

INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE CALCINAÇÃO SOBRE AS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DA ALUMINA OBTIDA A PARTIR DO ALÚMEN DE AMÔNIO

Sandra A. C. de Mello, J. C. Bressiani
Travessa R, 400 – Cidade Universitária
CEP 05422-970 São Paulo – SP
E-mail: sacmello@net.ipen.br
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN /SP

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo da obtenção de alumina a partir da calcinação do alúmen de amônio, visando a análise da influência das condições de calcinação do alúmen nas características da alumina sintetizada. Foram analisadas as seguintes variáveis no processo de calcinação: taxa de aquecimento e variação do tempo de calcinação, na temperatura de patamar. Os resultados mostraram que taxa de aquecimento mais alta acelera a formação de alfa alumina e não promove aumento do tamanho de partículas. No entanto, maior tempo de calcinação acarreta aumento no tamanho das partículas do pó.

Palavras-chaves: alumina, síntese, alúmen de amônio

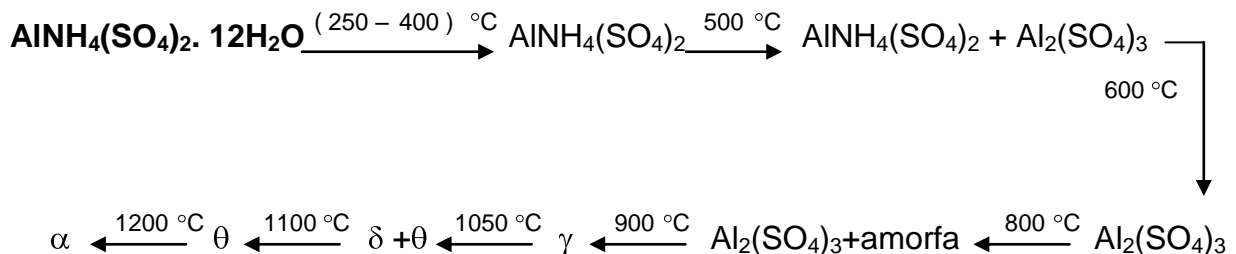
INTRODUÇÃO

A calcinação do alúmen de amônio consiste em um dos métodos de síntese de alumina, que tem sido bastante estudado por proporcionar a obtenção de pós extremamente puros, finos e com estreita distribuição granulométrica ^(1, 2, 4, 5), que tornam possível sua utilização na obtenção de cerâmica translúcida ⁽³⁾.

A alumina, que apresenta um campo de aplicações muito grande, existe na natureza na forma de α -alumina (corundum) e pode ser sintetizada por métodos químicos, os quais possibilitam um maior controle das características físicas e químicas do pó cerâmico ^(4, 6).

Além da α -alumina, que corresponde a fase termodinamicamente mais estável, a alumina apresenta outras fases, que podem ser identificadas durante a decomposição de um sal ou hidróxido de alumínio e que corresponde a aluminas metaestáveis,

caracterizadas por pós extremamente finos. A alumina pode existir nas seguintes fases ⁽⁷⁾ : gama (γ), delta (δ), theta (θ), eta (η), kappa (κ) e chi (χ). Durante a decomposição do alúmen de amônio, a seqüência de decomposição é a seguinte:



Sabendo-se que as condições de calcinação determinam as características do material sintetizado, e que o conhecimento destas características é fundamental para a aplicação que será dada ao mesmo ⁽⁸⁻¹¹⁾, este trabalho tem como objetivo estudar a influência da taxa de aquecimento e do tempo de calcinação na temperatura de patamar, nas características físicas dos pós sintetizados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Parte Experimental

Com o intuito de estudar a influência das variáveis do processo de calcinação do alúmen de amônio nas características das aluminas, o alúmen de amônio, foi preparado a partir com duas cristalização de uma solução de sulfato de alumínio e de sulfato de amônio ⁽²⁾, moído de forma a se ter cristais inferiores a 1mm e calcinado em cadinhos de alumina, de acordo com as condições mostradas na Tabela I.

