

ESTUDO DA SÍNTESE DE ALUMINA PELO PROCESSO SOL-GEL UTILIZANDO UM PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL 2ⁿ

J. M. Macedo⁽¹⁾; V. Ussui⁽²⁾; N. B. de Lima⁽²⁾; L. F. de Miranda⁽¹⁾; S.B. Faldini⁽¹⁾; P.K.Kiyohara⁽³⁾; A.H. Munhoz Jr. ⁽¹⁾

Rua da Consolação, 930- Prédio 15 - Laboratório de Caracterização de Materiais - CEP:01302-907 - Consolação - São Paulo - SP - Brasil - ahmunhoz@yahoo.com

⁽¹⁾ Engenharia de Materiais - Universidade Presbiteriana Mackenzie

⁽²⁾ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

⁽³⁾ Instituto de Física - USP

RESUMO

Pseudoboemita foi obtida pelo processo sol-gel partindo de nitrato de alumínio como precursor. Utilizou-se um planejamento experimental fatorial 2ⁿ para estudar o efeito de 3 variáveis na síntese da pseudoboemita: temperatura de síntese (temperatura ambiente, 25° C e baixa temperatura -3° C), concentração de hidróxido de amônio e o ajuste do pH da solução precursora de nitrato e alumínio. O ajuste da solução precursora de nitrato de alumínio foi realizado utilizando carbonato de amônio. Os produtos obtidos nas oito sínteses (realizadas em condições diferentes) foram caracterizados por: medida da área específica das amostras queimadas a 500° C, microscopia eletrônica de varredura (das amostras de pseudoboemita, e das aluminas obtidas pela calcinação da pseudoboemita a 500° C e a 1100° C) e pelas análises térmicas (calorimetria exploratória diferencial, DSC e análise termogravimétrica, TG). Os produtos das 8 sínteses foram calcinados a 1100° C durante 4 horas e as curvas de difração de raios-x das amostras calcinadas foram obtidas. Os resultados mostraram que as análises térmicas (DSC e TG) apresentadas pelas sínteses realizadas em condições diferentes não diferem muito e são muito semelhantes aos dados publicados na literatura. Os resultados das difrações de raios-X mostraram que todas as amostras calcinadas a 1100° C apresentam a estrutura da alumina alfa.

Palavras-chave: pseudoboemita, alumina, sol-gel.

INTRODUÇÃO

Vidros e cerâmicas podem ser obtidos a partir de precursores moleculares e da formação de uma rede de óxidos via reações de polimerização inorgânica (Livage, 1989). Esta metodologia de preparação, que desde a década de 70 tem atraído muito interesse por parte da indústria, é conhecida como “Processo sol-gel”. O processo sol-gel, como o nome indica, envolve a formação de uma suspensão de

partículas muito finas de tamanho coloidal dispersas num líquido (sol), e sua transformação numa rede contínua (gel). É realizado a baixas temperaturas, e sob condições apropriadas, dá origem a um gel úmido, que após etapas de envelhecimento, secagem e densificação, forma um produto sólido final (RING, 1996). Dependendo do tipo de secagem usado no processo, pode-se obter um material poroso, ultraporoso ou denso, respectivamente xerogel, aerogel e cerâmicas ou vidros.

A estrutura do gel tem importância fundamental na fabricação de cerâmicas e vidros pelo processo sol-gel, podendo ser constituído tanto por uma rede de partículas coloidais como por cadeias poliméricas. No primeiro caso, o gel é denominado gel coloidal e no segundo, gel polimérico. A química do processo sol-gel é baseada na hidrólise e posterior condensação de precursores moleculares isto é soluções de um composto metálico que se transforma numa massa sólida. As reações de hidrólise seguidas de condensação das espécies hidratadas formam uma rede de partículas coloidais ou cadeias poliméricas lineares. A polimerização restringe a difusão química e a segregação. O gel é secado, calcinado, e finalmente moído para a obtenção de um pó (Reed, 1995).

Os precursores geralmente utilizados são soluções aquosas de alcóxidos ou sais inorgânicos dissolvidos em solventes orgânicos. Os precursores mais versáteis são os alcóxidos metálicos, sendo os mais usados os alcoxisilanos como o tetrametoxisilano (TMOS) e o tetraoxisilano (TEOS), pois reagem facilmente com a água. Os alcóxidos são do tipo $M(OR)_n$ ($R = \text{metil, etil, propil, isopropil, butil, terc-butil, etc.}$) e $n = 1-6$.

