

Síntese de alumina- α utilizando acetato de alumínio

J. M. Cartaxo^{1*}, M. N. Galdino¹, R. R. Menezes², H. S. Ferreira², G. A. Neves¹

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

Av. Aprígio Veloso 882, Bodocongó, CEP 58109-970, Campina Grande – Paraíba

²Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba

Cidade Universitária, CEP 58051-900, João Pessoa – Paraíba.

(Recebido em 16/07/2011; revisado em 20/08/2011; aceito em 01/09/2011)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Frente à grande importância tecnológica da alumina, este trabalho tem como objetivo sintetizar a alumina- α utilizando ativação química a partir do acetato de alumínio. Os pós sintetizados foram caracterizados através de difração de raios X e análise térmica. Os resultados obtidos comprovaram a decomposição térmica do precursor, bem como fases metaestáveis da alumina antes da transformação na fase α . Observou-se também a dificuldade de obtenção de alumina- α a partir do acetato de alumínio, por outro lado verificou-se, comparativamente, que a ativação química acelerou a síntese da alumina- α .

Palavras-chave: Alumina α ; ativação química; acetato de alumínio.

Abstract:

In the face of great technological importance of alumina, this paper aims to synthesize the α -alumina using chemical activation from aluminum acetate. The synthesized powders were characterized by X-ray diffraction and thermal analysis. The results obtained proved the thermal decomposition of the precursor, as well as possible metastable phases of alumina before the phase transformation in α . There was also difficult to obtain α -alumina from aluminum acetate, on the other hand there was, comparatively, that the chemical activation accelerated the synthesis of α -alumina.

Keywords: α Alumina; chemical activation; aluminum acetate.

1. 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. A alumina existe em mais de 15 fases cristalográficas metaestáveis distintas, as quais são intermediárias e, levam por tratamento térmico, a sua estrutura mais estável, a alumina α [3,4]. Já foi observado por diversos autores [5-8] que alguns fatores como: natureza e tamanho das partículas das matérias-primas; grau de desordem ou atividade do material; presença de gases, impurezas e aditivos na atmosfera de calcinação que promovam ou suprimam o crescimento dos cristais ou afetam outras propriedades; rotas e condições de preparação e tratamentos térmicos influenciam na sequência de transição, bem como na fase do óxido de alumínio formado.

Por outro lado, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos visando a síntese de nanopós de alumina α , os mais comuns são: sol-gel, co-precipitação, síntese por combustão, hidrotérmica, com fase gasosa, síntese por vácuo, moagem de alta energia, eletroquímica, “spray” pirólise (e técnicas derivadas), etc. No entanto, uma das grandes dificuldades encontradas nestes tipos de trabalhos é a qualidade dos produtos obtidos, que geralmente são obtidos em elevadas temperaturas, o que leva ao crescimento dos cristais, agregação e sinterização das partículas, dificultando sobremaneira a síntese de nanopartículas. Ademais, a presença de aglomerados e agregados pode comprometer todo o processo de sinterização e por conseguinte as aplicações comerciais dos corpos finais.

Ibrahim e Abu-Ayana [9] estudaram o efeito do tipo de precursor sobre as características dos pós de alumina partindo de uma resina de ureia-formaldeído. Foi observado que o acetato de alumínio (precursor) não participa da reticulação da resina, resultando em pós com tamanho de cristalito de 25,8 e 29,2nm, após calcinação nas temperaturas de 1200° e 1300°C, respectivamente. No entanto, a alumina alfa só foi observada após calcinação a 1400°C. Utilizando o fosfato de alumínio,

*Email: lulianamelo25@gmail.com (J. M. Cartaxo)

foi observado que o mesmo participou da reticulação da resina, resultando em pós com tamanho de cristaltos de 26,96nm para a temperatura de 1400°C, no entanto, esse material apresentava alumina alfa e ortofosfato de alumínio intimamente misturados. Nessa pesquisa a alumina alfa só foi obtida a partir da calcinação em temperatura da ordem de 1200°C.

Kiyohara et al. [10] estudaram a transição das fases polimórficas da alumina partindo de hidroxiacetato e alumínio como material precursor. Os pesquisadores observaram as aluminas obtidas matem a morfologia original dos cristais de acetato até a temperatura de 1050°C. Após essa temperatura há um processo de coalescimento das partículas e desenvolvimento de alumina alfa. Apesar da elevada área superficial obtida após calcinação a 1100°C, com a presença de apenas alumina alfa (39m²/g), verifica-se, com base nas as micrografias, que o material sintetizado encontra-se na forma de aglomerados da ordem de 10 μ m.

