

SÍNTESE DE ALUMINA UTILIZANDO PRECURSORES SUBMETIDOS A ATAQUE ÁCIDO

J.M. Cartaxo⁽¹⁾, M.N.Galdino⁽¹⁾, L.F.A.Campos⁽²⁾, H.S.Ferreira⁽²⁾, 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.

RESUMO

Alumina é um material utilizado em uma enorme gama de aplicações, incluindo refratários, materiais estruturais, catalisadores, sensores, etc. Vários métodos de síntese estão disponíveis para a produção de alumina alfa sub-micrométrica e nanométrica, entretanto, faz-se necessário o uso de equipamentos especiais ou de longos tempos de síntese. Assim, esse trabalho teve como objetivo a síntese de pós de alumina utilizando um técnica de tratamento ácido dos seus precursores. Os precursores foram obtidos a partir da decomposição do acetato de alumínio a 650° e 850°C, obtendo-se um precursor amorfo e alumina gama. Esses materiais foram submetidos a ataque ácido e a calcinação. Com base nos resultados pode-se observar que o ataque ácido reduziu a temperatura de formação da fase alfa, obtendo-se alumina alfa em temperatura de calcinação de 900°C. O ataque ácido mostrou-se mais eficiente na redução da temperatura de formação da fase alfa ao se utilizar o precursor amorfo.

Palavras-chave: Alumina, ativação química, calcinação convencional.

INTRODUÇÃO

A alumina é um dos materiais cerâmicos mais importantes e utilizados atualmente, sendo empregado em várias áreas da engenharia, em aplicações que requerem desde resistência ao aquecimento e ao desgaste como também em áreas como a ótica e nos biomateriais^(1,2). A grande maioria das propriedades da alumina está associada a sua forma polimórfica alfa (α), que apresenta elevada estabilidade e resistência a ambientes agressivos^(3,4).

Por outro lado, a nanotecnologia vem revolucionando o mercado mundial em vários setores tais como; tintas, cimentos, refratários, vidros, plásticos e polidores, sendo uma das áreas mais atraentes e promissoras para o desenvolvimento tecnológico deste século⁽⁵⁾.

Vários estudos em todo o mundo vêm se dedicando exaustivamente ao desenvolvimento de técnicas economicamente viáveis para a produção de nanoalumina alfa em larga escala, no entanto, observa-se que grande maioria delas apresenta barreiras e desafios que dificultam sua aplicação.

Pesquisas recentes obtiveram alumina alfa a partir de diferentes precursores e técnicas, estudando diversas variáveis de processo. Alumina alfa foi obtida a partir do aluminato de sódio fundido com adição de aditivos que facilitaram a produção a temperaturas acima de 900°C⁽⁶⁾. A alumina alfa também foi sintetizada pelo método de Pechini a temperatura de calcinação de 925°C, utilizado como precursor o nitrato de alumínio e um polímero preparado a partir de ácido cítrico e etileno glicol pelo método de fusão de mistura⁽⁷⁾. Outros trabalhos produziram plaquetas de alumina alfa a partir da síntese de sal fundido utilizando o sulfato de alumínio como precursor⁽⁸⁾.

Neste cenário, a presente pesquisa teve como objetivo a síntese de pós de alumina utilizando uma técnica de tratamento ácido dos seus precursores.

MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta pesquisa foram utilizados: acetato 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 e análise térmica

(ATG e DTA). O precursor foi decomposto a uma temperatura de 650° e 850°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 em forno convencional para obtenção da alumina alfa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta as curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica do acetato de alumínio. Observa-se que há zonas bem definidas de perda de massa: até aproximadamente 150°C e até aproximadamente 500°C, associadas provavelmente a eliminação da água livre, adsorvida e queima do acetato. Assim, verifica-se que é necessária a queima até aproximadamente 500°C para sua total decomposição. Observa-se também a presença de picos endotérmicos por volta de 100° e 278°C, provavelmente relacionados à eliminação da presente no acetato e sua decomposição.

Verifica-se a presença de pequeno pico exotérmico entre 400 e 500°C, possivelmente relacionado à queima do carbono presente no acetato. Há uma variação brusca na linha de base por volta de 1000°C na curva de análise termogravimétrica, indicando uma possível modificação da capacidade calorífica do material. Acredita-se que essa mudança pode está associada à nucleação (formação) de uma nova fase.

