

SÍNTESE DE PÓS DE ALUMINA POR PRECIPITAÇÃO DE HIDRÓXIDOS E TRATAMENTO SOLVOTÉRMICO

J. O. Politchuk, N. B. Lima, D. R. R. Lazar, V. Ussui, W. K. Yoshito
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN,
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM,
Av. Lineu Prestes, 2242 - Cidade Universitária - CEP: 05508-000 - São Paulo.

wyoshito@ipen.br

RESUMO

O aprimoramento de processos de síntese de pós de alumina tem sido direcionados visando produzir pós cerâmicos com estrutura cristalina bem definida e que também apresentem elevada área superficial e tamanho de partículas em escala nanométrica, sem formação de aglomerados fortes. Para esta finalidade deve-se estudar a etapa de precipitação, assim como reduzir a temperatura de cristalização das fases da alumina. Neste contexto, este trabalho visou a obtenção de pós de alumina por precipitação de hidróxidos em meio amoniacal, na presença de surfactante catiônico, seguido de tratamento solvotérmico e calcinação. Os pós produzidos foram caracterizados por TG/DTA, difração de raios X, medidas de área de superfície específica (BET) e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostram que pós sintetizados em sistema solvotérmico sem surfactante apresentam maior cristalinidade. Entretanto a adição de CTAB promove um aumento de área superficial cerca de 240% maior que os pós produzidos sem este reagente.

Palavras-chave: alumina, precipitação, síntese solvotérmica, surfactante, calcinação.

INTRODUÇÃO

As propriedades das cerâmicas de α -alumina, tais como elevada dureza, resistência à abrasão, resistência à corrosão em atmosfera oxidativa, estabilidade termodinâmica e das propriedades mecânicas em temperaturas elevadas, e resistividade elétrica, propiciam aplicações deste material como abrasivos, ferramentas de corte, refratários, implantes biológicos e isolantes elétricos ^{1 - 5}. A α -alumina cristaliza-se no sistema hexagonal-romboédrico, cuja rede é representada por um empacotamento hexagonal dos íons oxigênio em que cada íon alumínio é coordenado a seis átomos de oxigênio. Denominada corundum na nomenclatura mineralógica, é a fase termodinamicamente estável do óxido de alumínio, obtida a partir de estruturas cristalinas metaestáveis denominadas aluminas de transição, também designadas por letras gregas ($\gamma, \beta, \chi, \delta, \theta$ e κ). A transformação para a fase α ocorre por nucleação e crescimento das partículas, após calcinação dos pós em temperaturas da ordem de 1200°C ^{6,7}.

Dentre os métodos de obtenção de pós de alumina de dimensões nanométricas, que apresentam menor custo e simplicidade, destaca-se a precipitação de hidróxidos ⁸. Neste caso o agente precipitante mais freqüentemente utilizado é o hidróxido de amônio devido à possibilidade de remoção dos sub-produtos de reação por lavagem com água. Recentemente, recomenda-se também o emprego de surfactantes e/ou a realização de tratamento solvotérmico dos precipitados sintetizados ^{9, 10}.

Em solução de surfactante catiônico, geralmente CTAB (brometo de hexadeciltrimetilamonio), a estrutura mesoporosa resulta da interação das micelas com a solução de íons metálicos, em condições básicas. Com a remoção do surfactante por tratamentos térmicos, óxidos metálicos com ordenação hexagonal, cúbica ou lamelar podem ser obtidos ¹⁰. Por sua vez, a síntese solvotérmica pode ser definida como sendo um tratamento térmico de soluções ou suspensões por um solvente específico, em um sistema fechado (geralmente autoclave). Nessas condições, propriedades físicas e químicas dos solventes, apresentam mudanças significativas, aumentando a reatividade química dos reagentes e permitindo que a formação preferencial de uma estrutura cristalina e homogeneização da distribuição dos dopantes ocorram em temperaturas menores, relativamente às realizadas em pressão ambiente ⁹

