

ESTUDO DO EFEITO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO NO ÓXIDO DE ALUMÍNIO SINTETIZADO PELO MÉTODO PECHINI NA RELAÇÃO 2:1 DE ÁCIDO CÍTRICO:CÁTION METÁLICO

M. C. da Silva¹, H. L. Lira¹, N. L. Freitas^{2*}

¹Universidade Federal de Campina Grande – UFCG - Av. Aprígio Veloso, 882 - Bairro - Bodocongó CEP - 58.429-900 - Campina Grande – PB, Brasil.

²Universidade Federal de Campina Grande – Unidade Acadêmica de Tecnologia do Desenvolvimento. Rua Luiz Grande, S/N - CEP 58540-000 – Sumé – PB, Brasil.

*normanda@ufcg.edu.br

RESUMO

Mediante a busca constante de pesquisadores para obtenção de materiais que apresentem propriedades cada vez melhores, a literatura tem apresentado um aumento anual no número de pesquisas que buscam a otimização na metodologia utilizada na preparação de nanopós. Dessa forma esse trabalho tem como objetivo a realização do estudo de como a temperatura de calcinação (500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C) altera as propriedades finais da alumina sintetizada pelo método Pechini na relação 2:1 de ácido cítrico:cátion metálico. As aluminas foram caracterizadas por análise térmica, difração de raios X, análise granulométrica e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados demonstraram uma perda de massa total de 61,6 % antes da etapa de calcinação. A fase alumina surgiu após a temperatura de 800°C, entretanto, a α -alumina após 1100°C. O aumento da temperatura de calcinação elevou o tamanho de cristalito e a cristalinidade das aluminas e o maior valor atingido para diâmetro dos aglomerados foi de 13 μm para a alumina calcinada a 1200°C. No que diz respeito à morfologia das aluminas, as partículas apresentaram-se distribuídas de forma heterogênea, com tamanhos variados e geometria irregular sobre aglomerados com aspecto de elevada densidade.

Palavras-chave: alumina, temperatura de calcinação, método Pechini.

INTRODUÇÃO

Mediante o vasto número de vantagens que apresentam, as aluminas têm sido utilizadas nos mais diversos setores técnicos e industriais para as mais variadas aplicações conforme citados na literatura. Dentre tais, para fabricação de compósitos com elevada dureza⁽¹⁾, revestimento em substratos de vidros de silício e de aço inoxidável⁽²⁾, processo de ozonização e catálise utilizando catalisadores⁽³⁾, compósitos de vidro-alumina preparados pela infiltração de vidro⁽⁴⁾ em ortoplastias totais de quadril⁽⁵⁾, entre outros.

Industrialmente a alumina é produzida por meio do processo Bayer. Entretanto, esse processo para obtenção de alumina apresenta desvantagens como: problemas de corrosão, é dividido em várias etapas e ainda há o efeito negativo da matéria orgânica que durante a etapa de precipitação da gibsitita, se não controlado, o oxalato no licor gera até um certo nível de supersaturação, antes da cristalização, partículas com geometria de agulhas. Essas partículas de oxalato de sódio, gibsitita, resultam na aglomeração de partículas finas, indesejáveis para obtenção de uma calcinação ideal da alumina⁽⁶⁾.

Por essas razões junto a necessidade da obtenção de aluminas com maior controle de homogeneidade química e com menor valor para faixa de distribuição de partículas, alguns métodos químicos são utilizados para obtenção de aluminas. Dentre os métodos químicos que as pesquisas vêm apresentando para síntese de aluminas podem ser citados: o método por reação de combustão⁽⁷⁾, síntese hidrotermal^(8,9), sol-gel^(1,10), termólise^(11,12) e o método Pechini^(13,14,15).

O princípio do método Pechini é obter uma resina polimérica que inclui, casualmente, polímeros ramificados ao longo dos quais os cátions são distribuídos uniformemente. Esse método tem apresentado resultados significativos para obtenção de aluminas tanto no que diz respeito a morfologia, quanto a estrutura e conseqüentemente ao produto final na qual se destina a obtenção da alumina^(14,15).

