



Síntese do óxido de alumínio pelo método dos precursores poliméricos (Pechini) na relação 4:1 de ácido cítrico:cátion metálico: efeito da temperatura de calcinação

M. C. Silva*, H. L. Lira, P. C. Ribeiro, N. L. Freitas

Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
Avenida Aprígio Veloso, 882, 58429-900. Campina Grande, Paraíba

(Recebido em 11/11/2013; revisado em 31/03/2014; aceito em 27/09/2014)
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

A tecnologia de nanopós é campo de destaque na ciência uma vez que esses materiais se enquadram nos mais diversos setores quanto a suas aplicações. Esse trabalho objetiva a síntese de óxido de alumínio pelo método dos precursores poliméricos na relação 4:1 de ácido cítrico:cátion metálico e avaliar a influência da temperatura de calcinação nas suas características estruturais e morfológicas. As amostras obtidas após reação foram caracterizadas por análise térmica e DRX. Após calcinação de 500 a 1200°C as amostras foram caracterizadas por DRX, distribuição granulométrica e MEV. Os resultados mostraram que a variação da temperatura de calcinação é suficiente para atingir um mesmo material com distintas características estruturais e morfológicas. A fase mais estável do óxido de alumínio surgiu apenas após calcinação a 1100°C, abaixo de 900°C o material apresentou-se amorfo. No que se refere à morfologia, a variação não foi tão significativa quando comparada à estrutura.

Palavras-chave: Método Pechini; óxido de alumínio; calcinação.

Abstract:

The technology field is nanopowders prominent in science since these materials fall in various sectors regarding their applications. This work aims at the synthesis of aluminum oxide by polymeric precursors in 4:1 ratio of citric acid:metal cation and evaluate the influence of calcination temperature on their structural and morphological characteristics. The samples after reaction were characterized by XRD and thermal analysis. After calcination 500-1200°C the samples were characterized by XRD, SEM and particle size distribution. The results showed that the variation of the calcination temperature is sufficient to achieve a same material with different structural and morphological characteristics. The most stable phase aluminum oxide arose only after calcination at 1100°C, below 900°C, the amorphous material appeared. As regards the morphology, the change was not as significant as compared to the structure.

Keywords: Pechini method; aluminum oxide; calcination.

1. Introdução

O interesse constante na produção de nanopós é algo que cresce por parte de pesquisadores e cientistas uma vez que essa é a chave do sucesso no que se refere às propriedades e conseqüentemente no desenvolvimento da aplicação do material produzido. Esforços têm sido despendidos no intuito de se desenvolver métodos de síntese que possibilitem a obtenção de nanopartículas em uma determinada fase cristalina, com tamanho e morfologia controlada. Fatores esses que são determinantes para que um material possua eficiência de uma determinada aplicação [1].

Dessa forma, parte da busca de pesquisadores na utilização de métodos químicos para a obtenção de nanopós são regidas pelo interesse de se atingir materiais com melhores propriedades estruturais e morfológicas para que esses desempenhem suas funções com maior tempo de vida útil, maior desenvolvimento e melhores características. Dentre

os métodos mais utilizados em laboratório para síntese de pós que estão publicados na literatura estão: sol-gel hidrolítico, métodos hidrotermais e solvotermais [1], reação por combustão [2] e método dos precursores poliméricos [3].

Em meio aos métodos químicos citados, o método dos precursores poliméricos, também conhecido como Pechini, é um processo que permite a síntese de nanopós com tamanho de partícula controlado, alta pureza e homogeneidade química, além de apresentar um custo relativamente baixo e não necessitar de aparelhagem sofisticada para sua realização [3].

Dentre alguns trabalhos reportados recentemente na literatura onde foi efetuada a síntese de pós pelo método dos precursores poliméricos estão: a pesquisa feita por Ribeiro et al. [4] onde os autores sintetizaram e caracterizaram o óxido de silício para se obter uma nano-cerâmica para aplicação como suporte catalítico, Mendes et al. [5] sintetizaram $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ para realização de um estudo sobre a otimização

*Email: mirelecsilva@hotmail.com (M. C. Silva)

dos íons de emissão de érbio, Galvão et al. [6] produziram hexaferritas de bário para avaliar o efeito da morfologia nas propriedades magnéticas do material produzido, Szczeszak et al. [7] sintetizaram nanopós de $La_{1-x}Tb_xBO_3$ para caracterização fotofísica, Tabrizi [8] sintetizou ítrio-alumínio dopado com cério para avaliação da fotoluminescência apresentada pelo material e Silva et al. [9] produziram e caracterizaram TiO_2 onde verificaram que sua produção é adequada para a preparação de membranas cerâmicas.

