ESTUDO DA ESTRUTURA E MORFOLOGIA DA ALUMINA PREPARADA POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO USANDO RECIPIENTES DE DIFERENTES CAPACIDADES DE PRODUÇÃO

M. C. da Silva¹, M. C. da Silva¹, R. B. L. Cunha¹, R. H. G. A. Kiminami², A. C. F. M. Costa¹, N. L. de Freitas^{3*}

¹Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais,

²Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais,
 ³Unidade Acadêmica de Tecnologia do Desenvolvimento – Universidade Federal de Campina Grande, Rua Luiz Grande, S/N, 58.540-000, Sumé – PB Fone: (83)3353-1850.
 *e-mail para correspondência: normanda@ufcg.edu.br

RESUMO

Pesquisas envolvendo a síntese de alumina por reação de combustão têm sido intensificadas nos últimos anos, visando o desenvolvimento de nanomateriais. Desta forma, este trabalho objetiva a sintetização por reação de combustão de alumina utilizando recipientes com capacidade de produção diferentes do produto final, denominados de R02 e R19, e sua caracterização. Durante as reações foi feita a medição do tempo e temperatura da chama de combustão e as amostras foram caracterizadas por difração de raios X, distribuição granulométrica e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostram que dependendo da capacidade volumétrica do recipiente ocorre alterações na temperatura e tempo de chama de combustão. Entretanto a estrutura e morfologia não foram alteradas. A maior temperatura de reação foi encontrada para o recipiente R19 (6020C) e o maior tempo (219 s) para o recipiente R02.

Palavras chave: alumina, reação de combustão, ureia.

INTRODUÇÃO

Diferentes vias, para gerar alumina apresentando várias propriedades físicas e químicas são bem conhecidas. A partir do minério bauxita, a alumina é obtida a partir do processo de Bayer. Usando um processo eletrolítico, ataque alcalino ou ataque ácido, os precursores de alumínio são obtidos. Hidrólise ou precipitação dos precursores obtidos (Incluindo sais de alcóxido, nitrato ou sulfato de sódio) conduz à produção de alumina. Assim, as diferentes formas de alumina pode ser obtida, dependendo das condições de preparação (bayerite, gibbsita, boemita ou alumínio amorfo trihidrato)⁽¹⁾.

Diversos métodos de sínteses químicas têm sido desenvolvidos e empregados na obtenção de pós cerâmicos, especificamente na obtenção de aluminas, dentre os métodos mais utilizados, estão Pechine⁽²⁾, síntese hidrotérmica⁽³⁾, método sol-gel⁽⁴⁾, e reação de combustão^(5,6), entre outros.

Além da α-Al₂O₃ existem muitas variantes da alumina sintetizada artificialmente. As mais comuns são β-Al₂O₃ (sistema hexagonal), γ- Al₂O₃ (sistema isométrico), η-Al₂O₃ (sistema isométrico), χ- Al₂O₃ (sistema hexagonal), κ- Al₂O₃ (sistema trimétrico) δ-Al₂O₃ (sistema trimétrico) e θ-Al₂O₃ (sistema monoclínico), todos esses são chamados de fase intermediária a baixa temperatura, apresentam instabilidade termodinâmica. Enquanto que a α-Al₂O₃ é a fase estável a alta temperatura com ponto de fusão mais alto (atingindo 2050°C). Portanto, é a fase cristalina mais estável⁽⁷⁾.

Diante das diversas propriedades apresentadas pelas aluminas, o campo de aplicação desses materiais tem se estendido para os mais diversos setores industriais e tecnológicos. Pesquisas estão cada vez mais voltadas para o desenvolvimento e aplicações desses materiais. Filtros⁽⁸⁾, membranas cerâmicas⁽⁵⁾, implantes porosos⁽⁸⁾, revestimentos⁽¹⁰⁾; produtos farmacêuticos⁽¹¹⁾; dispositivos eletrônicos⁽¹²⁾, entre outras.

Deste modo, o presente trabalho tem por objetivo estudar a síntese de alumina por reação de combustão, avaliando a influência de diferentes recipientes de capacidades de produção e nas características estruturais e morfológicas do produto final.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese das amostras de alumina foi utilizado o reagente oxidante nitrato de alumínio nonahidratado e o reagente redutor uréia. Todos os reagentes com grau de pureza entre 98 a 99%.