MATERIAIS E MÉTODOS

O sal de cloreto de alumínio hexahidratado utilizado como precursor dos cátions alumínio foi dissolvido em água destilada até obter uma concentração final de 0,1M. A solução aquosa de cloreto de alumínio foi adicionada lentamente à solução aquosa de hidróxido de amônio 3,0 M, sob agitação mecânica e temperatura ambiente. Foi utilizada uma quantidade de solução de agente precipitante suficiente para obter um pH final de 9,0. Alguns experimentos foram conduzidos na presença do surfactante CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) na relação molar entre [CTAB] e $[Al^{+3}]$ de 1:1, 1:2 e 1:3. Os precipitados obtidos foram mantidos sob agitação por um período de 0,5 horas e em seguida filtrados, lavados com água destilada até que os íons cloreto não fossem mais detectados pela solução de cloreto de prata. Na etapa seguinte os precipitados foram submetidos à lavagem/repolpamento em meio de etanol e n-butanol, sendo que neste segundo reagente foi mantido em repouso por 16 horas e em seguida submetido à destilação azeotrópica. Conforme esquematizado no fluxograma da Fig. 1 e descrito na Tabela 1 de codificação de amostras, a partir desta etapa do trabalho experimental, procedimentos distintos foram adotados. No procedimento “a” parte das amostras foi submetida à secagem 80°C por 16 horas e calcinação a 900 e 1250°C por 1 hora. Nos procedimentos “b” e “c” uma fração do precipitado foi submetida à destilação até a secagem total dos pós enquanto outra até obtenção de um gel, materiais estes que foram tratados solvotermicamente em meio butanol e posteriormente secos em estufa a 80°C por 16 horas. Parte dessas amostras foi calcinada a 900 e 1250°C.

Os pós produzidos foram caracterizados por TG/DTA para determinação das temperaturas de decomposição, difração de raios X para identificação das fases formadas, microscopia eletrônica de varredura (MEV) (XL30, Phillips) para observação da morfologia e tamanho dos aglomerados e absorção gasosa (Nova 1200, Quantachrome) para medidas da área superficial pelo método BET.

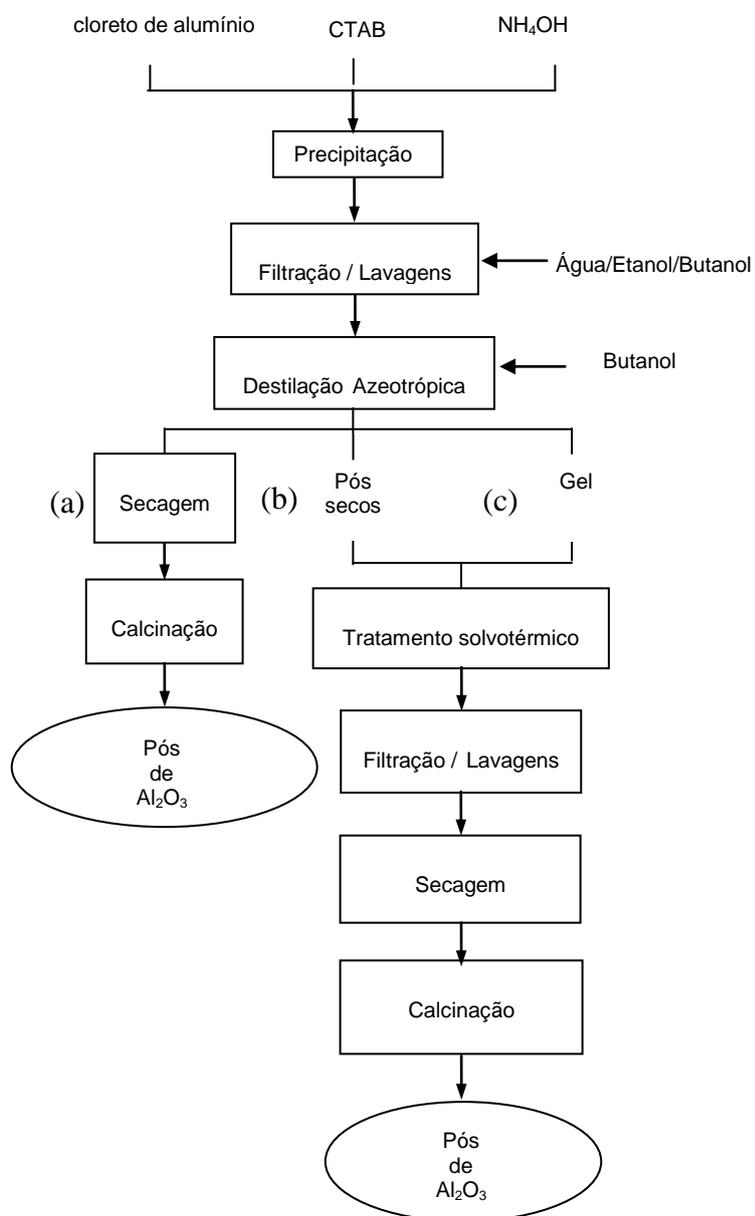


Figura 1- Fluxograma esquemático do procedimento experimental adotado no estudo de síntese de pós de alumina pela rota de precipitação de hidróxidos

