

PRODUÇÃO DE PÓ DE ALUMINA DE ELEVADA PUREZA VIA CALCINAÇÃO DE SAIS DE ALUMÍNIO

Cláudia Terezinha Kniess¹

Luiz Fernando Probst²

Nivaldo Cabral Kuhnen¹

Ingeborg Kühn³

Universidade Federal de Santa Catarina

Departamentos de Engenharia Química¹, Química² e Engenharia Mecânica³

88040-900, Florianópolis, SC, Brasil. E-mail: kniess@enq.ufsc.br

Resumo

A alumina, em sua fase cristalina alfa, tem tido emprego crescente na fabricação de diversos componentes da indústria mecânica devido suas excepcionais propriedades de elevada resistência ao desgaste e a altas temperaturas. Existem dois gargalos na fabricação de componentes de alumina: a produção de pós finos de elevada pureza e a sua conformação em larga escala e baixo custo. Abordando especificamente o primeiro problema, foi estudada uma metodologia alternativa para a produção de alfa-alumina a partir da calcinação de sais de alumínio derivados de ácidos voláteis. Para tal, partiu-se da mistura de nitrato de alumínio com hidróxido de sódio. A análise por espectroscopia infravermelho bem como a caracterização do pó via microscopia mostram que a concentração de hidróxido de sódio na mistura leva a otimização do processo quando obtido um pH de 10,5. Indicam também que a temperatura e o tempo de calcinação são determinantes sobre a fase cristalina formada.

Palavras-chave: alumina, processamento químico, cerâmica.

1. Introdução

As novas e potenciais aplicações tecnológicas dos materiais descritos como “cerâmicas avançadas” têm estimulado o desenvolvimento de novas técnicas para a preparação de pós cerâmicos com características especiais. Tais técnicas geralmente fazem uso de uma rota de processamento químico envolvendo a química de soluções ou reações de fase gasosa (Barringer *et. al.*, 1984). O processamento químico permite um controle mais eficiente das características físicas e químicas dos pós produzidos, a exemplo do tamanho de partícula e da pureza química. Estas características, quando monitoradas, podem conferir aos pós reatividade e sinterabilidade superiores aquelas dos pós cerâmicos preparados por outros métodos.

O desenvolvimento de uma microestrutura adequada durante o processamento é a condição básica para que diversas propriedades desejadas em um material cerâmico possam ser obtidas. O controle da microestrutura depende das técnicas de conformação e sinterização, das relações de fases, das cinéticas de mudança de fase, densificação e crescimento do grão e das características das matérias-primas. Em particular, para que um efetivo controle da microestrutura possa ser exercido, a qualidade dos pós cerâmicos utilizados devem ser rigorosamente controlada (Costa, 1996 / Chermant, 1989).

Dentre os fatores que determinam a qualidade de um pó estão fatores físicos e químicos, conforme resumidamente apresentados na Tabela 1.

As cerâmicas técnicas em alumina têm sido um dos materiais especiais que mais teve desenvolvimento e crescimento de consumo na última década (ACS Handbook, 1985 / Oller, 1989), devido as suas propriedades e aplicabilidade. O uso da alumina tem tido papel de destaque em aplicações onde se necessita elevada resistência mecânica, particularmente em altas temperaturas, ou situações onde se requeiram produtos de alta dureza superficial e resistência ao desgaste, resistência a fluência em temperaturas superiores a 1440⁰ C e inércia química perante ácidos e bases, tais como guias, elementos de aquecimento, assentos de válvulas, pinos e placas para a indústria têxtil, etc.

Tabela 1 – Fatores físicos e químicos determinantes na qualidade de um pó cerâmico.

Fatores físicos	Fatores químicos
Tamanho médio de partícula Distribuição de tamanhos	Pureza Homogeneidade/heterogeneidade dos dopantes
Área superficial Forma Estado de aglomeração	Homogeneidade partícula/partícula Espécies absorvidas/adsorvidas

É utilizada ainda como aditivo (em teores normalmente inferiores a 5%) a fim de otimizar propriedades específicas superficiais (resistência ao desgaste, a abrasão ou ao risco; absorção de tinta; saturação de cor; reflexão de raios UV, etc.), propriedades térmicas e/ou propriedades elétricas.