Dessa forma esse trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da temperatura de calcinação sobre a características de aluminas sintetizadas pelo método Pechini na proporção 2:1 de ácido cítrico:cátion metálico.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados para a síntese da alumina foram: ácido cítrico monohidratado - $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ - de massa molecular 210,44 g/mol, nitrato de alumínio - $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ - de massa molecular 375,13 g/mol e etilenoglicol - $C_2H_8O_2$ - massa

molecular 62,07 g/mol. A síntese da alumina pelo método Pechini foi realizada de acordo com a relação molar ácido cítrico:cátion metálico na proporção de 2:1 e o etilenoglicol foi adicionado a uma razão de 40/60 (% em massa) em relação ao ácido cítrico de acordo com a metodologia proposta por Pechini⁽¹⁶⁾.

Foi efetuada a diluição do ácido cítrico em 400 ml de água destilada dentro de um Becker sobre uma placa aquecedora com agitação a 70°C. Após homogeneização completa da solução foi adicionado o nitrato de alumínio. A solução permaneceu na mesma temperatura e agitação durante 24 h para ser adicionado o etilenoglicol onde a temperatura da placa foi elevada em torno de 110°C, onde foi obtida a resina. Finalmente o material foi transportado para um forno mufla a 400°C/1h a uma taxa de aquecimento de 10°C/min para etapa de pirólise e posterior calcinação nas temperaturas de 500 a 1200°C em intervalos de 100°C.

As amostras de alumina foram caracterizados por análise térmica realizada 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 da ambiente (25°C) até a temperatura máxima de 1000°C, por difração de raios X em um difratograma de raios X modelo XRD-6000 da Shimadzu com radiação α do cobre e varredura de 10 a 80°, por distribuição granulométrica em um analisador de tamanho de partículas por difração a laser, marca Malvern, modelo Mastersize 2000 e por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio eletrônico de varredura da Shimadzu, modelo SSX-550.

Para facilitar a interpretação dos resultados, as aluminas foram nomeadas em Al05, Al06, Al07, Al08, Al09, Al10, Al11e Al12 para as calcinações a 500, 600, 700, 800, 900 1000, 1100 e 1200°C, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta a curva correspondente à perda de massa durante o aquecimento do material sintetizado antes da etapa de calcinação.

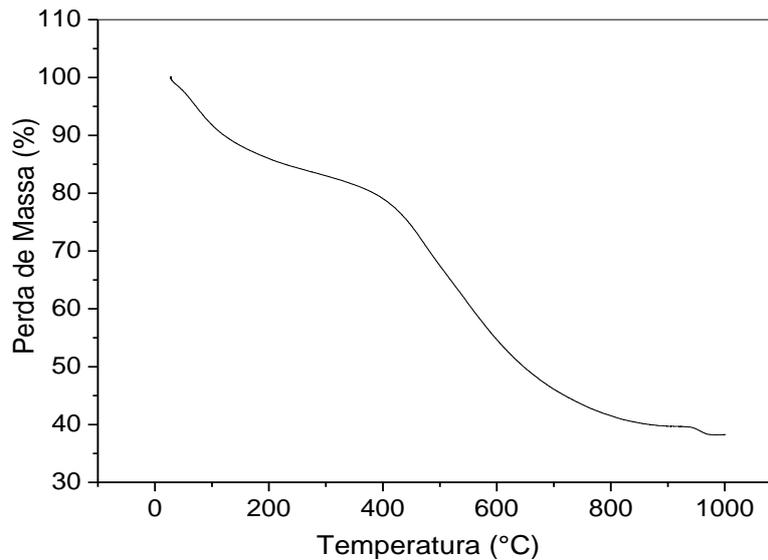


Figura 1- Curva termogravimétrica da amostra sintetizada na proporção 2:1 de ácido cítrico:cátion metálico, antes da etapa de calcinação.

