

SÍNTESE DE ALUMINA- α POR GEL-COMBUSTÃO A PARTIR DE SOL-GEL DE NITRATO DE ALUMÍNIO NANOHI DRATADO E SEU EFEITO NA SINTERIZAÇÃO E DENSIFICAÇÃO EM COMPARAÇÃO À ALUMINA COMERCIAL

J. C. Toniolo (1); L. B. Gomes (2)*; D. M. Gelain (2); J. H. Santos (2);
A. Pokorny (2); V. Santos (3); C. P. Bergmann (2)

(1) Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS), Campus Caxias do Sul, Rua Avelino Antônio de Souza, 1730. CEP 95043-700, Caxias do Sul – RS.

(2)* Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Laboratório de Materiais Cerâmicos. Av. Osvaldo Aranha, 99 – sala 711. CEP 90035-190, Porto Alegre - RS. *lucas.gomes@ufrgs.br

(3) Universidade de Caxias do Sul (UCS), Centro de Ciências Exatas e Tecnologias, Av. Francisco Getúlio Vargas, 1130. CEP 95070-560.

RESUMO

Neste trabalho, foram comparadas a sinterização e densificação de alumina- α obtida pelo método de combustão em solução a partir de sol-gel de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O/HNO_3/PVA$ e alumina comercial com elevada área superficial. Os pós foram analisados por Difração de Raios X (DRX) e o tamanho de cristalito determinado pelo método Single-Line. As amostras foram conformadas por prensagem uniaxial (60 MPa) e sinterizadas a 1500°C, durante 120 minutos. A densificação foi acompanhada pelo controle da porosidade do material, avaliada pelo método de Arquimedes e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados indicaram que a alumina obtida por combustão em solução do sol-gel de nitrato de alumínio nanohidratado apresentou cristalitos nanométricos, que influenciaram significativamente na sinterização das amostras estudadas, apresentando um grau de densificação mais elevado, quando comparado ao da alumina comercial.

Palavras-chave: alumina, síntese por combustão em solução (SCS), densificação, sinterização.

INTRODUÇÃO

A síntese por combustão em solução (SCS) é um método frequentemente utilizado para a preparação de pós altamente puros e homogêneos, especialmente aplicados na obtenção de pós nanocristalinos.

A SCS faz uso de sais reagentes oxidantes (nitratos metálicos) e reagentes redutores (combustíveis solúveis em água, tal como a glicina). A síntese por combustão em solução de alumina nanocristalina, com base no par glicina-nitrato, foi originalmente investigada por Mimani & Patil (2001), sendo um processo exotérmico e autopropagante, de expressiva liberação de calor, podendo ser explosivo e devendo ser empreendido sob cautela ⁽¹⁾.

Ambos os autores utilizaram reagentes (oxidantes e redutores) como sólidos particulados para a obtenção da alumina- α , sendo que a utilização de reagentes em diferentes estados da matéria, como no caso do sol-gel, para a obtenção de pós nanoestruturados a partir de combustão em solução, vem crescendo em número de pesquisas nos últimos anos.

O sol-gel é um processo de obtenção de materiais cerâmicos muito promissor devido à homogeneidade que o sistema disperso proporciona, aliado a possibilidade de controle dos parâmetros processuais empregados estarem vinculados às propriedades dos produtos obtidos ^(2,3). A obtenção de cerâmicas via sol-gel ocorre a partir de reações de gelificação a baixas temperaturas, partindo de precursores, usualmente alcóxidos de silício ou de sais metálicos como alumínio, titânio e zircônio ⁽⁴⁾. O método sol-gel além de ser processado a baixas temperaturas, também permite a obtenção de materiais de diferentes formatos, tais como, pós, fibras, filmes, membranas, entre outros ⁽⁵⁾.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação da Solução Sol-Gel

Para a preparação de aproximadamente 500 mL de solução sol-gel, diluiu-se 93,8 g de nitrato de alumínio nanohidratado $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,55 mol/L, Merck 98%) em 451,5 mL de água deionizada pré-aquecida em banho-maria a uma faixa de temperatura de 80-90°C. Após, em banho de gelo, foram adicionados 15,5 mL de

ácido nítrico HNO_3 (0,82 mol/L, Merck 65%) e 10,5 mL de solução aquosa de poli(álcool vinílico) PVA (4%). A solução, então, foi submetida a refluxo a uma temperatura de 80-90°C durante 24 h.

