

## TRATAMENTOS ALTERNATIVOS PARA A ELIMINAÇÃO DE TRINCAS EM MICROESFERAS CERÂMICAS PRODUZIDAS POR GELIFICAÇÃO INTERNA

G. L. Oliveira<sup>1</sup>, M. Andreoli<sup>1</sup>, L. A. Genova<sup>1</sup>, G. P. Silva

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

Av. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – CEP: 05508-000 – São Paulo

e-mail: gabcctm@usp.br

### RESUMO

*Neste trabalho sintetizou-se microesferas de óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) com o objetivo de estudar diversas rotas de lavagem, utilizando solventes não tóxicos que consigam extrair maior fração de orgânicos das microesferas e assim evitar o surgimento de trincas na etapa de calcinação. Foram estudadas lavagens em sistemas de ebulição a 95°C (água pura e mistura água+alcoóis) e tratamentos hidrotérmicos (microesferas imersas em água sob pressão de 2,1 atm a 134°C). Variou-se o tempo e a quantidade dos tratamentos, sendo caracterizada a eficiência desses por análise termogravimétrica. Aqueles que extraíram a maior quantidade de fase orgânica (mais eficientes) foram a ebulição na mistura água+isopropanol (cinco tratamentos de 20 minutos cada) e o tratamento hidrotérmico (por uma hora) extraíndo, respectivamente, 60% e 79% da fração orgânica. Constatou-se a eficiência desses dois tratamentos pela observação das microesferas em microscópio eletrônico, onde não foram encontradas trincas nas microesferas.*

**Palavras-chave:** microesferas, gelificação interna, eliminação de trincas, análise termogravimétrica

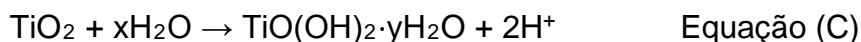
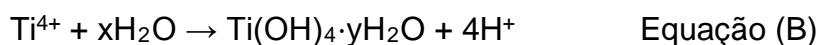
## INTRODUÇÃO

As microesferas cerâmicas foram originalmente desenvolvidas na década de 1970<sup>(1)(2)(3)</sup>, visando a produção de combustível nuclear a base de UO<sub>2</sub> para um novo conceito de reator nuclear que se propunha, o HTGCR (High Temperature Gas Cooled Reactor), um reator de leito fluidizado, operando em altas temperaturas e refrigerado a gás. O método de produção destas microesferas foi o da gelificação interna ou externa, processos simples, versáteis, e adequados para se processar materiais radioativos, evitando o manuseio destes materiais na forma de pós secos. Pelo método da gelificação interna<sup>(4)(5)(6)</sup>, uma solução aquosa contendo o íon metálico de interesse (por exemplo, solução de nitrato de uranila, ou de alumínio) e hexametilenotetraamina (HMTA - C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>) e ureia (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) é gotejada em uma coluna contendo um líquido imiscível (normalmente um óleo), pré-aquecido a uma temperatura adequada (entre 60 e 95 °C). Ao ser aquecida pelo líquido imiscível, a gota passa por uma sequência de reações químicas (A a E), apresentadas a seguir, que resultam em sua gelificação (no exemplo, o sal utilizado foi o tetracloreto de titânio):

1- Complexação/descomplexação (a ureia atua como agente complexante do íon metálico, evitando que ocorra precipitação em temperaturas baixas)



2- Hidrólise,



3- Protonação do HMTA,



4- Decomposição do HMTA (decomposição do HMTA em amônia e formaldeído; a ureia tem também a função de retardar esta decomposição)



Os reagentes para a produção de microesferas de óxidos metálicos hidratados são a HMTA, a ureia e o sal do metal. A ureia atua complexando o íon metálico (reação 1), de forma que estabiliza a solução quando esta é preparada em baixas temperaturas (abaixo de 5°C), evitando a gelificação ou precipitação por períodos de tempo razoáveis. Com o aumento da temperatura (quando a solução é gotejada na coluna contendo o líquido imiscível aquecido), ocorre a descomplexação do íon metálico, e na sequência, sua hidrólise (reações 2 e 3), que é favorecida pela presença do HMTA, uma base orgânica fraca. Na sequência o HMTA é protonado (reação 4), e após a quase totalidade desta protonação (mais que 95% das moléculas de HMTA reagirem), estas começam a se decompor (reação 5), liberando amônio, que torna a solução ainda mais básica. Cada molécula protonada reage com três íons H<sup>+</sup>, sendo o produto desta reação o sal de amônio e formaldeído. Além de sua função complexante, a ureia atua também como agente catalisador da decomposição das moléculas protonadas de HMTA.