Para a realização da reação de combustão, a proporção da mistura inicial de cada reagente foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos estabelecida pela estequiometria de acordo com os conceitos da química dos propelentes e explosivos⁽¹³⁾. Os reagentes foram pesados e misturados em recipientes codificados de R02 e R19 com capacidades de produzir aproximadamente 2 e 15g por reação, respectivamente, onde foram submetidos ao aquecimento em uma resistência (600°C) embutida em uma base cerâmica para ocorrência da combustão. Os pós (amostras) resultantes da combustão foram desaglomerados em um almofariz e peneirados em peneira 325 mesh (44 µm) para posteriores caracterizações. Em todas as reações foram realizadas aferição da temperatura da reação de combustão utilizando-se um pirômetro de infravermelho (Raytek, modelo RAYR31 ± 2°C), com precisão para medir temperatura no intervalo de 250°C a 1700°C, registrando automaticamente a máxima temperatura alcançada durante a combustão. O tempo de combustão foi medido por um cronômetro digital (marca Technos). A temperatura de reação foi medida em um intervalo de tempo de 5 e 5 segundos entre cada medição de forma online. O início da medição da temperatura da reação foi efetuado após a dissolução total dos reagentes e o final da medição da temperatura de reação foi medido 5 segundos após atingir a temperatura máxima da chama de combustão.

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, utilizando-se o difratômetro da Shimadzu (modelo LAB 6000), com radiação Cu Kα. A distribuição de tamanho de partículas foi realizada em um analisador de tamanho de partículas por difração a laser (granulômetro), marca Cilas, modelo 1064 LD, com faixa analítica de 0,04 a 500 μm e emissores de laser secundários para uma melhor precisão na faixa do sub-mícron. Os aspectos morfológicos dos pós foram analisados utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Shimadzu, modelo SuperScan SS500.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

630

A Figura 1 apresenta a variação da temperatura em função do tempo da reação de combustão para obtenção das amostras de alumina obtidas em diferentes temperaturas.



Figura 1 – Variação da temperatura da reação em função do tempo de reação para alumina obtida em diferentes recipientes.

Baseado no gráfico da Figura 1 observa-se que a maior temperatura foi alcançada pela reação da alumina sintetizada no recipiente R19 atingindo 602°C, 38°C a mais quando comparado com a reação da alumina sintetizada no recipiente R02. No que se refere ao tempo total de reação, a síntese com o recipiente R19 necessitou de 175 s desde o aquecimento dos reagentes, atingindo a ignição e o fim da reação, enquanto que a síntese no recipiente R02 precisou de 219 s. O comportamento durante a reação foi semelhante para as reações em ambos recipientes com a temperatura oscilando entre 300 e 350°C até os 164 s onde a reação com o R19 atingiu de forma brusca sua temperatura máxima e 26 s após, a reação com o recipiente R02 também, de maneira brusca, atinge a sua temperatura máxima.

A Figura 2 apresenta os resultados de difração de raios X das amostras de alumina sintetizados por reação de combustão utilizando diferentes recipientes.

56º Congresso Brasileiro de Cerâmica 1º Congresso Latino-Americano de Cerâmica IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials 03 a 06 de junho de 2012, Curitiba, PR, Brasil



Figura 2 – Difratogramas obtidos por difração de raios X das amostras de alumina obtidas por reação de combustão em diferentes recipientes.

De acordo com os difratogramas resultantes da síntese em diferentes recipientes, podemos observar a presença da fase cristalina majoritária da alumina (α-Al₂O₃) (ficha JCPDF 75-1862), sob a forma do mineral corundun, sem presença de fases secundárias indicando que os recipientes utilizados na síntese foram adequados para a preparação destes materiais.

Para ambas as amostras (R02 e R19) pode-se observar que todos os picos apresentam-se com elevada intensidade e uma elevada largura basal de todas as reflexões observadas, indicando que as amostras apresentam características nanométricas e elevada cristalinidade O tamanho de cristalito das amostras foram 53 e 49 nm para as amostras R02 e R19, respectivamente.

A temperatura elevada da chama no momento da síntese leva a formação de fase com alta cristalinidade, porem favorece o crescimento de partículas, podendo contribuir para pré-sinterização ou formação de aglomerados duros. Comparando os difratogramas resultantes da síntese em diferentes recipientes, percebe-se que há semelhança entre ambos e conclui-se que a estrutura da alumina não é alterada.

