

## DESENVOLVIMENTO DE PARTICULAS DURANTE A TRANSIÇÃO DE FASE AMORFO-GAMA PARA ALUMINAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE Mg<sup>2+</sup>

*Rosário, D.C.C.; Gouvêa, D.*

*Universidade de São Paulo – Escola Politécnica – Departamento de  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Av. Prof. Mello Moraes 2463, Cidade  
Universitária. Cep 05508-900, São Paulo*

[deisedorosario@usp.br](mailto:deisedorosario@usp.br)

### RESUMO

O uso de óxidos como aditivos para o aumento de estabilidade de fases metaestáveis da alumina é frequentemente utilizado. Assim, o objetivo deste trabalho é apresentar uma visão termodinâmica da influência do aditivo na transformação de fase amorfo-gama da alumina. Para isto, foram preparadas amostras de aluminas com diferentes concentrações de íons Mg<sup>2+</sup>, através do Método de Pechini. As análises realizadas foram: Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Difração de Raios X (DRX), Análise de Superfície Específica pelo Método de Adsorção-Desorção de Gases (BET) e Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Os resultados de DSC apresentaram um aumento nas temperaturas de transformação de fase amorfo-gama da alumina para as amostras com diferentes concentrações de íons Mg<sup>2+</sup>. Estes aumentos foram acompanhados de variações das áreas de superfícies específicas (ASE). Já as análises de DRX e FTIR, mostraram que não houve mudanças tanto na estrutura cristalina quanto na superfície química, descartando assim a possibilidade de nucleação de uma segunda fase.

Palavras-chaves: Alumina, Estabilidade de Fases, Aditivos, Energia de superfície, Segregação

### INTRODUÇÃO

As aluminas de transição são as fases intermediárias da alumina. Elas são formadas durante a calcinação que transforma os hidróxidos ou oxihidróxidos de alumínio em alumina alfa, fase mais estável e comum da alumina.

Aluminas de transição são amplamente utilizadas como suporte catalítico na indústria química. Porém, por se tratarem de fases metaestáveis, com o aumento da temperatura nas reações catalíticas, estas se transformam e mudam para uma fase mais termodinamicamente estável. Perdendo assim suas características catalíticas irreversivelmente [1, 2].

Muitos estudos vêm sendo realizados com o objetivo de estabilizar as fases metaestáveis da alumina, e estes mostram que uma possibilidade de melhorar a estabilização é a introdução de aditivos e/ou impurezas, porém o mecanismo de ação destes aditivos ainda não está bem esclarecido [2].

De uma maneira geral, considera-se que os aditivos influenciam de forma significativa na difusão das espécies devido à criação de defeitos. Porém, novos estudos mostram que os aditivos exercem uma influência significativa nas energias de rede e/ou de superfície. Estes influenciam o balanço energético geral o qual está diretamente ligado ao desenvolvimento de uma nova fase [3-6], ou seja, na estabilidade das fases do material.

No entanto, quando se trata de materiais nanométricos com elevadas áreas de superfície específica, A INFLUÊNCIA NA TERMODINÂMICA DE SUPERFÍCIE DO MATERIAL É MUITO GRANDE. Isto porque uma elevada área de superfície específica provoca certa instabilidade, devido ao número de ligações insatisfeitas presentes nos átomos da superfície [7].

A alteração no balanço energético está ligado ao fato de que quando um aditivo é adicionado a rede de alumina, ele pode adotar três caminhos diferentes: Formação de uma solução sólida, excesso de superfície e nucleação de uma segunda fase. Sendo que estes podem ocorrer de maneira isolada ou simultaneamente [8].

Quando há a formação de uma solução sólida no interior de uma partícula há a alteração da energia de volume. Porém se ocorrer a migração do íon aditivo para uma região bem próxima a superfície, ocasionando um excesso de superfície, há uma variação na energia de superfície, como mostra a Eq. de Gibbs para excesso de superfície (A) [8, 9].

$$\Gamma_2 = \frac{-d\gamma}{R \cdot T \cdot d \ln C_2} \quad (A)$$

Onde  $\Gamma_2$  é o excesso de superfície de um sistema de dois componentes,  $\gamma$  é a energia de superfície,  $R$  é a constante universal dos gases,  $T$  é a temperatura absoluta e  $C_2$  é a solubilidade do componente.

