

SÍNTESE DE ALUMINA- α UTILIZANDO ATIVAÇÃO QUÍMICA E ENERGIA POR MICROONDAS

J.M. Cartaxo⁽¹⁾, M.N.Galdino⁽¹⁾, L.F.A.Campos⁽²⁾,
R. H. G. A. Kiminami⁽³⁾, R.R.Menezes⁽²⁾, G.A.Neves⁽¹⁾

⁽¹⁾Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande – R. Leontina Tavares de Macedo, 53, Nova Brasília, CEP 58406-870, Campina Grande – Paraíba – juliana@dema.ufcg.edu.br ,

⁽²⁾Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba.

⁽³⁾Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos.

RESUMO

Com o grande avanço tecnológico da alumina, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar a alumina- α utilizando ativação química e energia por microondas a partir do nitrato de alumínio como precursor. Os pós sintetizados foram caracterizados por difração de raios X, análise térmica (ATG e DTA) e área superficial por BET. O processo de ativação química foi realizado variando a concentração da solução ácida e tempo de exposição do material à solução. Os resultados obtidos comprovaram a eficácia da ativação química bem como da utilização de microondas, acelerando o processo de síntese. Com os resultados das análises térmicas pode-se observar a decomposição térmica bem como as possíveis temperaturas de nucleação de novas fases da alumina. Os resultados das difrações de raios X comprovaram que os pós sintetizados por microondas durante 20 minutos apresentam a estrutura da alumina- α com áreas específicas variando entre 3 a 15m²/g e diâmetros de poros entre 190 a 485nm.

Palavras-chave: Alumina alfa, ativação química, microondas.

INTRODUÇÃO

A alumina alfa tem aplicações variadas nos mais diversos setores tecnológicos, tais como em microeletrônica, refratários, catalise, óptica⁽¹⁻⁴⁾, etc. Existem várias técnicas para a síntese de alumina alfa tais como processo sol-gel, spray pirólise, combustão, eletroquímica, dentre outras. Uma das grande dificuldade do processamento de pós ultrafinos deve-se a facilidade de se formar aglomerados que afetam as propriedades finais, por exemplo, baixa densificação.

A tecnologia de microondas aplicada a materiais beneficia-se das características do aquecimento rápido, mas também, de peculiaridades do aquecimento por microondas, tais como o “efeito microondas”^(5;6).

Características do processamento com microondas sugerem que o aquecimento com microondas intensifica as taxas de densificação e cinética dos processos. Na maioria dos trabalhos abordando processamento com a utilização de microondas reporta-se algum tipo de aceleração no processo, aceleração essa comumente manifestada através da redução no tempo e/ou temperatura de sinterização ou com maiores taxas de reação e/ou cinéticas de reações, que são significativamente diferentes das observadas no processamento convencional^(7;6). Refletindo-se em aceleração nos processos de síntese e sinterização de cerâmicas eletrônicas e óxido de titânio⁽⁶⁻⁸⁾.

Trabalhos recentes abordaram a síntese de alumina alfa utilizando microondas e foi observado que a energia por microondas acelerou a cinética de reação bem como a evolução estrutural e morfologia da alumina obtida⁽⁹⁻¹⁰⁾. Outros estudaram o uso do nitrato de alumínio como precursor utilizando como métodos de síntese o processo sol-gel e spray pirólise para obtenção de alumina alfa^(9;11).

Nesse contexto esse trabalho tem por objetivo sintetizar a alumina alfa utilizando ativação química e energia por microondas a partir do nitrato de alumínio como precursor.

MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta pesquisa foram utilizados: nitrato de alumínio PA ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (VETEC) e ácido nítrico PA (HNO_3) (CINETICA). Tanto a matéria-prima como os pós sintetizados foram caracterizados através de difração de raios X, análise térmica

(ATG e DTA) e área superficial por BET. O precursor foi decomposto a uma temperatura de 650°C e submetido a tratamento ácido com soluções de 0,5M e 2M de HNO₃, variando o tempo de tratamento. Em seguida os pós sintetizados foram calcinados através de energia por microondas operando com freqüência de 2,45GHz na potência de 1,6kW com tempos de irradiação de 15 e 20 minutos, utilizando um sistema susceptor para facilitar o aquecimento do material.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 representa as curvas de Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimétrica (ATG) do nitrato de alumínio. Observam-se regiões bem definidas de perda de massa: até aproximadamente 100°C e até aproximadamente 500°C associadas provavelmente à eliminação de água livre, adsorvida e queima do nitrato, respectivamente, verificando-se a necessidade de uma calcinação prévia até aproximadamente 500°C para a sua total decomposição. Verifica-se também que picos endotérmicos por volta de 86° e 148°C provavelmente relacionadas à água presente no material e a decomposição do nitrato de alumínio. Há uma variação brusca na linha de base por volta de 1000°C na curva da análise térmica diferencial indicando, possivelmente, uma modificação da capacidade calorífica do material. Acredita-se que essa mudança pode está associada à nucleação (formação) de uma nova fase.

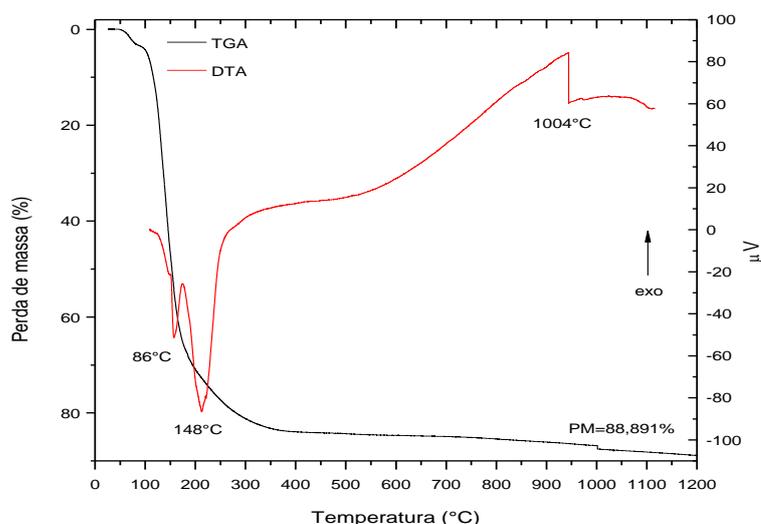


Figura 1: Curva de DTA e ATG do nitrato de alumínio.

A Figura 2 representa os difratogramas do nitrato de alumínio após calcinação a 650°, 850°, 1000° e 1100°C. Observa-se que após calcinação a 650°C o material obtido é amorfo. Após as calcinações de 850° e 1000°C os materiais apresentaram uma baixa cristalinidade, com presenças de alumina nas fases gama (γ) e alfa (α) e para a temperatura de 1000°C observa-se picos relacionados às fases gama e alfa. Para a temperatura de 1100°C pode-se perceber um material com boa cristalinidade e com picos característicos da alumina alfa.