Um dos exemplos de nanopós sintetizados com sucesso pelo método dos precursores poliméricos é óxido de alumínio. Esse óxido é um dos materiais de engenharia menos dispendioso e de processamento consolidado e sua utilização, em tempos atuais, abrange os mais diversos ramos da engenharia e ciência dos materiais, como em espumas cerâmicas para a indústria do petróleo, agentes ligantes em materiais refratários [10], em compósitos [11], revestimento cerâmico [12], na área de biomateriais, como implantes, por exemplo [13], catálise [14], fabricação de membranas [15], indústria do petróleo [14], agentes ligantes em materiais refratários [10], etc.

É baseado nesse contexto que esse trabalho tem como objetivo a síntese do óxido de alumínio pelo método dos precursores poliméricos, na relação 4:1 de ácido cítrico:cátion metálico, e a realização do estudo da influência da temperatura de calcinação nas características estruturais e morfológicas do produto final.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Os reagentes utilizados para a síntese da alumina foram: ácido cítrico monohidratado, de fórmula química $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, com massa molecular de 210,44 g/mol, nitrato de alumínio, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, de massa molecular 375,13 g/mol e etilenoglicol de fórmula química $C_2H_4O_2$ e massa molecular 62,07 g/mol.

2.2. Métodos

A síntese da alumina pelo método dos precursores poliméricos foi realizada de acordo com a relação molar de cítrico:cátion metálico de 4:1 e o etilenoglicol foi adicionado a uma razão de (40/60)%, em massa de acordo com a metodologia proposta por Pechini (1967) [16]. O cálculo das quantidades dos reagentes empregados na síntese foi realizado com base na estequiometria para obtenção de 10 g de Al_2O_3 .

Inicialmente foi efetuada a diluição do ácido cítrico (82,406 g) em 400 ml de água destilada dentro de um Becker de 600 ml sobre uma placa aquecedora com agitação a 70°C. Após homogeneização completa da solução foi adicionado o nitrato de alumínio (36,778 g). Após 24 h foi acrescentado o etilenoglicol (49,350 cm³) e a temperatura da placa foi elevada para 120°C, onde foi obtida a resina do material que posteriormente foi transportada para um forno mufla a 400°C/1h a uma taxa de aquecimento de 10°C/min para etapa

de pirólise. O material já pirolisado foi desaglomerado em um almofariz e passado em peneira malha #325, segundo a classificação da ABNT, para ser levado a caracterização por análise térmica em um analisador térmico, modelo RB – 3000 – 20, fabricado pela empresa BP Engenharia, com taxa de aquecimento de 12,5°C/min, em atmosfera de nitrogênio, usando um cadinho de platina e faixa de temperatura de 25 a 1000°C. Os pós sintetizados foram levados para etapa de calcinação nas seguintes temperaturas: 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C. Todas as amostras foram caracterizadas por difração de raios X no equipamento citado anteriormente, foi realizada a análise granulométrica em um analisador de tamanho de partículas por difração a laser, marca Cilas, modelo 1064 LD e por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio eletrônico de varredura da Shimadzu, modelo SSX-550.

Para facilitar a interpretação dos resultados, os materiais foram designados como A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11 e A12 para as amostras calcinadas a 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C, respectivamente

3. Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta a curva correspondente à perda de massa durante o aquecimento da amostra sintetizada na proporção 4:1 de ácido cítrico:cátion metálico.

