

PRODUÇÃO DE MICROESFERAS DE ALUMINA ISENTAS DE TRINCAS POR GELIFICAÇÃO INTERNA

C.M. Christie; L.A Genova

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Av. Lineu Prestes 2242, Cid. Universitária. CEP: 05508000 São Paulo – SP

mmcharles.christe@gmail.com

RESUMO

Microesferas cerâmicas vêm sendo utilizadas em diferentes aplicações, relacionadas à área nuclear, farmacêutica, química, médica, ambiental, biotecnológica, etc. É possível a obtenção de microesferas de diferentes materiais cerâmicos, densas ou porosas (com porosidade controlada) e com diferentes tamanhos. No entanto o grande obstáculo é a formação de trincas na secagem e calcinação, que inviabilizam a aplicação destas microesferas. Neste trabalho foram preparadas microesferas de alumina (Al_2O_3) utilizando-se o processo de gelificação interna, variando-se parâmetros de processamento de forma a se controlar as características físicas e químicas das mesmas. Constatou-se que a etapa fundamental para evitar a formação de trincas é a lavagem, e após diversos testes, é proposta uma metodologia bastante simples e altamente eficiente, que permite eliminar totalmente o surgimento destas trincas.

Palavra chave: Microesfera, Gelificação interna, Alumina

INTRODUÇÃO

As microesferas cerâmicas foram originalmente desenvolvidas na década de 1970 ⁽¹⁻³⁾, visando a produção de combustível nuclear a base de UO_2 para um novo conceito de reator que se propunha, o de leito fluidizado, de alta temperatura e refrigerado a gás.

Apesar do termo “microesfera” sugerir relação à escala (micrometros), vem sendo utilizado para descrever esferas em uma ampla faixa de diâmetros, desde nanométricas até aquelas com alguns milímetros.

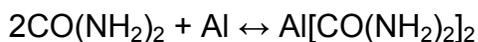
Um dos principais métodos para a produção para microesferas cerâmicas é o método da gelificação interna, processo simples, versátil, e adequado para se processar materiais radioativos, evitando o manuseio destes materiais na forma de pós secos. Pelo método da gelificação interna ⁽⁴⁻⁶⁾, uma solução aquosa contendo íon metálico de interesse (por exemplo, solução de nitrato de uranila), hexametileno-tetramina (HMTA - $C_6H_{12}N_4$) e uréia ($CO(NH_2)_2$) é gotejada em uma coluna contendo um líquido imiscível (óleo, por exemplo), pré-aquecido a uma temperatura adequada (acima de 60 °C). Ao ser aquecida pelo líquido imiscível, a HMTA se decompõe em amônia e CO_2 , de modo a ocorrer uma liberação homogênea de amônia por toda a gota da solução, com um conseqüente aumento de pH, também homogêneo por toda a gota; com o aumento do pH se tem a gelificação da solução.

As reações abaixo expressam os passos durante a gelificação interna:

- na reação 1, de complexação, a uréia atua como agente complexante do íon metálico, evitando que ocorra precipitação em temperaturas baixas
- reação 2, de protonação das moléculas de HTMA,
- reação 3, decomposição do HMTA em amônia e formaldeído (a uréia tem também a função de retardar esta decomposição).

Reação 1

Complexação



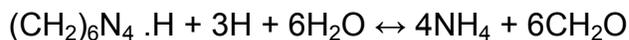
Reação 2

Protonação do HMTA



Reação 3

Decomposição do HMTA



J. L. Collins e colaboradores apresentam extensa literatura quanto ao processo, produzindo microesferas de diferentes óxidos (de U, Th, Al, Zr, Ce, etc.), tamanhos e porosidade⁽⁷⁻¹⁰⁾. Além disso, propõem diferentes rotas com o objetivo de eliminar o principal problema do processo, que é o surgimento de trincas nas microesferas durante a secagem e calcinação. Uma das propostas apresentadas, por exemplo, é a extensiva fervura da solução contendo uréia e HMTA, sob refluxo do líquido, com o objetivo de eliminar moléculas de gases dispersas na solução, antes de utilizá-la no processo.