Assim neste trabalho buscou-se avaliar a ação do íon aditivo  $Mg^{2+}$  na estabilidade de fase da transição amorfo-gama da alumina considerando a estabilidade das superfícies e do tamanho das partículas. Para isto, foram sintetizadas amostras de aluminas aditivadas com diferentes concentrações de íons  $Mg^{2+}$ . O método utilizado para a síntese das amostras foi o método dos precursores poliméricos baseado na patente de Pechini. Em seguida os materiais foram caracterizados por DSC, DRX, BET e FTIR.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### Síntese dos Pós

Os pós foram preparados segundo a metodologia baseada na patente de Pechini[10]. Nesta metodologia é introduzido um precursor catiônico (nitrato de alumínio anidro) em uma mistura de álcool polidroxilado (etilenoglicol) e ácido hidroxicarboxílico (ácido cítrico)[11].

Para a preparação dos pós de alumina puro e dopados, adicionou-se nitrato de alumínio anidro a uma solução de ácido cítrico e etilenoglicol pré-aquecida à 70°C em uma proporção de 25%, 45% e 30% em massa, respectivamente. A mistura foi aquecida a 120°C para polimerização resultando em uma resina translúcida de coloração âmbar[5].

As aluminas contendo diferentes concentrações de aditivos  $Mg^{2+}$  foram preparadas utilizando soluções de óxido de magnésio calculadas para atingir concentrações de 1, 3, 5 e 10 mol%  $Mg^{2+}$  e adicionadas a resina na etapa anterior a polimerização, garantindo assim boa homogeneidade química do aditivo no pó de alumina[5].

A resina pura e as resinas aditivadas foram calcinadas a 400°C por 4 horas para decomposição térmica do polímero, seguida de desaglomeração em almofariz de ágata. O material obtido foi calcinado novamente a 650°C por 15 horas em presença de ar para oxidação dos cátions e formação dos cristalitos[5].

## Técnicas de Caracterização

A determinação das temperaturas de transformação dos pós de alumina foi realizada por um equipamento Setsyz Evolution 16 DSC/TG, Setaram Inc. a uma taxa de variação de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  em atmosfera de ar sintético partindo da temperatura ambiente até  $1400^{\circ}\text{C}$ .

A determinação das fases presentes nos pós previamente calcinados em temperaturas presentes na faixa transição amorfo-gama foi feita por Difração de Raio-X em um difratômetro Bruker-AXS D8 Advance. As análises foram feitas com radiação monocromática de Cu ( $\lambda = 1,5404\text{\AA}$ ) e passos de  $0,02^{\circ}$  por segundo, no intervalo de  $4^{\circ} < 2\theta < 70^{\circ}$ .

As medidas de área de superfície específica foram realizadas em um equipamento Gemini III 2375 Surface Area Analyser (Micromeritics) e o tratamento térmico anterior à análise foi realizado a  $200^{\circ}\text{C}$  sob vácuo ( $>10^{-5}$  mmHg) por 12 horas.

A determinação da composição química superficial das partículas foi feita em um equipamento Thermo-Nicole 670 com capacidade de varredura de 400 a  $4000\text{ cm}^{-1}$  (infravermelho médio) e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A Figura 1 mostra as curvas de transformação de fase da alumina amorfo para alumina gama obtidas através do ensaio de DSC. Através do gráfico é possível determinar as temperaturas de início de transformação de fase para cada amostra. Para a amostra de alumina sem aditivos, a temperatura de início de transformação se dá aproximadamente à  $800^{\circ}\text{C}$ . Para as amostras aditivadas com 1, 3, 5 e 10%, as temperaturas de transformação são respectivamente  $832^{\circ}\text{C}$ ,  $850^{\circ}\text{C}$ ,  $840^{\circ}\text{C}$  e  $850^{\circ}\text{C}$ , como mostrado na Tabela 1.