Síntese da $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$

A solução sol-gel $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3/\text{PVA}$ e glicina $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (Synth Química, 98,5% P.A.) foram utilizadas como matéria-prima para a obtenção de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ por combustão em solução.

Os reagentes foram homogeneizados em 5 mL de água deionizada em uma proporção deficiente em combustível (-33,3%) ou razão combustível:oxidante deficiente 0,37, de acordo com os valores calculados pela teoria dos propelentes ⁽⁶⁾, proporção esta, escolhida de acordo com os estudos de Toniolo ⁽⁷⁾, onde menores tamanhos de cristalito foram apresentados para razões combustível-oxidante deficientes.

Para a combustão, foi empregado um queimador, tipo bico de *Bunsen*, e um recipiente de aço inox, como aparato para a coleta do pó sintetizado. As reações foram executadas em uma capela. A mistura precursora, sob aquecimento contínuo, apresentou evaporação de água e auto-ignição, sofrendo combustão espontânea acompanhada da formação de um pó esponjoso.

O pó como sintetizado foi calcinado a 1100°C em forno elétrico tipo mufla durante uma hora sob uma taxa de aquecimento de $2,5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, a fim de se obter Al_2O_3 em sua fase α (alfa), também conhecida como corundum/coríndon ⁽⁸⁾.

Preparação das Amostras

Os pós foram homogeneizados em moinho de bolas tipo planetário durante 30 min, e conformados por prensagem uniaxial a 60 MPa em pastilhas de aproximadamente 0,8 cm de diâmetro x 0,1 cm de espessura empregando 8% m/m de solução aquosa de PVA como ligante. As amostras foram então aquecidas a 500°C por 60 min para a retirada do PVA e após sinterizadas a 1500°C durante 120 min a uma taxa de aquecimento de $2,5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ em forno Jung modelo 0916.

Caracterização

Com intuito de determinar as densidades dos corpos cerâmicos foi utilizado o método de Arquimedes de acordo com a ASTM C373-88 (2006) ⁽⁹⁾. Na execução das análises, mediram-se as massas secas e massas úmidas dos corpos cerâmicos imersos em água deionizada com balança digital (Metler Toledo, modelo AG285).

A análise das fases cristalinas das amostras sinterizadas foi determinada por difração de raios X (DRX, Philips X'Pert MPD), equipado com monocromador de grafite, com ânodo fixo operando a 40 kV e 40 mA, radiação de Cu-K α , intervalo de ângulos de 20 a 80° 2 θ em passo de 0,05°/s e fendas de divergência e anti-espalhamento de 1/2°.

Para a determinação do tamanho de cristalito foi utilizado o passo de 0,002°/s e análise *Single-Line* através das reflexões (*h k l*) (1 0 4) e (1 1 0) da fase Al₂O₃- α . Foi utilizado o *software* WinFit[®] para a determinação do tamanho de cristalito e a função empregada para ajuste da forma do perfil foi a Pearson VII.

A microestrutura das amostras sinterizadas foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Hitachi, TM3000).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Densificação

As densidades relativas dos corpos cerâmicos de Al₂O₃- α sintetizados por combustão a partir de solução sol-gel e de Al₂O₃- α comercial foram determinadas após sinterização a 1500°C por 120 min, como descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Porosidade aparente e densificação dos corpos cerâmicos.

Material	Porosidade aparente (%)	Densificação (Densidade relativa) (%)
Al ₂ O ₃ (sol-gel)	32,0 \pm 2,8	63,1 \pm 1,3
Al ₂ O ₃ (comercial)	43,7 \pm 1,9	50,9 \pm 2,1

Verificou-se que o maior aumento da densificação (densidade relativa) ocorreu para a Al₂O₃- α sintetizada (aumento de até 32% em relação à comercial, levando-se em consideração o desvio-padrão). A diferença encontrada para os resultados com a Al₂O₃- α comercial foi coerente também para a porosidade

aparente, a qual foi maior do que a sintetizada (aumento de até 56% em relação à sintetizada, levando-se em consideração o desvio-padrão).

A maior densificação obtida com partículas nanométricas da Al_2O_3 - α sintetizada explica a diferença encontrada para porosidade aparente e densidade relativa calculadas pelo método de Arquimedes, porém devido à presença de aglomerados cerâmicos, típico de métodos baseados na síntese por combustão em solução ⁽¹⁰⁾, não são atingidas densidades aparentes próximas a 95%, isto é, aquém dos valores previstos para a Al_2O_3 - α totalmente densificada, de $3,986 \text{ g.cm}^{-3}$ ⁽³⁾.