As calcinações foram realizadas em forno tubular de alta temperatura e resistência de siliceto de molibdênio, com atmosfera estática, no interior de um tubo de alumina ao qual foi acoplado um sistema de exaustão e lavagem de gases.

Antes de iniciar as calcinações, o forno foi previamente calibrado com um termopar do tipo "S" (Pt - Pt 10% Rh), o que foi repetido outras duas vezes durante as calcinações.

Tabela I : Condições de obtenção dos pós de alumina, durante a calcinação do alúmen de amônio

ALUMINA CALCINADA	Condições em que foi realizada a calcinação	
	T_{amb}	$T(t)$
A	$T_{amb} \xrightarrow[5]{t.a}$	1200 (0)
B	$T_{amb} \xrightarrow[5]{t.a}$	1200 (1)
C	$T_{amb} \xrightarrow[5]{t.a}$	1200 (2)
D	$T_{amb} \xrightarrow[10]{t.a}$	1200 (1)
E	$T_{amb} \xrightarrow[10]{t.a}$	1200 (2)
F	$T_{amb} \xrightarrow[20]{t.a}$	1200 (0)
G	$T_{amb} \xrightarrow[20]{t.a}$	1200 (2)

(*) T_{amb} ... Temperatura ambiente (temperatura inicial do forno)

T..... Temperatura de patamar (°C)

t tempo na temperatura de patamar (horas)

t.a..... taxa de aquecimento do forno (°C/min)

Após a calcinação, a alumina, na forma de um bloco esponjoso, foi triturada em sacos plásticos, durante dez minutos, para desagregação do pó.

Métodos de Análises

Distribuição Granulométrica: Para a determinação de tamanho médio e distribuição granulométrica dos pós de Al_2O_3 foram realizadas análises de suspensões do material, por espalhamento de laser , em um aparelho da marca CILAS. As suspensões foram preparadas em meio aquoso, onde pirofosfato de sódio foi utilizado como dispersante e permaneceram por dez minutos em ultrassom (Vibracell da SONICS & MATERIALS) a 50 % da potência.

Determinação da superfície específica : A determinação da superfície específica das amostras de alumina foi realizada em equipamento QUANTACHROME (NOVA 1000), que utiliza o método BET (Brumauer, Emmet e Teller) nas análises.

Microscopia Eletrônica de Transmissão: Para estudar a morfologia dos pós, as amostras de alumina foram observadas em microscópio da marca JEOL modelo JEM 200C. As amostras foram preparadas com a técnica de deposição de uma solução do pó de alumina, sobre uma lâmina de vidro com grades de cobre.

Microscopia Eletrônica de Varredura: As análises foram realizadas em microscópio PHILIPS XL30, e as amostras preparadas por deposição do pó de alumina em porta - amostras com auxílio de uma solução de alumina em acetona e pirofosfato de sódio.

Difratometria de raios X : A técnica de difração de raios X foi utilizada com a finalidade de verificar as estruturas cristalográficas dos pós, após a calcinação. As amostras foram analisadas em um difratômetro da marca Philips X'PERT MP D, nas seguintes condições: radiação $\text{Cu K}\alpha$, com filtro de níquel, no intervalo de $6^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com passo de $0,02^\circ/\text{s}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X das aluminas A a G, que foram dispostos de forma a possibilitar a comparação entre as fases existentes em cada amostra. O difratograma da alumina A foi aumentado em quatro vezes, em relação aos outros difratogramas, para facilitar a interpretação dos resultados.

Os difratogramas das aluminas C, D, E e G mostram que nas condições em que foram sintetizadas, foi possível a transformação total das fases de transição para a fase α da alumina, ao passo que na amostra A, calcinada a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura de 1200°C (0 horas na temperatura de patamar), foram identificadas as fases θ , δ e γ , que se constituem nas fases de transição que precedem a formação da α -alumina, cuja existência depende das condições de calcinação do alúmen.