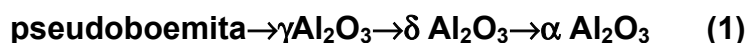
A hidrólise de um alcóxido é a reação deste com água, oriunda de uma adição nucleofílica da molécula de água ao átomo do metal, gerando um hidróxi grupo (OH) em substituição ao grupo alcóxido. A condensação em várias etapas das espécies M-OH, leva à formação de ligações -M-O-M-, que resulta em uma rede MOn.

Dentre os alcóxidos, Aluminatos, titanatos e boratos também podem ser usados sozinhos ou em mistura com o tetraoxisilano.

No processo sol-gel é possível a obtenção de uma considerável homogeneidade de óxidos de metais em escala atômica. Aluminas ativadas, que podem ser obtidas pela calcinação de pseudoboemita, possuem uma área superficial grande ($250-300 \text{ m}^2/\text{g}$) e uma estrutura de poro e superfície química muito adequada para serem utilizadas em catálise e em adsorção. Um exemplo de

aplicação, devido à sua capacidade de adsorção é na cromatografia. Devido a sua alta afinidade pela água ela é utilizada na secagem de gases e líquidos, podendo reduzir o teor de umidade em gases abaixo de 1ppm (Almeida Filho, 1999). Em catálise ela é utilizada nos conversores Claus (recuperação de enxofre de H₂S no gás natural ou de refinaria, por exemplo), na desidratação de álcoois e como suporte de catalisadores (por exemplo nos conversores catalíticos dos escapamentos de veículos automotores).

A pseudoboemita, obtida pelo processo sol-gel, pode ser utilizada para a obtenção de alumina. A calcinação do gel de pseudoboemita obtido pelo processo sol-gel segue a seqüência de transformações de fase do hidróxido de alumínio, fornecendo as estruturas polimórficas da alumina. As seguintes transformações de fase são observadas com o aumento da temperatura:



A temperatura de transformação de fase da pseudoboemita em corundum se reduz de aproximadamente 30° C quando é adicionado Fe³⁺ ou corundum, como germens de cristalização, ao sol de pseudoboemita. As partículas pequenas de alumina (aproximadamente 20 nm) atuam como centros de nucleação ativos enquanto que grãos maiores (200-400 nm) são menos eficazes (Nofz, 2005).

As transformações de fase de fibrilas de pseudoboemita em função da temperatura e a morfologia das fibrilas foram estudadas por Souza Santos e outros (Souza Santos, 1992).

MATERIAS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados foram: solução de nitrato de alumínio (Al(NO₃)₃.9H₂O; 980g nitrato de alumínio/ 1L de água), solução de hidróxido de amônio (NH₄OH) em água (14wt% and 28wt%) e solução de álcool polivinílico (8 wt% em água). A solução de álcool polivinílico foi utilizada para aumentar a viscosidade da solução de nitrato de alumínio. A solução de nitrato de alumínio foi misturada a solução de álcool polivinílico e a mistura foi gotejada na solução de hidróxido de amônio. Utilizou-se o planejamento experimental fatorial completo 2³ para estudar a síntese

de pseudoboemita. A Tabela 1 apresenta as variáveis estudadas e os níveis de variação.

Tabela 1 - Variáveis estudadas e níveis de variação.

Variável	Nível (-)	Nível (+)
-Ajuste do pH da solução de nitrato de alumínio com carbonato de amônio	Sem ajuste de pH	pH ajustado para 2,5
-Temperatura de reação de obtenção da pseudoboemita	-3° C	25° C
-Concentração da solução de hidróxido de amônio	14%(massa)	28%(massa)

A Tabela 2 apresenta a matriz de experimentos em variáveis codificadas. O produto das 8 reações foi lavado com água destilada durante a filtração em funil de Buchner. Após a filtração as amostras foram secas durante 24h em ar a 70° C.

Tabela 2 - Matriz de experimentos do planejamento experimental factorial 2^3 .