Observa-se por meio da curva termogravimétrica dois eventos referentes a perda de massa do material pirolisado. A primeira inicia-se a 27°C e prossegue até os 378°C atingindo um percentual de perda de 20% referente à perda de água proveniente do processo de síntese do material. Um segundo evento acontece entre 378°C até o fim da análise apresentando uma perda de 41,60% equivalente à queima de material orgânico residual da síntese completando um percentual de perda de massa no total de 61,60%.

A Figura 2 ilustra os difratogramas das aluminas sintetizadas pelo método Pechini na relação 2:1 de ácido cítrico:cátion metálico.

Com base nos difratogramas exibidos na Figura 2 observa-se que para as temperaturas de calcinação entre 500 e 700°C o material obtido apresentou-se amorfo, ou seja, ausente de fases cristalinas. A partir de 800°C surgiram picos referentes à fase cristalina da alumina e com o posterior aumento da temperatura de calcinação houve um aumento no número de picos onde esses foram tornando-se mais intensos e mais definidos. A partir de 1100°C surgiu a fase α -alumina, a fase mais estável da alumina, bem como observado no difratograma referente a temperatura de 1200°C.

As fases das aluminas foram identificadas por meio da (ficha padrão JCPDF 10-0425) para as amostras Al.08, Al.09 e Al.10 e as fichas que identificaram a fase α -alumina foram (JCPDF 10-0173 e JCPDF 88-0883) para as amostras Al.11 e Al.12, respectivamente.

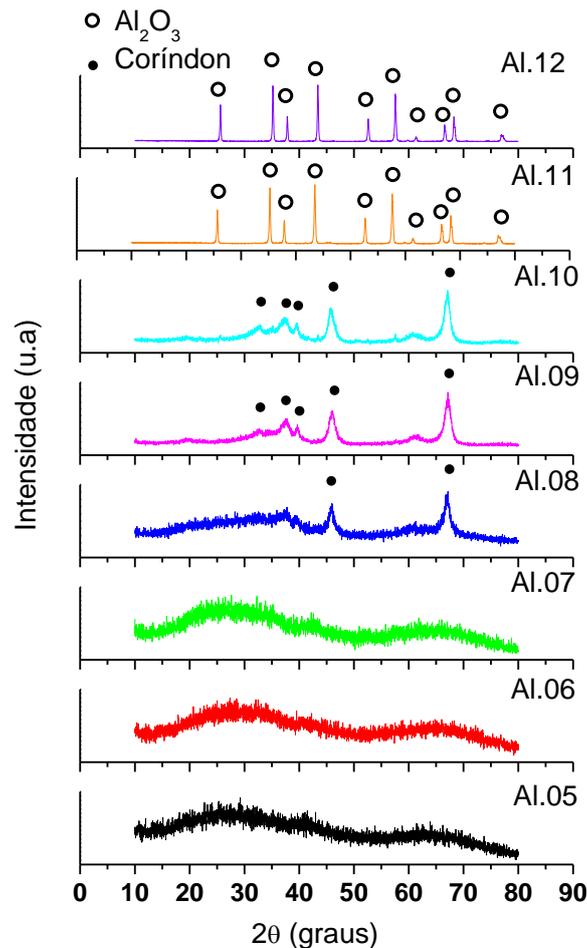


Figura 2 - Difratomogramas obtidos a partir de difração de raios X das aluminas preparadas pelo método Pechini na proporção 2:1 de ácido cítrico:cátion metálico calcinadas em diferentes temperaturas.

A Tabela 1 apresenta os dados das fases apresentadas por cada amostra, a ficha padrão de cada uma, tamanho de cristalito, cristalinidade e microdeformação calculada a partir dos dados de difração de raios X.

O valor do tamanho de cristalito, variou entre aproximadamente 7 e 9 nm para as amostras Al.08, Al.09 e Al.10. Quando elevada a temperatura de calcinação para 1100 e 1200°C o tamanho do cristalito chegou a atingir um valor 5 vezes maior quando comparado com as amostras calcinadas a essas temperaturas alcançando os valores de 41,4 e 45,2 nm para as amostras Al.11 e Al.12, respectivamente. Cordeiro et al.⁽⁷⁾ ao sintetizar alumina por reação de combustão em uma resistência elétrica atingiu um tamanho de cristalito de 57 nm.