Difração de Raios X

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X (DRX) da Al_2O_3 comercial e Al_2O_3 sintetizada por combustão, após calcinação a 1100°C por 60 min.

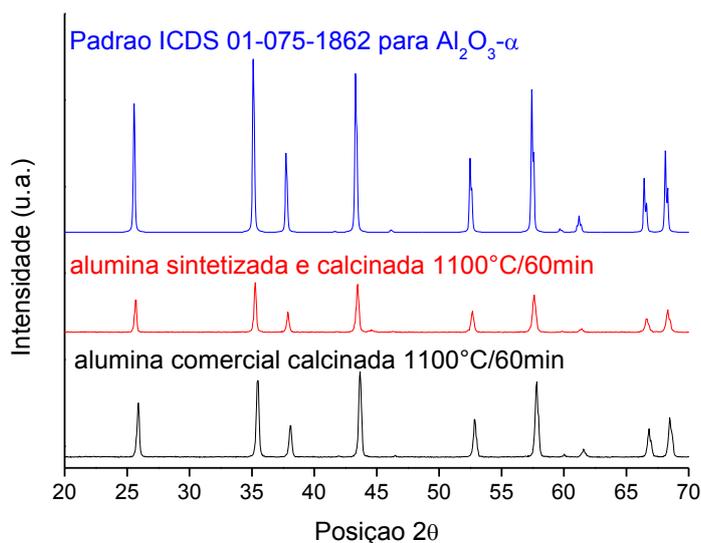


Figura 1. Difratograma de raios X da Al_2O_3 comercial e Al_2O_3 sintetizada por combustão, após calcinação a 1100°C por 60 min.

De acordo com a análise do difratograma, Figura 1, verificou-se que a calcinação do pó obtido por combustão em solução e da alumina comercial a 1100°C por 60 min promoveu a formação da fase α (alfa) da Al_2O_3 , resultado comprovado a partir da simulação do padrão de Al_2O_3 - α ICDS (*Inorganic Crystal Structure Database*) 01-075-1862, em que todas as reflexões características desta fase são percebidas.

Tamanho de Cristalito e Microdeformação pelo método *Single-Line*

A determinação do tamanho de cristalito e sua distribuição, da $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ sintetizada por combustão a partir de sol-gel e comercial, foram realizadas através do método *Single-Line* e software WinFit®. Selecionou-se a faixa angular de interesse de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ para o *fitting* (incluído a cauda dos picos), aproximadamente entre $35,28^\circ$ e $37,90^\circ$ 2θ e foram selecionadas as reflexões $(h\ k\ l)$ (1 0 4) e (1 1 0), respectivamente, como pode ser observado na Figura 2.

O método *Single-Line* considerou a separação de contribuições, devido ao tamanho de cristalito (representada pela função matemática Lorentziana) e a presença de microdeformações (representada pela função Gaussiana). Deste modo, optou-se pela função matemática Pearson VII, pois esta função assumiu um caráter Lorentziano e Gaussiano aos mesmos picos de difração analisados.

A função matemática Pearson VII ajustou os picos selecionados com cerca de 95% de confiabilidade para ambas aluminas investigadas. A Figura 3 ilustra o *fitting* final encontrado para a alumina comercial após 12 interações do programa e a respectiva deconvolução dos picos, conforme pode ser visualizada na Figura 4.