E, por fim, a alumina é largamente empregada no polimento químico ou mecânico, sendo bastante conhecido o seu uso na metalografia ou no polimento de discos rígidos e lentes oftalmológicas, sendo ainda utilizada na óptica de precisão, na abrasão dentária e na microdermoabrasão (<http://www.psidragon.com/>, <http://www.rmc.com/gen/markets.html>, <http://www.baikowskichimie.com/>, <http://www.reade.com/>)

Considerando o exposto, decidiu-se por estudar uma metodologia alternativa para a produção de pó de alumina de elevada pureza (superior a 98,5%) a partir de matéria prima de baixo custo relativo. A metodologia proposta bem como a análise do pó obtido são a seguir descritas.

2. Processamento Químico

A precipitação química em solução homogênea é uma das técnicas de preparação de pós cerâmicos mais antigas, sendo ainda amplamente utilizada visto o equipamento de laboratório relativamente simples que exige e sua potencialidade no que diz respeito a produção de pós com características ideais; apresentam um elevado grau de homogeneidade química e estequiométrica, normalmente são finamente particulados e apresentam reatividade sinterabilidade melhoradas quando comparados aos pós obtidos por outros métodos (Costa, 1996). As composições de diferentes solutos em tais soluções são extremamente sensíveis a um número de parâmetros entre os quais o pH, a temperatura e natureza dos ânions presentes na solução onde a precipitação é efetuada.

Do ponto de vista químico/mineralógico a combinação dos átomos de alumínio, oxigênio e hidrogênio pode formar basicamente três tipos de compostos cristalinos: Al₂O₃, na forma de

corindon, AlOOH , na forma alfa como diásporo ou gama como bohemita e $\text{Al}(\text{OH})_3$, chamada de nordstrandita, na forma alfa, chamada de bayerita ou na forma gama como gibsitita.

A forma Al_2O_3 é pura, com estequiometria bem definida, recebendo os nomes de corindon ou alumina alfa, fase de maior interesse para a fabricação de cerâmicas técnicas. A temperatura de fusão da alumina alfa é de $2045^\circ\text{C} \pm 6^\circ\text{C}$ (Stainer, 1997).

O corindon consiste em uma das fases cerâmicas existentes de maior dureza, sendo superado apenas pelo diamante e por alguns materiais sintéticos com a mesma estrutura do diamante. A alumina alfa cristaliza no sistema hexagonal romboédrico. A estrutura apresenta um empacotamento hexagonal compacto de íons oxigênio. Cada íon Al está octaédricamente coordenado por seis oxigênios.

O alto grau de estabilidade termodinâmica da alumina é responsável por muitas propriedades úteis, tais como alta inércia química, alta resistência à corrosão e baixa degradação térmica.

Na utilização da alumina, duas características são muito importantes (Cartone, 1986):

- *Teor de soda (na formação de óxido de sódio, Na_2O), óxido que atua como um fundente energético, causando deterioração nas propriedades do material sintetizado, prejudicando os valores de densidade, resistência ao choque e resistência mecânica do material cerâmico. Além disso, o íon sódio tem grande influência sobre propriedades reológicas da barbotina, principalmente sobre a estabilidade e o pH.*

- *Nível total de impurezas, como por exemplo óxidos de ferro, titânio e cromo.*

Vários fabricantes mundiais de pó de alumina utilizam o processamento químico como técnica básica.

3. Metodologia Experimental

Foram preparadas amostras diferenciadas de óxido de alumínio, nos quais foram possíveis algumas alterações no que diz respeito a concentração de hidróxido de sódio (NaOH), com conseqüentes modificações nos potenciais hidrogeniônicos das soluções.

Utilizou-se uma solução de nitrato de alumínio preparada pela dissolução de 32g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (RIEDER-DE-HAËN) em 30ml de água destilada.