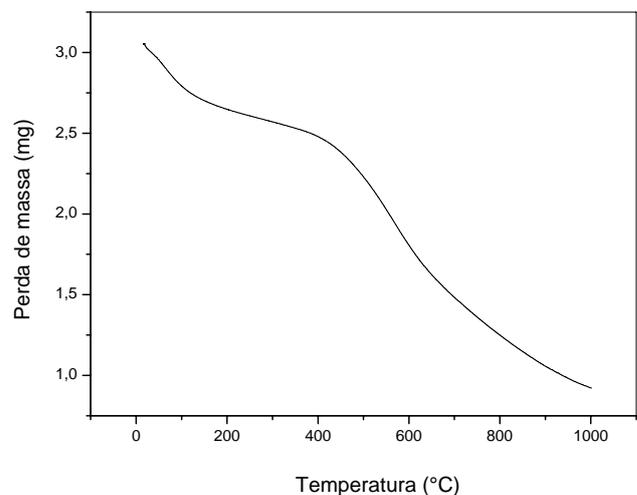


Figura 1. Curva termogravimétrica da amostra sintetizada na proporção 4:1 de ácido cítrico:cátion metálico, antes da etapa da calcinação

De acordo com a curva termogravimétrica observa-se que houve a ocorrência de dois eventos de perda de massa. Uma primeira perda de massa ocorre entre as temperaturas de 15 e 382°C, apresentando um percentual de 18% devido à perda de água proveniente do processo de síntese do material. Uma segunda e maior perda ocorre entre 382 e 1000°C, com uma perda equivalente a 49,8% referente à eliminação da matéria

orgânica presente na amostra. A perda de massa total apresentada pelo material pirolisado foi de 67,8%.

Os eventos referentes à perda de massa apresentados pela amostra são compatíveis com os resultados reportados na literatura quando Zaki [17] utilizou também o método dos precursores poliméricos para síntese do óxido de alumínio.

O material pirolisado é um material que se apresenta altamente desordenado estruturalmente e rico em matéria orgânica. Com a elevação da temperatura tem-se consequentemente a ruptura da cadeia polimérica, ocasionando transformações estruturais no material [18].

A Figura 2 ilustra os difratogramas das aluminas obtidas pelo método dos precursores poliméricos na relação 4:1 de ácido cítrico:cátion metálico calcinadas em diferentes temperaturas.

Com base nos difratogramas percebe-se que a fase do óxido de alumínio, a alumina, surgiu somente após a calcinação a 900°C, abaixo dessa temperatura todas as amostras apresentaram comportamento amorfo.

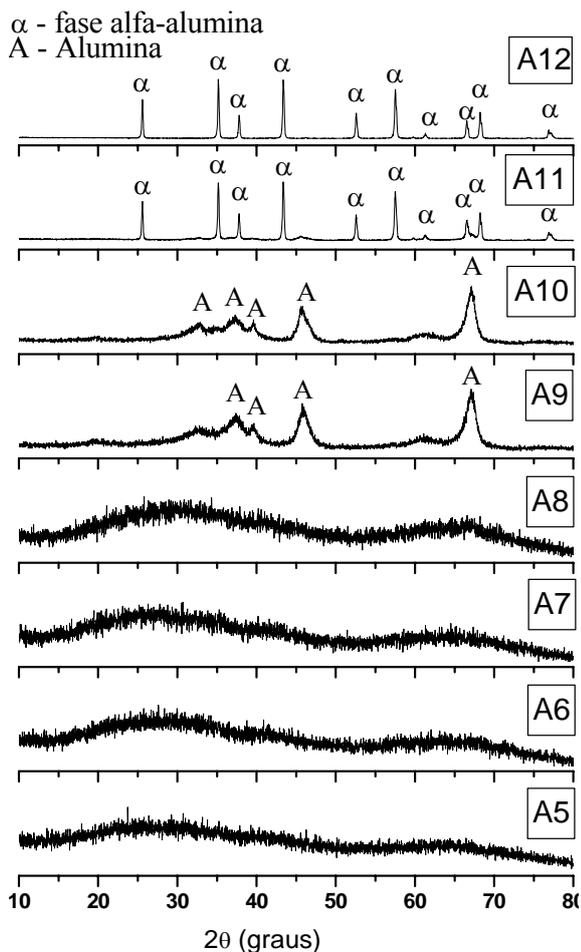


Figura 2. Difratogramas das aluminas sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos na proporção 4:1 de ácido cítrico:cátion metálico