Após a gelificação, as microesferas obtidas devem passar por um processo de lavagem para a eliminação do óleo impregnado em suas superfícies. Dentre os mais eficientes solventes para óleos tem-se o tetracloreto de carbono e tricloroetileno (TCE), ambos comprovadamente prejudiciais ao ser humano e ao meio ambiente. Posteriormente estas microesferas são lavadas com solução diluída de hidróxido de amônio para a eliminação do solvente, e por fim com água destilada para a eliminação do hidróxido de amônio. Passam então por um processo lento de secagem, sendo então calcinadas nas condições adequadas para que se obtenham as características específicas. Esta é uma etapa crítica do processo pois pode causar o surgimento de trincas nas microesferas.

A utilização destes métodos, ou de adaptações dos mesmos, se ampliou, inicialmente ainda na área nuclear, seja para a fabricação de novos combustíveis (a base de Plutônio, ou de carbeto de (U,Pu) etc.)<sup>(7)(8)(9)</sup> ou para a contenção e disposição de rejeitos de alta atividade, sendo até hoje um tema bastante estudado<sup>(4)(5)(8)(10)(11)(12)</sup>.

Paralelamente à área nuclear, microesferas de diferentes materiais e características vêm sendo desenvolvidas, visando sua utilização em uma ampla gama de aplicações, podendo-se destacar<sup>(13)(14)(15)(16)</sup>:

- microesferas à base de fosfato de cálcio para reparação óssea e liberação controlada de fármacos;

- microesferas à base de Ni-YSZ, para a confecção de anodos de células a combustível do tipo óxido sólido (SOFC);
- microesferas à base de compostos de ítrio radioativo para tratamentos de câncer do fígado por radioembolização;
- microesferas porosas e ocas, à base de alumina e de fosfato de cálcio para cultura de células animais e para utilização em diferentes biorreatores;
- microesferas porosas para o preenchimento de colunas de troca iônica;
- microesferas porosas adsorventes de diferentes tipos de íons em tratamentos e purificação de água e de efluentes;
- microesferas de óxidos catalisadores ou suportes de catalisadores;
- microesferas para atuação como veículos de liberação controlada de fármacos.

### **A formação de trincas nas microesferas**

Como já citado, um dos principais problemas encontrados no processo de fabricação destas microesferas por gelificação interna é a formação de trincas nas etapas de secagem e calcinação, já que há um elevado percentual de água e de produtos orgânicos a serem eliminados. Mesmo com a secagem e a calcinação se dando sob condições controladas é muito difícil a eliminação das trincas.

Na figura 1 são apresentados exemplos de microesferas que apresentaram trincas por não terem sido tratadas de forma adequada. Observa-se que as microesferas apresentam um padrão típico de fratura por descolamento de camadas. Estas camadas podem ter sido originadas no processo de gelificação, ou no tratamento parcial de ebulição, com a extração de apenas parte da fase orgânica. Este fenômeno deverá ser mais bem estudado para que se possa compreender sua origem.