A Figura 3 apresenta os resultados do diâmetro esférico equivalente em função da massa cumulativa da alumina sintetizada em diferentes recipientes pelo método de reação de combustão. Observou-se que as amostras de alumina (AI_2O_3) obtidas apresentaram uma distribuição estreita com tamanho mediano de aglomerados de 20,6 µm para o recipiente R02 e de 27,6 µm para o recipiente R19, resultam em aglomerados com diâmetro mediano de respectivamente.

Por meio da Figura 3, nota-se que o tamanho médio dos aglomerados das amostras diferem de acordo com o recipiente empregado. A amostra R19 produz pós com maior estado de aglomeração das partículas quando comparado com a amostra R02 visto que a amostra R02 as partículas são mais finas.

Os pós cerâmicos constituídos por partículas de tamanho nanométrico (<100nm) e seco, geralmente apresentam formação de aglomerados moles⁽¹⁴⁾. O controle do tamanho e do tipo de aglomerados formados durante a síntese é de extrema importância, visto que a formação de aglomerados duros provoca o surgimento de microestruturas heterogêneas após sinterização⁽¹⁵⁾. Neste caso, é essencial a obtenção de pós constituídos de aglomerados moles, formados por partículas nanométricas, visto que estas partículas são bastante reativas (alta área superficial) o que reduz a temperatura de sinterização, resultando em produtos com microestrutura fina e com baixa porosidade⁽¹⁶⁾.

Segundo Lange (1989)⁽¹⁵⁾ aglomerado com tamanho maior que 5 µm até 10 µm são caracterizados como duros (hard) de difícil desaglomeração. Acima de 10 µm são considerados agregados.

Freitas et al. $(2006)^{(6)}$, quando estudaram a preparação de Al₂O₃ por reação de combustão utilizando uma placa de aquecimento (480[°]C), um becker tipo pyrex como recipiente e uréia como combustível, em diversas composições encontraram um tamanho de aglomerados de 12,4 μ m na composição estequiométrica, aproximadamente 40% e 55% menor com relação a amostra R02 e R19, respectivamente.



Figura 3 – Distribuição granulométrica das partículas de alumina sintetizadas por reação de combustão com diferentes recipientes.

As Figuras 4 e 5 apresentam as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de alumina obtidas por reação de combustão com diferentes recipientes.



(a)



Figura 3 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da α-Al₂O₃:
(a) aumento de 1,0k e; (b) aumento de 10k, para a amostra R02.



Figura 4 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da α-Al₂O₃:
(a) aumento de 1,0k e; (b) aumento de 10k, para a amostra R19.

Por meio das micrografias das Figuras 4 e 5, observamos a formação de aglomerados na forma de placas com diferentes tamanhos, distribuídos de forma irregular. É sabido que quanto menor o tamanho de partículas, maior a sua tensão superficial, o que gera força motriz para favorecer o aumento do estado de aglomeração e/ou agregação. Este resultado foi observado, também por Freitas, et.

al. (2006)⁽⁶⁾, quando obtiveram alumina e avaliaram diferentes tipos de composições e quantidade de combustível utilizando a síntese de combustão e também por cordeiro et al. (2010)⁽⁵⁾ quando obtiveram alumina por meio de diferentes fontes de aquecimento.

CONCLUSÕES

Com base no conjunto dos resultados obtidos, a síntese pelo método da reação de combustão da alumina, permitiu a obtenção das amostras com boa cristalinidade e com tamanho de cristalito em escala nanométrica, de forma simples e rápida. As temperaturas e tempos de reação possibilitaram a formação da fase única da alumina, com tamanho de cristalito entre 49 e 53 nm. A morfologia das amostras obtidas apresentam caracteristicas de placas irregulares e aglomerados leves e de partículas finas;

REFERÊNCIAS

1. EL-NADJAR, W.; BONNE, M.; TRELA, E.; ROULEAU, L.; MINO, A.; HOCINE, S.; PAYEN, E.; LANCELOT, C.; LAMONIER, C.; BLANCHARD, P.; COURTOIS, X.; CAN, F.; DUPREZ, D.; ROYER S. Infrared investigation on surface properties of alumina obtained using recent templating routes. Micropor. Mesopor. Mat, v.158, n.1, p.88-98, 2012.