No que se refere à cristalinidade do material, os valores variaram de aproximadamente 28 e 31% para as aluminas calcinadas entre 800 e 1000°C, e chegaram a atingir 88 e 89% para as aluminas calcinadas a 1100 e 1200°C,

respectivamente. Esses valores justificam a diferença observada entre os picos ilustrados a partir da amostra Al.11 onde apresentaram maior definição e maior intensidade.

Tabela 1. Características estruturais obtidas a partir dos dados de difração de raios X das aluminas preparadas pelo método Pechini calcinadas em diferentes temperaturas.

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)	Cristalinidade (%)	Microdeformação média (%)
Al.05	*	*	*
Al.06	*	*	*
Al.07	*	*	*
Al.08	8,6	31	0,00759
Al.09	7,7	28	0,00848
Al.10	6,8	28	0,01357
Al.11	41,4	88	0,00236
Al.12	45,2	89	0,00217

A microdeformação média aumentou com a elevação da temperatura de calcinação 800 para 900 e 1000°C, porém diminuiu em 0,01121% quando elevada de 1000 para 1100°C e em 0,00019% quando elevada de 1100 para 1200°C.

A Figura 3 apresenta às curvas correspondentes a distribuição de dimensão dos aglomerados das aluminas sintetizadas pelo método Pechini.

O comportamento para as curvas dos valores cumulativos foram muito semelhante para todas as amostras ilustrando uma alta inclinação refletindo em uma distribuição larga dos diâmetros dos aglomerados. Comparando o comportamento das curvas referentes aos histogramas, verifica-se que as amostras apresentaram-se bastante semelhantes, mas com variação do resultado do diâmetro médio dos aglomerados. A amostra Al.06 apresentou uma distribuição em uma maior faixa, com duas largas bandas de distribuição, uma variando entre 0,1 – 1 µm e uma segunda banda variando entre 1 – 100 µm.

