

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PRECURSORES DE ALUMINA E ALUMINA PARA USO EM NANOCOMPÓSITOS

M. L. P. Antunes*, H. Souza Santos** e P. Souza Santos***

*Av. Três de março,511 – Cep.:18087-180 – Sorocaba – S.P. - Brasil ,
malu@sorocaba.unesp.br - UNESP/ Campus Experimental de Sorocaba.

Instituto de Física da USP (S.P.); * Escola Politécnica da USP (S.P.)

RESUMO

Com a evolução da tecnologia de materiais nanoestruturados, principalmente na década de noventa, foi possível observar que produzir compósitos de matriz de alumina com inclusões nanométricas de outros compostos apresentavam uma significativa melhora nas propriedades mecânicas destes compósitos. Desde então, o estudo da produção e caracterização de matérias nanoestruturadas têm atraído grande interesse científico. Nessa perspectiva, este trabalho tem por objetivo apresentar um procedimento experimental para obtenção de nordstrandita (hidróxido de alumínio) com dimensões nanométricas. A síntese de nordstrandita a partir de alumínio amalgamado em solução de etileno glicol permite que sejam controladas as dimensões dos cristais produzidos. Esse controle pôde ser confirmado por difração de raios-X e por microscopia eletrônica de transmissão. Foi feito também um estudo da transformação térmica desse material, o qual possibilitou identificar as aluminas de transição que possuem potencial para produzirem alumina com dimensões nanométricas.

Palavras-chave: aluminas; hidróxido de alumínio, microscopia eletrônica, nanocompósitos

INTRODUÇÃO

As cerâmicas de aluminas têm sido amplamente utilizadas em aplicações industriais como elementos estruturais, pois caracterizam-se por possuir baixa massa específica, estabilidade a elevadas temperaturas, elevada dureza e alta resistência ao desgaste e ao ataque químico (GITZEN, 1970; KINGERY, 1976).

Com o advento da nanotecnologia, e em especial na década de noventa, uma pesquisa liderada por Niihara (NIIHARA, 1991) mostrou que compósitos de matriz de alumina com inclusões nanométricas apresentavam uma significativa

melhora em suas propriedades mecânicas. Desde então o estudo da produção e caracterização de matérias nanoestruturadas têm atraído grande interesse, uma vez que há a possibilidade de melhoria das diversas propriedades que esses materiais podem ter em comparação aos materiais obtidos pelos processos convencionais.

Os materiais nanoestruturados podem ser definidos como sistemas que contém pelo menos uma característica microestrutural com dimensões nanométricas (dimensões menores que 100nm) que possam ser responsáveis por características peculiares em suas propriedades (BROOK, 1993; STERNITZKE, 1997).

Mais recentemente, nanopartículas de aluminas vêm sendo utilizadas em porcelanato para aumentar a resistência mecânica. Também têm sido adicionadas a plásticos, borrachas, tintas, cimento etc com o intuito de se obter produtos com características muito superiores se comparados aos convencionais.

O óxido de alumínio, também chamado de alumina, tem como seu precursor um dos hidróxidos de alumínio (ex. gibsitita, baierita, boehmita etc), que após processamento térmico se transformam em alumina (WEFERS, 1987; MACZURA, 1982). O processo de transformação térmica do hidróxido em alumina alfa (α - Al_2O_3) ocorre em temperaturas acima de 1000°C, é um processo irreversível. As aluminas formadas a partir dos hidróxidos de alumínio a temperaturas abaixo de 1000°C são chamadas de aluminas de transição, sendo elas: γ - Al_2O_3 , θ - Al_2O_3 , δ - Al_2O_3 , η - Al_2O_3 , χ - Al_2O_3 e κ - Al_2O_3 (WEFERS, 1987).