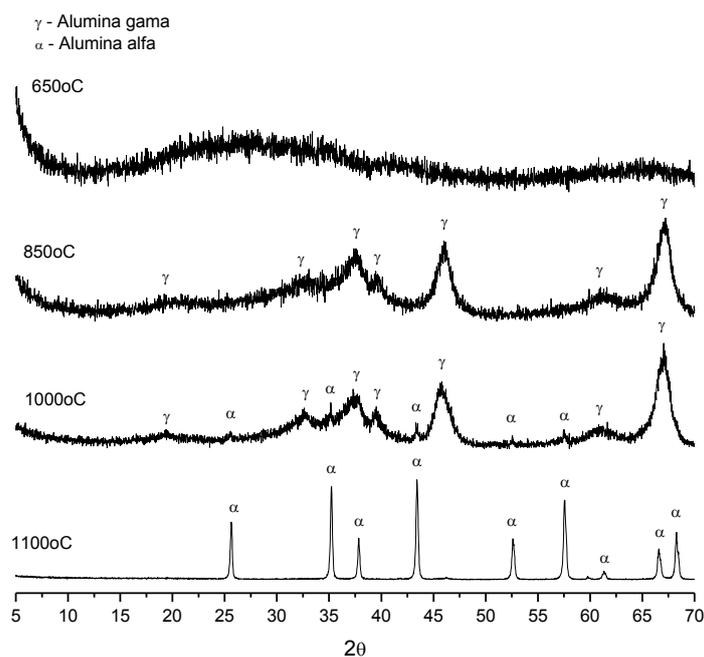


Figura 2: Padrões de difrações de raios X para a decomposição do nitrato de alumínio.

Na Figura 3 estão representados os difratogramas para os materiais submetidos à ativação química com solução de 0,5M e irradiados por microondas durante 15 minutos. Verifica-se que para essa concentração o tempo ótimo de tratamento para obtenção de materiais constituídos por alumina alfa foi de 60 minutos. Já para os tempos de 30 e 240 minutos foram obtidos materiais com pouca cristalinidade e constituídos basicamente por alumina nas fases alfa e gama.

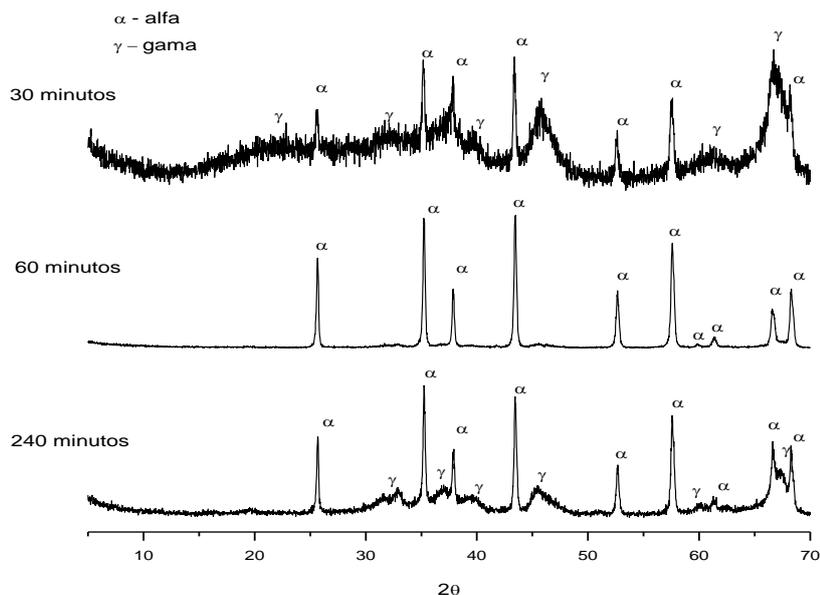


Figura 3 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 0,5M e irradiados por microondas durante 15 minutos.

Na Figura 4 estão representados os difratogramas para os materiais submetidos à ativação química com solução de 2M e irradiados por microondas durante 15 minutos. Verifica-se que para essa concentração o tempo ótimo de tratamento para obtenção de materiais constituídos por alumina alfa foi de 240 minutos. Já para os tempos de 30 e 60 minutos foram obtidos materiais com pouca cristalinidade e constituídos basicamente por alumina nas fases alfa e gama.