O agente precipitante utilizado foi o hidróxido de sódio, NaOH (BIOTEC), preparado a partir de 14g deste agente dissolvido em 200ml de água destilada, formando assim uma solução de concentração molar igual a 3,5.

O controle do pH se fez através da introdução do eletrodo do pHmêtro na solução durante a precipitação, ou seja durante o gotejamento da solução de NaOH . Tal procedimento é finalizado quando alcançado o pH previamente desejado. Além do pH inicial, mediu-se também o pH da solução matriz após 24 de envelhecimento. Após o envelhecimento o precipitado foi filtrado sob vácuo, lavando-se o mesmo com água gelada durante a filtragem.

Este procedimento deu origem as amostras Al_2O_3 O de pH igual a 9.30, Al_2O_3 P de pH igual a 10.25 e Al_2O_3 Q de pH igual a 11.20 (Tabela 2). Estas amostras foram submetidas a calcinação na temperatura de 1000°C em forno mufla durante 6 horas, sendo as mesmas codificadas como Al_2O_3 O1000, Al_2O_3 P1000 e Al_2O_3 Q1000. Estudos feitos por Kniess & Probst. (1998), comprovam que esta temperatura de calcinação confere a formação da forma α - alumina.

No entanto, com a finalidade de avaliar também a influência da temperatura de calcinação sobre o tamanho e a forma das partículas de pó, submeteu-se a amostra Al_2O_3 P a calcinação nas temperaturas de 300°C e 800°C (Al_2O_3 P300 e Al_2O_3 P800 respectivamente).

Após este processo, as amostras foram submetidas a moagem em Grau sob mesmas condições.

A caracterização do tamanho e forma das partículas foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV) Philips XL30. Foram também realizadas análises de composição química qualitativa via microsonda eletrônica acoplada ao MEV, e análise quantitativa via espectrometria de absorção atômica, onde o teor de sódio foi determinado.

Tabela 2. Características de preparação das aluminas

Código da amostra	pH	Volume de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	Volume de NaOH gasto
Al_2O_3 O	9,30	30 ml	56,2 ml
Al_2O_3 P	10,25	30 ml	57,0 ml
Al_2O_3 Q	11,20	30 ml	62,3 ml

4. Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta microfotografias das amostras Al_2O_3 O1000 e Al_2O_3 Q1000 respectivamente. Observem-se as diferenças das mesmas decorrentes da diferença entre os valores de potenciais hidrogeniônicos. Ambas amostras apresentam um elevado grau de aglomeração, indicando que o tempo de moagem foi insuficiente para estas condições. A Figura 2 apresenta a amostra Al_2O_3 Q, destacando uma região que apresenta um menor grau