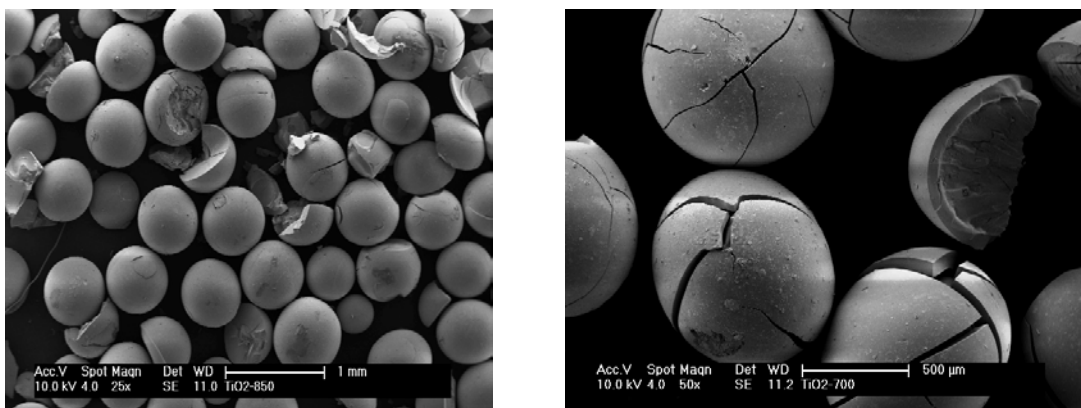


Figura 1 - Microesferas de  $\text{TiO}_2$  calcinadas a  $850^\circ\text{C}$  (à esquerda) e  $700^\circ\text{C}$  (à direita) apresentando trincas.

Diversos estudos sugerem diferentes procedimentos para eliminar o surgimento destas trincas. Collins et al.<sup>(9)</sup>, em estudo para a produção de microesferas de (U,Pu)O<sub>2</sub>, aqueceram a solução de HMTA+ureia, sob refluxo, mantendo-a em ebulição por até 3 horas, resfriando-a rapidamente logo após. Os autores afirmam que com esta ebulição elimina-se o CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> adsorvidos na solução, que seriam os gases que provocariam o surgimento de trincas na secagem e calcinação.

Em artigo recente, Hunt et al., 2010<sup>(17)</sup>, apresentam uma interessante abordagem na qual buscam eliminar a fase orgânica das microesferas na etapa de lavagem ou pré-calcinação. Para isso propõem uma sequência de lavagens das microesferas de zircônia que eliminaria completamente a formação de trincas. Neste estudo as microesferas foram lavadas inicialmente na sequência padrão (TCE, hidróxido de amônio e água deionizada), e então tratadas hidrotermicamente em cápsula de teflon selada, e envoltas em água deionizada, a 200°C por três horas. Em seguida as microesferas foram novamente lavadas com água deionizada e então lavadas por cinco vezes com Dowanol PM, um produto comercial, da Dow Chemical, à base de propileno glicol metil éter. Por fim estas microesferas são lavadas novamente em água deionizada. Esta sequência permitiu, segundo os autores, obter microesferas de zircônia totalmente isentas de trincas.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

As microesferas de TiO<sub>2</sub> foram sintetizadas pelo método da gelificação interna, a partir do tetracloreto de titânio (TiCl<sub>4</sub>). Preparou-se uma solução contendo HMTA, ureia e TiCl<sub>4</sub> na razão molar 2:2:1, respectivamente. Esta solução foi mantida a 5°C, e a seguir gotejou-se a mesma em uma coluna contendo óleo de soja a uma temperatura de 95°C. Nesta etapa avaliou-se uma variável que vem sendo desenvolvida em nosso laboratório: a solução foi gotejada livremente na coluna contendo o óleo aquecido, ou as gotas foram formadas pela introdução de um dispositivo baseado na microfluídica, que possibilita a variação do tamanho destas gotas, e portanto, do diâmetro das microesferas.

As gotas, ao entrarem em contato com o óleo quente, sofrem a decomposição do HMTA, gelificando na forma de pequenas esferas, sendo coletadas ao final da coluna, em um balão volumétrico com óleo, também mantido a 95°C. Foram mantidas neste balão volumétrico por mais 1h até que se completasse a reação.

Em seguida as microesferas passaram pela etapa de lavagem, sendo avaliadas possíveis melhorias com o objetivo de se otimizar a retirada da fase orgânica, já que quanto maior o teor de fase orgânica extraída na etapa de lavagem menor será a quantidade a ser retirada na etapa de calcinação, reduzindo assim as possibilidades de formação de trincas.