Assim, visando obter alumina α a partir do acetato de alumínio em baixas temperaturas, de modo a evitar/minimizar o desenvolvimento de agregados, o presente trabalho tem por objetivo alumina- α utilizando ativação química a partir do acetato de alumínio.

2. Materiais e Métodos

Nesta pesquisa foram utilizados: acetato de alumínio PA ((CH₃CO₂)₂.AlOH) (VETEC) e ácido nítrico PA (HNO₃) (CINETICA).

Tanto a matéria-prima como os pós sintetizados foram caracterizados através de difração de raios X (Shimadzu, XRD6000) e análise térmica (Shimadzu - DTG 60H).

O precursor foi decomposto a uma temperatura de 650°C e submetido a tratamento ácido com solução de 0,5M de HNO₃, variando o tempo de tratamento. Em seguida o produto do ataque ácido foi calcinado para a síntese de alumina alfa.

3. Resultados e Discussão

A Figura 1 representa a curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do acetato de alumínio. Observam-se regiões 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, respectivamente. Assim, verifica-se que é necessária a calcinação 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 de água livre e adsorvida no material. Verifica-se a presença de um 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 da análise térmica diferencial indicando, possivelmente, uma modificação da capacidade calorífica do material. Acredita-se que essa mudança pode está associada à nucleação (formação) de uma nova fase.

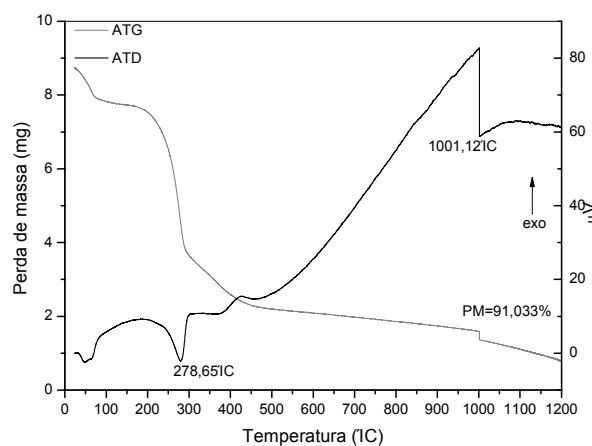


Figura 1. Curva de análise térmica diferencial e termogravimétrica do acetato de alumínio

A Figura 2 representa os difratogramas do acetato de alumínio após calcinação a 650°, 850°, 1000° e 1100°C. Observa-se que mesmo com calcinações a elevadas temperaturas (1100°C), o material obtido é composto de alumina nas fases alfa e gama.

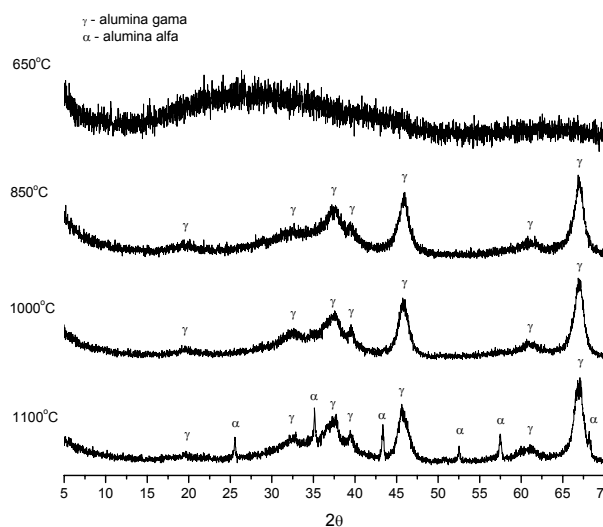


Figura 2. Padrão de difração de raios X da decomposição do acetato de alumínio

As Figuras 3 e 4 apresentam as análises térmicas do material obtido após o ataque ácido. Na Figura 3 observa-se a presença de picos exotérmicos em torno de 510°C e 836°C, possivelmente relacionados a formação de fases metaestáveis da alumina. Observa-se também pequeno pico em torno de 1100°C provavelmente relacionado a formação de alumina. Nesse último caso, observa-se uma aparente mudança da linha de base, característica de alteração da capacidade calorífica da amostra por consequência do desenvolvimento de novas fases. Observa-se também que o acetato de alumínio atacado por solução ácida de 0,5M por 30 minutos teve uma perda de

massa de aproximadamente 38%, indicando que após tratamento o material se trata de um hidróxido.