De acordo com alguns trabalhos publicados na literatura, como por exemplo, o trabalho realizado por Ruiz et al. [19], mostrou que um método onde consiste na precipitação de um precursor que contém boemita misturado com um polímero, os autores também obtiveram a fase α -alumina, porém, em temperaturas acima de 1200°C e alguns traços quando calcinada a 1050°C em nitrogênio. Cartaxo et al. [20] conseguiu atingir apenas alguns traços da α -alumina por meio da utilização de ativação química a partir do acetato de alumínio quando calcinada a 1100°C.

Esses resultados mostram que o método dos precursores poliméricos, na proporção 4:1, é eficaz para obtenção da fase estável do óxido de alumínio, a α -alumina.

Todos os difratogramas analisados a partir da temperatura de calcinação na qual foram identificadas fases cristalinas, 900°C, apresentaram linhas do espectro com uma boa largura basal, o que é um bom indicativo da natureza nanométrica das partículas.

Os dados correspondentes a tamanho de cristalito e cristalinidade das aluminas sintetizadas na proporção 4:1 estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Características estruturais obtidas a partir dos dados de difração de raios X das amostras calcinadas

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)	Cristalinidade (%)
A9	06,69	24,78
A10	07,34	26,91
A11	43,75	78,28
A12	49,52	90,95

Os dados contidos na Tabela 1 não contem resultados para as amostras A5, A6, A7 e A8 uma vez que essas apresentaram-se amorfas, ou seja, ausentes de fases cristalinas. As fases referentes às aluminas calcinadas a 900 e 1000°C foram identificadas através da (ficha padrão JCPDF 10-0425) e das aluminas calcinadas a 1100 e 1200°C por meio da (ficha padrão JCPDF 89-7717) e (ficha padrão JCPDF 89-7716), respectivamente.

Com base nos dados apresentados na Tabela 1, observa-se que o aumento na temperatura de calcinação ocasionou o crescimento do tamanho dos cristalitos e da cristalinidade das amostras. Os resultados de tamanho de cristalito evidenciaram o caráter nanométrico das partículas de aluminas com o aumento da temperatura de calcinação. Segundo Ribeiro et al. [18] esse fato é devido ao coalescimento de pequenos cristais com a elevação da temperatura.

Os maiores valores atingidos para tamanho de cristalito e cristalinidade foram de 49,52 nm 90,95%, respectivamente, para a amostra A12. Comparando esses resultados a outros reportados na literatura tem-se que Cordeiro et al. [21] ao sintetizarem alumina por reação de combustão em uma resistência elétrica atingiu tamanho de cristalito de 57 nm e Silva et al. [22] também obtiveram alumina por combustão, em forno mufla e atingiram valores para tamanho de cristalito

de 22,16 e 6,7 nm para aluminas sintetizadas a 800 e 900°C, respectivamente.

A Figura 3 apresenta a curva correspondente aos valores cumulativos para o diâmetro dos aglomerados das aluminas calcinadas em diferentes temperaturas.

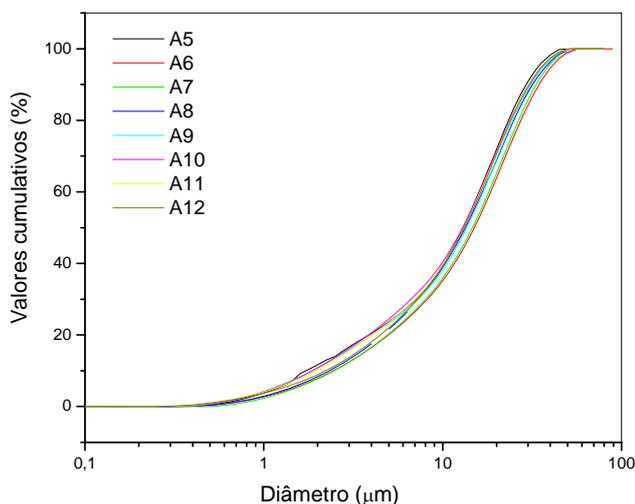


Figura 3. Valores cumulativos referentes à distribuição dos diâmetros dos aglomerados das aluminas

Pode-se observar com base nas curvas ilustradas na Figura 3 que o comportamento da distribuição para os valores dos diâmetros dos aglomerados das aluminas foram todas semelhantes. Todas as amostras apresentam uma maior concentração variando entre 10 e 30 μm .