Inicialmente as microesferas foram mantidas imersas por 60 minutos, em uma solução de hidróxido de amônio a 1,125 mol/L, o que garante a completa gelificação. Após isso, as microesferas foram submetidas a diferentes procedimentos de lavagem, variando-se a solução, o tempo de ebulição (sob refluxo), e a quantidade de procedimentos, sempre se mantendo uma relação de 1:20 entre a massa de microesferas e da solução:

- a) ebulição em água destilada;
- b) ebulição em água destilada com a adição de 5% em volume de detergente comercial;
- c) ebulição em água destilada com a adição de 10% em volume de etanol 99,9%;
- d) ebulição em água destilada com a adição de 10% em volume de isopropanol P.A.;
- e) tratamento em autoclave de esterilização comercial, com as microesferas imersas em água destilada, mantidas a 134°C, sob pressão de 2,1 atm.

Para avaliar a eficiência destes diferentes tratamentos, as microesferas, após secagem a 110°C, foram submetidas à análise termogravimétrica (TG), obtendo-se as curvas de perda de massa com a temperatura.

As microesferas secas foram então calcinadas em diferentes temperaturas, 550, 700 e 850°C, com taxa de aquecimento e resfriamento de 1°C/minuto, com patamar de 60 minutos.

Um esquema do sistema para a síntese das microesferas, utilizando-se o dispositivo da microfluídica, é apresentado na figura 2.

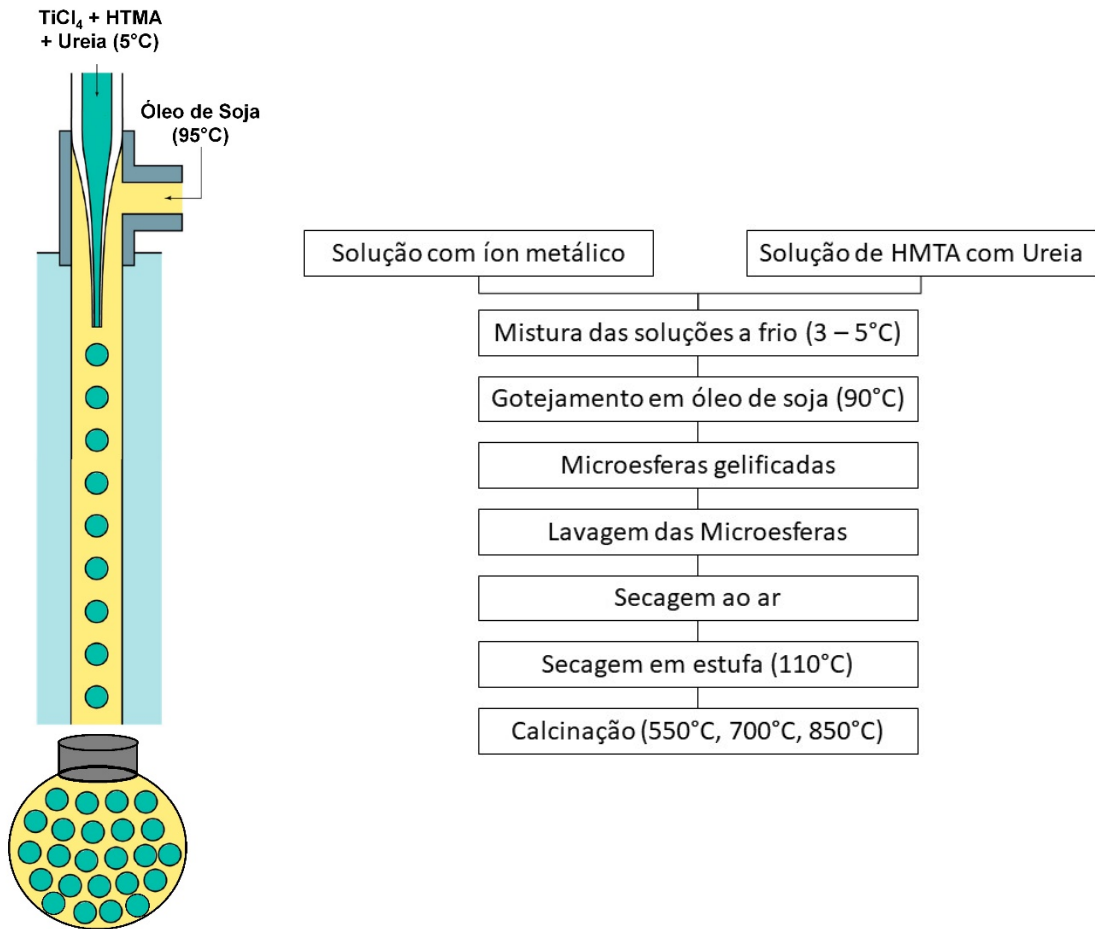


Figura 2 - Esquema e fluxograma da síntese de microesferas pelo processo de gelificação interna