Outra etapa que vem sendo explorada no processo para a eliminação de trincas é a lavagem após a gelificação: a primeira etapa da lavagem tem o objetivo de eliminar o líquido imiscível utilizado na coluna de gotejamento, normalmente um óleo de silicone. Utiliza-se normalmente tetracloreto de carbono, tri-cloro etileno (TCE), ou outro solvente; após a lavagem com o solvente as microesferas são lavadas em solução diluída de hidróxido de amônio, e após isso são lavadas em água deionizada. Normalmente esta primeira etapa não reduz a formação de trincas nas etapas posteriores. Em publicação recente⁽¹¹⁾, Hunt e co-autores sugerem que as microesferas sejam lavadas na seguinte sequência: TCE, NH_4OH , águas, água sob pressão (autoclavagem), água deionizada, um produto comercial, Dowanol PM, $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{CH}_3)$, produzido pela Aldrich Chemical Co., e por fim, mais uma lavagem com água. O tratamento em autoclave é feito selando-se as microesferas mergulhadas em água, em cápsula de teflon, atingindo-se 200 °C por três horas. Segundo os autores esta sequência de lavagens elimina o surgimento de trincas nas microesferas.

Neste trabalho foram avaliadas diferentes metodologias de lavagem das microesferas, considerando-se o proposto por Hunt. Chegou-se a um método

menos drástico e menos oneroso de lavagem, alcançando-se plenamente o objetivo de se obter microesferas isentas de trincas.

Materiais e métodos

Na figura 1 é apresentado um fluxograma geral do processo utilizado para a confecção das microesferas de alumina. Partindo-se de duas soluções contendo os reagentes, estas são misturadas a frio (3 a 5°C) de forma a inibir as reações, que deverão ocorrer somente quando a mistura é gotejada em coluna contendo óleo aquecido. Na figura 1 é mostrada a coluna e com microesferas se formando. Neste estudo utilizou-se óleo de silicone, aquecido a 90°C, mas sabe-se que a gelificação pode ocorrer acima de 60 °C. As microesferas gelificadas são mantidas por determinado tempo no óleo aquecido (processo de envelhecimento), sendo que neste estudo o tempo foi fixado em uma hora.

Após saírem do banho de óleo as microesferas passam por uma etapa de lavagem, sendo que neste estudo empregou-se diferentes métodos de lavagem, como descrito abaixo. Há uma sequência de lavagens comum a todas as microesferas, que se relaciona à retirada do óleo aderido às mesmas: inicialmente as microesferas foram lavadas com tri-cloro-etileno (TCE), que é um eficiente solvente para o óleo. As microesferas são mergulhadas em TCE na quantidade de vezes necessária para que não se observe a presença de óleo na superfície das mesmas. Após isso são lavadas com solução diluída de NH₄OH (0,5 mol/l), para retirada do TCE, e por fim são lavadas em água deionizada em abundância para eliminação do NH₄OH.

Após esta lavagem comum a todas as microesferas, foram testados diferentes métodos alternativos de lavagem, visando extrair nesta etapa o máximo de componentes orgânicos presentes nas mesmas. Com isso, restando menor quantidade de massa a ser eliminada nas etapas posteriores (secagem e principalmente calcinação), espera-se eliminar ou reduzir as trincas.

Testes realizados (sempre após a sequência de lavagem comum):

- tratamento em autoclave a 134 °C por 60 minutos (com as microesferas imersas em água);

- tratamento em autoclave (como acima), lavagem com Dowanol, lavagem com água;
- fervura em água, sob refluxo, com tempo de ebulição de 10 minutos;

Após cada tratamento se monitorou a condutividade elétrica do banho de forma a se estabelecer uma relação entre esta condutividade e a quantidade de material orgânico dissolvido pelo tratamento: assim quanto maior a condutividade do banho, maior a quantidade de material dissolvido, ou seja, extraído das microesferas.