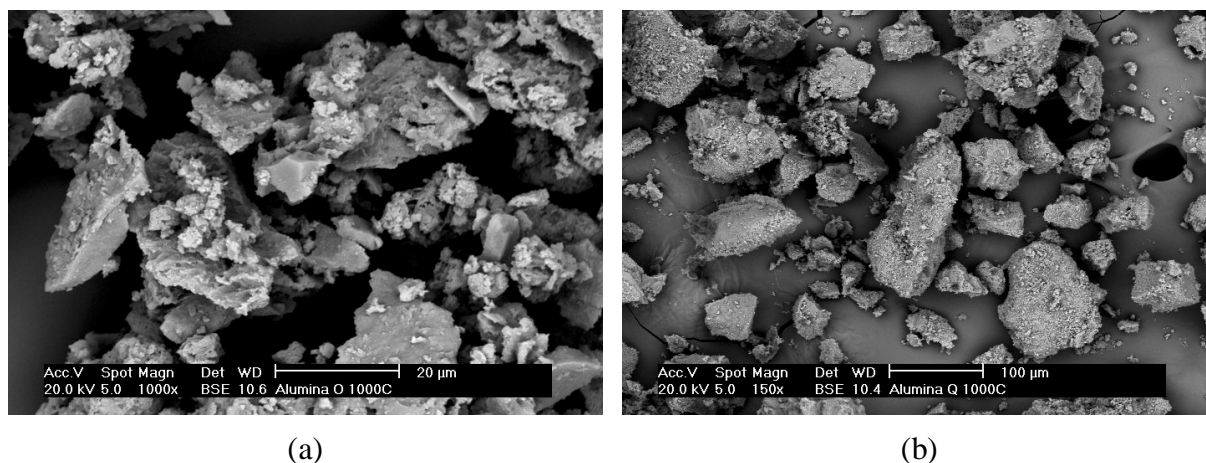


Figura 1. Microfotografias de pó de alumina com pH de (a) 9,30 - Al_2O_3 O e (b) 11,20 - Al_2O_3 Q, calcinado a 1000°C durante 6 h.

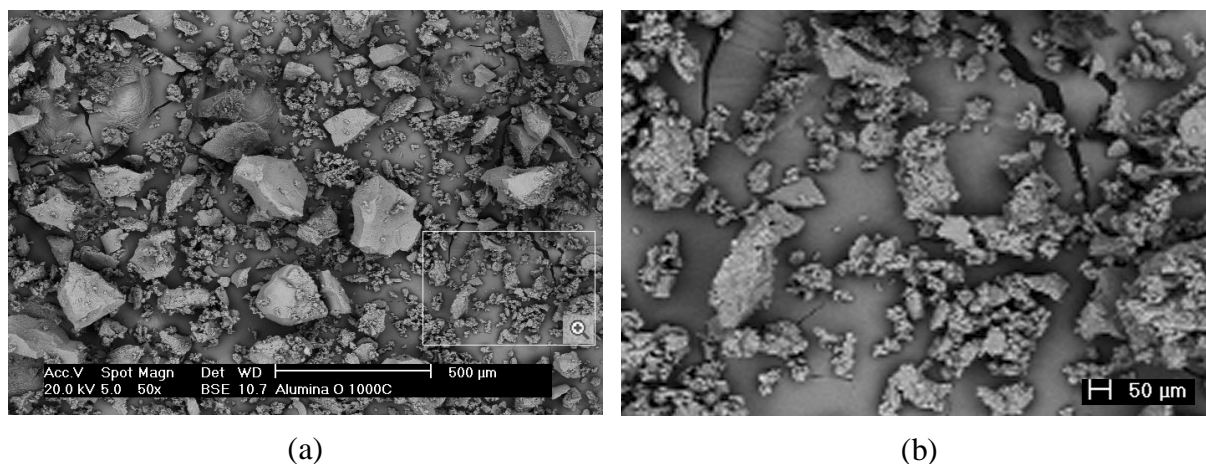
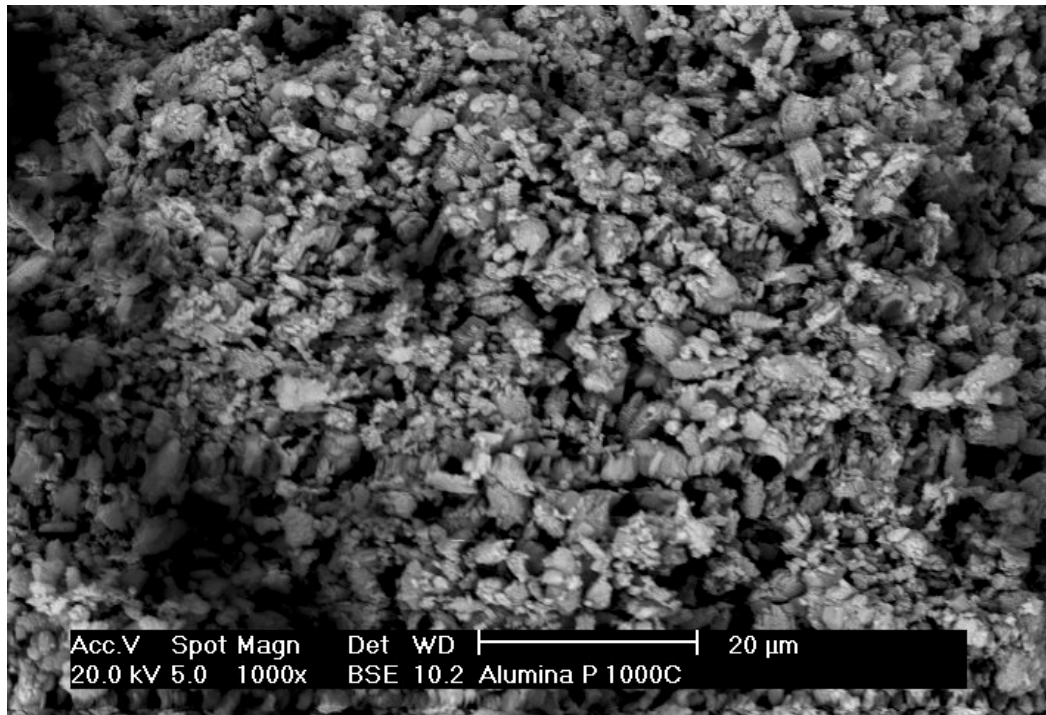