A eficiência dos tratamentos aquosos na eliminação da fase orgânica das microesferas foi avaliada por meio da análise termogravimétrica. Para esta análise, foi utilizado o equipamento *Shimadzu*, modelo: *TGA-51*. O ensaio foi realizado em atmosfera inerte (ar sintético) até a temperatura de 800°C (com rampa de aquecimento de 10°C/min) e como porta-amostras foi utilizado um cadinho de platina.

Após secas e calcinadas, as microesferas foram observadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) tabletop (marca *Hitachi*, modelo: *TM3000*) com o objetivo de avaliar se houve o surgimento de trincas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 3 são apresentadas curvas de perda de massa em função do aquecimento para microesferas submetidas à diferentes tratamentos.

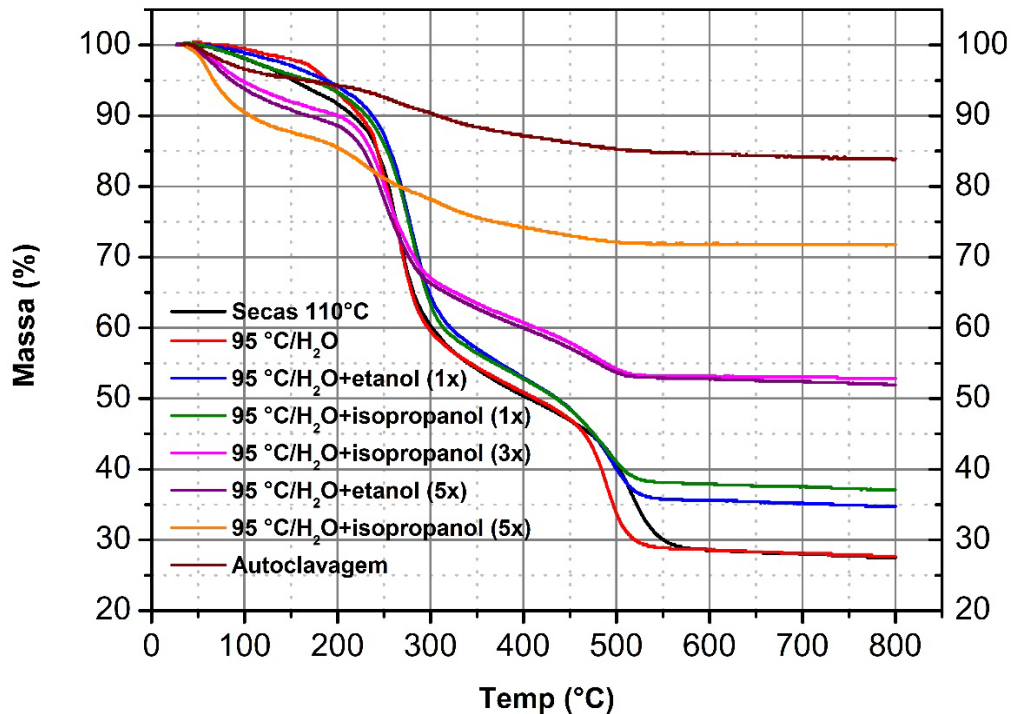


Figura 3 - Análise termogravimétrica (TG) das microesferas previamente submetidas aos diferentes tratamentos em soluções aquosas: microesferas secas; submetidas à ebulição em água; submetidas à ebulição em solução água+isopropanol; submetidas à ebulição em solução água+etanol; tratadas em autoclave.