Ensaio	A	B	C
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Difração de Raios-X: Os dados de difração de raios-X foram obtidos para as amostras calcinadas a 1100° C durante 4 horas. O equipamento utilizado foi um

difratômetro Rigaku Multiflex e o passo utilizado foi de 2° C/min. Os dados obtidos foram comparados com a ficha 10-173 (α -alumina) do JCPDS (ICDD)

Área específica: A área específica foi determinada pelo método de BET (3 pontos), adsorção do gás nitrogênio, utilizando um equipamento Quantachrome modelo “NOVA 1200”. A área específica foi determinada para as amostras calcinadas a 500°C.

Microscopia eletrônica de varredura: A microscopia eletrônica de varredura foi obtida utilizando elétrons secundários em um equipamento Jeol modelo JSM 840A.

Análises térmica: As análises térmicas realizadas foram a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TG). As análises foram realizadas em um equipamento Netzsch-STA409C. A temperatura inicial e final da análise foram 20°C e 1300° C respectivamente. A razão de aquecimento utilizada foi de 20°Cmin⁻¹ utilizando uma vazão de 50 cm³/min como gás de arraste. Os dados foram obtidos utilizando nitrogênio e ar sintético (separadamente) como gás de arraste.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Durante a síntese da pseudoboemita, nos experimentos realizados a baixa temperatura e com a concentração de hidróxido de amônio (14 % NH₄OH em massa) foi observado que as partículas formaram agregados aproximadamente esféricos quando a solução de nitrato de alumínio com PVAI era gotejada na solução de hidróxido de amônio.

Difração de Raios-X: os dados de difração de raios-X mostraram que todas as amostras calcinadas a 1100° C apresentaram a estrutura da α -alumina. A Figura 2 apresenta o difratograma da amostra 1. Os difratogramas foram comparados com os dados do do JCPDS (ICDD) 10-173 (ficha da α -alumina) e os picos e as intensidades relativas são coincidentes com os dados desta ficha, mostrando que todas as amostras possuem a estrutura cristalina da α -alumina. Não foi observada a presença de picos adicionais. A Tabela 3 apresenta a relação entre as áreas dos 8 difratogramas. As áreas obtidas foram normalizadas em relação à área da amostra que apresentou a maior área sob os picos do difratograma.

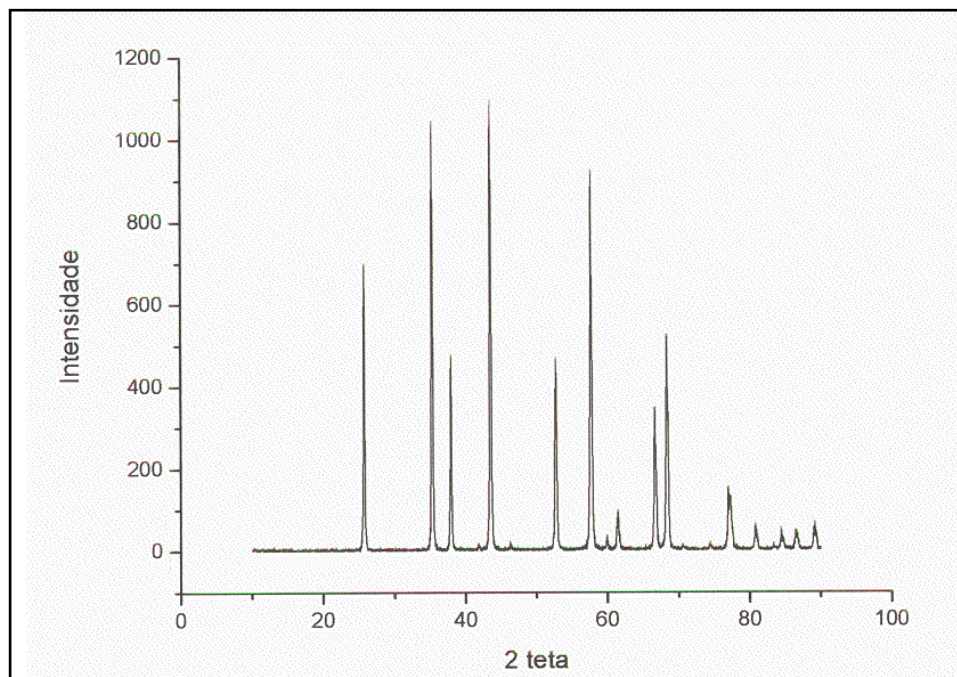


Figura 2 - Difratoograma da amostra 1.