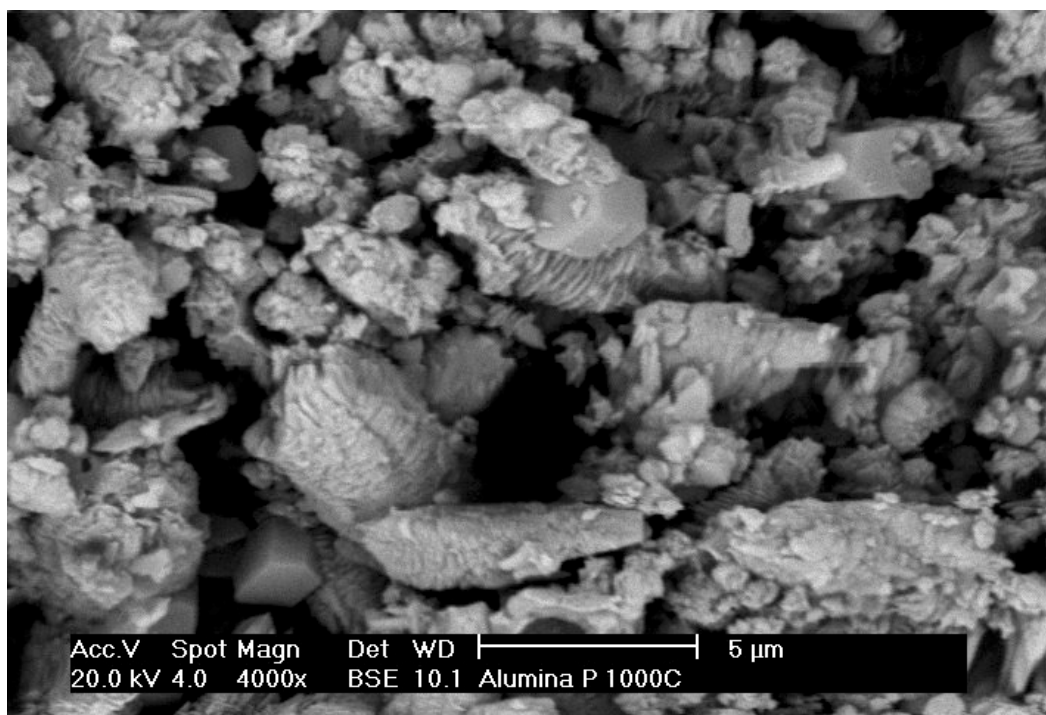
Figura 2. (a) Pó de Al_2O_3 com pH 11,20; (b) ampliação da região assinalada em (a).

de aglomeração, a fim de que possam ser observados o tamanho (inferior a 10 μm) e a forma (bastante irregular) das partículas de alumina decorrentes desta metodologia de fabricação.