A Figura 4 ilustra as curvas referentes aos histogramas obtidos durante a análise de distribuição granulométrica das partículas das amostras. Observa-se que as curvas apresentaram uma distribuição de diâmetro de partículas larga e monomodal, com exceção da amostra A5 que ilustrou um pequeno acúmulo de partículas com tamanhos variando entre 1 e 4 μm .

É possível observar também pequenas variações para as bandas do histograma das amostras A6 e A7 que apresentaram-se um pouco mais simétricas que o restante.

A Tabela 2 apresenta os resultados do diâmetro mediano dos aglomerados das partículas das aluminas em função do aumento da temperatura de calcinação.

Percebe-se que a elevação da temperatura de calcinação não variou de forma seqüencial o comportamento do diâmetro mediano dos aglomerados. O maior valor foi atingido pela amostra calcinada a 600°C com o valor de 15,03 μm e o menor valor foi alcançado pela amostra calcinada a 900°C com o valor de 13,65 μm .

A seqüência do maior para o menor valor obedeceu a seguinte ordem: 15,03; 14,62; 14,60; 13,65; 13,40; 13,19; 13,15 e 12,92 μm para as amostras A6, A5, A7, A9, A8, A12, A11 e A10, respectivamente.

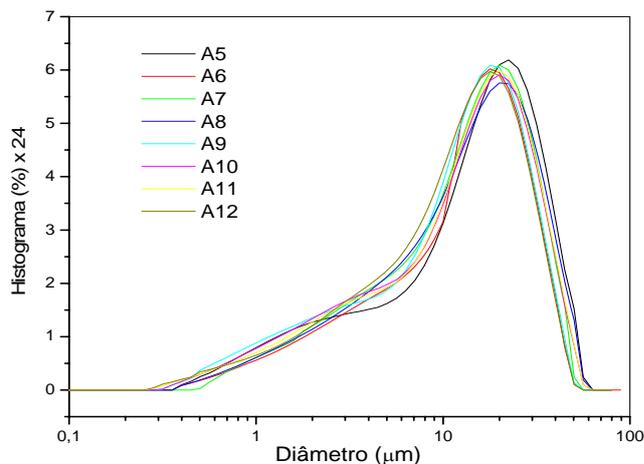


Figura 4. Histogramas de distribuição de partículas das amostras de aluminas sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos

Tabela 2. Diâmetro médio dos aglomerados das amostras de alumina

Amostras	Diâmetro médio dos aglomerados (μm)
A5	14,62
A6	15,03
A7	14,6
A8	13,4
A9	13,65
A10	12,92
A11	13,15
A12	13,19

Segundo Lange [23], aglomerados com tamanhos maiores que 5 até 10 μm são caracterizados como duros (*hard*) de difícil desaglomeração. Acima de 10 μm são considerados agregados. Aglomerados formados por partículas sem pré-sinterização (partículas ligadas por forças fracas) e com alta porosidade interpartícula são considerados moles (*soft*); aglomerado constituído por partículas com e sem pré-sinterização (forças fracas e fortes interpartícula), com baixa porosidade interpartícula são definidos ou caracterizados como duros (*hard*) e quando só existem partículas pré-sinterizadas (forças fortes interpartícula) e sem porosidade intergranular são caracterizados como agregados [21].

Alvez [24] afirma que a distribuição do tamanho de partículas junto à dependência da pureza química, densidade, estrutura do pó e distribuição do tamanho de poros no material são responsáveis pelas principais propriedades da alumina, dentre elas: a alta estabilidade térmica, baixa condutividade térmica, alta resistividade elétrica e alta resistência química. O que justifica a importância da caracterização estrutural da alumina para direcioná-las a distintas aplicações.