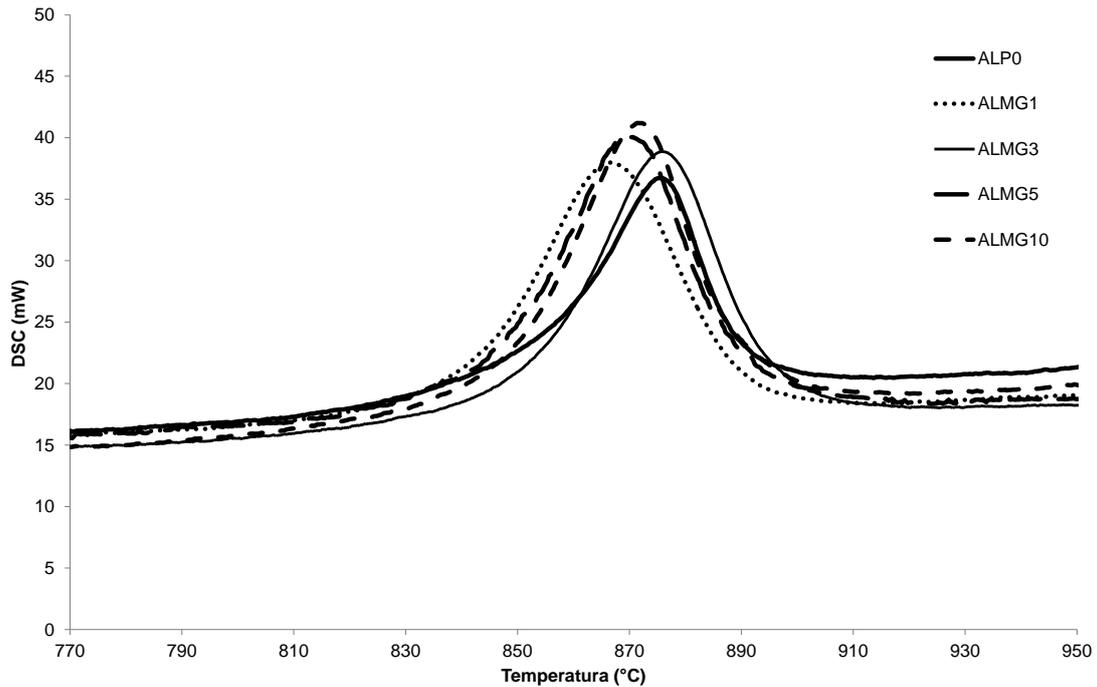


Figura 1: Curvas de DSC da transformação amorfo-alfa da alumina para as amostras sem aditivo e com aditivos em diferentes concentrações.

Tabela 1: Tabela com as temperaturas de transformação de fase amorfo-gama iniciais e finais para as amostras de alumina

Amostras	Temperatura de Transformação de Fase Amorfo-Gama (°C)	
	Início da Transformação	Final da Transformação
Alumina sem aditivo	800	900
Alumina 1mol% Mg <sup>2+</sup>	832	895
Alumina 3mol% Mg <sup>2+</sup>	850	900
Alumina 5mol% Mg <sup>2+</sup>	840	880
Alumina 10mol% Mg <sup>2+</sup>	850	905

A temperatura de 800°C para a alumina sem aditivo é condizente com a temperatura de transformação de fase amorfo-gama encontrada na literatura. As temperaturas de transição apresentadas pelas amostras com diferentes concentrações de aditivos mostram que a inserção destes, aumenta a

temperatura de transformação de fase. Logo há um aumento na estabilidade da fase amorfa.