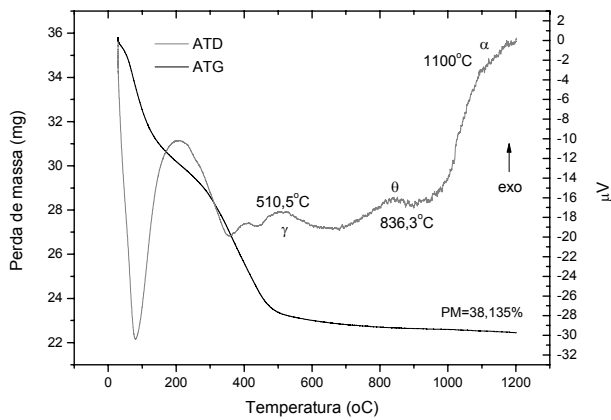


Figura 3. Curva de análise térmica diferencial e termogravimétrica do acetato de alumínio atacado por 30 minutos (0,5M)

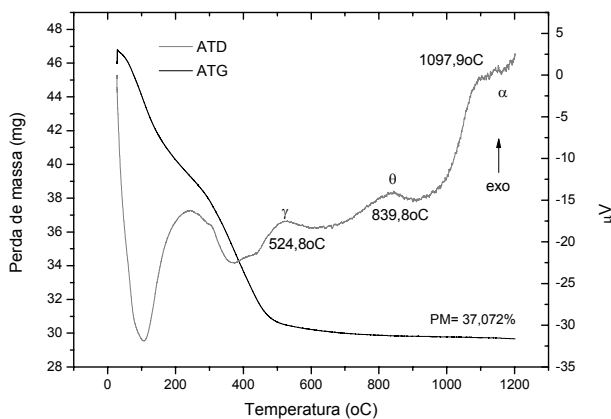


Figura 4. Curva de análise térmica diferencial e termogravimétrica do acetato de alumínio atacado por 1 hora (0,5M)

Na Figura 4 observa-se um comportamento semelhante ao observado na Figura 3. Com picos em torno de 524 e 839°C provavelmente relacionados as transformações polimórficas da alumina. Verifica-se também uma inflexão na curva aproximadamente 1097°C e uma mudança, mais bem definida que a observada na Figura 3, da linha de base da curva, o que pode estar relacionado nucleação da alumina alfa. Observa-se também que o acetato de alumínio atacado por solução ácida de 0,5M por 1 hora teve uma perda de massa correspondente a aproximadamente 37%.

Na Figura 5 estão apresentados os difratogramas do material sintetizado a partir do acetato de alumínio submetido a tratamento ácido (0,5M) e calcinado a 1000°C. Observa-se que o material obtido é basicamente constituído por alumina

gama para os tempos de ataque de 30 minutos. Já para o tempo de 1 hora pode-se observar um grande desenvolvimento de alumina - α. Comparativamente a Figura 2 verifica-se que o ataque ácido acelerou o processo de formação de alumina alfa.

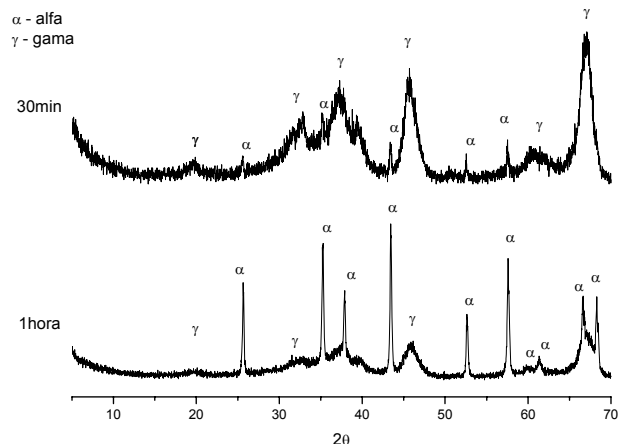


Figura 5. Padrão de difração de raios X da síntese do acetato de alumínio decomposto a 650°C com ataque químico (0,5M) e calcinado a 1000°C

Na Figura 6 estão apresentados os difratogramas do material sintetizado a partir do acetato de alumínio submetido a tratamento ácido (0,5M) e calcinado a 1100°C. Observa-se que o material obtido a essa temperatura é constituído por alumina - α e alumina -γ, mas também, por um aluminato de sódio. Esse aluminato de sódio deve-se provavelmente aos pequenos teores de sódio presentes no acetato utilizado. O sódio retarda a formação da alumina - α dificultando sua obtenção em baixas temperaturas (inferiores a 1000°C) [11].