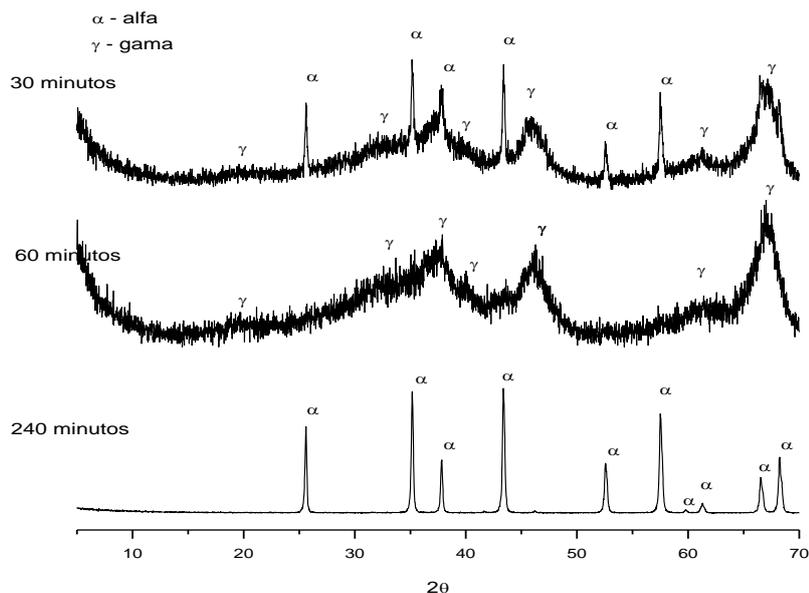


Figura 4 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 2M e irradiados por microondas durante 15 minutos.

Na Figura 5 estão representados os difratogramas para os materiais submetidos à ativação química com solução de 0,5M e irradiados por microondas durante 20 minutos.

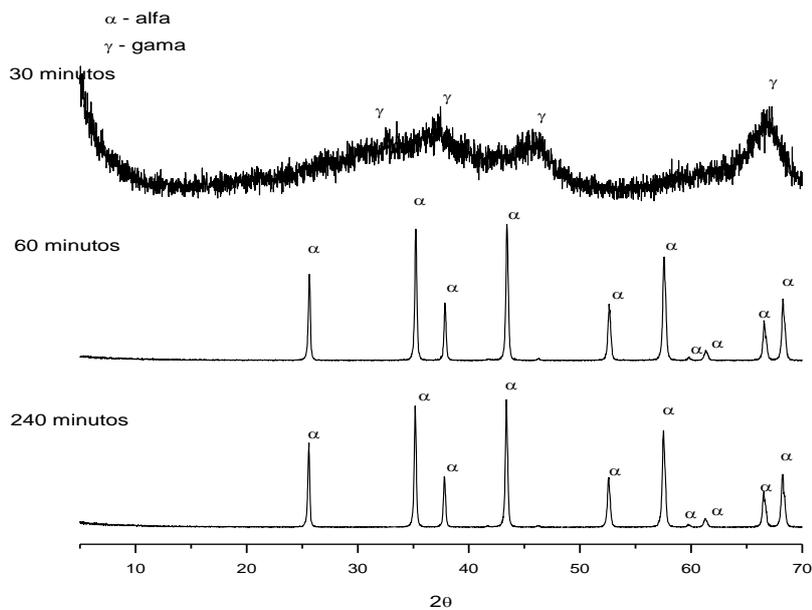


Figura 5 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 0,5M e irradiados por microondas durante 20 minutos.

Analisando os difratogramas contidos na Figura 5, verifica-se que para essa concentração o tempo ótimo de tratamento para obtenção de materiais constituídos por alumina alfa foi de 60 e 240 minutos. De acordo com a figura, observa-se que o tempo de 30 minutos foi insuficiente para obtenção da fase desejada.

Pode-se observar que o tempo de 20 minutos é suficiente para obter materiais constituídos basicamente por alumina alfa independentemente das condições de tratamento. O que destaca a aceleração da cinética de síntese com o uso de energia de microondas.

Na Figura 6 estão representados os difratogramas para os materiais submetidos à ativação química com solução de 2M e irradiados por microondas durante 20 minutos. Verificou-se que os materiais obtidos foram constituídos basicamente por alumina alfa e com excelente cristalinidade.