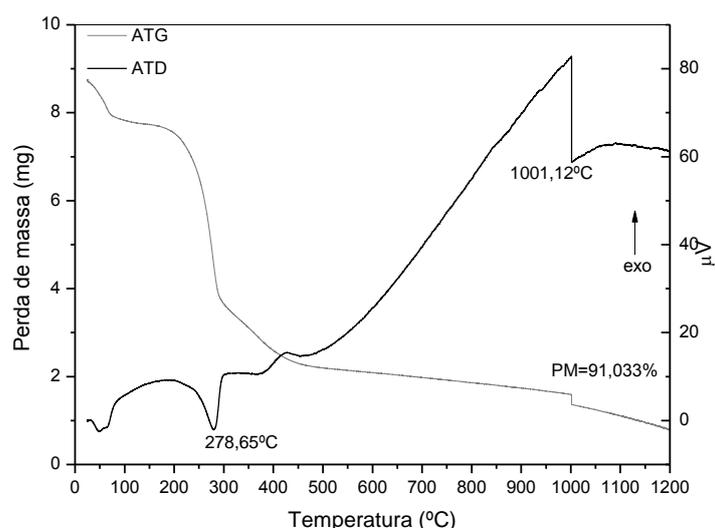


Figura 1 - Curva de análise térmica diferencial e termogravimétrica do acetato de alumínio.

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios X após decomposição do acetato em diferentes temperaturas. Os difratogramas presentes na Figura 2 indicam que a formação de alumina alfa, partindo-se da decomposição direta do acetato só ocorre em temperaturas superiores a 1000°C. Verifica-se também que mesmo após calcinação em 1100°C há a presença de alumina gama em conjunto com a alumina alfa no material final..

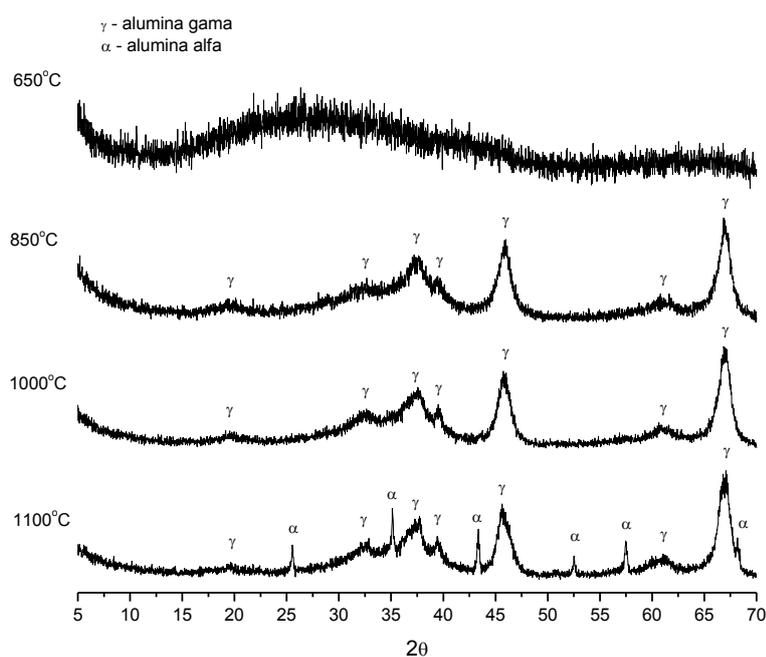


Figura 2 - Padrão de difração de raios X da decomposição do acetato de alumínio.

Na Figura 3 está apresentado o padrão de difração de raios X do material sintetizado a partir do acetato de alumínio decomposto a 650°C, submetido a ataque ácido com solução 0,5 e 2M por 1h e 4h e calcinado a 900°C. Pode-se observar que o ataque ácido mais eficiente foi com a solução de concentração 2M/1h, observando que o material apresenta, aparentemente, maior desenvolvimento de fase alfa, quando comparados aos demais. Nota-se que o material atacado por 2M/4h também apresentou a presença de alumina alfa (α), no entanto, aparentemente, em quantidades inferiores quando comparados ao material atacado por 1h. Observa-se também que o material atacado com concentração de 0,5M não possui alumina alfa em sua constituição, mesmo quando aumentado o tempo de ataque de 1h para 4h.