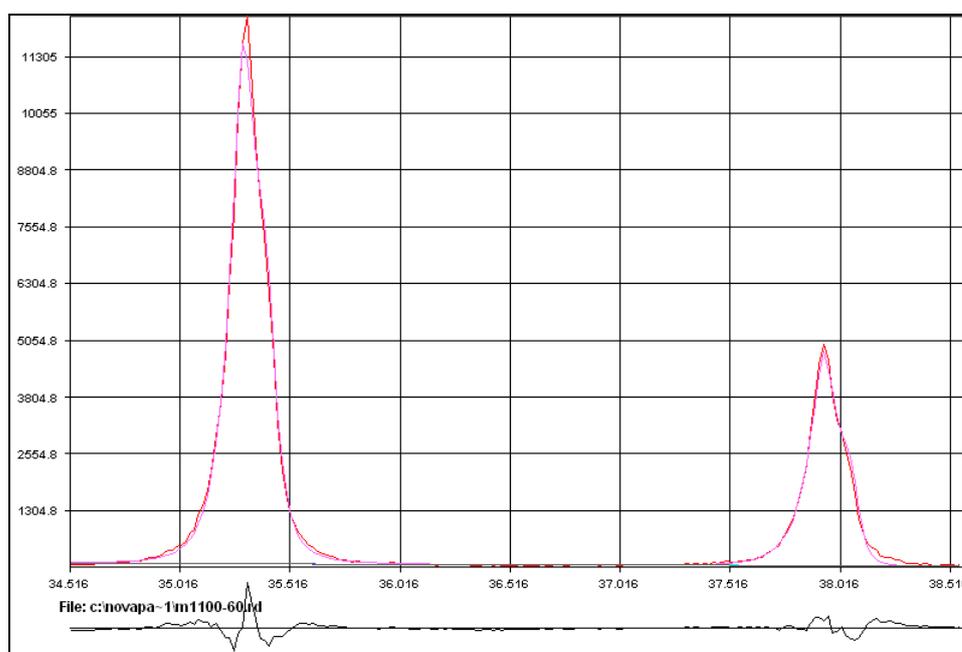


Figura 2. Ajuste do pico de difração da fase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ comercial através do software WinFit®, em contagens. s^{-1} em função da posição 2θ .

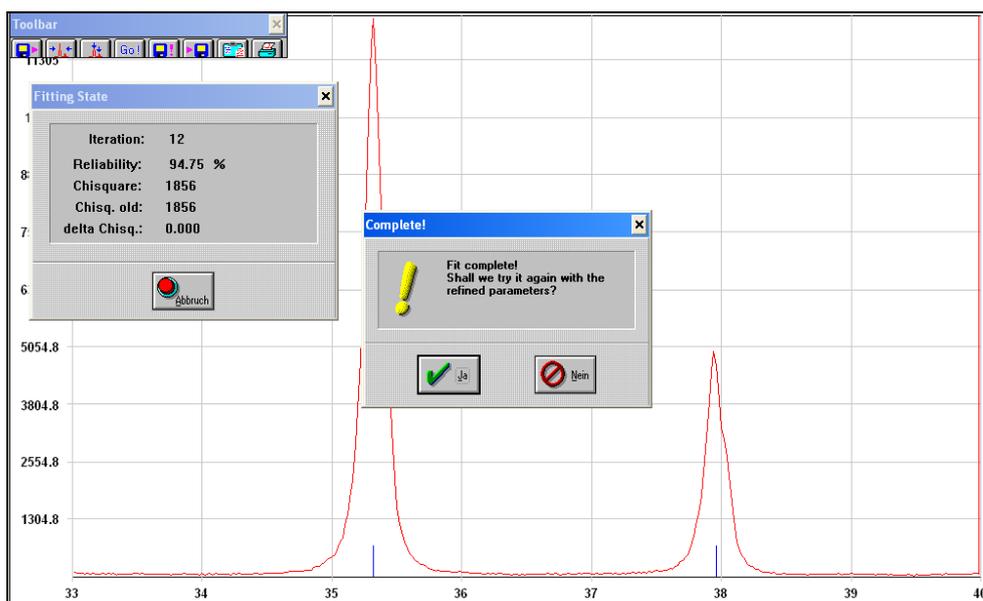


Figura 3. Ajuste da função matemática Pearson VII para $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ comercial através do software WinFit®, em contagens. s^{-1} em função da posição 2Θ .