2. Hernández, M. T.; González, M. Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating. J. Eur. Ceram. Soc., v.22, n.16, p.2861-2868, 2002.

3. ZHU, Z.; LIU, H.; SUN, H.; YANG, D. Surfactant assisted hydrothermal and thermal decomposition synthesis of alumina microfibers with mesoporous structure. Chem. Eng. J., v.155, n.3, p.925-930, 2009.

4. QUARTARARO, J.; AMOUREUX, J.-P.; GRIMBLOT, J. Sol–gel synthesis, characterization by solid state NMR and HDS activity of Mo–alumina and Mo–P– alumina based catalysts. J. Mol. Catal. A: Chem., v.162, n.1-2, p.353 -365, 2000.

5. 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 reaction. Mat. Sci. For., v.660, n.61, p.58-62, 2010.

6. FREITAS, N. L.; FAGURY-NETO, E.; LIRA, H. L.; GAMA, L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Combustion synthesis of α -Al₂O₃ powders. Mat. Sci. For., v. 530-531, n.1, p. 631-636, 2006.

7. ZHANG, Z.; ZHOU, S.; CHEN, Z. Preparation and morphology of single crystal (- AI_2O_3 nano- particles by combustion chemical deposition. Proc. Eng., v.27, n.1, p.1284-1291, 2012.

8. SOUZA. M. F.; SOARES, R. M. Ultrafiltro de alumina. Cerâmica. v.45, n.292-293, 1999.

9. JUN, Y.-K.; KIM, W. H.; KWEON, O.-K.; HONG, S.-H. The fabrication and biochemical evaluation of alumina reinforced calcium phosphate porous implants. Biomater., v.24, n.21, p.3731-3739, 2003.

10. KHANNA, A.; BHAT, D. G. Nanocrystalline gamma alumina coatings by inverted cylindrical magnetron sputtering. Surf. Coat. Technol., v.201, n.1–2, p.168-173, 2006.

11. POCOSTALES, P.; ÁLVAREZ, P.; BELTRÁN, F. J. Catalytic ozonation promoted by alumina-based catalysts for the removal of some pharmaceutical compounds from water. Chem. Eng. J., v.168, n.3, p.1289-1295, 2011.

12. LAZAROUK, S. K.; DEMIANOVICH, A.; STANOVSKI, V.; VOITECH, S.; VYSOTSKI, V.; PONOMAR, V. Reliability of built in aluminum interconnection with

low-ε dielectric based on porous anodic alumina. Solid-State Electron., v.44, n.5, p.815-818, 2000.

13. JAIN, S. R; ADIGA, K. C; PAI VERNEKER, V. A. New approach to thermochemical calculation of condensed fuel-oxider misture. Combust. Flame, v.40, n.1, p.71-79, 1981.

14. CULLITY, B. D. Introduction to magnetic materials. London: Addison – Wesley Publishing, 1972.

15. LANGE, F. F. Approach to reliable powder processing. In: G. L. Messing, E. R. Fuller Jr., H. Hausner (Eds.), **Ceramic Powder Science II**, The American Ceramic Society, Westerville, v. 1, p. 1069-1083, 1989.

16. MIOT, C.; PROUST, C.; HUSSON, E. Dense ceramics of BaTiO₃ produced from powders prepared by a chemical process, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 15, p.1163-170, 1995.

STUDY OF THE STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF ALUMINA PREPARED BY COMBUSTION REACTION USING DIFFERENT CONTAINERS PRODUCTION CAPACITY

ABSTRACT

Research involving the synthesis of alumina by combustion reaction has intensified in recent years, aiming at the development of nanomaterials. Thus, this work aims at synthesis by combustion reaction using alumina containers with different production capacity of the final product, denominated R02 and R19, and its characterization. During the reaction was performed to measure the time and temperature of the combustion flame and the samples were characterized by X-ray diffraction, particle size distribution and scanning electron microscopy. The results show that depending

on the volumetric capacity of the container occurs changes in temperature and time of the combustion flame. However the structure and morphology were not changed. The highest temperature of reaction was found for the container R19 (6020C) and longer (219 s) to the container R02.

Key-words: alumina, combustion reaction, urea,