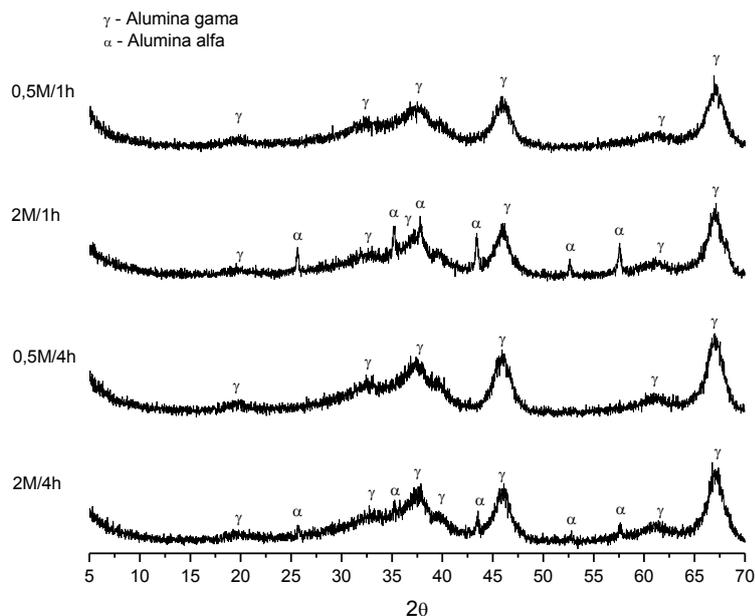


Figura 3 - Padrão de difração de raios X da síntese do acetato de alumínio decomposto a 650°C com ataque químico e calcinado a 900°C.

Na Figura 4 está apresentado o padrão de difração de raios X do material sintetizado a partir do acetato de alumínio decomposto a 650°C, submetido a ataque ácido com solução 0,5 e 2M por 1 e 4h e calcinado a 1000°C. Observa-se um maior desenvolvimento de alumina alfa, comparativamente ao acetato apenas decomposto, em todos os ataques químicos realizados. Aparentemente, a solução de 2M/1h foi a que mais favoreceu a formação de alumina alfa. Observa-se ainda a presença de alguns picos relativos à fase gama, mas quando comparados aos demais verifica-se uma diminuição nas suas intensidades..

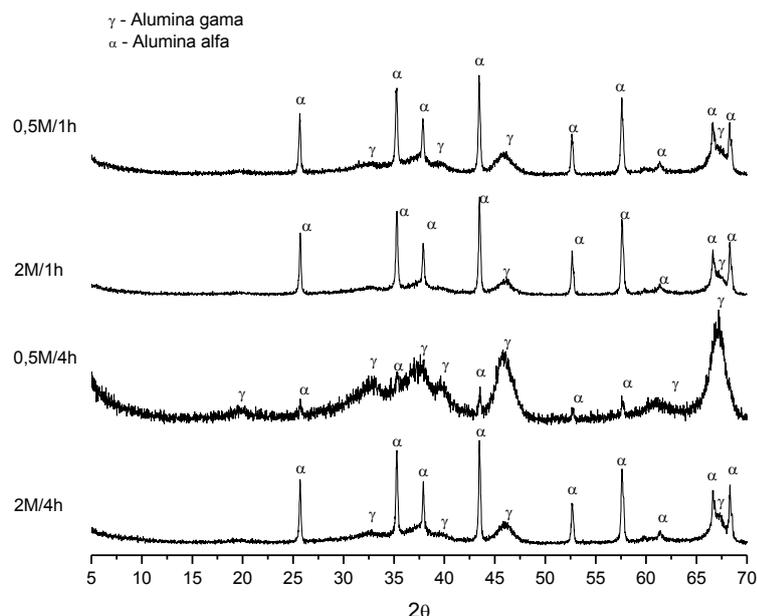


Figura 4 - Padrão de difração de raios X da síntese do acetato de alumínio decomposto a 650°C com ataque químico e calcinado a 1000°C.