A Figura 5 ilustra as micrografias das aluminas obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

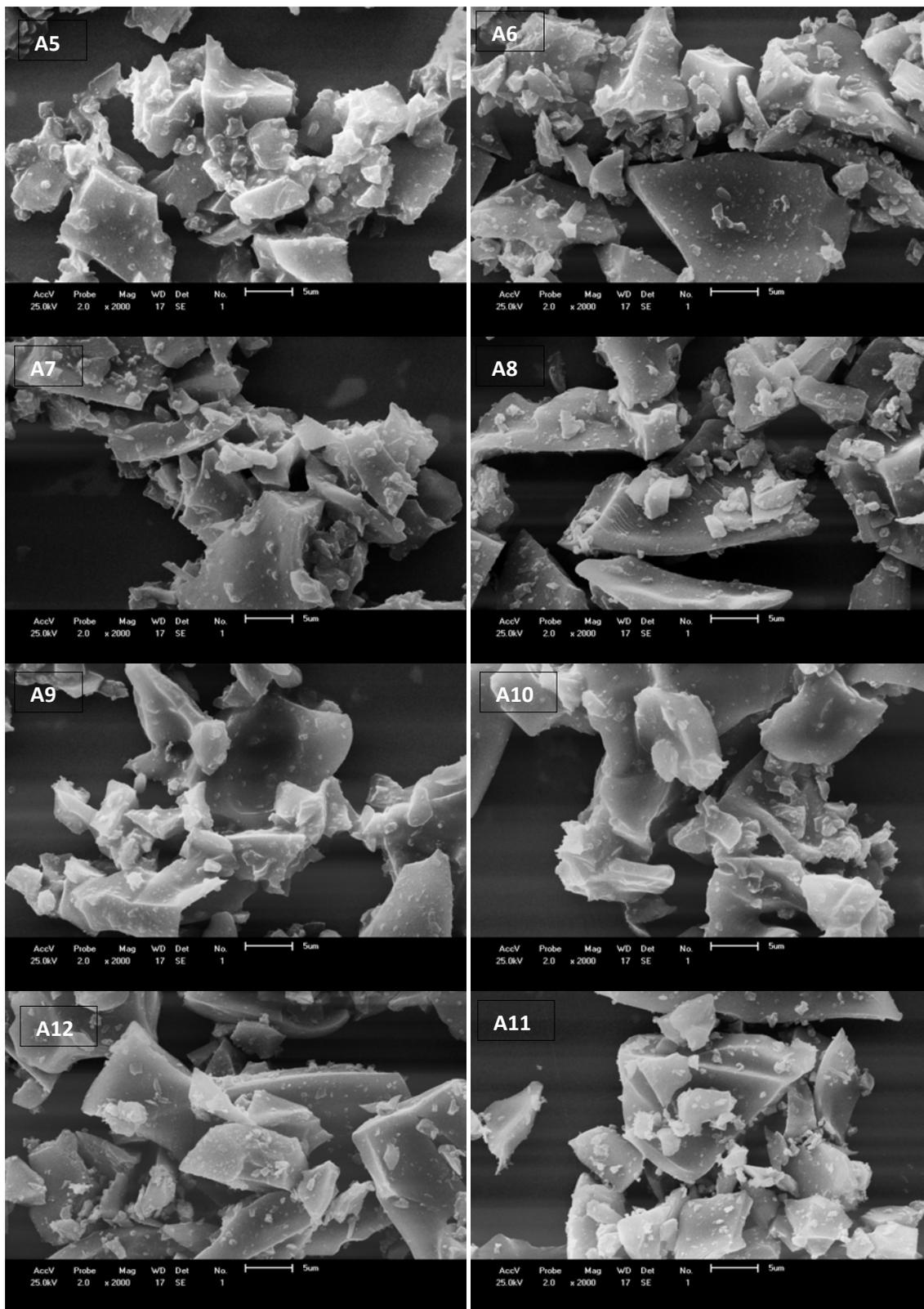


Figura 5. Micrografias das aluminas sintetizadas na proporção 4:1 de ácido cítrico:cátion metálico calcinadas em diferentes temperaturas

De acordo com as micrografias percebe-se pouca variação na morfologia das aluminas quando variada a temperatura de calcinação. Em geral as partículas estão distribuídas aleatoriamente, com geometrias variadas em tamanhos diferentes junto a aglomerados na forma de placas com aspecto de densidade elevada

Essa mesma morfologia das partículas, com aspecto de placas, também foi observado por Bitencourt et al. [25] quando sintetizaram alumina pelo método dos precursores poliméricos e as calcinaram a 1100°C.