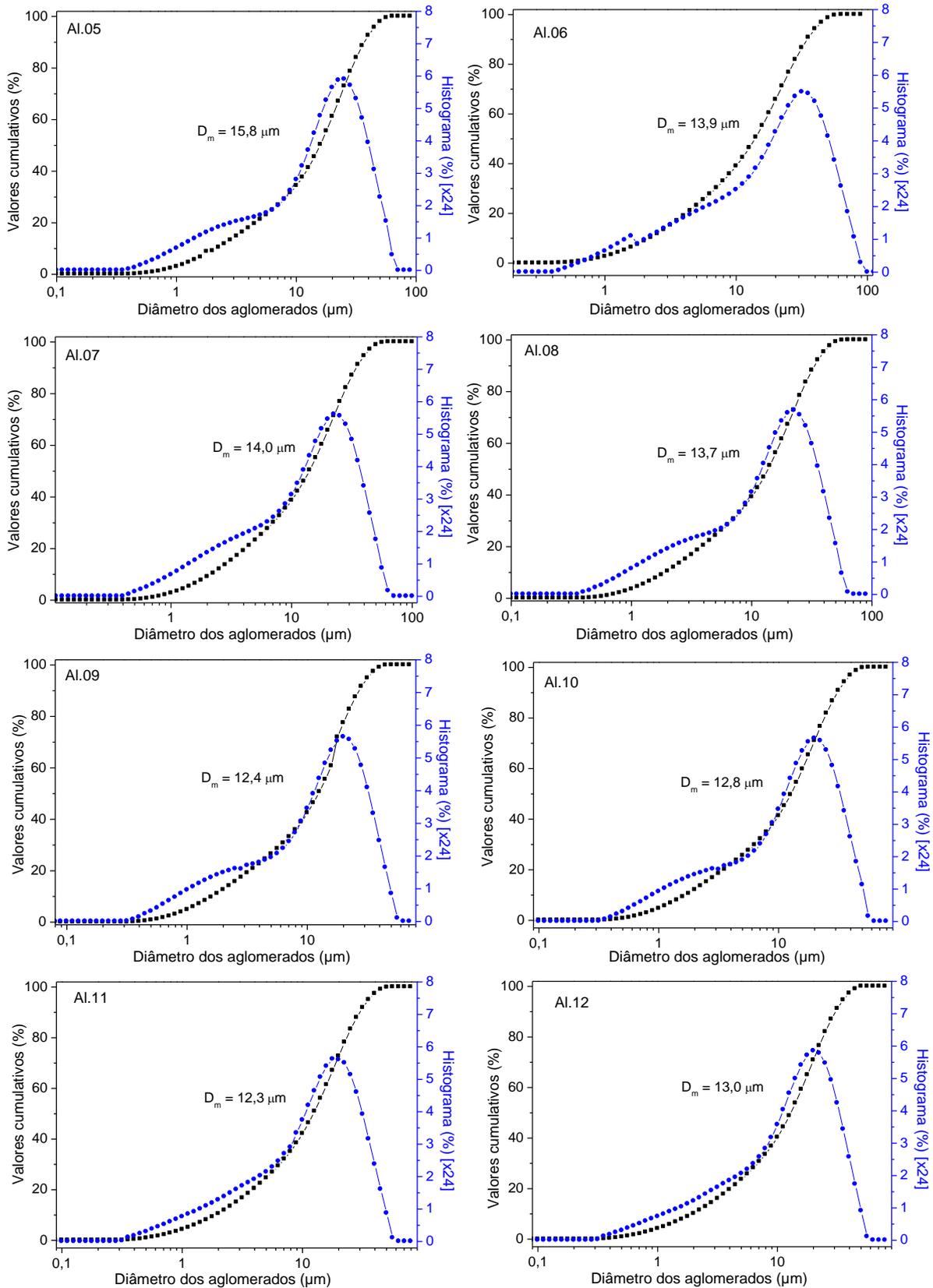


Figura 3 - Distribuição granulométrica das aluminas sintetizadas pelo método Pechini na relação 2:1 de ácido cítrico:cátion metálico, calcinadas em diferentes temperaturas.

A Figura 4 exibe o comportamento do diâmetro mediano dos aglomerados das aluminas em função do aumento da temperatura de calcinação.

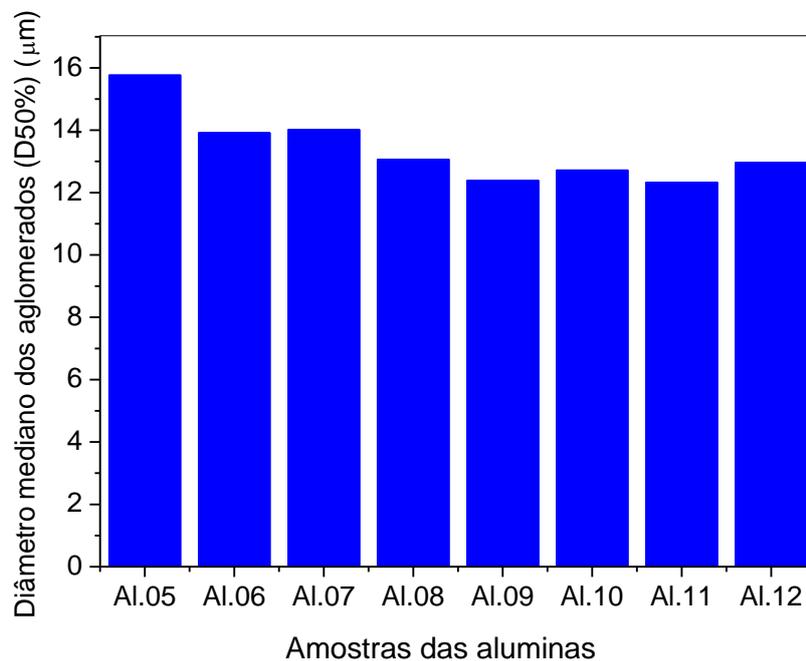


Figura 4 - Comportamento do diâmetro mediano dos aglomerados em função da temperatura de calcinação das aluminas sintetizadas pelo método Pechini na proporção 2:1 de ácido cítrico:cátion metálico.