Tabela 3 - Planejamento experimental factorial 2^3 : resultado da análise de difração de raios-X.

<i>Ensaio</i>	<i>Area normalizada (%)</i>
1	100
2	81,8
3	98,2
4	100
5	72,7
6	65,5
7	77,3
8	50

Analisando os dados obtidos pelo planejamento experimental factorial, a tabela 4 apresenta somente os efeitos das variáveis que apresentaram efeito significativo para a variável difração de raios-X. Observa-se a partir dos coeficientes obtidos que o ajuste do pH e a utilização de solução concentrada de hidróxido de amônio reduziram a cristalinidade da alumina alfa obtida. O ajuste de pH da solução de nitrato de alumínio reduziu em média 6,36% enquanto que o aumento da

concentração de NH_4OH reduziu em média em 14,32% a porcentagem de área sob os picos do difratograma de raios-X.

Tabela 4 - Planejamento experimental factorial 2^3 : resultado da análise dos dados de difração de raios-X.

Termo	Efeito	Coefficiente	Erro padrão do coeficiente
Constante	-	80,68	3,044
Ajuste de pH	-12,73	-6,36	3,044
Concentração de NH_4OH	-28,64	-14,32	3,044

Área específica: Os dados obtidos das amostras analisadas são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Planejamento experimental factorial 2^3 : resultado da análise de área específica.

Ensaio	Area específica (m^2/g)
1	265,8
2	248,8
3	259,5
4	268,6
5	260,7
6	255,2
7	263,2
8	268,8

Os efeitos calculados utilizando o software Minitab são mostrados na Tabela 5. Somente o efeito das variáveis que apresentaram efeito significativo são apresentados na Tabela 6. A Figura 3 apresenta o gráfico de pareto obtido no software Minitab.

Tabela 6 - Planejamento experimental factorial 2³:
 resultado da análise dos dados de área específica.

Termo	Efeito	Coefficiente	Erro padrão do coeficiente
Constante		261,325	1,123
Ajuste de pH	-1,95	-0,975	1,123
Temperatura	7,4	3,7	1,123
(Ajuste de pH) X temperatura (AB)	9,3	4,65	1,123

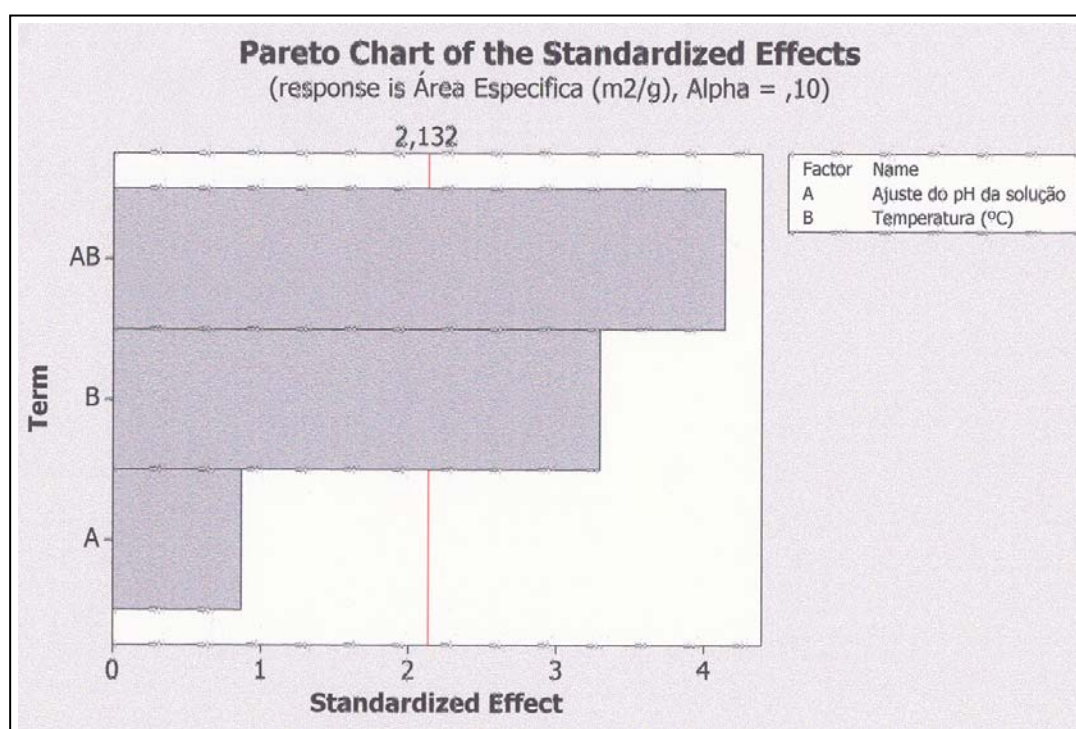


Figura 3 - Gráfico de Pareto obtido no software Minitab.