A alumina B, calcinada a 5 °C/min por uma hora a 1200°C apresentou pequena quantidade de alumina na fase θ , além da α , o que não havia sido observado na alumina D, obtida com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, por uma hora a 1200°C, mostrando que a transformação total de fases é favorecida com taxa de aquecimento maior. Da mesma forma, nas aluminas A e F, a maior taxa de aquecimento favoreceu a nucleação da alumina na fase α , a partir das aluminas de transição.

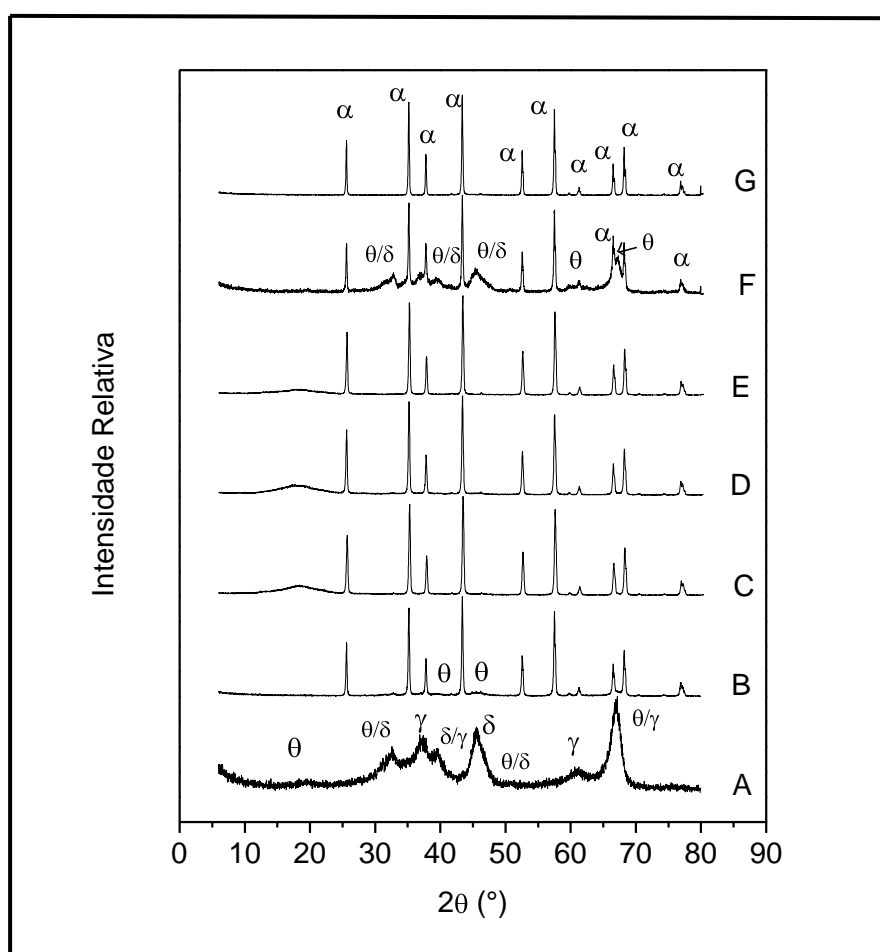


Figura 1 : Difratogramas de raios X das aluminas sintetizadas

Na Tabela II estão dispostos os resultados de superfície específica (S_p) das aluminas sintetizadas, onde o erro da análise é da ordem de 5%. Estes resultados que

se referem aos aglomerados que se formam com a calcinação do alúmen de amônio e não se quebram com a moagem, mostram a relação entre as fases presentes na amostra e as condições em que foi realizada a calcinação.

As aluminas C, D, E e G, na fase α , apresentam superfícies específicas mais baixas, que variam entre 12,3 e 5,9 m²/g, caracterizando um pó com porosidade mais baixa e na fase α , o que também pode ser visto pelos difratogramas na Figura 1. Já a alumina A, nas fases δ , θ e γ tem alta superfície específica, 131 m²/g, devido a alta porosidade.

Portanto, com aumento do tempo de calcinação ou da taxa de aquecimento, observa-se diminuição da superfície específica dos pós devido a formação da alumina na fase α a partir das aluminas de transição e diminuição da porosidade.