Figura 1: Coluna de vidro utilizada para a obtenção de microesferas por gelificação interna

Após os ensaios iniciais, as microesferas foram caracterizadas por análise termogravimétrica, concluindo-se que o tratamento em autoclave e a fervura deveriam ser melhor explorados. Ensaio variando o número de vezes e o tempo de tratamento foram realizados, com as microesferas resultantes analisadas por TG. Por fim estas microesferas foram analisadas por microscopia óptica para avaliação quanto à presença de trincas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como já dito, o principal problema na produção de microesferas por gelificação interna é o surgimento de trincas durante a secagem, mas principalmente durante a calcinação, pela eliminação dos compostos orgânicos presentes. O objetivo que se busca é que estas microesferas cheguem à etapa de calcinação com a menor quantidade de fase orgânica possível, e dessa forma não se tenha a formação das trincas. Como há limitações de processo para que se

reduza a quantidade inicial de orgânicos (uréia e HTMA), busca-se então extraí-los ao máximo na etapa de lavagem das microesferas, após a gelificação. Na figura 3 são apresentadas as curvas de perda de massa, por ensaios termogravimétricos, de microesferas após diferentes métodos de lavagem. Deve-se considerar que o aquecimento provoca a eliminação de água (adsorvida e estrutural) e de orgânicos presentes na microesfera, produto das reações da uréia e da HMTA. Na figura 3-a, a curva de perda de massa após a lavagem com TCE seguido de NH_4OH pode ser considerada a curva de referência, pois esta lavagem não extrai os produtos orgânicos da microesfera, mas somente o óleo da coluna de gelificação que fica aderido às mesmas. Observa-se que, como neste caso não houve a lavagem com água, estas microesferas só começam a perder massa após os 200 °C, comprovando que não têm água adsorvida, que seria eliminada antes dos 200 °C. Para todas as outras curvas têm-se a perda de massa antes dos 200 °C, que pode ser relacionada a eliminação desta água. Pode-se afirmar por esta curva, que as microesferas possuem, após a retirada do óleo, 70% de sua massa formada por água estrutural e por produtos das reações da uréia e da HMTA.

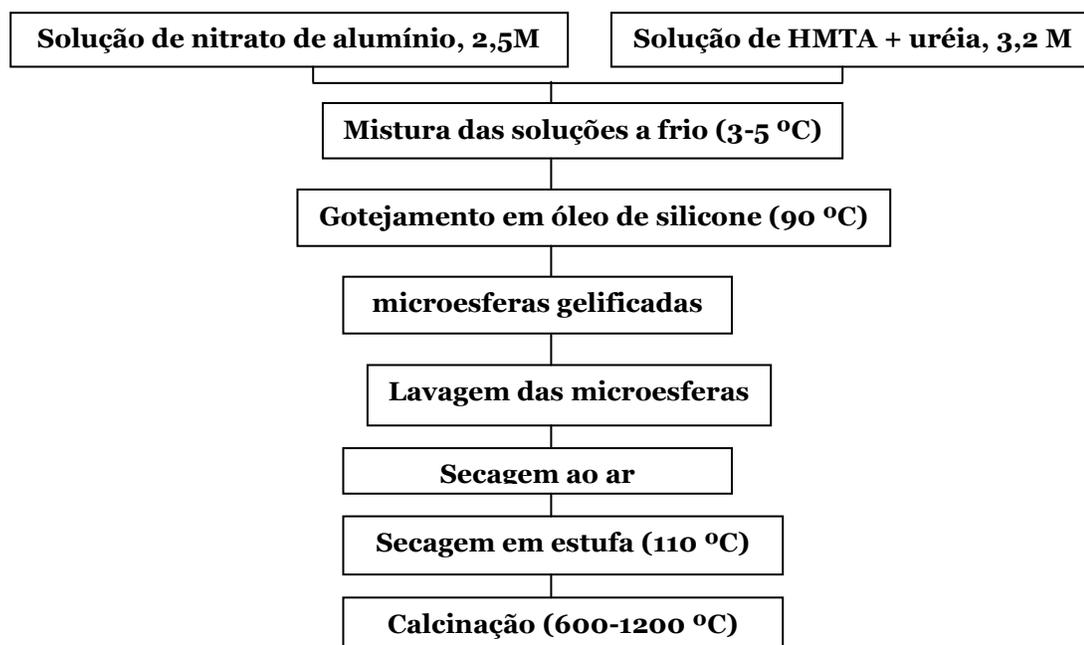


Figura 2 – Fluxograma do processo de obtenção de microesferas por gelificação interna.