A área superficial e o tamanho dos poros podem ser controlados pela quantidade de hidróxidos de alumínio precipitados. Conforme Huang (1989), White (1989), Walpole (1989) e Trimm (1989), este controle é oriundo do pH no qual a precipitação ou o envelhecimento é conduzido.



(a)



(b)

Figura 3. Microfotografias de pó de alumina com pH de 10,25 , calcinado a 1000° C durante 6 h (a) vista geral do pó e (b) detalhamento de forma e tamanho de partícula.

A importância da influência do pH e do envelhecimento do precipitado é devida a polimerização de íons água à policátions. A medida que o pH da solução é aumentado, os íons água dos metais que possuem óxidos básicos ou anfóteros geralmente sofrem polimerização. O polímero formado por alumínio (III) é um dos exemplos mais comuns.

A Figura 3 mostra pó de alumina do tipo P, que apresentou valor de pH intermediário aos anteriores (10,25). Note-se que, neste caso, o grau de aglomeração é bastante pequeno. Pode-se observar (Figura 3 (b)) que as partículas apresentam predominantemente forma irregular tendendo a lamelar, e pequeno tamanho. Algumas partículas (cerca de 10% do total), com cerca de 2µm de tamanho, mostram-se poligonais.

A forma obtida é particularmente interessante, dado que partículas irregulares induzem o aparecimento de componentes de torque e de cisalhamento na força interpartícula, e estes componentes, por sua vez, são considerados os responsáveis pelo rearranjo que conduz a densificação.

O fato das partículas apresentarem-se dentro de uma estreita faixa de distribuição de tamanho é também bastante interessante uma vez que esta morfologia contribui para o aumento da densificação, pois além de favorecer a taxa de sinterização, limita o movimento dos contornos evitando o crescimento excessivo dos grãos, conforme demonstrado por Chowdry e Cannon (*apud* Costa, 1996) na sinterização de β - alumina.

Estes resultados indicam que este é o valor de pH mais indicado para a produção de pó de alumina via metodologia proposta.

A Figura 4 ilustra os casos onde a calcinação da alumina com pH de 10,25 foi efetuada a temperaturas mais baixas: 300° e 800° C respectivamente. Note-se que, no caso da calcinação a 300° C, a forma e o tamanho de partícula são semelhantes aos obtidos quando da calcinação a 1000° C, contudo o grau de aglomeração é relativamente maior. Já no caso da calcinação a 800° C, predominam partículas de forma poligonal complexa e de maior tamanho. Nesta situação também verificou-se um elevado grau de aglomeração.

Conforme mostra a Figura 4, as propriedades físicas da fase cristalina formada, tais como área superficial e porosidade, podem ser alteradas significativamente durante o processo de calcinação (<http://www.rmc.com/gbu/bauxitealumina/ba/calcine.html>, fev/2000). Durante a calcinação, a água (ligada tanto física como quimicamente) é removida, transformando o hidrato em óxido.