Tabela II : Superfície específica (S_p) das aluminas sintetizadas

	A	B	C	D	E	F	G
S_p (m ² /g)	131	33	11,8	12,3	8,1	74	5,9

Pela Figura 2, onde estão mostrados os resultados de distribuição granulométrica das aluminas sintetizadas, vemos que, entre as amostras, há grande diferença na distribuição do tamanho de partículas ou aglomerados, e não é possível relacionar a distribuição de tamanhos com a condição em que a calcinação foi realizada. Esta diferença na granulometria das amostras pode estar relacionada ao procedimento de moagem ou desaglomeração dos pós de alumina, que apesar de ter sido o mesmo para todas elas, pode ter sido ineficiente.

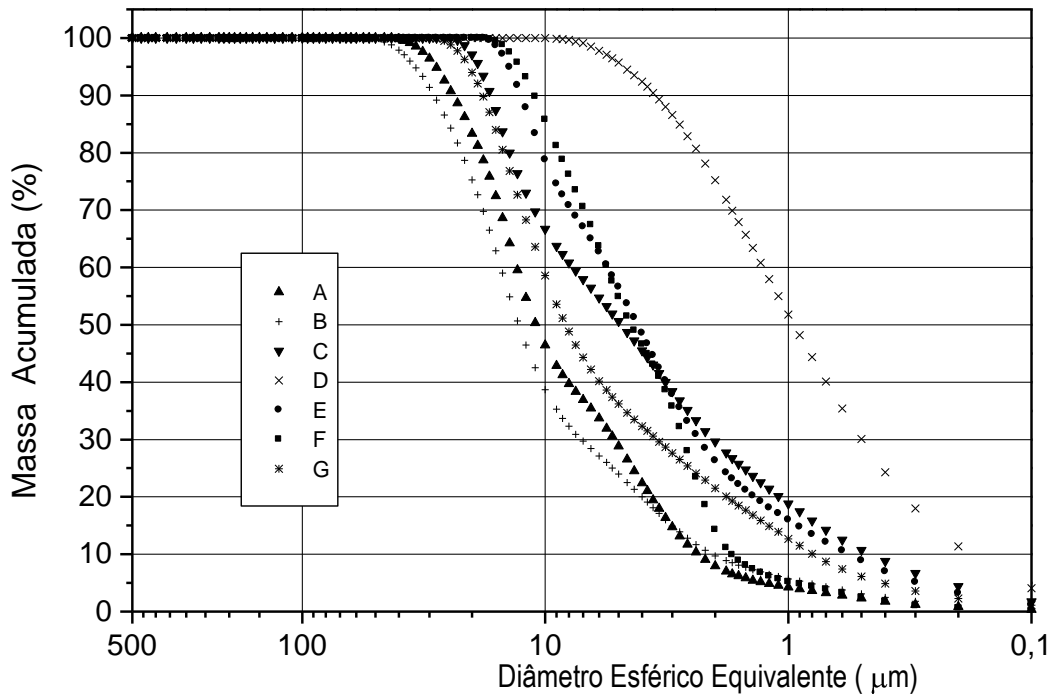


Figura 2 : Distribuição granulométrica das aluminas sintetizadas

O formato e tamanho das partículas dos pós das aluminas podem ser melhor estudados com auxílio das Figuras 3 e 4, que mostram resultados de análises realizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura das mesmas. As aluminas A, B e C foram calcinadas com taxa de aquecimento de 5°C/min a 1200 °C por 0, 1 e 2 horas, nesta ordem. Os resultados mostram que com uma hora de calcinação, as partículas de α -alumina têm, em média, 0,25 µm. Com 2 horas de calcinação este tamanho médio passou para 0,4 µm, mostrando que o aumento no tempo de calcinação foi responsável pelo aumento do tamanho médio das partículas do pó. O mesmo pode ser observado para as aluminas D e E, calcinadas a 10 °C/min em 1200 °C durante 1 e 2 horas, respectivamente.