Mantendo-se a proporção de ácido cítrico:cátion metálico, nesse caso 2:1, mas alterando a temperatura de calcinação, verifica-se que há uma alteração nos valores do diâmetro mediano dos aglomerados (D50%). O aumento da temperatura de calcinação não acarretou em uma alteração sequencial nos valores do diâmetro médio dos aglomerados, ora o diâmetro diminuiu, ora aumentou mostrando assim uma certa instabilidade.

O maior valor apresentado foi de 15,8 μm alcançado pela alumina calcinada a 500°C e o menor valor apresentado foi de 12,3 μm para a alumina calcinada a 1100°C.

Comparando a menor e a maior temperatura de calcinação houve uma diminuição no valor do diâmetro dos aglomerados em 3,4 μm . O aumento da temperatura de calcinação eleva o tamanho dos cristalitos e quanto maior esse tamanho, menor o valor referente ao diâmetro dos aglomerados devido a menor tendência a aglomeração, o que explica essa queda no valor do diâmetro dos aglomerados quando elevada a temperatura de calcinação.

Freitas et al.⁽¹⁷⁾ quando obtiveram alumina por reação de combustão em diversas composições encontrou tamanho de aglomerados com média de 12,4 μm e Silva et al.⁽¹⁸⁾ 20,6 e 27,6 μm também por reação de combustão variando o recipiente utilizado durante a síntese.

A Figura 4 exibe as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das aluminas sintetizadas pelo método Pechini na relação 2:1 de ácido cítrico:cátion metálico