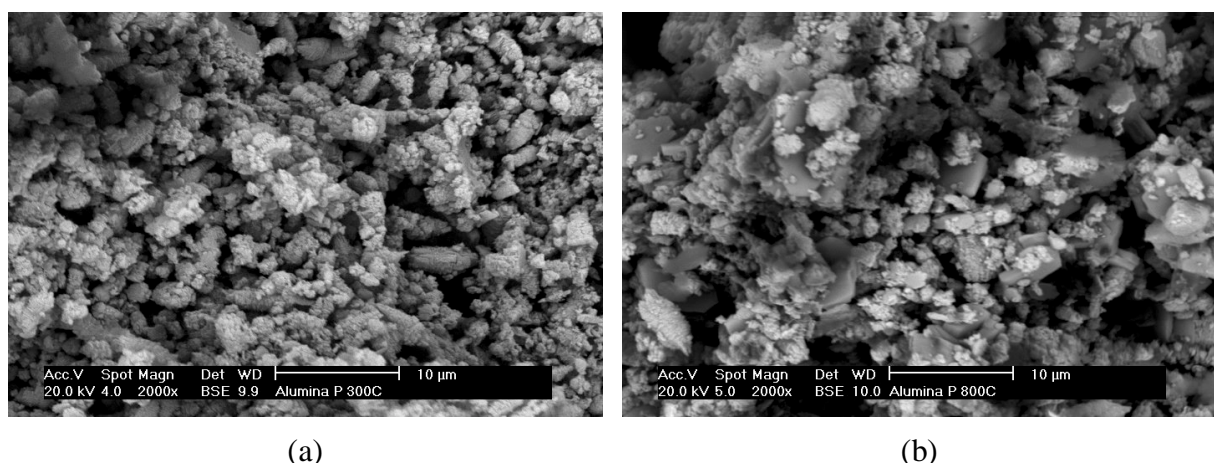


Figura 4. Microfotografias de pó de alumina com pH 10,25 calcinado a (a) 300° e (b) 800° C durante 6 h.

Na Figura 5 podem ser observados os perfis de concentração da composição química, obtidos via microsonda, para os casos de calcinação em 300°, 800° e 1000° C de Al₂O₃ com

pH 10,25. Este resultados são um indicativo do elevado grau de pureza da alumina processada por esta metodologia, e corroboram os já obtidos por Kniess & Probst (1998) anteriormente. O teor de soda apresentado (1,07%, conforme os resultados de espectrometria de absorção atômica) é suficientemente baixo para não comprometer a resistência mecânica ou a tenacidade, propriedades estas particularmente afetadas por esta impureza. O hidróxido de sódio pode ainda ser minimizado via lavagem do pó em água gelada.