A análise da influência da taxa de aquecimento pode ser feita com auxílio dos resultados das micrografias de MEV e MET das aluminas A e F, obtidas a 1200°C por 0 horas a 5 e 20°C/min, onde observa-se a formação de partículas arredondadas e bem definidas, que caracterizam a formação da fase α . Isto mostra que a taxa de aquecimento maior favoreceu a nucleação da fase α . A micrografia de MET da alumina F mostra que no início da formação das partículas do pó na fase alfa já existem

aglomerados se formando, sem que ocorra a transformação total de fases. Para as aluminas C, E e G, obtidas a 5, 10 e 20 °C/min, com 2 horas a 1200 °C, vê-se que o aumento na taxa de aquecimento não indicou mudança no tamanho das partículas do pó, com tamanho médio de 0,4µm.

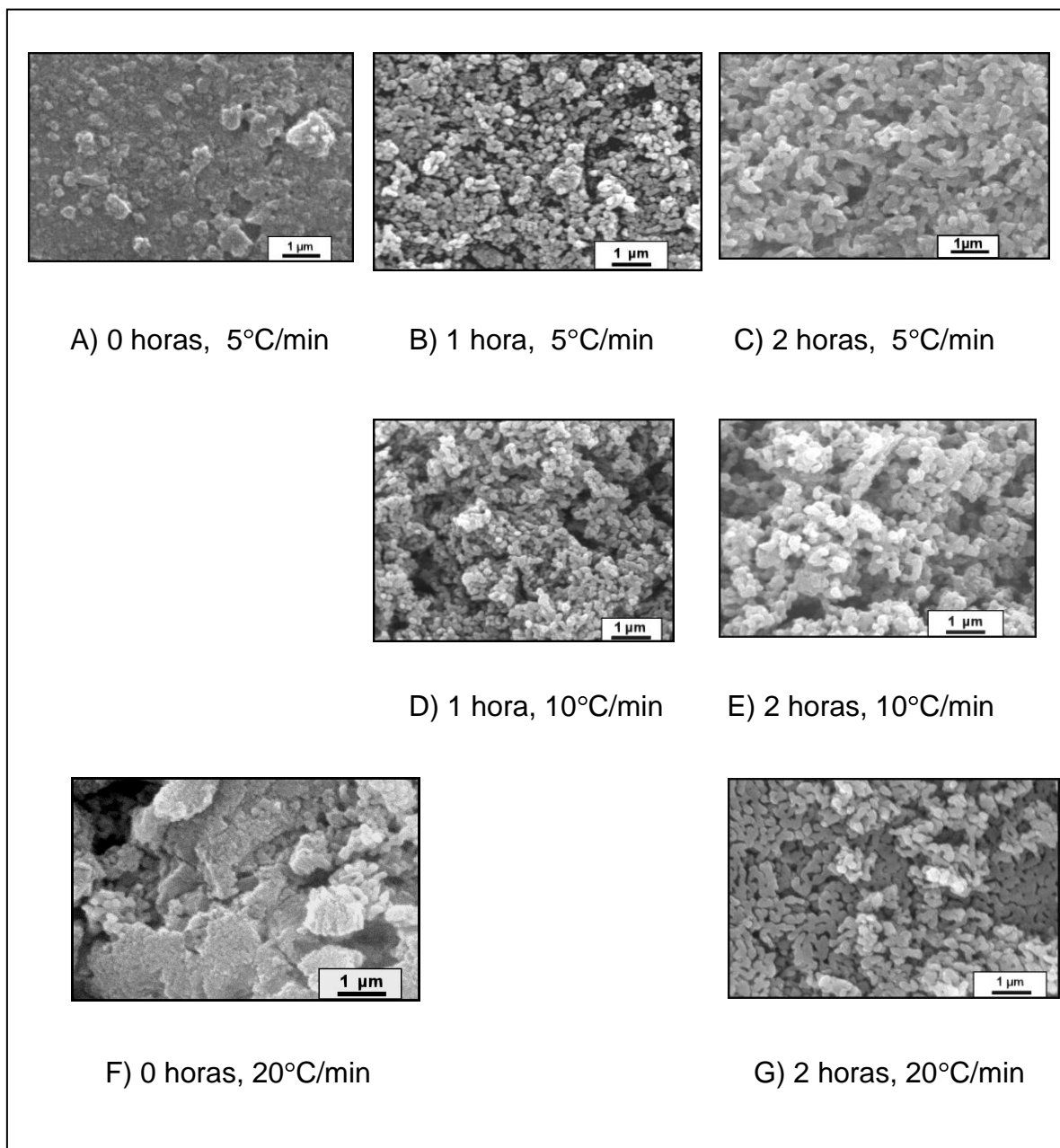


Figura 3 : Imagens de MEV das aluminas sintetizadas a 1200 °C

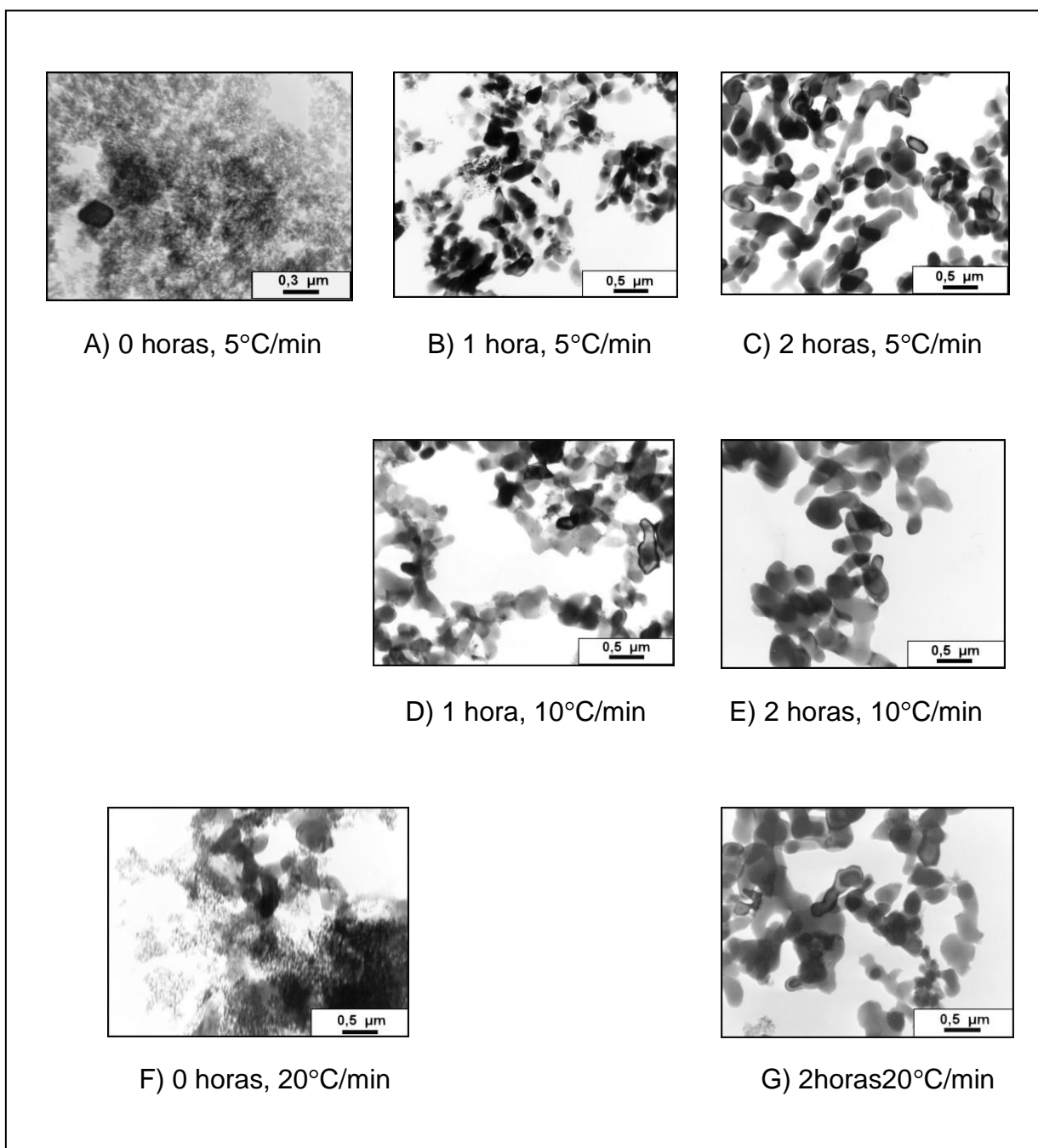


Figura 4 : Imagens de MET das aluminas sintetizadas a 1200 °C

CONCLUSÕES

Os resultados das análises apresentadas neste trabalho permitem concluir que:

- a nucleação da alumina na fase alfa ocorre a partir de uma matriz de aluminas de transição, onde desde o início já é possível acompanhar a existência de aglomerados de alfa alumina;
- maiores taxas de aquecimento aceleram a nucleação da α -alumina e não provocam aumento no tamanho das partículas do pó;