Na Figura 5 está apresentado o padrão de difração de raios X do material sintetizado a partir do acetato de alumínio decomposto a 650°C, submetido a ataque ácido e calcinado a 1100°C. Para as amostras decompostas a 650°C também pode-se observar a presença de um aluminato de sódio. O acetato possui pequeno de sódio em sua composição (1,5%, conforme indicação do fabricante), o que aparente foi suficiente para o desenvolvimento de aluminato de sódio após tratamento ácido e calcinação em temperatura superior a 1000°C. Vale ressaltar que não observou-se a presença desse aluminato quando da obtenção da alumina por decomposição direta do acetato.

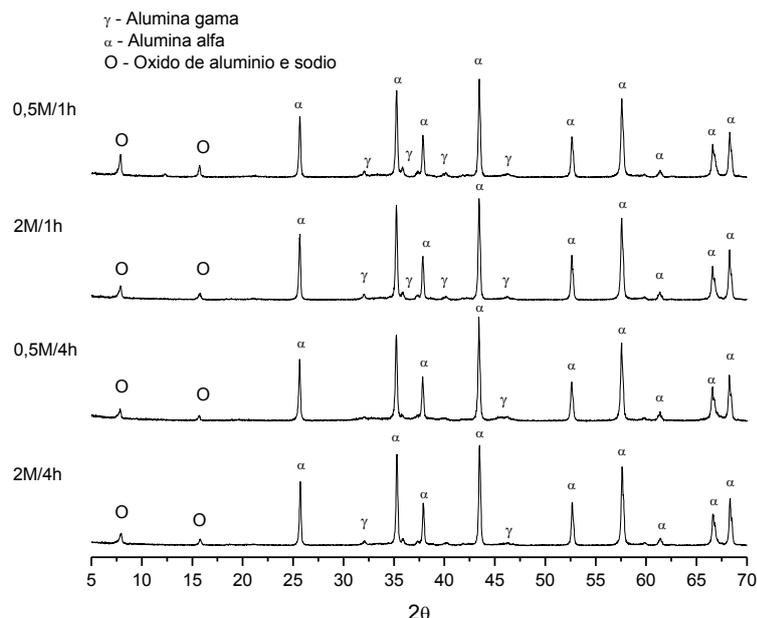


Figura 5 - Padrão de difração de raios X da síntese do acetato de alumínio decomposto a 650°C com ataque químico e calcinado a 1100°C.

Na Figura 6 está apresentado o padrão de difração de raios X do material sintetizado a partir do acetato de alumínio decomposto a 850°C, submetido a ataque ácido com solução 0,5 e 2M por 1 e 4h e calcinado a 900°C. Pode-se observar claramente que o material obtido apresenta basicamente, alumina gama como fase cristalina, independente da concentração e do tempo utilizados nos ataques químicos. Os difratogramas indicam que, quando se utiliza alumina gama (material resultante da calcinação do acetato a 850°C) como precursor para, sintetizar a alumina alfa o processo utilizado não acelera o desenvolvimento de alumina alfa.

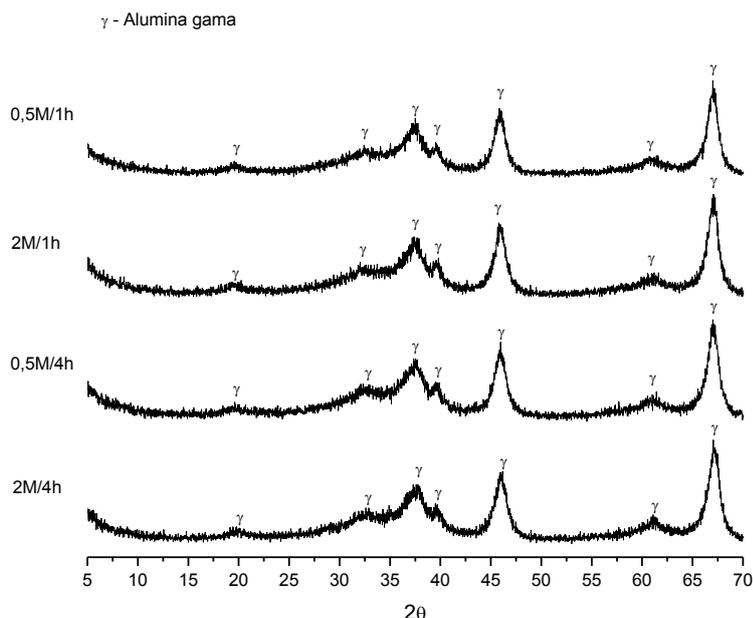


Figura 6 - Padrão de difração de raios X da síntese do acetato de alumínio decomposto a 850°C com ataque químico e calcinado a 900°C.