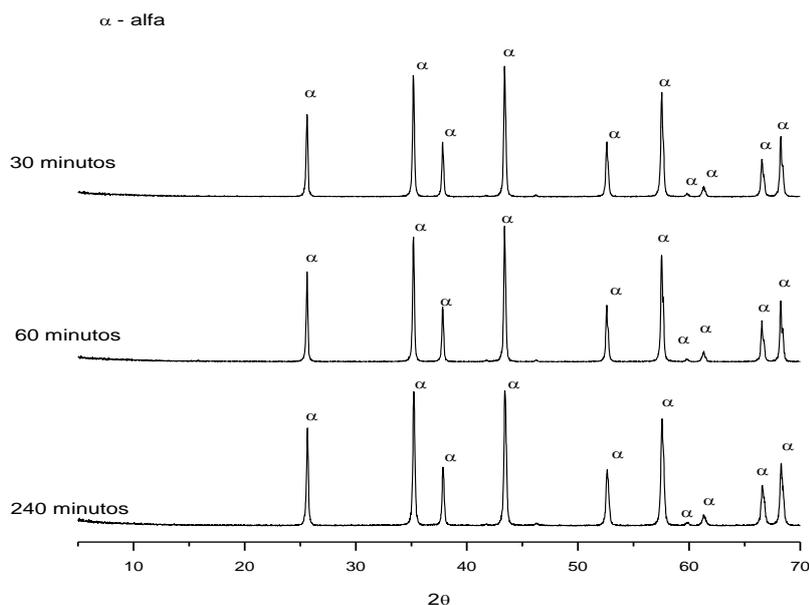


Figura 6 Padrão de difração de raios X da síntese do nitrato de alumínio ativado com solução de 2M e irradiados por microondas durante 20 minutos.

Na Tabela 1 estão representados os valores de área específica, volume de poro, tamanho de poro, diâmetro esférico equivalente e difração de raios X, para os materiais ativados a partir do precursor nitrato de alumínio, decomposto previamente a uma temperatura de 650°C.

Tabela 1 - Tabela descritiva da área superficial e difração de raios X

Nº	AMOSTRA	BET (m ² /g)	VOLUME DE PORO BJH (cm ³ /g)	TAMANHO DO PORO (Å)	Diâmetro Esférico Equivalente Partículas (nm)	DRX	
						ALFA	GAMA
1	Nitr650_1100	7,8133	0,078245	276,6786	193	Presente	Ausente
2	Nitr650_M20	48,9509	0,080895	63,1529	*	-	-
3	Nitr650_0,5M_60min_M15	15,3219	0,090186	234,2671	*	Presente	Ausente
4	Nitr650_0,5M_240min_M15	144,1884	0,311252	84,0009	*	-	-
5	Nitr650_0,5M_60min_M20	7,9320	0,082760	394,6594	190	Presente	Ausente
6	Nitr650_0,5M_240min_M20	6,0072	0,068433	421,7356	250	Presente	Ausente
7	Nitr650_2M_240min_M15	3,9558	0,028333	285,9202	380	Presente	Ausente
8	Nitr650_2M_240min_M20	6,7095	0,037721	207,2352	224	Presente	Ausente

A partir da Tabela 1 pode-se observar uma variação no que diz respeito aos resultados de área específica dos materiais decompostos e calcinados em forno convencional a uma temperatura de 1100°C e o material irradiado por microondas durante 20 minutos. Verificou-se a partir da difração de raios X que o material obtido após calcinação convencional apresentou-se constituído por alumina alfa com diâmetro de poro equivalente de 193nm.

Para os pós ativados com solução ácida de 0,5M e irradiados por 15 minutos, apresentaram os melhores resultados aqueles que foram submetidos a ativação por menos tempo, apresentando área específica de aproximadamente 15m²/g. O mesmo comportamento foi observado para os materiais irradiados por 20 minutos, obtendo-se área específica de aproximadamente 7,9m²/g com diâmetro de poros de 190nm.