A Tabela 2 apresenta os dados obtidos por BET das áreas de superfície específica no início da transformação a ao final da transformação. Os ensaios apresentaram a seguinte evolução de áreas de superfície específica:

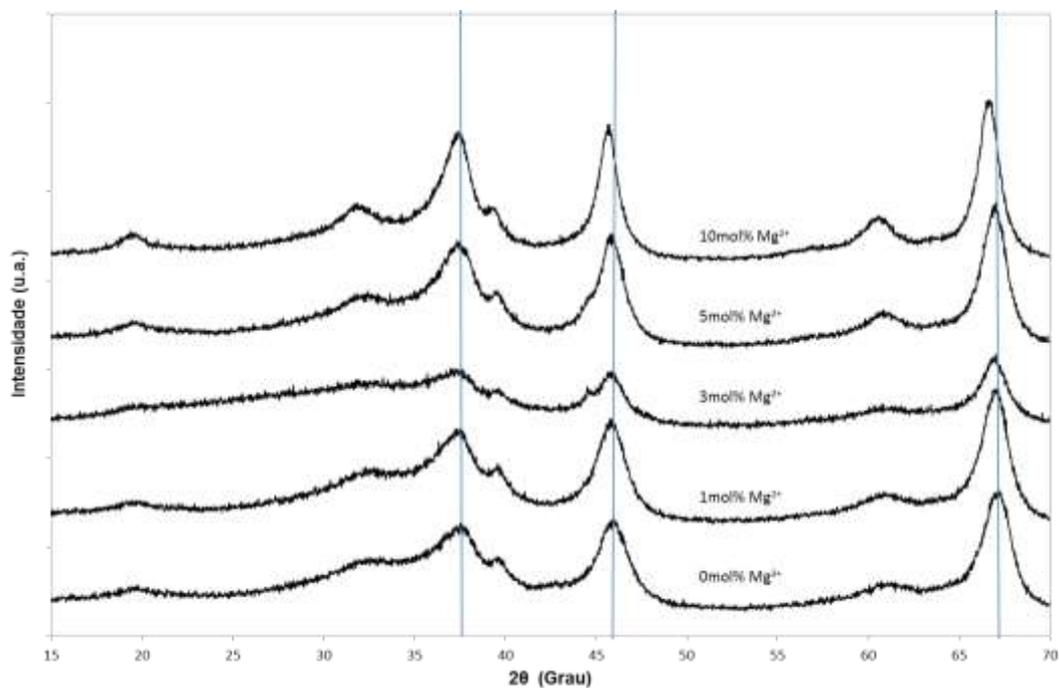
**Tabela 2: Áreas de Superfície Específica das amostras de alumina sem aditivo e com aditivos**

Amostras	Área de Superfície Específica ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	
	T <sub>Inicial</sub>	T <sub>Final</sub>
Alumina sem aditivo	51,8	66,2
Alumina 1mol% $\text{Mg}^{2+}$	35	33,8
Alumina 3mol% $\text{Mg}^{2+}$	37,7	39,0
Alumina 5mol% $\text{Mg}^{2+}$	22,2	23,2
Alumina 10mol% $\text{Mg}^{2+}$	31,9	33,1

Analisando as áreas de superfícies específicas (ASE), verificou-se comportamentos diferentes. Para as aluminas com 1, 3 e 5 mol%  $\text{Mg}^{2+}$ , observou-se uma diminuição da ASE. Já para a amostra com 10 mol %  $\text{Mg}^{2+}$ , a ASE passa a aumentar. Esta variação pode estar associada com os caminhos adotados pelo aditivo. Se o aditivo tende a se difundir na rede cristalina, formando uma solução sólida com o material matriz, ele passa a interferir na energia de volume. Quando se tem a interferência na energia de volume, o material tende a aumentar o tamanho de sua partícula para garantir o equilíbrio energético. Com o aumento do tamanho da partícula, logo há a diminuição da ASE. Porém se o aditivo tende a formar um excesso de superfície, ele diminui a energia de superfície da partícula, fazendo com que esta atinja o equilíbrio energético em um tamanho de partícula menor.