Na Figura 7 está apresentado o padrão de difração de raios X do material sintetizado a partir do acetato de alumínio decomposto a 850°C, submetido a ataque ácido com solução 0,5 e 2M por 1h e 4h e calcinado a 1000°C. Nota-se, mais uma vez, a presença da fase gama como fase cristalina predominante, independentemente do ataque químico utilizado.

O material obtido com a decomposição do acetato a 650°C (Figura 4) apresentou um comportamento de síntese de alumina alfa, após o ataque químico, completamente distinto do material após calcinação a 850°C. O que indica que o tipo do material inicial (Figura 2) aparenta ter papel decisivo na eficiência do processo utilizado

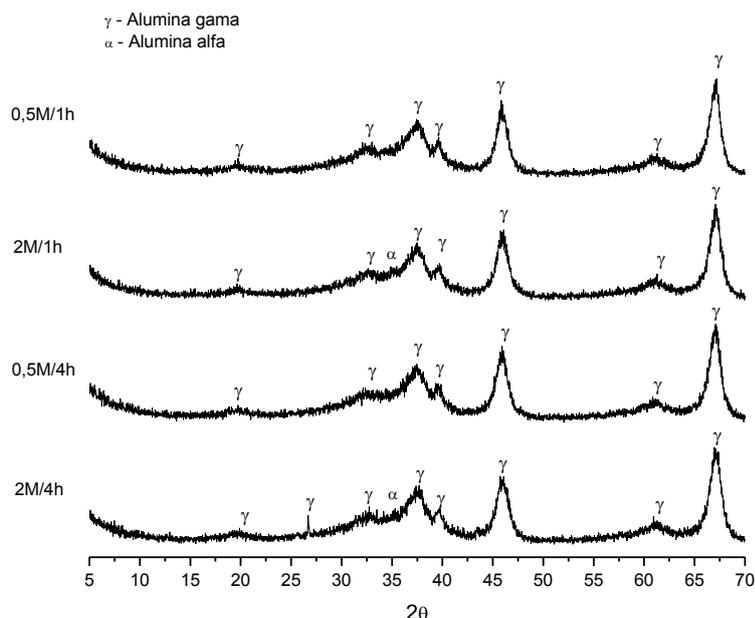


Figura 7 Padrão de difração de raios X da síntese do acetato de alumínio decomposto a 850°C com ataque químico e calcinado a 1000°C.

Na Figura 8 está apresentado o padrão de difração de raios X do material sintetizado a partir do acetato de alumínio decomposto a 850°C, submetido a ataque ácido e calcinado a 1100°C. Pode-se observar um material pouco cristalino, com presença de alumina gama e alfa. Verifica-se uma maior presença de alumina gama nos difratogramas da Figura 7 do que na Figura 5, o que evidencia novamente a baixa eficiência do processo quando se utiliza alumina gama como agente precursor (acetato decomposto a 850°C).