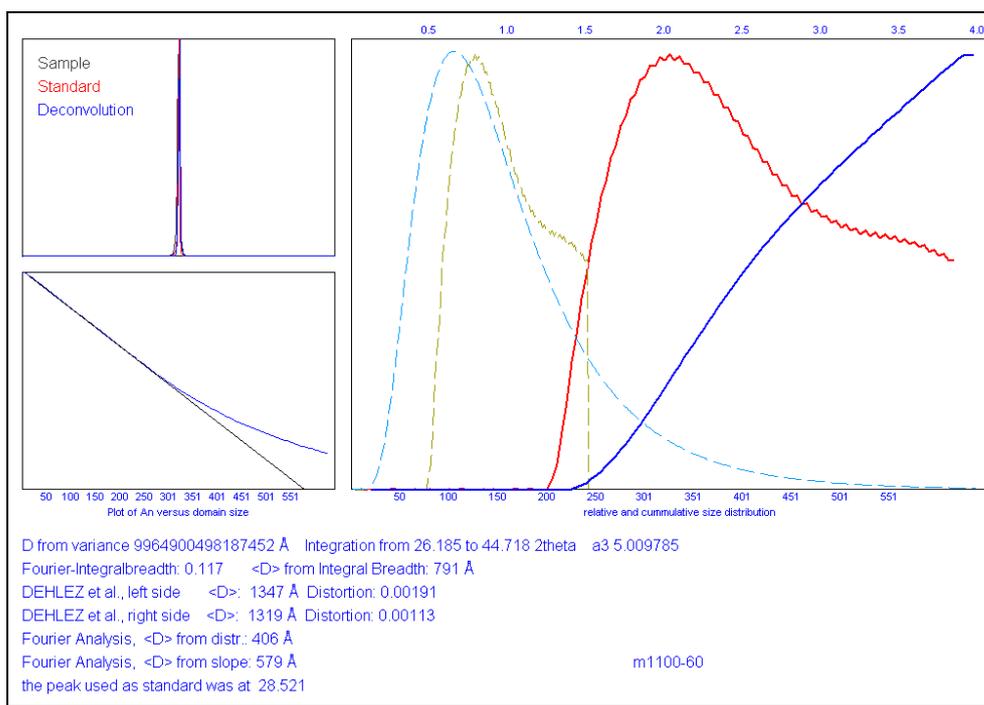


Figura 4. Deconvolução de picos referente às reflexões $(h\ k\ l)$ (1 0 4) e (1 1 0) para $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ comercial.

Os valores de tamanho de cristalito obtidos para $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ sintetizada por combustão a partir de sol gel apresentaram estrutura nanométrica média de 98,5 nm, enquanto que a comercial foi de 133,3 nm, levando-se em conta os dois picos (Ver Tabela 2).

Tabela 2. Tamanho de cristalito e microdeformação.

Material	Tamanho de cristalito (nm)	Deformação de rede (%)
Al ₂ O ₃ -α (sol-gel)	98,5	1,58.10 ⁻³
Al ₂ O ₃ -α (comercial)	133,3	1,52.10 ⁻³

Erro instrumental da medida de 5%.

A presença de defeitos cristalinos leva a uma microdeformação da rede cristalina (Ver Tabela 2), o que pode ser explicada através da largura dos picos de difração de raios X por meio da convolução de fatores, tais como a imprecisão do instrumento e fatores físicos.

Avaliação Microestrutural

As microestruturas por MEV das amostras estudadas são apresentadas na Figura 5.

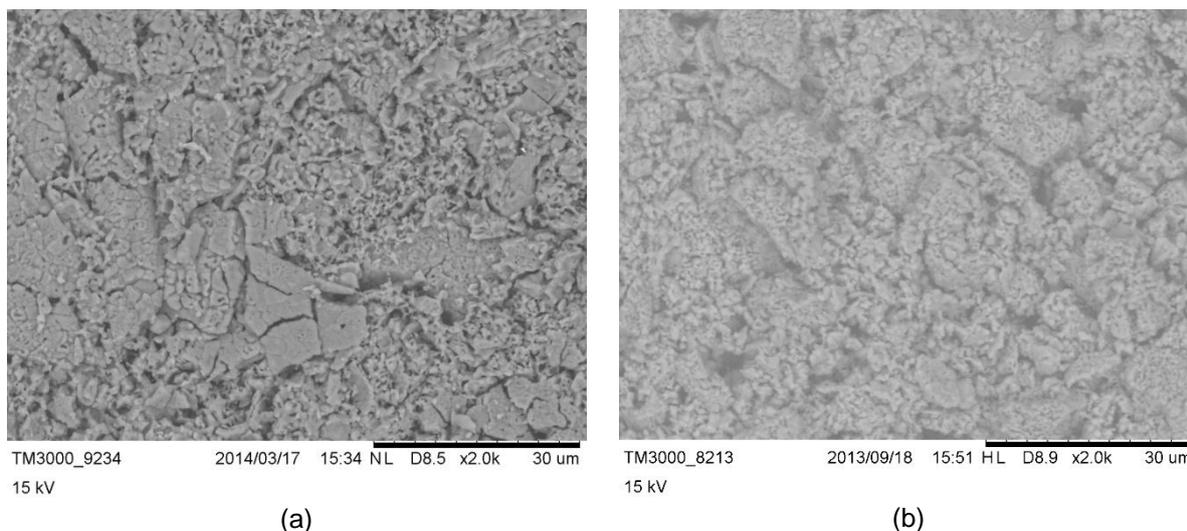


Figura 5. Microestrutura por MEV das amostras de Al₂O₃-α (2000x): (a) sintetizada e (b) comercial.