Tabela 01 – Codificação das amostras de alumina sintetizadas

AMOSTRA	CÓDIGO
Rota (a) – Precipitação, destilação azeotrópica, pós secos	JAN
Rota (a) – Precipitação com CTAB, destilação azeotrópica, pós secos	JDAC1:2
Rota (b) – Precipitação, destilação azeotrópica, pós secos, tratamento solvotérmico	JDSA
Rota (c) – Precipitação, destilação azeotrópica, precipitado na forma de gel, tratamento solvotérmico	JGSA
Rota (c) – Precipitação com CTAB, destilação azeotrópica, precipitado na forma de gel, tratamento solvotérmico	JGSAC1:2

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 2.a são mostrados os perfis da decomposição dos pós obtidos em condições não isotérmicas a uma taxa constante de aquecimento. As curvas DTG da Fig. 2.b mostram mais nitidamente as temperaturas de início, término e de máxima perda de massa. O primeiro evento de perda de massa nas amostras ao redor de 82°C corresponde à eliminação da água fisicamente absorvida na superfície do cristalito, o segundo e terceiro eventos na faixa de 260 a 470 °C estão relacionados com a eliminação dos solventes orgânicos, álcool n-butílico, álcool etílico e o surfactante CTAB, provenientes das etapas de lavagem e destilação azeotrópica e também da eliminação do grupo hidroxila ligados aos cátions. A adição do surfactante explica a menor perda de massa da amostra JGSAC em relação à amostra JGSA, isto ocorre pelo fato do surfactante ser adsorvido na superfície do cristalito e conseqüentemente a quantidade de água adsorvida na superfície ser menor. No último evento, acima de 550 °C, a perda de massa é insignificante e corresponde à eliminação do grupo hidroxila residual.

Nas curvas DTA (Fig. 2.c) são indicados os eventos endo e exotérmicos que ocorrem durante o aquecimento das amostras preparadas. Além dos picos endotérmicos relativos à perda da água fisicamente absorvida (~82 °C) e adsorvida (~200 °C) e de decomposição dos solventes orgânicos (~480 °C), destacam-se os picos exotérmicos relacionados às transformações de fase da alumina. A conversão dos pós sintetizados em alumina de transição começam acima de 300 °C e ao redor de 1200 °C os picos exotérmicos indicam a transformação das aluminas precursoras em α alumina. Na curva JGSAC o pico exotérmico entre 267 e 420 °C é devido à produção de gases provenientes da queima da cadeia carbônica do CTAB e provavelmente do início da desidroxilação das aluminas precursoras para transformação em alumina de transição ¹¹.