O objetivo deste trabalho é produzir hidróxidos de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$ -nordstrandita) com dimensões nanométricas, sintetizados a partir de alumínio amalgamado em solução de etileno glicol, caracterizando o material obtido por difração de raios-X (DRX), difração eletrônica de área selecionada (DEAS), microanálise por raios-X (EDS/MET), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). E apresentar também, um estudo da transformação térmica desse material, de modo que seja possível identificar as aluminas de transição que possuem potencial para produzirem alumina de dimensões nanométricas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação do $\text{Al}(\text{OH})_3$

O hidróxido de alumínio, nordstrandita, foi obtido pela reação de folhas de alumínio amalgamado, à temperatura ambiente, com solução de etileno glicol. As folhas de alumínio foram amalgamadas em solução de 1% de cloreto de mercúrio-II por três minutos. Estas foram lavadas em água destilada, para eliminação de Cl e imersas em solução de etileno glicol (20%) para produção do hidróxido de alumínio.

Tratamento Térmico

O hidróxido produzido foi seco a 70°C, convertendo-se em pó. Este foi queimado em forno EDG, por três horas à máxima temperatura variando de 300°C a 1300°C.

Métodos de Caracterização

O hidróxido produzido foi caracterizado por difração de raios-X (DRX), difração de área selecionada (SAED) e microanálise de raios-X usando EDS/MET, técnicas que permitiram identificar o hidróxido produzido. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) permitiu caracterizar a morfologia dos microcristais. A estrutura e formato das aluminas de transição formadas na transformação térmica da nordstrandita foram observadas por MEV, MET, EDS e SAED.

Os principais equipamentos e técnicas utilizadas estão descritos a seguir:
Difração de raios-X (DRX) – O equipamento utilizado foi um difratômetro Philips X'Pert Modelo MPD (PW3050/10) usando radiação K-alfa do cobre operando a 40kV e 40mA.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – Utilizou-se um microscópio eletrônico JEOL modelo JSM 840A, operado a 25kV. As amostras observadas foram recobertas com ouro.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) – o pó foi seco e preparado sobre telas recobertas com carbono utilizadas em microscópios eletrônicos de transmissão. As preparações foram analisadas em um microscópio eletrônico de transmissão Philips CM200, operado a 200kV, que permitiu obter micrografias eletrônicas, difração de área selecionada (SAED) e microanálise por raios-X usando um EDS/MET.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A identificação do hidróxido produzido foi obtida através da difração de raios-X e microanálise de raios-X (EDS). Os resultados de EDS confirmam apenas a presença de Al e O, não demonstrando nenhum pico correspondente a presença de Hg, portanto não havendo contaminação desse elemento nos hidróxidos produzidos. O diagrama de raios-X permitiu identificar a formação do hidróxido de alumínio conhecido como nordstrandita. A figura 1 mostra um diagrama de difração de raios-X do hidróxido resultante da reação de folhas de alumínio amalgamado e solução de etileno glicol, que permite identificar picos correspondentes à cristalização da nordstrandita. No início do diagrama observa-se também um pico largo correspondente a $d=0,64\text{nm}$ identificado como pseudoboemita, que se recristaliza formando a nordstrandita.

As partículas de nordstrandita foram mantidas em solução-mãe por até seis meses. Os hidróxidos de alumínio quando mantidos em meio aquoso, sofrem com o passar do tempo, um processo denominado, em química coloidal, de “envelhecimento” (SOUZA SANTOS, 1990; KOLTHOFF, 1947). Desta forma o tempo de envelhecimento, ou o tempo em que o hidróxido é mantido em solução-mãe, permite alterar a forma dos cristais de nordstrandita.