Analisando os dados da Tabela 6, observa-se que o aumento da temperatura de síntese da pseudoboemita aumentou a área específica das amostras calcinadas a 500° C enquanto a interação “Ajuste do pH da solução de nitrato de alumínio com a temperatura de síntese (interação AB)” também aumentou a área específica. Nas reações realizadas a temperatura ambiente, observa-se em média um aumento de 3,7 m²/g na área específica. Nas reações em que a interação AB (produto da mesma) resulta em um valor positivo (ensaios 1, 4, 5 e 8), há um aumento em média de 4,65 m²/g na área específica. O fator ajuste de pH não apresenta efeito significativo isoladamente.

Microscopia eletrônica de varredura: as micrografias das amostras mostram que a morfologia das partículas constituintes do pó são semelhantes. Observa-se pela análise das micrografias (Figuras 4 e 5) que a morfologia das partículas é anisométrica.

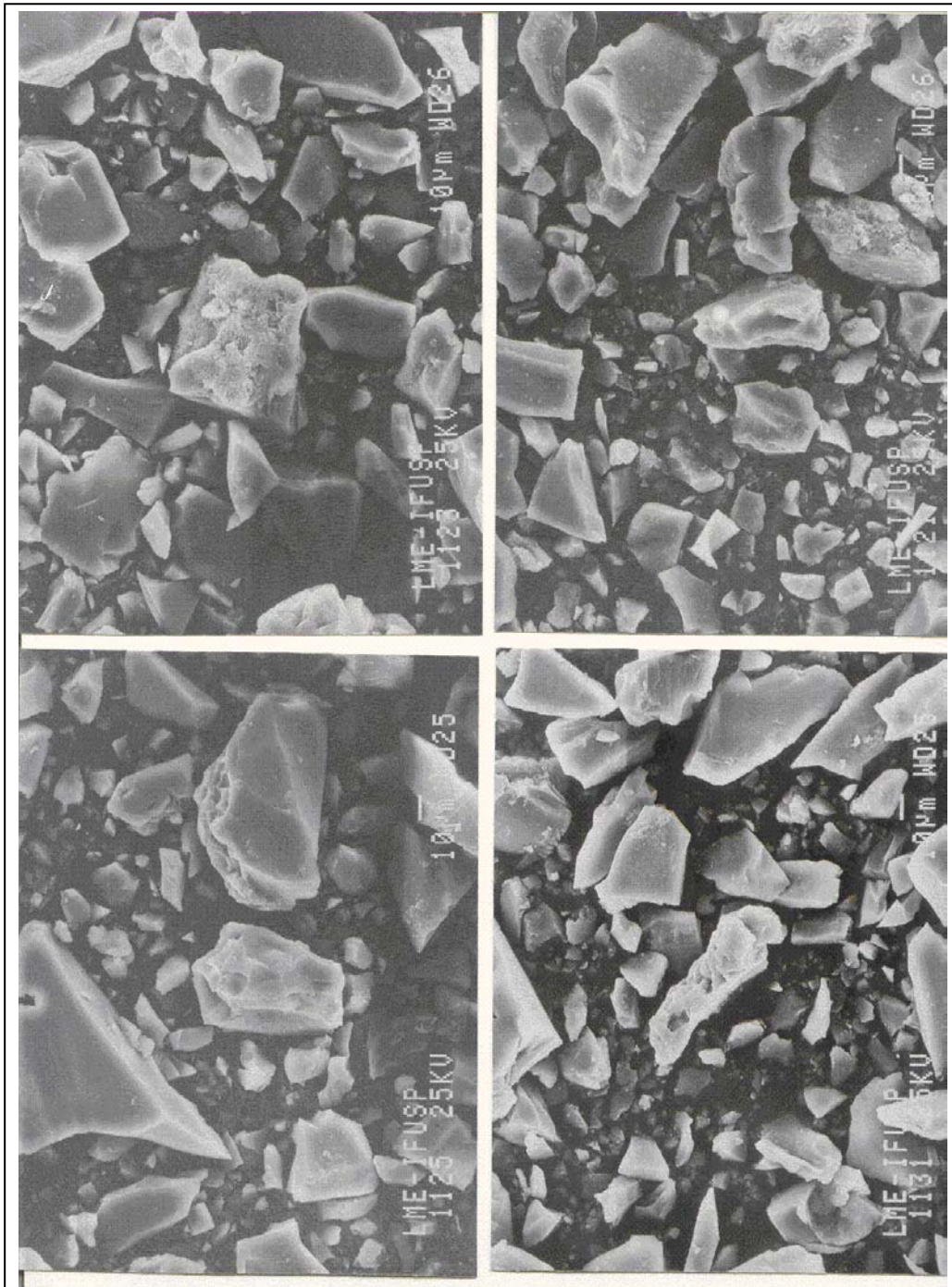


Figura 4 - micrografias das Amostras 1 a 4 começando pela amostra 1 (superior direita), 2 (superior esquerda), 3 (inferior esquerda).

As partículas menores apresentam maior área específica, entretanto as micrografias das amostras de pseudoboemitas calcinadas a 500° C apresentam morfologia e tamanho semelhante para as 8 amostras. Esse fato pode ser explicado pelo fato das aluminas apresentarem poros em sua estrutura, os quais também contribuem para a área específica medida.

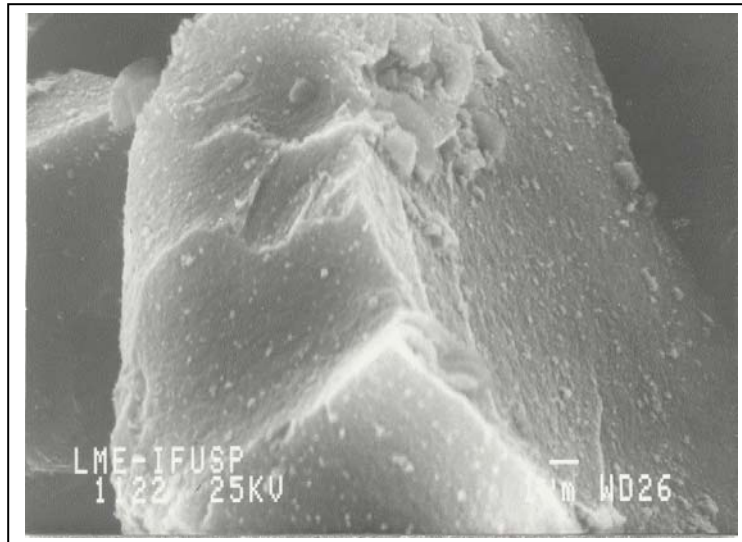


Figura 5 - Micrografias da Amostra 1 para um aumento de 6000X.

Análises térmicas: A Figura 6 apresenta a DSC e a Figura 7 apresenta a TG para amostra 7.