Segundo Tanaka et al. [26], apresentando-se sob diferentes graus de hidratação, as aluminas podem ser obtidas com diferentes propriedades morfológicas e texturais, dependendo das condições empregadas durante a síntese do hidróxido precursor e do tratamento térmico de transformação deste hidróxido em uma alumina de transição.

Verifica-se também que não houve esfericidade das partículas para nenhuma das temperaturas avaliadas, porém, em um estudo realizado por Silva et al. [27], os autores concluíram utilizando alumina comercial que o efeito prejudicial da não esfericidade das partículas pode ser, na realidade, compensado pela otimização da distribuição granulométrica global.

4. Conclusões

De acordo com os dados obtidos na presente pesquisa conclui-se que a variação na temperatura de calcinação do óxido de alumínio sintetizado pelo método dos precursores poliméricos é suficiente para atingir diferentes estruturas e morfologias do mesmo. Os resultados reportados nessa pesquisa trás uma lista de caracterizações que auxiliam pesquisadores que buscam uma determinada característica do óxido de alumínio para direcioná-la a uma aplicação específica.

Referências

- [1] Mourão, H. A. J. L., Mendonça, V. R. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Química Nova*, 32 (8), 2181-2190, 2009.
- [2] Costa, A. C. F. M., Sarubo-Junior, P., Vieira, D. A., Silva, V. J., Barros, T. S., Cornejo, D. R., Kiminami, R. H. G. A. Síntese, por reação de combustão em forno de microondas, de nanoferritas de níquel dopadas com cromo. *Cerâmica*, 55 (1), 78-83, 2009.
- [3] Costa, A. C. F. M., Vilar, M. A., Lira, H. L., Kiminami, R. H. G. A., R. H. Gama, L. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. *Cerâmica*, 52 (1), 255-259, 2006.
- [4] Ribeiro, P. C., Kiminami, R. H. G. A., Costa, A. C. F. M. The effect of the morphology on the magnetic properties of barium hexaferrite synthesized by Pechini method. *Materials Letters*, 115, 38-41, 2014.
- [5] Mendes, A. C., Maia, L. J. Q., Paris, E. C., Li, M. S. Solvent effect on the optimization of 1.54 μm emission in Er-doped Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ powders synthesized by a modified Pechini method. *Current Applied Physics*, 13 (1), 1558-1565, 2013.
- [6] Galvão, S. B., Lima, A. C., Medeiros, S. N., Soares, J. M., Paskocimas, C. A. Nanosilica synthesized by the Pechini method for potential application as a catalytic support. *Ceramics International*, 40 (1) 2035-2039, 2014.
- [7] Szczeszak, A., K, K., Lis, S. Photophysical characterization of La_{1-x}Eu_xBO₃ and La_{1-x}Tb_xBO₃ nanopowders synthesized by sol-gel Pechini method. *Optical Materials*, 35 (6), 1297-1303, 2013.
- [8] Tabrizi, H. Synthesis and luminescence properties of YAG:Ce nanopowder prepared by the Pechini method. *Advanced Powder Technology*, 23 (3), 324-327, 2012.
- [9] Ribeiro, P. C., Costa, A. C. F. M., Kiminami, R. A., Sasaki, J. M., Lira, H. L. Caracterização estrutural e morfológica de nanocristais de TiO₂ pelo método Pechini. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 5 (3), 45-50, 2010.
- [10] Rocha, C. D., Santos, M. A. P., Melo, J. M., Souza, A. R. C., Costa Neto C. A. Influência dos parâmetros de processamento e sinterização sobre o controle dimensional relativo de cerâmicas à base de alumina com geometria hemisférica. *Cerâmica*, 59 (1), 501-507, 2013.
- [11] Baudín, C. Processing of alumina and corresponding composites. *Comprehensive Hard Materials* 2, 1, 31-72, 2014.
- [12] Adraider, Y., Pang, Y. X., Nabhani, F., Hodgson, S. N., Sharp, M. C., Waidh, A. Al- Laser-induced deposition of alumina ceramic coating on stainless steel from dry thin films for surface modificatio. *Ceramics International*, 40 (4), 6151-6156, 2014.
- [13] Kurtz, S. M., Kocagöz, S., Arnholt, C., Huet, R., Ueno, M., Walter, W. L. Advances in zirconia toughened alumina biomaterials for total joint replacement. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 31 (1), 107-116, 2014.
- [14] Ishihara, A., Itoh, T., Nasu, H., Hashimoto, T., Hydrocracking, T. of 1-methylnaphthalene/decahydronaphthalene mixture catalyzed by zeolite-alumina composite supported NiMo catalysts. *Fuel Processing Technology*, 116 (1), 222-227, 2013.
- [15] Lee, K. P., Mattia D. Monolithic nanoporous alumina membranes for ultrafiltration applications: Characterization, selectivity-permeability analysis and fouling studies. *Journal of Membrane Science*, 435 (1), 52-61, 2013.
- [16] Pechini, M. P. Metedology of preparing lead and alkaline: earth, litanates and niobates and coating. Method using the same to for a capacitor. *Us Patent* 3.330.697, Jul. 1967.
- [17] Zaki, T., Kabel, K. I., Assan, H. H. Preparation of high