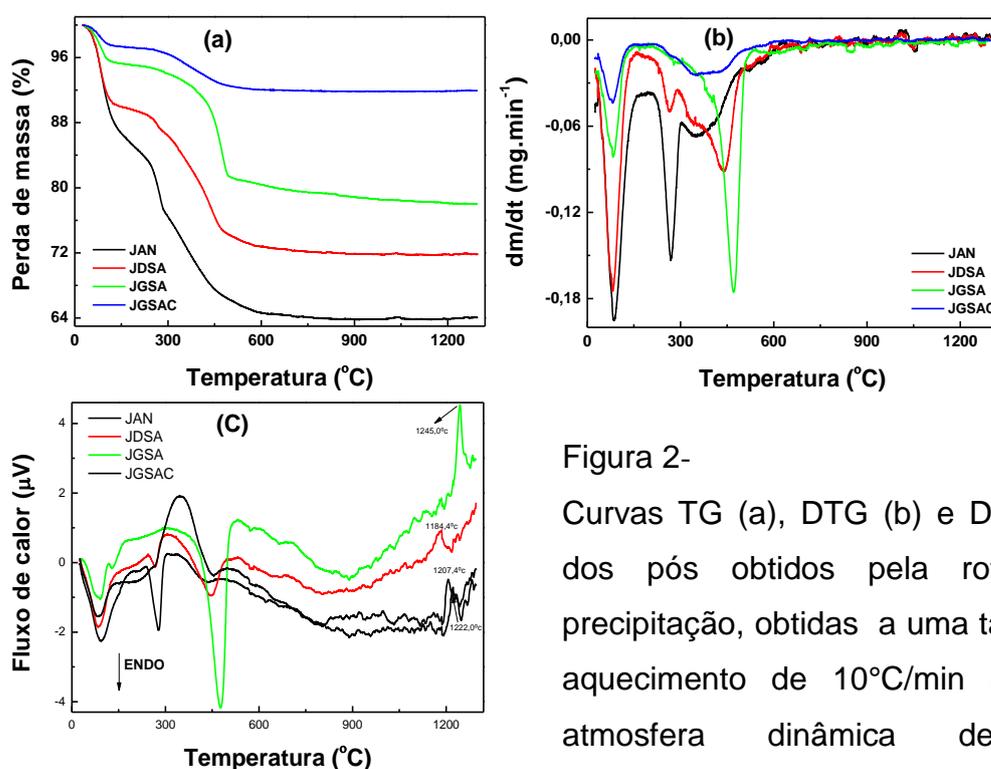


Figura 2-
Curvas TG (a), DTG (b) e DTA (c) dos pós obtidos pela rota de precipitação, obtidas a uma taxa de aquecimento de 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar comprimido

Na Fig. 3 são apresentados os difratogramas dos pós obtidos a partir de pós não calcinados. O perfil de difração de raios X da amostra JGSA apresenta picos da fase de boemita, AlO(OH), de estrutura cristalina ortorrômbica, $a=0,36936\text{nm}$, $b=1,2140\text{nm}$ e $c=0,28679\text{nm}$ e PDF n^o 83-2384, enquanto que nas demais amostras são observadas

além das fase boemita, as fases, nordstrandite, $\text{Al}(\text{OH})_3$ de estrutura cristalina triclinica, $a=0,5114\text{nm}$, $b=0,5082\text{nm}$, $c=5,127\text{nm}$, $\alpha=70,27^\circ$, $\beta=74^\circ$ e $\gamma=58,47^\circ$, PDF n^o 72-623 e baierita, $\text{Al}(\text{OH})_3$, de estrutura cristalina monoclinica, $a= 0,5062\text{nm}$, $b=0,8671\text{nm}$, $c=0,4713$ e $\beta=90,27^\circ$, PDF n^o 74-1119 . A introdução do CTAB na solução de partida (amostras JGSAC e JDAC) resulta em pós com menor cristalinidade, provavelmente devido à presença da cadeia carbônica do surfactante, que ao se ligar aos sítios ativos da superfície das partículas, causa alteração na estrutura dos precursores.

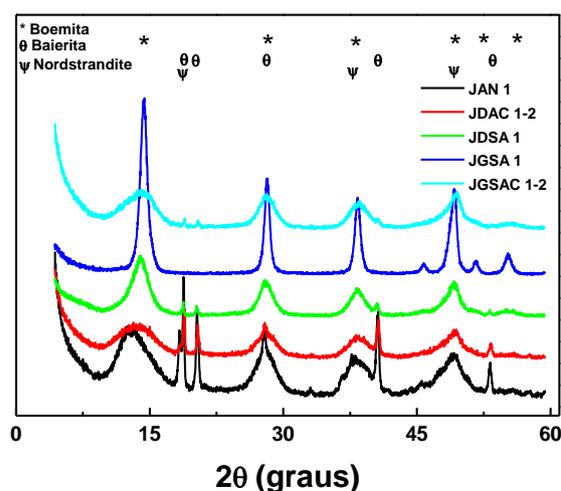


Figura 3 - Difratomogramas dos pós de alumina sintetizados após tratamento solvotérmico

Nas amostras que foram submetidas à calcinação, observa-se a transformação da alumina hidratada em alumina de transição. Na Fig. 4.a, todas as amostras calcinadas a 900 °C apresentam as mesmas fases, Δ -alumina (de estrutura cristalina tetragonal, $a=0,7943\text{nm}$, $c=2,350\text{nm}$ e PDF n^o 47-1770 e θ -alumina (de estrutura cristalina monoclinica, $a= 0,5620\text{nm}$, $b=0,2906\text{nm}$, $c=1,10379\text{nm}$ e $\beta=103,79^\circ$, PDF n^o 35-121 ,diferindo apenas quanto as intensidades dos picos que revela diferentes concentrações das fases Δ -alumina e θ -alumina. Os difratogramas das amostras calcinadas a 1250 °C (Fig. 4.b) indicam a transformação das amostras para a fase estável α -alumina confirmando os resultados obtidos nas curvas TG/DTA.