O primeiro ponto a se destacar é que a microesfera seca perde 72% de sua massa inicial quando aquecida até 800°C. Esta massa eliminada é referente à água estrutural e aos compostos orgânicos formados pelas reações da ureia e da HMTA. Esta grande eliminação de massa é o que provoca a formação de trincas pois promove tensões mecânicas. Buscou-se então alternativas para retirar a máxima quantidade destes produtos orgânicos de forma controlada, sem a formação de tensões. O tratamento com soluções aquosas adequadas se mostra uma alternativa interessante pois pode possibilitar a dissolução lenta destes compostos orgânicos no banho. Ainda pelas curvas da figura 20 pode-se constatar o efeito provocado pelos diferentes tratamentos em solução avaliados neste estudo: quanto menor o percentual de massa eliminada com o aquecimento, mais eficiente o tratamento prévio em solução. Deve-se considerar inicialmente que algumas curvas apresentam, já a 100°C, perda de massa entre 5 e 10%; estas amostras não foram totalmente secadas e esta perda de massa está relacionada com a água adsorvida; portanto deve-se considerar este fato para a comparação com as demais curvas.

A análise das curvas de perda de massa apresentadas na figura 20 permite afirmar:



- a ebulição em água por 60 minutos não promoveu a dissolução da fase orgânica, sendo a curva obtida muito similar à obtida com as microesferas secas, e com elevada perda de massa com o tratamento térmico (72%);

- a adição de isopropanol e de etanol à água, e a ebulição por 20 minutos, possibilitou a extração de 10% da fase orgânica das microesferas, no caso do isopropanol, e de 6,5% no caso do etanol;

- a repetição destes procedimentos (vários tratamentos de ebulição por 20 minutos) indicou que a mistura água+isopropanol foi mais eficiente na extração da fase orgânica das microesferas: a repetição por 3 vezes com isopropanol e por 5 vezes com etanol apresentaram resultados semelhantes. Para ambos, a perda total de massa foi de aproximadamente 43,5% (considerando-se a correção com a perda de água a 100°C);

- já a repetição por 5 vezes do procedimento de ebulição com água+isopropanol demonstrou alta eficiência para a extração da fase orgânica: considerando-se a correção da curva com a perda de água a 100°C, observou-se que restou apenas em torno de 22% de massa para ser extraída com o tratamento térmico.

- por fim, ficou evidente que o tratamento mais eficiente foi o das microesferas imersas em água e submetidas a autoclavagem por 60 minutos. Esse tratamento permitiu a extração para o banho de grande quantidade da fase orgânica, restando apenas em torno de 15% de massa para ser extraída no tratamento térmico.

### **Microscopia eletrônica**

Após análise no MEV, observou-se que as amostras tratadas: 5 vezes na ebulição em água+isopropanol e por autoclavagem estavam praticamente isentas de trincas, indicando a eficiência destes tratamentos na remoção da fase orgânica conforme a análise termogravimétrica. Na figura 5 são apresentadas as micrografias das microesferas calcinadas a 550, 700 e 850°C tratadas por autoclavagem.