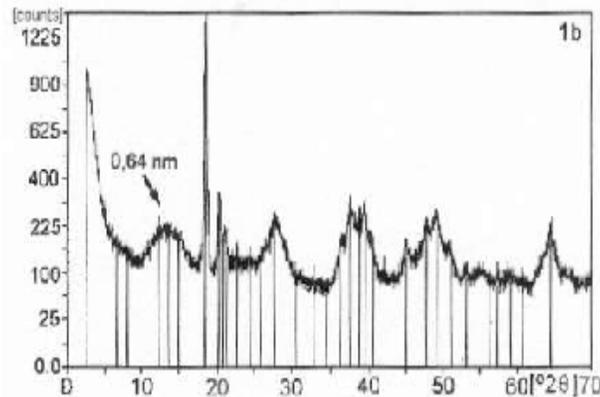


Figure 1 – DRX de cristais de nordstrandita

Após, duas semanas mantidos em solução-mãe, as imagens dos cristais obtidas por MET permitem identificar fibras de pseudoboemita se formando. Com quarenta e cinco dias de envelhecimento, se formam pequenas partículas de dimensão de $0,1\mu\text{m}$. A identificação desses cristais foi feita por DEAS, o que permitiu identificá-las como cristais de nordstrandita. Após dois meses, são observadas partículas como apresentadas na figura 2, onde placas com pelo menos uma dimensão nanométrica começam a surgir junto às fibras. Os cristais mantidos em solução-mãe por mais de dois meses aumentam suas dimensões, pela superposição de placas até que aos seis meses observa-se o formato apresentado pela literatura (ANTUNES, 2002) para partículas de nordstrandita (figura 3).

É possível, portanto, controlar o tamanho das partículas de nordstrandita produzidas pelo tempo em que estas são mantidas em solução mãe. O controle do tamanho das partículas é fundamental para que se tenha o controle microestrutural dos nanocompósitos que se quer produzir com esse material.

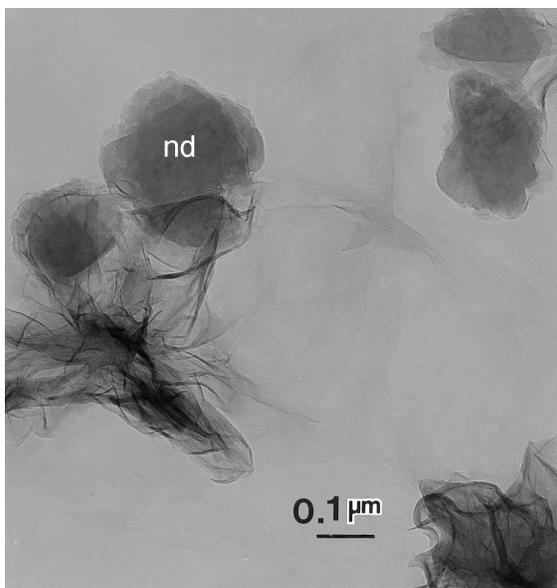


Figura 2 – cristais de hidróxido de alumínio com 2 meses de envelhecimento.

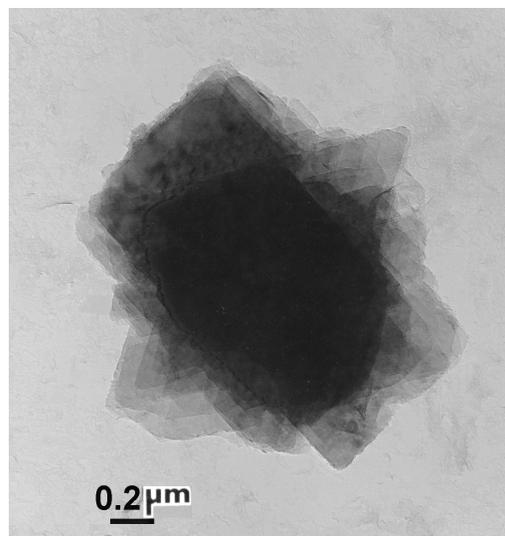


Figura 3 – cristal de hidróxido de alumínio com 5 meses de envelhecimento.

Tratamento Térmico

O Hidróxido de alumínio produzido foi queimado a diferentes temperaturas para que fosse feito um estudo das aluminas de transição que são obtidas a partir desse precursor. A seguir descreve-se os resultados obtidos para a queima desse material.

Temperatura: 500°C - A esta temperatura a estrutura triclínica da nordstrandita se transforma em eta-alumina (estrutura cubica $a=b=c=7,9\text{Å}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) a partir da desidroxilação da nordstrandita. Percebe-se formação de poros nas partículas observadas ao microscópio eletrônico de transmissão.

Temperatura: 700°C - eta-alumina continua presente, e pode ser identificada por SAED. O formato inicial dos cristais não se altera. Internamente observam-se poros na estrutura da partícula. Detecta-se também gama-alumina, proveniente da queima da pseudoboemita fibrilar que existe como um produto intermediário na formação da nordstrandita.