Pelos resultados apresentado na Tabela 02 nota-se que as amostras preparadas sem o uso do CTAB (JAN, JDSA e JGSA) apresentam uma área de superfície especifica relativamente baixa. Com a introdução do surfactante CTAB na solução inicial a ser precipitada os produtos finais (JDAC1:2 e JGSAC 1:2) apresentam área de superfície especifica cerca de 240% maior que os pós produzidos por método de

precipitação com tratamento solvotérmico sem surfactante (JGSA). Esse aumento de área provavelmente está relacionado à interação entre as micelas do surfactante formando um compósito inorgânico/orgânico que impede a aglomeração das partículas e com isso uma porosidade maior entre as partículas. Os tamanhos de cristalito foram calculados para as amostras da Fig. 3, utilizando a equação de Scherrer considerando os picos da fase boemita. Os resultados mostram que a área de superfície específica diminui, e o tamanho de cristalito aumenta nas amostras em que a presença da fase baierita é mais intensa.

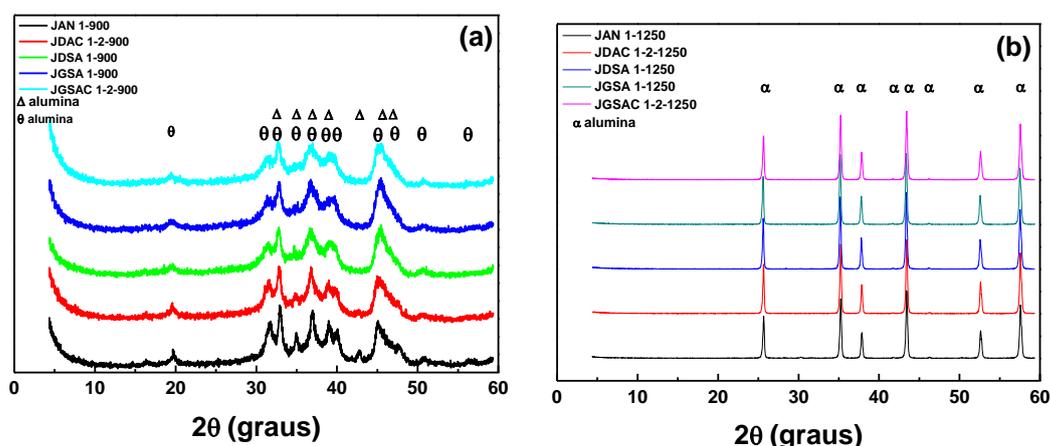


Figura 4 - Difratogramas dos pós submetidos a tratamento térmico a 900 °C (a) e a 1250 °C (b).

Tabela 02. Tamanho médio dos cristalitos, área de superfície específica dos pós de hidróxido de alumínio, sem calcinação, sem e com tratamento solvotérmico

Pós	Tamanho médio de cristalito (nm)	Área de superfície específica (m ² /g)
JAN	2,1	385,0
JDAC1:2	1,9	411,0
JDSA	3,9	253,8
JGSA	8,9	125,3
JGSAC1:2	2,1	425,2

A área de superfície específica diminui com o aumento da temperatura de calcinação (Tabela 3). Com o tratamento térmico a 900 °C e 1250 °C observa-se (Tabela 3) que não ocorre mais uma variação expressiva na área de superfície e os valores passam a ser muito próximos, independente do processamento adotado. A mudança para fase α -alumina é acompanhada de decréscimo significativo na área de superfície específica.

Tabela 03. Área de superfície específica dos pós de alumina de transição submetidas a tratamento térmico a 900°C e 1250°C

Amostra	Área de superfície específica (m ² /g)	
	Temperatura de calcinação (°C)	
	900	1250
JAN	137,1	9,9
JDAC1:2	155,4	8,9
JDSA	111,5	14,2
JGSA	90,9	8,2
JGSAC1:2	173,4	9,0

As micrografias MEV dos pós de alumina hidratada, sem calcinação e sem moagem são apresentadas na Fig. 5. Observa-se que a aparência geral dos hidróxidos é semelhante entre si e são formadas por aglomerações de partículas originadas durante o processo de secagem das suspensões de hidróxido de alumínio.