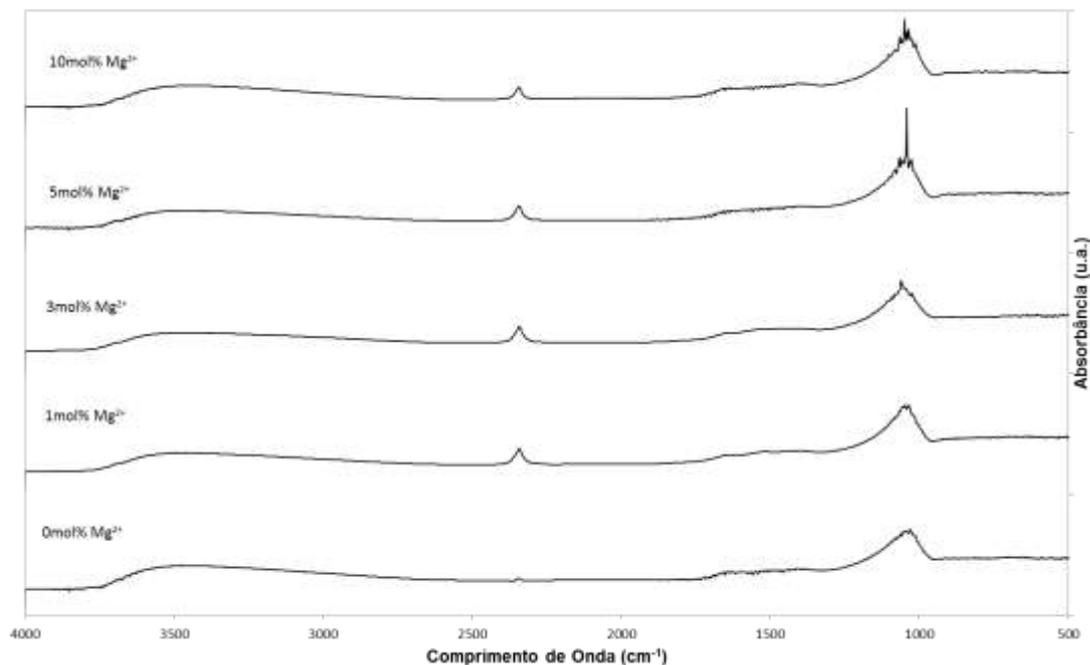
A Figura 2 apresenta os resultados de difração de raios x das amostras de alumina sem e com aditivos. O difratograma mostra apenas uma fase presente ao final da transformação, a fase gama. Os picos presentes são  $37,19^\circ$ ,  $39,31^\circ$ ,  $45,65^\circ$  e  $66,83^\circ$ , todos estes pertencente a fase gama de acordo com a ficha catalográfica JCPDS – ICDD 10-0425 – International Centre for Diffraction Data. Assim descarta-se a possibilidade de formação de uma nova

fase. Porém, notou-se um pequeno deslocamento dos picos para a esquerda para as amostras com aditivos, podendo estar relacionado com mudanças nos parâmetros de rede. Porém estes ainda não foram medidos.



**Figura 2: Difratoograma das amostras de alumina sem e com aditivos após a transformação completa de fase amorfo-gama.**

A Figura 3 apresenta os espectros das análise de composição química superficial por espectroscopia de infravermelho. Estes apresentaram as mesmas bandas para todas as amostras.



**Figura 3: Espectro de infravermelho para as amostras de alumina sem e com aditivos ao final da curva de transformação.**

A banda que abrange a região de  $3465\text{ cm}^{-1}$  compreende ao estiramento O-H oriunda de duas contribuições: (1) Moléculas de O-H não-dissociadas e (2) espécies de O-H ( $\text{H}_2\text{O}$  dissociada), ambas adsorvida. A vibração identificada em  $1620\text{ cm}^{-1}$  constitui a deformação (bending) do estiramento O-H observado a  $3465\text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $2330\text{ cm}^{-1}$  é referente à presença de CO resultante da combustão do material orgânico usado no processo de preparação. Já as bandas presentes em  $1480$  e  $1380\text{ cm}^{-1}$  são referente aos carbonatos gerados pela reatividade deste grupo com os óxidos.

A banda larga entre  $1300$  e  $800\text{ cm}^{-1}$  compreende a dois tipos de ligações, Al-O-H e Al-O. Isso porque a região de  $1300\text{ cm}^{-1}$  é referente ao grupo O-H presente na superfície e a região abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  é caracterizada por ligação do tipo metal-oxigênio.