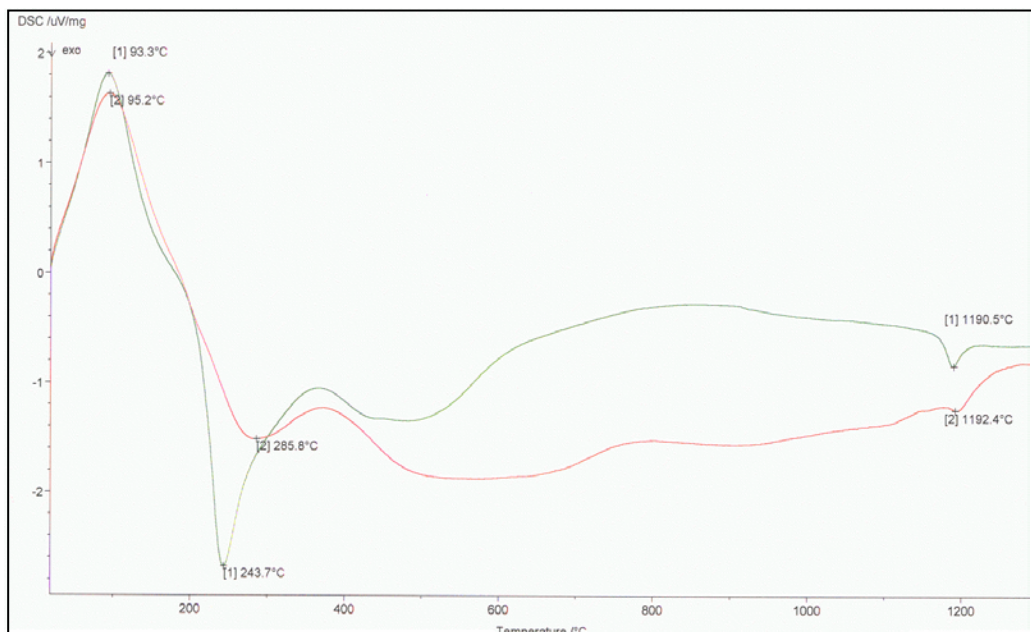


Figura 5 - DSC da amostra do ensaio 7. linha vermelha (nitrogênio); linha verde (ar sintético).

A curva típica para pseudoboemita da DSC mostra um pico endotérmico em torno de 100° C, devido à vaporização da água. Um pico exotérmico em torno de 300° C é devido ao início da decomposição do PVAI. Na análise DSC o pico endotérmico em torno de 250°C é devido ao início da transformação da pseudoboemita em γ -alumina segundo Nan Yao [5]. A decomposição da PVAI e a transformação da pseudoboemita em γ -alumina na mesma faixa de temperature resulta em picos complexos na nesta faixa de reemperatura.

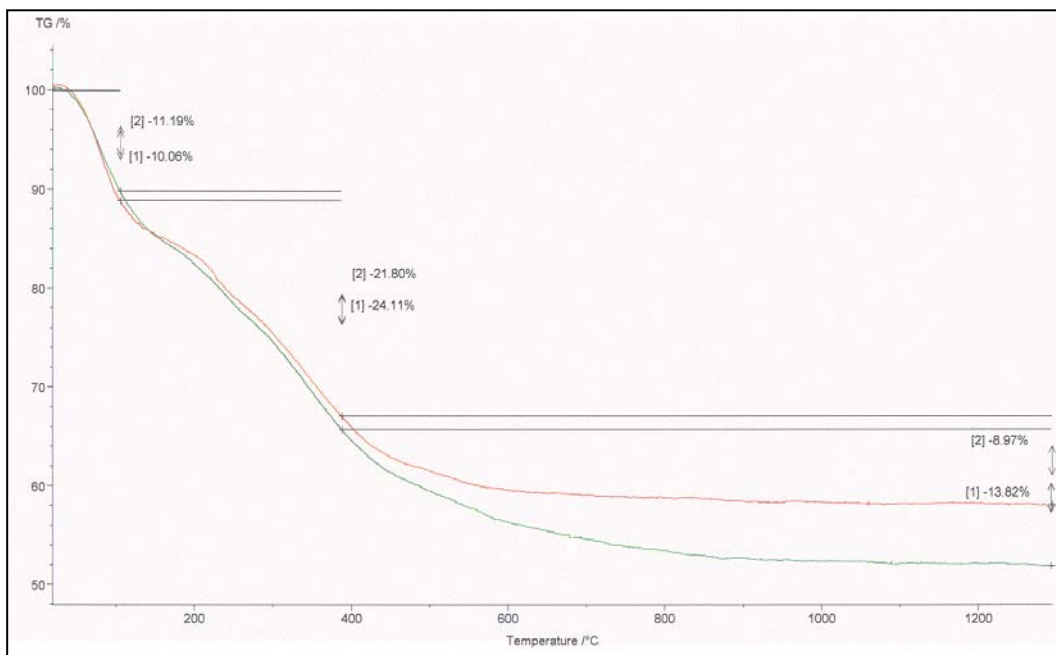


Figura 6 - TG da amostra do ensaio 7; linha verde (nitrogênio); linha vermelha (ar sintético)

A 1200° C, observa-se um pico atribuído a transformação da penúltima fase metaestável da alumina em α -alumina. A análise termogravimétrica, Figura 6, mostra as perdas de massa correspondentes a perda de água e a formação das diferentes fases da alumina. Os resultados obtidos são muito semelhantes aos publicados por Almeida Filho e outros [9]. Comparando as análises DSC, observa-se que as transformações endo e exotérmicas para as análises realizadas com fluxo de nitrogênio ocorreram em temperaturas mais elevadas que as análises realizadas com fluxo de ar sintético.