- o aumento do tempo de calcinação, na temperatura de patamar, provoca aumento no tamanho das partículas do material obtido;
- a existência de aglomerados dificulta a análise do tamanho das partículas dos pós por espalhamento de laser, o que pode ser melhor estudado através da Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura. Estas técnicas mostram que há condições em que, apesar de existir aglomerados, os pós são bem finos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao suporte financeiro cedido pelo CNPq, ao Depto de Engenharia Química da USP pelos DRX e ao pessoal do Laboratório de Insumos do IPEN, que possibilitou a realização dos experimentos.

REFERÊNCIAS

1. J.L Henry, H.J Kelly, J. Am. Ceram. Soc., Vol.48, n.4, (1965), p.217-218,
2. L.A. Genova, J.C. Bressiani, Anais do 38º Congresso Brasileiro de Cerâmica, p.446-451, 1994.
3. L. A Genova,, “Efeito de Aditivos nas Características Microestruturais e Ópticas da Alumina”, São Paulo, 1993. (dissertação de mestrado, Instituto de pesquisas Energéticas e Nucleares).
4. M. Martelli, Obtenção de Alumina para Cerâmica Avançada através da Síntese de Alúmen de Amônio”, 1997, (dissertação de mestrado, Universidade Federal do Pará).

5. G.I. Horita, E.P Goulart, Cerâmica, V.42, n.27, 1996.
6. G.I. Horita, O. Thomaz, H.N. Yoshimura, trabalho apresentado no 2nd International Latin-American Conference on Powder Technology, 1999, Foz do Iguaçu, Brazil.
7. I. Levin, D. Brandon , Journal of the American Ceramic Society, Vol. 81, n. 8, p.1995-2012, 1998.
8. T.J. Carbone, "Production process, properties and applications for calcined and High-purity aluminas". In: Hart, L.D.'ed. Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook. Ohio: The American Ceramic Society, p. 99-108, 1990.
9. B.J. Costa, Anais do 38^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Vol.1, p. 416-421, 1994.
10. E. Dorre, H. Hubner, "Alumina: Processing, Properties and Applications". Berlin, Hidelberg: Springer-Verlag, 1984.
11. W.H Gitzen, "Alumina as a Ceramic Material" . Columbus : The American Ceramic Society, Inc.,1970.

ABSTRACT

Effects of the Calcination Conditions on Physicals Characteristics of the Alumina Obtained from the Ammonium Aluminum Sulfate

This paper presents a study on the physicals characteristics of the alumina powders obtained from calcination of the ammonium aluminum sulfate. The heating rate of the furnace and the dwell time during the calcination were analised. The results showed that higher heating rate had increased α -alumina nucleation and do not affect the particles size. With reference to time of the calcination, it was concluded that higher times had enlarged particles size.

Key words: alumina, synthesis, alum.