- pure α -Al₂O₃ nanoparticles at low temperatures using Pechini method. *Ceramics International*, 38, 3, 2021-2026, 2012.
- [18] Ribeiro, P. C. Avaliação da relação ácido cítrico/cátions metálicos na estrutura e morfologia de nanopós de TiO₂ sintetizado pelo método Pechini para uso como fotocatalisador. 2011. 105f. Tese (Doutorado Em Ciências e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação da Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.
- [19] Ruiz, M. M. M., Maqueda, L. A. P., Cordero, T., Balek, V., Subrt, J., Murafa, N., Cosp, J. P. High surface area α -alumina preparation by using urban waste. *Ceramics International*, 35 (6), 2111-2117, 2009.
- [20] Cartaxo, J. M., Galdino, M. N., Menezes, R. R., Ferreira, H. S., Neves, G. A. Síntese de alumina- α utilizando acetato de alumínio. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 6 (3), 194-197, 2011.
- [21] Cordeiro, V. V., Freitas, N. L., Viana, K. M. S., Dias, G., Costa, A. C. F. M., Lira, L. Influence of the external heating type in the morphological and structural characteristics of alumina powder prepared by combustion reactio *Materials Science Forum*, 660 (61), 58-62, 2010.
- [22] Silva, M. C., Costa, A. C. F. M., Lira, H. L., Freitas, N. L. F. Effect of Reaction Temperature in the Alumina Preparation by Combustion in a Muffle Furnace. *Materials Science Forum*, 775–776 (1), 687-691, 2014.
- [23] Lange, F. F. *Rockwell International Science Center, American Ceramic Society*, 67, 83, 1989.
- [24] Alves, A. K. Obtenção e controle da morfologia de aluminas sintetizadas por sol-gel. 2005. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais), PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul.
- [25] Bitencourt, J. F. S., Ventieri, A., Gonçalves, K. A., Pires, E. L., Mittani, J. C. Tatumi, S. H. A comparison between neodymium doped alumina samples obtained by Pechini and sol-gel methods using thermo-stimulated luminescence and SEM. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356 (52–54), 2956-2959, 2010.
- [26] Tanaka, L. B. H., Izario Filho, J., Monteiro, W. R., Zacarias, M. A. J. Rodrigues, A. J. Cortez, G. G. Síntese e caracterização de aluminas para aplicação como suporte de catalisador. *INPE ePrint*, 2 (1), 1-6, 2004.
- [27] Silva, A. P., Segadães, A. M., Devezas, T. C. Aplicação de métodos estatísticos na otimização da densidade de empacotamento de distribuições de pós de alumina. *Cerâmica*, 50 (1), 345-354, 2004.