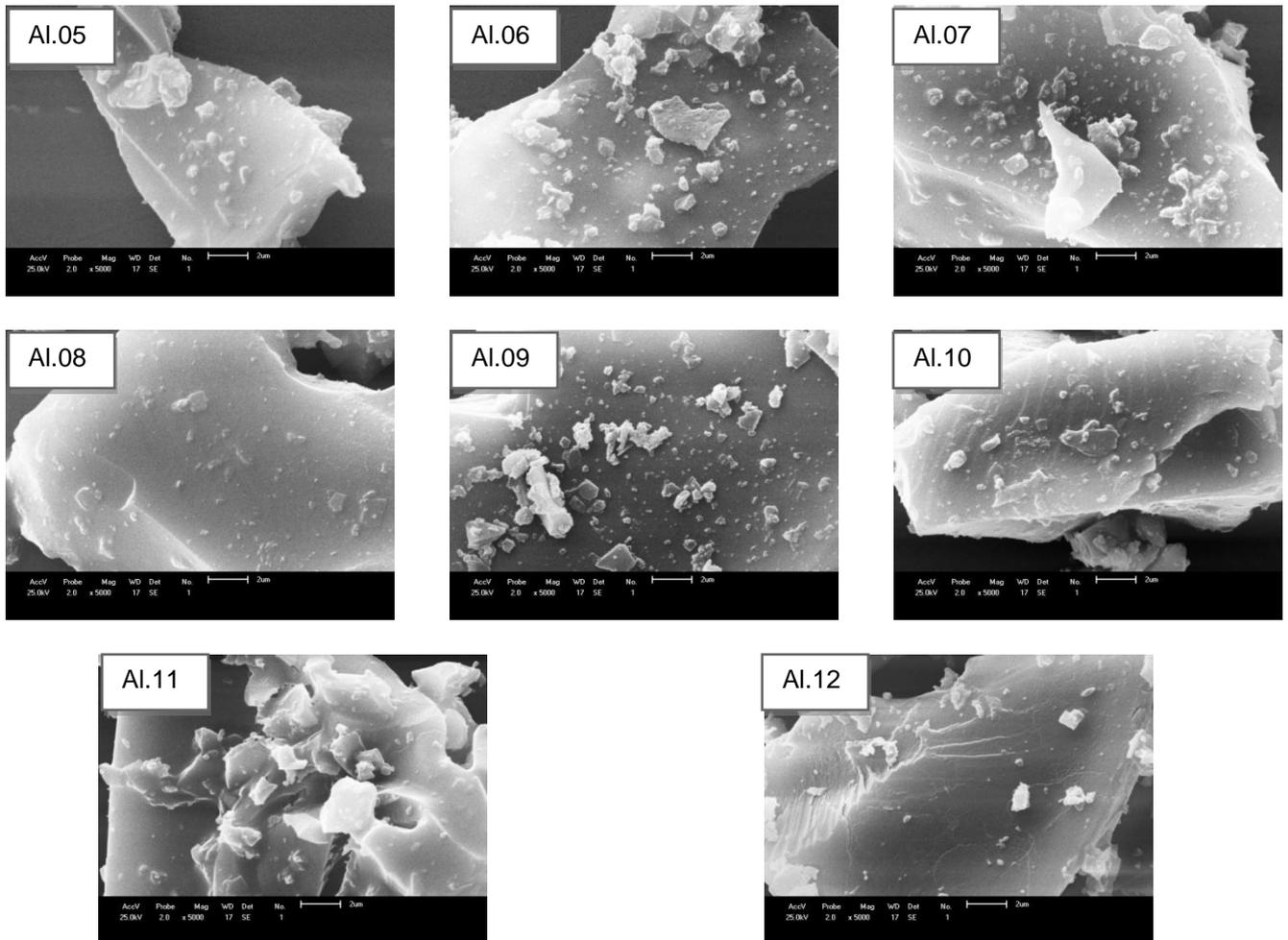


Figura 5 - Micrografias das aluminas sintetizadas pelo método Pechini na relação de 2:1 ácido cítrico:cátion metálico calcinadas em diferentes temperaturas obtidas em diferentes aumentos.

De acordo com as micrografias percebe-se que a variação na temperatura de calcinação das aluminas não variou de forma significativa à morfologia das mesmas. Em geral as partículas estão distribuídas de forma heterogênea, com tamanhos variados e geometria irregular sobre aglomerados com aspecto de elevada densidade com uma forte tendência para um estado de agregação das partículas. Resultados semelhantes foram

apresentados também por Freitas et al.⁽¹⁷⁾ e Cordeiro et al.⁽⁷⁾ quando sintetizaram alumina pelo método reação de combustão.