Analisando os espectros foi possível verificar um aumento da concentração de CO (banda  $2330\text{ cm}^{-1}$ ). Este aumento da concentração pode estar associado a um aumento de reatividade e não a um aumento de concentração por área, já que para as concentrações de aditivos de 1, 3 e 5 mol%  $\text{Mg}^{2+}$ , houve uma diminuição das ASE.

## CONCLUSÃO

Através dos dados obtidos para as aluminas dopadas com ions  $Mg^{2+}$  é possível concluir que:

- 1- Com a adição de aditivos houve um aumento na temperatura de transição de fase amorfo-gama da alumina. Este aumento pode estar associado a solubilização dos ions aditivos na rede de alumina e/ou sua segregação na superfície da partícula, tornando assim a alumina amorfa mais estável sem a formação de uma fase secundária.
- 2- A introdução de aditivos, embora não tenha levado à formação de uma fase secundária, interfere na química de superfície da alumina, sendo que a adição de  $Mg^{2+}$  torna a superfície muito mais reativa em relação ao  $CO_2$  presente na atmosfera durante a calcinação.

## REFERÊNCIAS

1. Hart, L.D., *Alumina Chemicals: Science and technology handbook*. 1990, Westerville, OH. 617.
2. Chen, X.Y., et al., *High temperature thermal stabilization of alumina modified by lanthanum species*. Applied Catalysis a-General, 2001. 205(1-2): p. 159-172.
3. Castro, R.H.R., et al., *Microstructure and structure of NiO-SnO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> systems*. Applied Surface Science, 2003. 214(1-4): p. 172-177.
4. Castro, R.H.R., *Estudo da Influência de Aditivos na Transformação de Fase Gama-Alfa da Alumina*, in *Escola Politécnica*. 2005, Universidade de São Paulo: São Paulo. p. 92.
5. Castro, R.H.R., et al., *Surface energy and thermodynamic stability of gamma-alumina: Effect of dopants and water*. Chemistry of Materials, 2006. 18(7): p. 1867-1872.
6. Pereira, G.J., *Efeitos da segregação dos íons magnésio ou ferro nas características de superfície e na sinterização do SnO<sub>2</sub>*, in *Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais*. 2002, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo: São Paulo. p. 85.
7. PUGH, R.J.B., *Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing*. 1994: New York.
8. Castro, R.H.R., G.J. Pereira, and D. Gouvea, *Surface modification of SnO<sub>2</sub> nanoparticles containing Mg or Fe: Effects on sintering*. Applied Surface Science, 2007. 253(10): p. 4581-4585.

9. Chiang, Y.-M.B., D.; Kingery, W.D., *Physical Ceramics - Principles for Ceramic Science and Engineering*. 1997, New York: John Wiley & Sons Inc.
10. Pechini, M., 3.330.697. 1997.
11. Marcos, P.J.B., *Effect of MgO Segregation and Solubilization on the Morphology of ZrO<sub>2</sub> Powders During Synthesis by the Pechini's Method.*, in *Cerâmica*. 2004. p. 38-42.

**DEVELOPMENT OF PARTICLES DURING THE PHASE TRANSITION TO  
AMORPHOUS-GAMMA IN THE ALUMINA WITH DIFFERENT  
CONCENTRATIONS OF Mg<sup>2+</sup>  
Rosário, D.C.C.<sup>a</sup>, Gouvêa, D.<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Department of Metallurgical and Materials Engineering, University of São Paulo. Av. Prof. Mello Moraes 2463, Cidade Universitária, São Paulo SP 05353-080, Brazil.*

**ABSTRACT**

The use of oxides as additives to increase the phase stability of metastable alumina has been frequently used in catalyst reactions. The aim of this work is to present a thermodynamic look about additive's path into the alumina lattice during transformation from amorphous to gamma phase. With this aim, samples of alumina with and without additives (MgO), were prepared by Pechini's Method and analyzed by DSC, BET, XRD and FTIR. The obtained data showed an increase in the phase transition temperature for aluminas doped with MgO, but in the other hand the specific surface area development was independent of the dopant's concentration, showing that the way adopted by the foreign ion on the lattice is independent of its concentration.

**Keywords:** alumina, phase stability, additive, specific surface area.