Para as micrografias de Al₂O₃-α sintetizadas por combustão em solução a partir de sol-gel as partículas possuem formato irregular. Foram observadas partículas aglomeradas, que não foram eliminadas totalmente na etapa de moagem.

Em contrapartida para a Al₂O₃-α comercial, o formato das partículas tende a ser esférico e a aglomeração também é significativa, todavia há presença de vazios maiores. Estes poros, abertos e possivelmente interconectados ao logo de toda a

estrutura do material, são responsáveis pelas interações com o meio líquido para as medidas do método de Arquimedes, ou seja, são responsáveis pela porosidade aparente e absorção de água do material.

Este tipo de porosidade também limita o aumento da densificação do material e, por consequência, suas propriedades mecânicas também podem ser afetadas.

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que a melhor sinterização da $Al_2O_3-\alpha$ foi alcançada para partículas sintetizadas pelo método de combustão a partir de solução sol-gel. A comparação foi realizada levando-se em conta os mesmos parâmetros para uma $Al_2O_3-\alpha$ comercial. As densidades relativas foram distantes dos valores previstos para a $Al_2O_3-\alpha$ totalmente densificada. Foi observada a diferença microestrutural no formato das partículas das fases, assim como a porosidade aberta inerente à microestrutura do material, além da aglomeração das partículas nanoestruturadas, típicas de síntese por combustão em solução, que influenciam o processo de sinterização do material.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Albemarle-Martinswerk pelo fornecimento das matérias-primas.

REFERÊNCIAS

1. MIMANI, T.; PATIL, K.C. Solution combustion synthesis of nanoscale oxides and their composites, *Mater. Phys. Mech.* 4, 2001, p. 134-137.
2. TONIOLO, J.C. Influência da razão combustível-oxidante nas características de óxidos nanoestruturados sintetizados por combustão em solução. *Tese de Doutorado*, UFRGS, Porto Alegre, 2009.
3. HSU, Y.; WANG, S.; WANG, Y.; CHEN, S. Effect of niobium doping on the densification and grain growth in alumina. *Ceramics International*, 34, 2008, p. 1183-1187.
4. T. A. Ring. *Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis*, Academic Press, INC., Utah, USA, 1996.

5. V. Santos, M. Zeni. C.P. Bergmann; Hohemberger, J. M. Correlation between thermal treatment and tetragonal/monoclinic nanostructured zirconia powder obtained by sol gel process. *Reviews on Advanced Materials Science*, v. 17, p. 62-70, 2008.
6. C. Airoidi; R. F. de Farias. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. *Química Nova*, v. 27, n. 1, 84-88, 2004.
7. E. V. Benvenutti, C. C. Moro, T. M. H. Costa, M. R. Gallas. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. *Química Nova*, v.32, n. 7, 1926-1933, 2009.
8. JAIN, S.R.; ADGO, K.C.; PAIVERNEKER, V.R. *Combust. Flame* 40, 1981, p. 71.
9. ASTM C373 - 88(2006) *Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products*.
10. ZIMMER, A.; TONIOLO, J.C.; BERGMANN, C.P. Sintering of Alumina Nano-sized Powders Produced by Combustion Synthesis. In: International Council for Applied Mineralogy do Brasil, 2004, Águas de Lindóia. *Applied Mineralogy Developments in Science and Technology*. v. 1. p. 97-99.

GEL-COMBUSTION α -ALUMINA SYNTHESIS FROM NANOHYDRATE ALUMINUM NITRATE SOL-GEL AND ITS EFFECT ON SINTERING AND DENSIFICATION COMPARED TO COMMERCIAL ALUMINA

ABSTRACT

In this study, it was compared the sintering and the densification between high surface area commercial alumina and α -alumina obtained by the combustion method using a sol-gel solution of $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O/HNO_3/PVA$. The powders were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and the crystallite size determined by the single-line method. The samples were produced by uniaxial pressing (60 MPa) and sintered at 1500°C for 120 minutes. The densification was monitored by controlling the porosity of the samples, measured by the Archimedes method and by scanning electron microscopy (SEM). The results indicated that the alumina produced by combustion in the sol-gel solution of nanohydrate aluminum nitrate presented nanosized crystallites, which significantly influenced in the sintering process of the samples studied, showing a higher degree of densification when compared with commercial alumina.

Keywords: alumina, solution combustion synthesis (SCS), densification, sintering.