CONCLUSÕES

Com base no conjunto de resultados obtidos no presente trabalho conclui-se que ao sintetizar alumina pelo método Pechini em uma mesma proporção de ácido cítrico:cátion metálico alterando apenas a temperatura de calcinação é possível atingir grandes alterações na estrutura das mesmas, entretanto, quanto a morfologia, essa alteração já não foi significativa. A perda de massa total atingida pela amostra antes da etapa de calcinação foi de 61,60%. A fase alumina foi alcançada a partir da temperatura de 800°C e a fase mais estável a partir de 1100°C. O aumento da temperatura de calcinação acarretou no aumento de tamanho de cristalito e cristalinidade das amostras, com menor valor para diâmetro de aglomerado de 12,3 µm para a alumina calcinada a 1100°C.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. INBARAJ, S. R.; FRANCIS, R. M.; JAYA, N. V. A. Processing and properties of sol gel derived alumina–carbon nano tube composites. **Ceram. Int.**, v. 38, p. 4065–4074, 2012.
2. KHANNA, A.; BHAT, D. G. Nanocrystalline gamma alumina coatings by inverted cylindrical magnetron sputtering. **Surf. Coat. Tech.**, v. 201, p.168-173, 2006.
3. 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, p.1289-1295, 2011.
4. LIM, H. B.; CHO, W.-S.; KIM, C. Y. Effect of particle size distribution of alumina on strength of glass-infiltrated alumina. **Ceram. Int.**, v. 38, p. 3069-3074, 2012.
5. ROUSSEAU, M.-A.; MOUEL, S. L.; GOUTALLIER, D.; DRIESSCHE, S. V. Résultats à long terme du couple de frottement alumine/alumine sur 98 prothèses de hanche cimentées. **Rev. Chirurgie orthopédique et de l'Réparatrice appareil Moteur.**, v. 90, p. 741-748, 2004.
6. HIND, A. R.; BHARGAVA, S. K.; GROCOTT, S. C. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. **Colloid. Surface A**, v. 146, p. 359-374, 1999.
7. 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. **Mater. Sci. For.**, v. 660, p. 58-62, 2010.
8. QU, L.; HE, C.; YANG, Y.; HE, Y.; LIU, Z. Hydrothermal synthesis of alumina nanotubes templated by anionic surfactant. **Mater. Lett.**, v. 59, p. 4034-4037, 2005.
9. JI, G.; LI, M.; LI, G.; GAO, G.; ZOU, H.; GAN, S.; XU, X. Hydrothermal synthesis of hierarchical micron flower-like γ -AlOOH and γ -Al₂O₃ superstructures from oil shale ash. **Powder Technol.**, v. 215–216, p. 54-58, 2012.
10. LEI, H.; JIANG, L.; CHEN, R. Preparation of copper-incorporated mesoporous alumina abrasive and its CMP behavior on hard disk substrate. **Powder Technol.**, v. 219, p. 99-104, 2012.
11. HE, H.-X.; LIU, Y. A novel method to synthesis mesoporous alumina with visible emission by thermolysis of Al-based coordination polymer. **Mater. Lett.**, v. 76, p. 59-61, 2012.
12. BABICH, I. V.; DAVYDENKO, L. A.; SHARANDA, L. F.; PLYUTO, Y. V.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A. Oxidative thermolysis of Mn(acac)₃ on the surface of γ -alumina support. **Thermoch. Acta.**, v. 456, p. 145-151, 2007.
13. 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, p. 2861-2868, 2002.
14. ZAKI, T.; KABEL, K. I.; ASSAN, H. H. Preparation of high pure α -Al₂O₃ nanoparticles at low temperatures using Pechini method. **Ceram. Int.**, v. 38, p. 2021-2026, 2012.
15. 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. **J. Non-Cryst. Solids.**, v. 356, p. 2956-2959, 2010.
16. PECHINI, M. P. Methodology of preparing lead and alkaline: earth, titanates and niobates and coating. Method using the same to for a capacitor. **U.S Patent 3.330.697**, (1967).
17. 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. Forum**, v. 530-531, p. 631-636, 2006.
18. SILVA, M. C.; SILVA, M. C.; CUNHA, R. B. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M.; FREITAS, N. L. Estudo da estrutura e morfologia da alumina preparada por reação de combustão usando recipientes de diferentes capacidades de produção. In: 56º

CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Curitiba, Paraná, 2012. **Anais do 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. p. 628-638.

STUDY OF THE EFFECT OF CALCINATION TEMPERATURE IN THE ALUMINUM OXIDE SYNTHESIZED BY PECHINI METHOD IN THE CITRIC ACID: METALLIC CATION RATIO OF 2:1

ABSTRACT

Through the constant search by researchers to obtain materials with improved properties, the literature has presented an annual increase in the number of articles that seek to optimize in the methodology used to prepare nanopowders. In this way the aim of this work is to study how the calcined temperature (500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 and 1200°C) changes the final properties of the alumina synthesized by Pechini method with citric acid: metallic cation ratio of 2:1. The alumina was characterized by thermal analysis, X-ray diffraction, particle size analysis and scanning electron microscopy. The results showed a total of mass loss of 61.6%. The alumina phase appear at 800°C of temperature, however the α -alumina only appear at 1100°C. The increase in the calcined temperature increase the crystallite size and the crystallinity of the alumina and the great value reached for the agglomerates diameter was 13 μ m for the alumina calcined at 1200°C. In relation to the morphology of the alumina, it was observed heterogeneous particles with different size and irregular geometry, with aspect of high density.

Keywords: alumina calcination temperature, Pechini method.