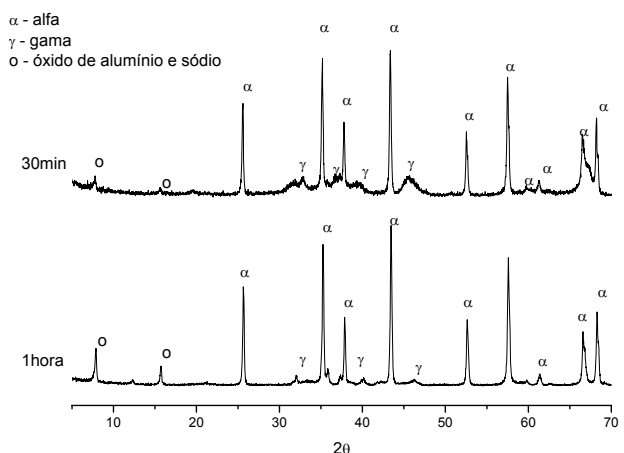


Figura 6. Padrão de difração de raios X da síntese do acetato de alumínio decomposto a 650°C com ataque químico (0,5M) e calcinado a 1100°C

Com base nesse difratograma verifica-se que o processo utilizado acelera a cinética de formação da alumina alfa a ponto de ocorrer o desenvolvimento de aluminato de sódio após calcinação a 1100°C. O que não foi observado quando da decomposição do acetato “in natura”.

A dificuldade de obtenção de alumina alfa a partir do acetato foi observada quando da decomposição do acetato, Figura 2, onde se observou que apenas pequena quantidade de alumina - α se formava quando da calcinação a 1100°C do acetato. Por outro lado, verifica-se, comparativamente, que o tratamento realizado acelerou a síntese da alumina alfa, apesar do possível efeito do sódio retardando sua formação

4. Conclusões

De acordo com os resultados obtidos podemos destacar os seguintes pontos: a decomposição do acetato de alumínio possibilita a obtenção de material constituído por alumina gama e alumina alfa após calcinação a 1100°C; o ataque ácido acelera a formação de alumina alfa; que o tempo de tratamento ácido de 1h mostrou-se mais eficiente na aceleração do processo de nucleação de alumina alfa que o tempo de 30 minutos.

Agradecimentos

Ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), pela estrutura física (LAPECA).

Referências

- [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] Clar, C., Scian, A. N., Aglietti, E. F. Synthesis and characterization of aluminum carboxilate gels. *Thermochimica Acta*, n.407, pp. 33-40, 2003.
- [6] Balagopal, N., Warriar, K. G. K., Damodaran, A. D. Colloidal processing of sol-sprayed ceramic particulate composites. *Journal of the European Ceramic Society*, vol.12, pp.449-453, 1993.
- [7] Agrawal, S., Samanta, S. B., Sharma, G. L. Influence of pH on structural and electrical properties of sol-gel derived (Ba, Sr) TiO₃ thin films under humid conditions. *Thin Solid Films*, vol.447, pp.502-508, 2004.
- [8] Pijolat, M., Dautat, M., Soustelle, M. Influence of additives and water vapour on the transformation of transition aluminas into alpha alumina. *Thermochemical Acta*, n.122, pp.71-77, 1987.
- [9] Ibrahima, D. M., Abu-Ayana, Y. M. Preparation of nano alumina via resin synthesis. *Materials Chemistry and Physics* n.113, pp.579–586, 2009.
- [10] Kiyohara, P. K., Souza Santos, H., Coelho, A. C. V., Souza Santos, P. Structure, Surface Area and Morphology of Aluminas from thermal decomposition of Al(OH)(CH₃COO)₂ Crystals, *An. Acad. Bras. Ci.*, v. 72, p. 471-495, 2000.
- [11] Gitzen, W. H. Alumina as a Ceramic Material. Wiley-American Ceramic Society, 1970.