Para o material submetido à solução de 2M e irradiados por 20 minutos, pode-se observar os melhores resultados tanto de área específica como para o diâmetro de poros, quando comparados aos resultados do material irradiado por 15 minutos.

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos podemos destacar os seguintes pontos: a decomposição do nitrato de alumínio possibilita a obtenção de material constituído por alumina gama e alumina alfa após calcinação a 1100°C; o ataque ácido acelera a formação de alumina alfa; o uso de energia de microondas possibilita obter um material constituído apenas por alumina alfa após irradiação por 20; a ativação química associada à energia de microondas aumentou a cinética dos processos de difusão e dessa forma observou-se uma aceleração das transformações polimórficas dos materiais, diminuindo assim suas temperaturas de transição.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) HERNANDEZ, M.T., GONZALEZ, M., **Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating**, J. Eur. Ceram. Soc. v.22 (16), p. 2861–2868, 2002.
- (2) LOPEZ, S.Y.R., RODRIGUEZ, J.S., SUEYOSHI, S.S., **Low-temperature formation of alpha alumina powders via metal organic synthesis**, Adv. Tech. Mater. Mater. Proc. v.8 (1), p. 55–56, 2006.
- (3) HASSANZADEH-TABRIZI, S.A., TAHERI-NASSAJ, E., **Modeling and optimization of densification of nanocrystalline Al₂O₃ powder prepared by a sol-gel method using response surface methodology**, J. Sol-Gel Sci. Technol. v.57 (2), p. 212–220, 2010.
- (4) COBLE, R.L., US Patent No. 3,026,210, 1961.
- (5) ANDRYUSHKOVA, O. V., KIRICHENKO, O. V., USHAKOV, V. A., POLUBOYAROV, V. A. **Effect of mechanical activation on phase transformations in transition aluminas**. Solid State Ionics, v. 101-103, p. 647-653, 1997.
- (6) BEHMANESH, N., HESHMATI-MANESH, S., ATAIE, A. **Role of mechanical activation of precursors in solid state processing of nano-structured mullite phase**. Journal of Alloys and Compounds, v. 450, p. 421–425, 2008.
- (7) AGRAWAL, D. K. **Microwave processing of ceramics**. Current Opinion in Solid State & Material Science. v. 3, p. 480-483, 1998.
- (8) MARTIS, M. D. **Microwave synthesis using multicomponent and multiphase systems**. Tese de doutorado. University Park: The Pennsylvania State University; 1997.

⁽⁹⁾ LAISHRAM, K., MANN, R., MALHAN, N. **A novel microwave combustion approach for single step synthesis of α -Al₂O₃ nanopowders.** Ceramics International v.38, p. 1703–1706, 2012.

⁽¹⁰⁾ Yu. V. Bykov et. al. **Effects of Microwave Heating in Nanostructured Ceramic Materials.** Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 49, Nos. 1-2, 2010

⁽¹¹⁾ KARAGEDOV, G.R., MYZ, A.L.. **Preparation and sintering pure nanocrystalline α -alumina powder.** Journal of the European Ceramic Society V.32, p. 219–225, 2012.

SYNTHESIS OF ALUMINA- α USING CHEMICAL AND ACTIVATION ENERGY FOR MICROWAVE

ABSTRACT

With the great technological advances of alumina, this study aimed to synthesize the α -alumina and chemical activation using microwave energy from aluminum nitrate precursor. The synthesized powders were characterized by X-ray diffraction, thermal analysis (DTA and TGA) and surface area by BET. The chemical activation process was conducted by varying the concentration of the acid solution and exposure time of the material solution. The results proved the effectiveness of chemical activation by accelerating the synthesis process. The results of thermal analysis can observe the thermal decomposition temperature and the possible nucleation of new phases of alumina. The results of X-ray diffraction showed that the powders have the structure of α -alumina with specific areas ranging from 3 to 15m²/g pore diameters between 190 to 485nm.

Keywords: Alpha Alumina, chemical activation, microwave.