{H}$ ).

Oxides surfaces are, in general, positively charged in acidic medium and negatively charged in alkaline medium. Thus, in this cases, occurs electrostatic repulsion, which leads to the scattering of the particles in solution. In this study, zeta potential

*measurements of the  $\text{La}_2\text{O}_3$  showed that the zero point of charge is at a pH below 2. So, hydrolysis tests were performed at pH above 4, that is, above the isoelectric point. It was obtained a ultrafine powder; with very small particles, of spherical shapes, with sizes varying between 1,0 and 2,0  $\mu\text{m}$ , with accentuated presence of agglomerates and/or aggregates.*