Pelas demais curvas pode-se afirmar que as microesferas que foram lavadas com água adsorveram em torno de 10% desta, que é a fração de perda que experimentaram antes dos 200 °C. Pode-se afirmar ainda que o tratamento em autoclave empregado (uma hora de autoclavagem) extraiu 40% da fase orgânica presente originalmente nas microesferas, já que restou apenas 30% para ser eliminado no ensaio termogravimétrico. As curvas permitem afirmar que a lavagem com Dowanol não mostrou nenhuma eficiência na retirada de orgânicos, já que as curvas de perda de massa com e sem lavagem com este produto se mostraram exatamente iguais. Por fim constata-se que a fervura normal, por 5 minutos, proporcionou a extração de ao menos 15% de fase orgânica.

A partir dos resultados descritos acima optou-se por explorar a autoclavagem e a fervura, variando-se o número de vezes e o tempo de tratamento. Para todos os tratamentos foi mantida fixa a relação entre a massa de água e a massa de microesferas tratadas, de 4:1. Com esta relação fixa foi possível monitorar a eficiência do processo de extração de orgânicos por meio da medida da condutividade elétrica da água após o tratamento. A condutividade elétrica do banho será modificada pela quantidade de íons dissolvidos: quanto maior a condutividade elétrica, maior a quantidade de orgânicos extraídos e dissolvidos.

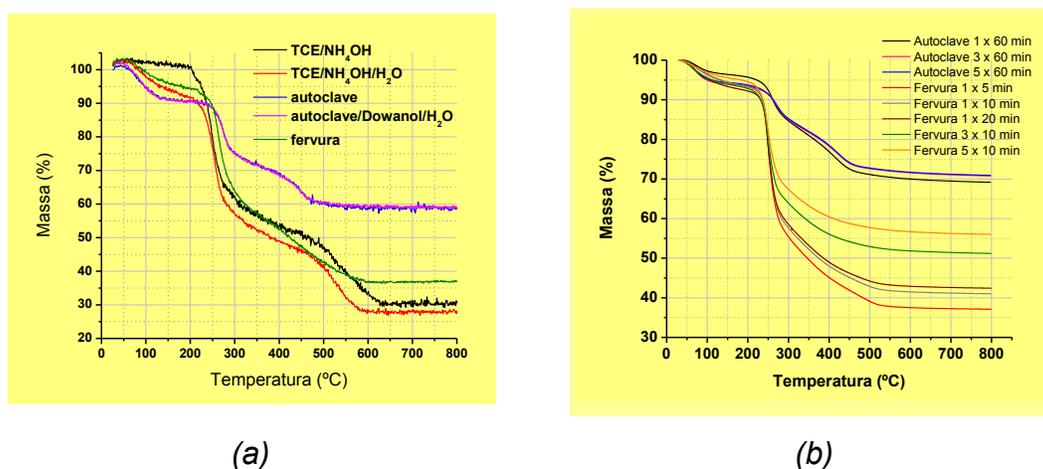


Figura 3 – Curvas de perda de massa (TG) de microesferas lavadas por diferentes métodos.

Na figura 3(b) são apresentadas curvas de perda de massa de microesferas que, após lavagem com TCE, NH_4OH , e H_2O , passaram por tratamento em autoclave (até 5 tratamentos de 60 minutos) ou fervura, quando variou-se o número (até 5 fervuras de 10 minutos) ou o tempo (por até 20 minutos) de tratamento.

Pelas curvas apresentadas na figura pode-se confirmar que o tratamento em autoclave é realmente bastante eficiente na extração dos orgânicos, restando novamente apenas 30% de fase orgânica e água estrutural para ser eliminadas na calcinação. Constata-se ainda que o primeiro tratamento em autoclave retira os 40% de fase orgânica, já que as curvas referentes a 3 e 5 tratamentos seguidos em autoclave não indicam aumento significativo no percentual de extração.

Quanto ao tratamento de fervura variou-se o tempo de ebulição (5, 10 e 20 minutos) e o número de tratamentos consecutivos por 10 minutos. Observa-se, quanto ao tempo de ebulição que, dobrando-se de 10 para 20 minutos, não ocorreu um aumento expressivo de extração dos orgânicos, indicando que 10 minutos é um tempo adequado para a extração dos orgânicos com a relação água/esferas empregada. Diante disso foram realizados seguidos tratamentos de fervura (ebulição por 10 minutos) com o objetivo de se determinar o limite máximo de extração dos orgânicos por esse método. Observa-se um contínuo aumento de extração de orgânicos com o número de tratamentos, sendo que após 5 tratamentos de 10 minutos restou 45% de fase orgânica e água estrutural para ser eliminadas na calcinação. Este método será mais bem explorado, com mais número de tratamentos, variando-se inclusive a relação de massa água/microesferas (que será também variada para o tratamento de autoclave).