Temperatura: 900°C - A identificação por SAED, observa-se uma mistura de eta- e theta-aluminas (estrutura triclinica $a=11,24\text{Å}$ $b=5,721\text{Å}$ $c=11,74\text{Å}$, $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=103,33^\circ$) observadas com pseudomorfismo de formato de estrela. A coexistência

de eta e teta-aluminas, na queima da nordstrandita a 900°C indica que a essa temperatura deve ocorrer a transição de uma fase para a outra.

Temperatura: 1200°C – Observa-se a presença de alfa-alumina, identificada por SAED, nota-se também a coalescência das placas.

Estas observações, além de permitirem identificar as aluminas de transição obtidas a partir do precursor nordstrandita, permitiram também observar que as dimensões iniciais do precursor não se alterou com a queima. Sendo assim, pode se afirmar que as aluminas obtidas mantêm as mesmas dimensões do hidróxido precursor.

CONCLUSÕES

A partir de alumínio amalgamado e etileno glicol se obtém cristais de hidróxido de alumínio conhecido como nordstrandita. O formato e tamanho dos cristais podem ser controlados pelo tempo em que são mantidos em solução-mãe, o que possibilita obter cristais com dimensões nanométricas.

A transformação térmica permitiu identificar as aluminas de transição que podem ser obtidas a partir desse hidróxido. Foram obtidas as aluminas: eta-alumina (até 700°C), theta-alumina (700°C até 1000°C) e alfa alumina (1100°C).

A morfologia inicial do hidróxido é mantida para as aluminas de transição obtidas, permitindo que, ao se controlar o tamanho e formato dos cristais do hidróxido precursor, controle-se também as características que são transmitidas para as aluminas obtidas. Desta forma o controle das dimensões nanométricas do precursor influenciará nas dimensões das aluminas a serem utilizadas na produção de nanocompósitos.

REFERÊNCIAS

ANTUNES, M.L.P.; SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P. Characterization of aluminium hydroxide microcrystals formed in some alcohol-water solutions. **Mat. Chem. Phys.**, v. 76, p.243-249, 2002.

BROOK, R.J.; MACKENZIE, R.A.D., Nanocomposite materials. **Composite Material**, v.14, p. 27-30, 1993.

GITZEN, W.H. *Alumina as a ceramic material*. Ohio: American Ceramic Society, 1970.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. *Introduction to ceramics*. New York: John Wiley and Sons, 1976.

KOLTHOFF, I.A.E.; SANDELL, E.B. *Textbook of qualitative Analyses*. New York: John Wiley and Sons, 1947.

MACZURA, G.; GOOBDOY, K.P.; KOENG, J.J. Aluminium Compounds. In: Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, v.2, New York, 1982.

NIHARA, K.; New design concept of structural ceramics—ceramic nanocomposites. *J. Ceram. Soc. Japan.*, v.99, p. 974-982, 1991.

SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H.; FREITAS NEVES, R.; Sobre envelhecimento em meio aquoso de precipitados de hidróxidos de alumínio tendo dimensões coloidais. *Cerâmica*, v. 36, p.120, 1990.

STERNITZKE, M. Review: Structural Ceramic nanocomposites. *J. of the European Ceramic Society*, v.17, p.1061-1082, 1997.

WEFERS, K.; MISRA, C. *Oxides and Hydroxides of Aluminium*. Alcoa Technical Paper N° 19, 1987.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ALUMINA PRECURSOR AND ALUMINA TO BE USED AS NANOCOMPOSITE

ABSTRACT

With the evolution of nanomaterials technology, mainly in the 90s, it was possible to observe produced composites with alumina matrix and nanomaterial as reinforcing materials. It results in a significant improvement of mechanical proprieties of these composites. Thenceforth the study of synthesis and characterization of nanostructured materials has attracted great scientific interest. In this perspective, the aim of this work is to present an experimental procedure to obtain nordstrandite (aluminum hydroxide) with nanometric dimensions. Nordstrandite synthesis, obtained by the reaction of slightly amalgamated aluminum foil with aqueous ethylene glycol, which allows the control of the size of crystal produced. This control could be confirmed by X-Ray Diffraction and Electron Microscopy. Thermal transformation study is also

presented. This study allowed the identification of transition aluminas that have potential to produce nanometric aluminas.

Key-words: Aluminas; Aluminum hydroxide; Electron microscopy; nanocomposite.