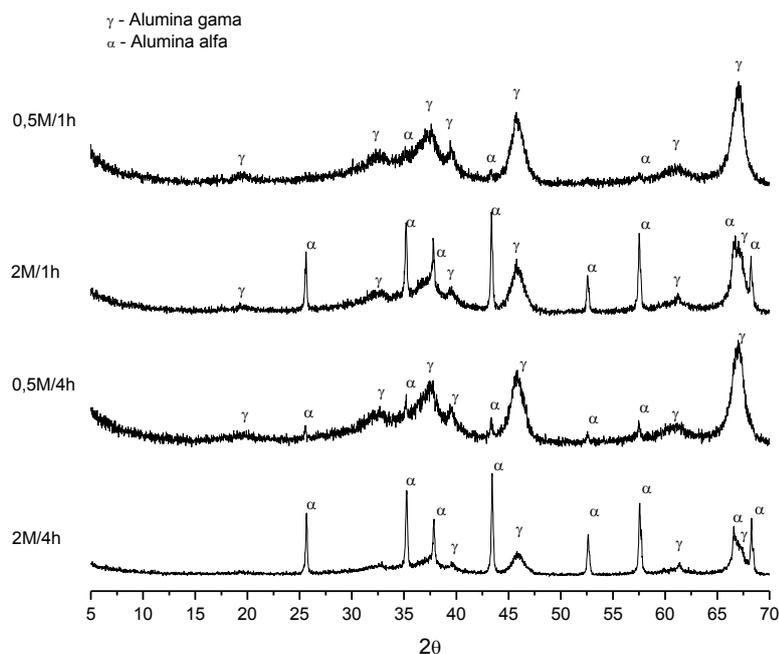


Figura 8 Padrão de difração de raios X da síntese do acetato de alumínio decomposto a 850°C com ataque químico e calcinado a 1100°C.

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos podemos destacar os seguintes pontos: a decomposição do acetato a 650°C e 850°C conduziu ao desenvolvimento de material predominantemente amorfo e constituído por alumina gama, respectivamente; o processo utilizado diminuiu a temperatura de formação da fase alfa; o ataque foi mais eficiente na diminuição da temperatura de formação da alumina alfa quando o precursor utilizado foi amorfo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Tok, A. I. Y., Boey, F. Y. C., Zhao, X. L. Novel synthesis of Al₂O₃ nano-particles by flame spray pyrolysis. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 178, p. 270–273, 2006.
- (2) Wang, P., Wang, C., Lin, L., Zhu, Y., Xie, Y. Efficient Preparation of submicrometer α -alumina powders by calcining carbon-covered alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, n. 9, p. 2744–2748, 2006.

- (3) Park, J. Y., Oh, S. G., Paik, U., Moon, S. K. Preparation of aluminum oxide particles using ammonium acetate as precipitating agent. *Materials Letters*, n.56, pp. 429-434, 2002.
- (4) Wang, J. Y., Li, X., Lui, H., Cui, H., Han, F., Zhang, X., Boughton, R. I., Rapid synthesis of YAG nano-sized powders by a novel method. *Materials Letters*, v.58, pp.2377-2380, 2004.
- (5) MACIEL, A. P., LONGO, E., LEITE, E. R. Nanostructured Tin Oxide: Synthesis and Growth of Nanocrystals and Nanoribbons. *Química Nova* n°6, p 855-862, 2003.
- (6) Li-hui Zhu *, Ran-ran Tu, Qing-wei Huang. Molten salt synthesis of α -Al₂O₃ platelets using NaAlO₂ as raw material. *Ceramics International* v.38, p. 901–908, 2012.
- (7) T. Zaki a,*, Khalid I. Kabel b, H. Hassan. Preparation of high pure α -Al₂O₃ nanoparticles at low temperatures using Pechini method. *Ceramics International* 38 (2012) 2021–2026
- (8) Zhu Li-hui *, Huang Qing-wei. Morphology control of α -Al₂O₃ platelets by molten salt synthesis. *Ceramics International* 37 (2011) 249–255.

SYNTHESIS USING ALUMINA PRECURSORS SUBJECTED TO ACID ATTACK

ABSTRACT

Alumina is a material used in a wide range of applications, including refractories, structural materials, catalysts, sensors, etc.. Several synthetic methods are available for the production of sub-micrometer alpha alumina and nano, however, it is necessary to use special equipment or long synthesis times. Thus, this study aims the synthesis of alumina powders using a technique of treating their acid precursors. The precurores were obtained from the decomposition of aluminum acetate and the 650th 850oC, obtaining a precursor amofro and gamma alumina. These materials were subjected to etching and ashing. Based on the results can be noted that the etching reduced the temperature of formation of alpha phase, yielding alpha alumina in the calcination temperature of 900oC. The etching was more effective in reducing the formation temperature alpha phase when using the amorphous precursor.

Keywords: Alumina, chemical activation, conventional calcination.