Por fim, observa-se uma nítida diferença entre os perfis das curvas de perda de massa das amostras fervidas e tratadas em autoclave. Enquanto as amostras fervidas têm uma significativa perda de massa concentrada em torno de 250 °C, as amostras submetidas à autoclave perdem massa de forma menos brusca e em temperaturas mais elevadas. Isto sugere que estes tratamentos promovem a extração de componentes orgânicos de forma diferenciada, ou seja, cada tratamento extrai preferencialmente determinado componente. Este tema

será assunto de estudo mais detalhado já que há a possibilidade de serem empregados de forma conjunta para uma extração ainda mais eficiente.

Na figura 4 são mostrados os valores de condutividade da água do banho depois de seguidos tratamentos de fervura (10 minutos de ebulição em cada) e em autoclave (60 minutos sob pressão e temperatura final).

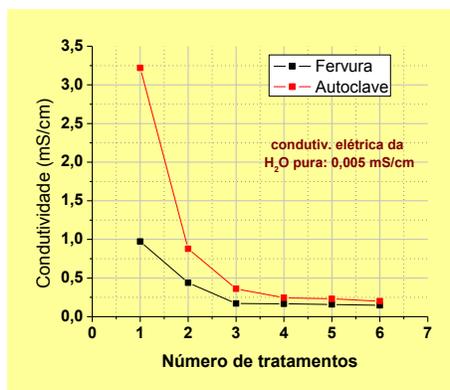


Figura 4 – Condutividade elétrica do banho após seguidos tratamentos de fervura (10 minutos de ebulição) e em autoclave.

Comprova-se a eficiência do tratamento em autoclave para a extração dos orgânicos. Comparando-se com as curvas de análise térmica da figura 3(b) confirma-se que o primeiro tratamento em autoclave dissolve a maior parte dos orgânicos, e que após o terceiro tratamento essa dissolução é bem menor. As curvas também permitem confirmar que, comparando-se os dois tratamentos, a fervura dissolve uma quantidade menor de orgânicos, e que após a terceira fervura essa dissolução é reduzida.

Pode-se afirmar que a medida da condutividade elétrica do banho, depois do tratamento de lavagem (fervura ou em autoclave) é eficiente para monitorar a extração da fase orgânica.

Nas figuras 5 e 6 são apresentados exemplos de microesferas tratadas em autoclave e fervidas, após a secagem e após a calcinação a 1000 °C. Não se fez com estas amostras uma análise quantitativa de tamanhos, mas pode-se afirmar que durante a calcinação as microesferas não retraíram significativamente pois esta retração ocorreu na etapa anterior, na secagem em estufa.

Estas figuras mostram que as microesferas tratadas nas condições especificadas, ficaram intactas, sem a presença de trincas, indicando a eficiência tanto da fervura quanto do tratamento em autoclave. Posteriormente estas microesferas serão analisadas detalhadamente para que se tenha uma avaliação quanto ao efeito destes tratamentos nas suas características físicas (porosidade, superfície específica, fases cristalinas, etc.).

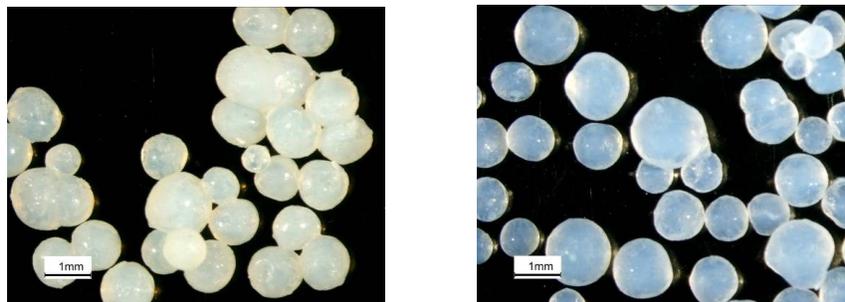


Figura 5: Microesferas tratadas em autoclave (1 vez por 60 minutos) (a) não calcinadas e (b) calcinadas a 1000 °C por 60 minutos.