CONCLUSÕES

Os pós de alumina hidratada foram obtidos pelo método da precipitação com hidróxido de amônio. As alterações no processamento da etapa da destilação azeotrópica e a adição do surfactante na solução precursora provocaram alterações significativas na cristalinidade e nas fases formada da alumina hidratada. As amostras preparadas com CTAB apresentam menor cristalinidade e conseqüentemente menor tamanho médio de cristalito e maior área de superfície específica. Na etapa do

tratamento térmico ocorrem as transformações de fases da alumina hidratada para alumina de transição. A transformação da fase estável α -alumina ocorre nas temperaturas entre 1184°C e 1245°C, sendo que a menor temperatura foi obtida para amostra submetida à destilação azeotrópica até secagem e posterior tratamento solvotérmico. Estes estudos preliminares comprovam a necessidade de submeter os pós às etapas de calcinação moagem para obtenção de alumina. A temperatura de calcinação irá depender da aplicação desses pós.

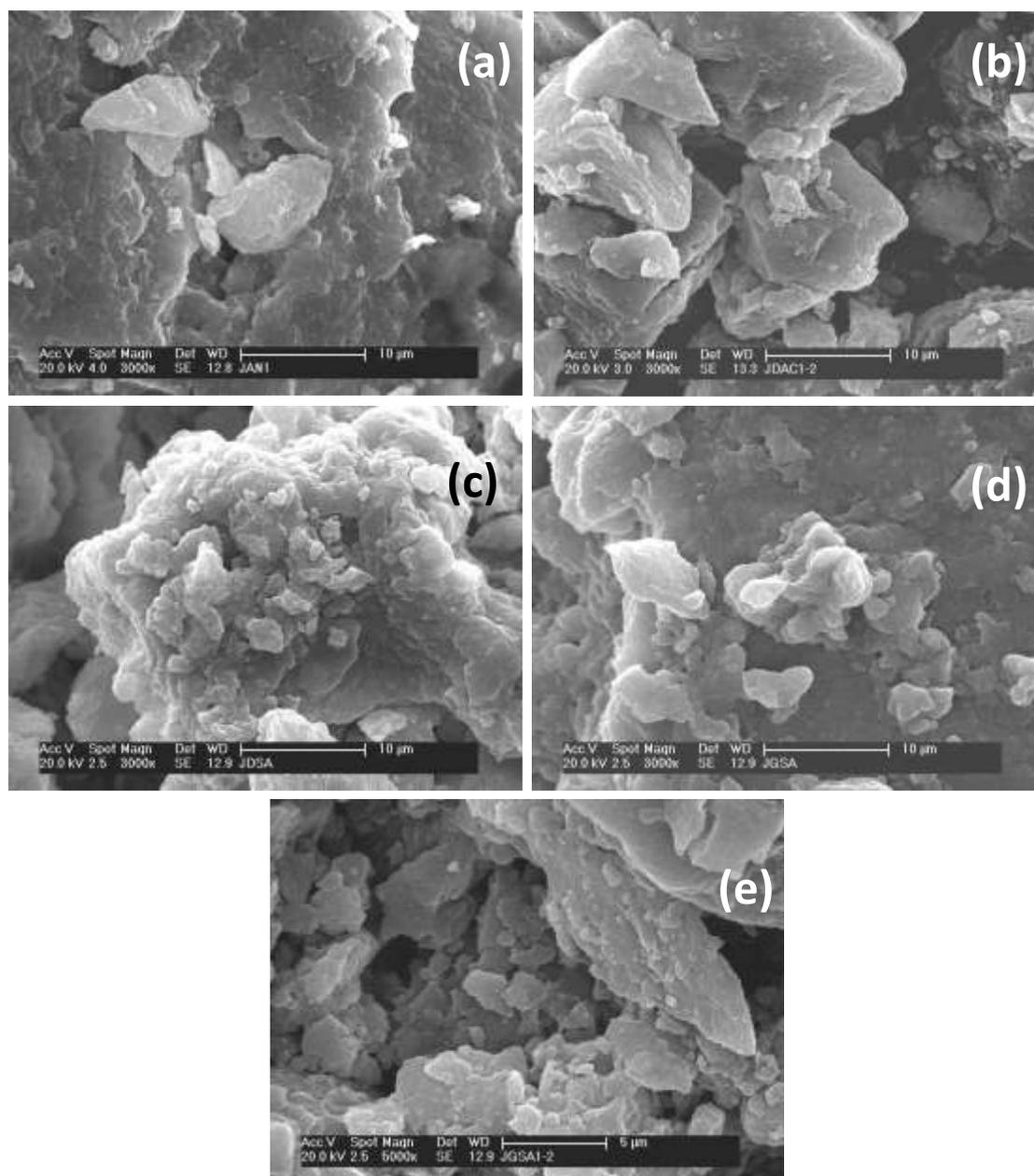


Figura 5 – Micrografias MEV das amostras de alumina hidratada após secagem em estufa e desagregação em almofariz de ágata.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DÖRRE, E.; HÜBNER, H. **Alumina**. Berlin: Springer-Verlag, 1984.
2. DOGAN, C. P.; HAWK, J. A. Role of composition and microstructure in the abrasive wear of high-alumina ceramics. **Wear**, v. 225-229, p.1050-1058, 1999.
3. GÜREL, S.B.; ALTUN, A. Reactive alumina production for the refractory industry. **Powder Technol.**, v.196, p. 115-121, 2009.
4. HUET, R.; SAKONA, A.; KURTZ, S.M. Strength and reliability of alumina ceramic femoral heads: Review of design, testing, and retrieval analysis. **J. Mech. Behav. Biomed.**, v. 4, p. 476-483, 2011.
5. LICCIULLI, A.; CONTALDI, V.; PADMANABHAN, S. K.; BALAKRISHNAN, A.; SILIGARDI, C.; DISO, D. Influence of glass phase on Al₂O₃ fiber-reinforced Al₂O₃ composites processed by slip casting. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.31, p.385-389, 2011.
6. SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S.; TOLEDO, S. P. Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies. **Mater. Res.**, v.3, n.4, p.104-114, 2000.