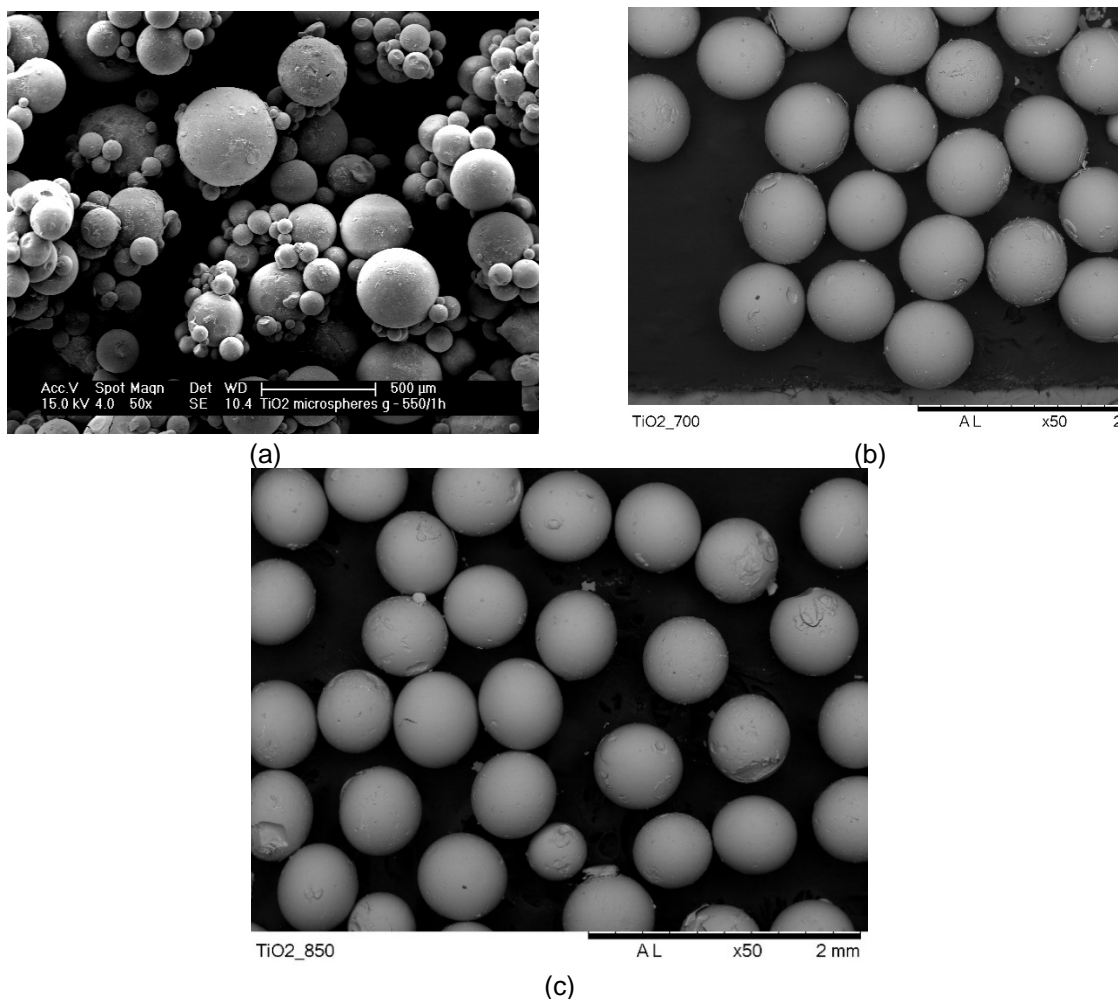


Figura 4 - Imagens por MEV das microesferas tratadas em autoclave e calcinadas a: (a) 550°C; (b) 700°C e (c) 850°C

## CONCLUSÃO

Foi possível produzir microesferas de  $\text{TiO}_2$  (através do método da gelificação interna) praticamente isentas de trincas aplicando-se tratamentos em soluções aquosas para a extração da fase orgânica alternativas às soluções tóxicas anteriormente empregadas por Collins, 2005 e Hunt et al., 2010. Sendo que a ebulição em mistura de água+isopropanol, ou a autoclavagem das microesferas imersas em água se mostraram os tratamentos mais eficientes entre os estudados no trabalho.

## REFERÊNCIAS

1. NAEFE, PAUL; ZIMMER, E. Preparation of uranium kernels by an external gelation process. *Nuclear Technology*, 42(2), 163–171, 1979.