Figura 6: Microesferas fervidas (5 vezes por 10 minutos) (a) não calcinada (b) calcinadas a 1000 °C por 60 minutos

CONCLUSÕES

O método da gelificação interna se mostrou bastante eficiente para a confecção de microesferas de Al_2O_3 isentas de trincas.

A etapa de lavagem é o ponto chave na eliminação de trincas que surgem durante a calcinação. Durante as etapas de lavagem deve-se extrair das microesferas o máximo possível de materiais orgânicos (produtos da reação da uréia e do HMTA), reduzindo a quantidade a ser eliminada nas etapas posteriores.

O tratamento em autoclave permitiu dissolver no banho, mais que 60% da fase orgânica que seria eliminada na calcinação. Dessa forma evitou-se o surgimento de trincas nas microesferas calcinadas.

A fervura das microesferas também permitiu a dissolução da fase orgânica apesar de, nos estudos realizados, ter sido menos eficiente que a autoclavagem.

A monitoração da condutividade elétrica do banho, após o tratamento de lavagem, permite avaliar a eficiência da extração da fase orgânica.

PRODUCTION OF ALUMINA MICROSPHERES FREE OF CRACKS BY INTERNAL GELATION METHOD

Abstract

Ceramic microspheres have been used in various applications related to the nuclear, pharmaceutical, chemical, medical, environmental, biotechnology, etc.. It is possible to obtain microspheres of different ceramic materials, porous or dense (with controlled porosity) in different sizes. However the major obstacle is the formation of cracks in drying and calcining, which hinder the application of these microspheres. Alumina microspheres were prepared by internal gelation process, varying the processing parameters in order to control its physical and chemical characteristics. It was found that the key step to avoid formation of cracks is the washing step, and after several tests, is proposed a very simple and highly efficient methodology, which allows to completely eliminate these cracks.

Keywords: Microsphere, Internal gelation, Alumina

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Naefe, P. and Zimmer, E., 1979, Preparation of uranium kernels by an external gelation process: Nuclear Technology, v. 42, p. 163.

[2] Berthold, A., Haibel, A., Brandes, N., Kroh, L., Gross, U., Uharek, L., and Schubert, H., 2007, Biocompatible porous ceramics for the cultivation of

hematopoietic cells. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, v. 18, p. 1333-1338.

[3] Haas, P.A., Pitt, J., Robinson, S.M., and Ryon, A.D., 1983, Preparation of metal oxide gel spheres with hexamethylenetetramine as an ammonia donor: *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, v. 22, p. 461-466.

[4] Kumar, N., Sharma, R.K., Ganatra, V.R., Mukerjee, S.K., Vaidya, V.N., and Sood, D.D., 1991, Studies of the preparation of thoria and thoria-urania microspheres using an internal gelation process: *Nuclear Technology*, v. 96, p. 169-177.

[5] Collins, J.L. and Hunt, R.D., 2003, Uranium Kernel Formation via Internal Gelation, *International Conference on Nuclear Technology: Achieving Global Economic Growth While Safeguarding the Environment: New Orleans, LO*, p. 35.

[6] Pathak, S.S., Pius, I.C., Bhanushali, R.D., Rao, T.V.V., and Mukerjee, S.K., 2008, Preparation of porous zirconia microspheres by internal gelation method: *Materials Research Bulletin*, 43, p. 2937-45

[7] Collins J. L. and Anderson K. K., Development of Spheroidal Inorganic Sorbents for Treatment of Acidic Salt-bearing Liquid Waste, ORNL/TM-2000/367, September 2001.

[8] Collins J. L., Hunt R. D., Del Cul G. D., and Williams D. F., Production of Depleted UO₂ Kernels for the Advanced Gas-Cooled Reactor Program for Use in Triso Coating development, ORNL/TM-2004/123, November 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)O₂ Fuel Kernels, ORNL/TM-2005/10, april 2005.

[10] Collins J. L., Pye S. L., Determination of Ideal Broth Formulations Needed to Prepare Hydrous Aluminium Oxide Microspheres via the Internal Gelation process, ORNL/TM-2006/121, December 2008.

[11] R.D. Hunt, F.C. Montgomery, J.L. Collins, Treatment techniques to prevent cracking of amorphous microspheres made by the internal gelation process. *Journal of Nuclear Materials* 405 (2010) 160-164.