7. GOODBOY, K. P.; DOWNING, J. C. Production processes, properties, and applications for activated and catalytic aluminas. In: HART, L.D. **Alumina chemicals: Science and technology handbook**. Westerville, Ohio. The American Ceramic Society, 1990. p.93-98
8. PARIDA, K.M.; PRADHAN, A. C.; DAS, J.; SAHU, N. Synthesis and characterization of nano-sized porous gamma-alumina by control precipitation method. **Mater. Chem. Phys.**, v.113, p.244-248, 2009.
9. MEKASUWANDUMRONG, O.; PAVARAJARN, V.; INOUE, M.; PRASERTHDAM, P. Preparation and phase transformation behavior of χ -alumina via solvothermal synthesis. **Mater. Chem. Phys.**, v.100, p.445-450, 2006
10. KHALIL, K. M.S. Formation of mesoporous alumina via hydrolysis of modified aluminum isopropoxide in presence of CTAB cationic surfactant. **Appl. Surf. Sci.**, v. 255, p.2874–2878, 2008.

11. Kim, J.H.; Jung, K.Y.; Park, K.Y.; Cho, S.B. Characterization of mesoporous alumina particles prepared by spray pyrolysis of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ precursor: Effect of CTAB and urea. *Microporous and Mesoporous Mater.* V. 128, p.85-90, 2010

AGRADECIMENTOS: Dra. Eliana Aricó, Celso Viera de Moraes, Nildemar Aparecido M. Ferreira e René de Oliveira pela colaboração na caracterização das amostras.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF ALUMINA POWDERS BY PRECIPITATION METHOD AND SOLVOTHERMAL TREATMENT

ABSTRACT: The improvement of alumina powders synthesis processes has been focused on the preparation of ceramic powders with well defined crystalline structure and with high specific surface area and nanometric particle size without formation of hard agglomerates. For this purpose the precipitation step should be studied and also the temperature of alumina crystallization should be reduced. The aim of this study was to obtain alumina powders by hydroxide precipitation with ammonia in the presence of cationic surfactant, followed by solvothermal treatment and calcination. The powders were characterized by TG/DTA, X-ray diffraction, surface area measurements by gas adsorption (BET) and scanning electron microscopy. The results showed that powders produced by solvothermal treatment without surfactant have higher crystallinity. However the presence of CTAB enhances 240% the specific surface area compared with powders produced without this reagent.

Keywords: Alumina, precipitation, solvothermal synthesis, surfactant and calcinations.