2. BERTHOLD, A., HAIBEL, A., BRANDES, N., KROH, L., GROSS, U., UHAREK, L., & SCHUBERT, H. Biocompatible porous ceramics for the cultivation of hematopoietic cells. ***Journal of Materials Science: Materials in Medicine***, 18(7), 1333–1338, 2007.
3. HAAS, P. A., PITT, W. W., ROBINSON, S. M., & RYON, A. D. Preparation of Metal Oxide Gel Spheres with Hexamethylenetetramine as an Ammonia Donor. ***Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development***, 22(3), 461–466, 1983.
4. KUMAR, N., SHARMA, R. K., GANATRA, V. R., MUKERJEE, S. K., VAIDYA, V. N., & SOOD, D. D. Studies of the preparation of thoria and thoria-urania microspheres using an internal gelation process. ***Nuclear Technology***, 96(2), 169–177, 1991.
6. PATHAK, S. S., PIUS, I. C., BHANUSHALI, R. D., RAO, T. V. V., & MUKERJEE, S. K. Preparation of porous zirconia microspheres by internal gelation method. ***Materials Research Bulletin***, 43(11), 2937–2945, 2008.
7. COLLINS, J. L., & ANDERSON, K. K. Development of spheroidal inorganic sorbents for treatment of acidic salt-bearing liquid waste. ***ORNL***, v. 27, p. 4-00, 2001.
8. COLLINS, J. L. ., HUNT, R. D. ., DEL CUL, G. D. ., & WILLIAMS, D. F. Production of Depleted UO<sub>2</sub> Kernels for the Advanced Gas-Cooled Reactor Program for use in TRISO Coating Development. ***Science And Technology***, ORNL/TM-20(June), 2004.
9. COLLINS, J. L.; LLOYD, M. H.; SHELL, S. E. Control of Urania Crystallite Size by HMTA–Urea Reactions in the Internal Gelation Process for Preparing (U, Pu)O<sub>2</sub> Fuel Kernels. ***ORNL report ORNL/TM/10***, 2005.
10. KUMAR, N. et al. Preparation of (U, Pu)O<sub>2</sub> pellets through sol–gel microsphere pelletization technique. ***Journal of nuclear materials***, v. 359, n. 1-2, p. 69-79, 2006.
11. GANGULY, C., & HEGDE, P. Sol-gel microsphere pelletisation process for fabrication of (U, Pu) O<sub>2</sub>, (U, Pu) C and (U, Pu) N fuel pellets for the prototype fast breeder reactor in India. ***Journal of Sol-Gel Science and Technology***, 9, 285–294, 1997.
12. WENLI, G. U. O., LIANG, T., XINGYU, Z. H. A. O., SHAOCHANG, H. A. O., & XIAOMING, F. U. A study of function mechanism of hexamethyl tetra-amine in gelation process of uranium. ***Rare Metals***, 25(6), 343–346, 2006.
13. KUMAR, N., BAMANKAR, Y. R., PILLAI, K. T., MUKERJEE, S. K., VAIDYA, V. N., & VENUGOPAL, V. Effect of feed solution composition and heat treatment conditions on the morphology of uranium oxide microspheres prepared by sol-gel process. ***Journal of Nuclear Materials***, 359(1–2), 80–92, 2006.

14. LU, Z. M., FU, X. M., GUO, W. L., LIANG, T. X., & TANG, C. H. Preparation of spherical UO<sub>2</sub> ceramic particles by sol-gel method. ***Journal of Inorganic Materials***, 2, 014, 2007.
15. HUNT, R. D., LINDEMER, T. B., HU, M. Z., DEL CUL, G. D., & COLLINS, J. L. Preparation of spherical, dense uranium fuel kernels with carbon. ***Radiochimica Acta***, 95(4), 225–232, 2007.
16. CONTESCU, C. I., BAKER, F. S., HUNT, R. D., COLLINS, J. L., & BURCHELL, T. D. Selection of water-dispersible carbon black for fabrication of uranium oxycarbide microspheres. ***Journal of Nuclear Materials***, 375(1), 38–51, 2008.
17. HUNT, R. D., MONTGOMERY, F. C., & COLLINS, J. L. Treatment techniques to prevent cracking of amorphous microspheres made by the internal gelation process. ***Journal of Nuclear Materials***, 405(2), 160–164, 2010.

## ALTERNATIVE TREATMENTS TO CRACKING ELIMINATION IN CERAMIC MICROSPHERES PRODUCED BY INTERNAL GELATION

### ABSTRACT

*In this work, titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) microspheres were synthesized in order to study several washing routes, using non-toxic solvents that extract more organic fraction from the microspheres and thus avoid cracking in the calcination step. Washes were studied in boiling systems at 95°C (pure water and water + alcohols mixtures) and hydrothermal treatments (microspheres immersed in water under pressure of 2.1 atm at 134°C). The time and the amount of the treatments were varied, being characterized the efficiency of these by thermogravimetric analysis. Those that extracted the most amount of organic phase (more efficient) were boiling in the water + isopropanol mixture (five treatments of 20 minutes each) and the hydrothermal treatment (for one hour) extracting, respectively, 60% and 79% of the organic fraction. It was verified the efficiency of these two treatments by observing the microspheres in an electron microscope, where no cracks were found in the microspheres.*

**Keywords:** microspheres, internal gelation, cracking elimination, thermogravimetric analysis.