CONCLUSÕES

A partir dos dados obtidos para os reagentes e as condições estudadas, conclui-se que:

- A obtenção de pseudoboemita a baixas temperaturas ($\sim -3^\circ\text{C}$) promove a formação de aglomerados de pseudoboemita muito maiores do que os obtidos na temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$).
- O ajuste do pH da solução precursora de nitrato de alumínio reduz a cristalinidade da alumina alfa obtida pela queima da pseudoboemita a 1100°C .
- A utilização de solução concentrada de hidróxido de amônio reduz a cristalinidade da alumina alfa obtida a 1100°C .
- O aumento da temperatura de síntese da pseudoboemita aumentou a área específica das amostras calcinadas a 500°C enquanto a interação do "Ajuste do pH da solução de nitrato de alumínio com a temperatura de síntese" também favoreceu o aumento da área específica.
- As análises da micrografias obtidas por MEV utilizando elétrons secundários mostra que as partículas das amostras calcinadas a 500°C são anisométricas.
- As análises térmicas das amostras mostram que a utilização de nitrogênio como gás de arraste resulta na ocorrência das transformações endo-exotérmicas em temperaturas mais elevadas.

REFERÊNCIAS

1. ALMEIDA FILHO, C. et al Síntese de alumina ativada via sol-gel. In: 43º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Florianópolis-SC, 1999. **Anais...** São Paulo:ABC, 1999, p.24-901-13-10..
2. LINDEMANN, M.K. **Encycl.Sci.Technol.**, v14,, p.149., 1971.
3. LIVAGE, J. et al. **Prog.solid. state chem.**, 18, 259, 1989.
4. NOFZ, M. et al. **Journal of the european ceramic society**, v.25, issue 7, p.1095-1107, may 2005.
5. REED, J.S. **Principles of ceramics processing**. 2nd ed ,1995.
6. RICHERSON, D.W. **Modern ceramic engineering**. Marcel Dekker, NY, 1992.
7. RING, T.A. **Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis** p.340-50, Academic Press, San Diego, 1996.

8. RAHAMAN, M.N. ***Ceramic processing and sintering***, Marcel Dekker inc, NY, 1995 p.201-61
9. RIBEIRO, C. et al Obtenção de filmes finos de SnO₂ pelo método sol-gel. In_ 43º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Florianópolis-SC, 1999. **Anais...** São Paulo:ABC, 1999, p.4-601-10.
10. SOUZA SANTOS, P. et al. ***Materials chemistry and physics***, 76(2002)267-273
11. SOUZA SANTOS, P. et al. ***Material Letters***, 13(1992), 175-179.
12. Nan Yao et al Catalysis ***Today*** 68 (2001) 97-109.

STUDY OF THE ALUMINA SYNTHESIS BY THE PROCESS SOL-GEL USING AN 2ⁿ FACTORIAL EXPERIMENTAL PLANNING

ABSTRACT

Pseudoboehmite was produced by the sol-gel process using aluminum nitrate as precursor. A 2ⁿ factorial experimental planning was used to study the effect of 3 variable in the synthesis of the pseudoboehmite: synthesis temperature (ambient temperature: 25° C, and low temperature: -3° C), concentration of ammonium hidróxido and pH adjustment of precursory solution of nitrate and aluminum. The pH adjustment was obtained using ammonium carbonate. The products obtained in the eight syntheses (obtained in different conditions) were characterized by: measurements of the specific area of the calcite samples at 500° C, scanning electronic microscopy (of the samples of pseudoboehmite, and aluminas obtained by the calcinations of the pseudoboehmite at 500°C and 1100°C) and thermal analyses (differential scanning calorimetry, DSC and thermogravimetry, TG analysis). The products of the 8 syntheses were calcined at 1100° C, during 4 hours. X-ray powder data were collected for the calcined samples. The thermal analyses (DSC and TG) result from the samples obtained in different conditions are similar to the data reported in the literature. The results of the X-ray diffraction showed that all the calcined samples at 1100° C present the structure of alpha alumina.

Key-words: pseudoboehmite, alumina, sol-gel synthesis