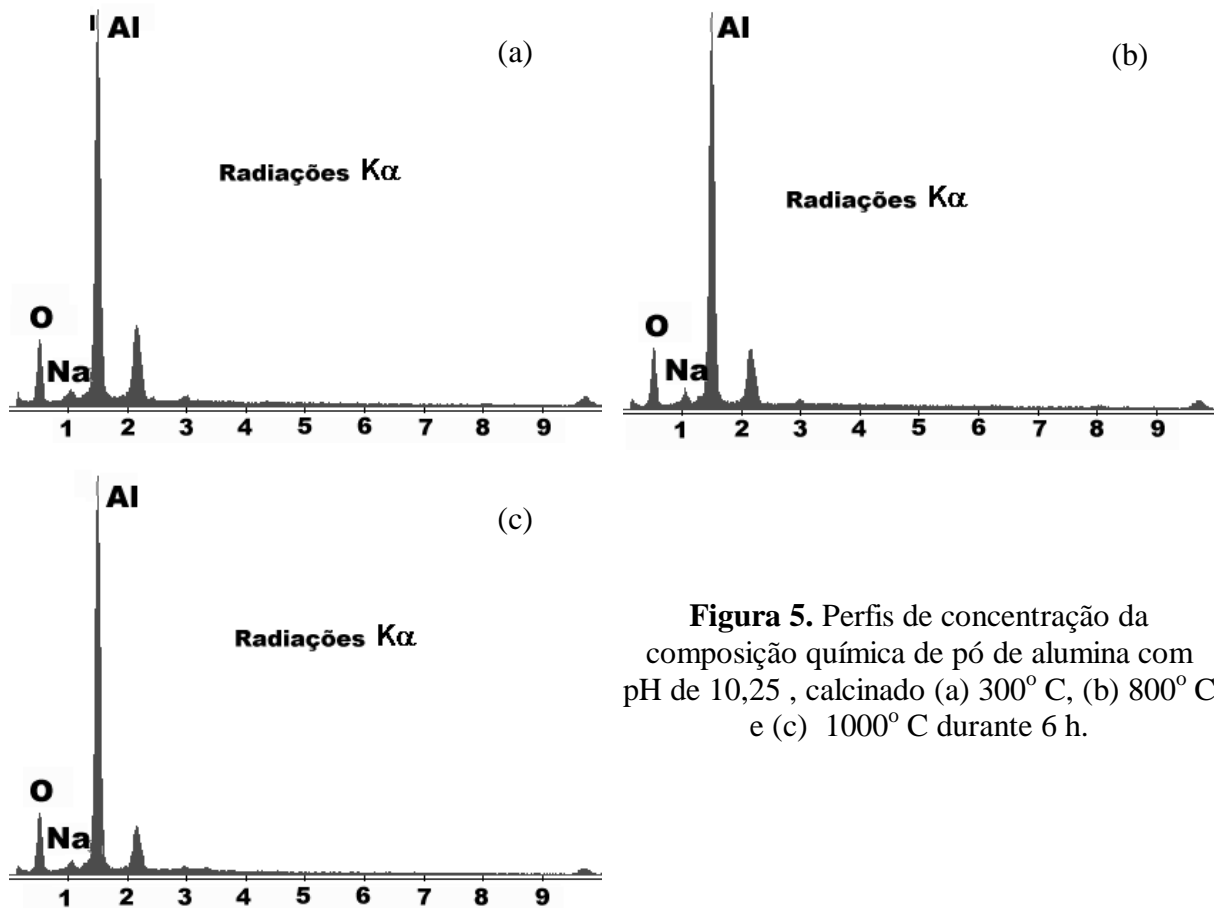


Figura 5. Perfis de concentração da composição química de pó de alumina com pH de 10,25, calcinado (a) 300° C, (b) 800° C e (c) 1000° C durante 6 h.

5. Conclusões

Os resultados mostram que é possível fabricar pó de alumina de pequeno tamanho de partícula e elevada pureza química através da metodologia proposta, ou seja:

- √ precipitação de nitrato de alumínio em hidróxido de sódio,
- √ calcinação do precipitado dando origem ao óxido, e
- √ moagem das partículas de óxido de alumínio.

Os fatores mais influentes sobre as características da alumina assim produzida são o pH da solução durante a precipitação e a temperatura de calcinação.

Os melhores resultados foram obtidos para um valor de pH de 10,25 e temperatura de 1000° C.

Pelas características apresentadas, pode-se dizer que este pó tem ampla aplicabilidade, podendo ser utilizado na indústria de catálise, no polimento e na fabricação de componentes mecânicos diversos sujeitos ao desgaste, temperaturas elevadas e ataques químicos.

6. Referências

- Barringer, E., Fegley, B., Pober & R. L. E Bowen, H. K., *apud* Hench, L. L. & Ulrich, D.R. (ed), 1984. "Ultrastructure Processing of Ceramic, Glasses and Composites". Wiley, New York, 315p.
- Carbone, T. J., 1986. "Aluminas para Indústria Cerâmica". *Cerâmica*, Vol. 32 nº 203, pp 309-314.
- Chermant, J. L., 1989, "Les Ceramiques Thermomecaniques", Presses du CNRS, Paris, France, 202p.
- Costa, B. J., 1996. "Processamento Químico de Pós Cerâmicos para a Produção de Cerâmicas Avançadas", *Boletim Técnico* nº 66, Tecpar, Curitiba, Brazil, pp. 1-30.
- <http://www.baikowskichimie.com/>, fev/2000.
- <http://www.psidragon.com/>, fev/2000.
- <http://www.rmc.com/gen/markets.html>, fev/2000.
- <http://www.rmc.com/gbu/bauxitealumina/ba/calcline.html>, fev/2000.
- <http://www.reade.com/>, fev/2000.
- Kniess, C. T. & Probst, L. F. D., 1998. "Preparação de Aluminas e Misturas de Aluminas e Cerinas. Caracterização Através de Espectroscopia Infravermelho e Reações de Desidratação do Etanol". Relatório, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brazil, 57p.
- Oller, S., 1989, "Nuevos Materiales Estructurales Ceramicos en Ingeniería", Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España, 161p.
- Stainer, D., 1997. "Influência dos Parâmetros de Processo na Sinterabilidade de Elementos de Moagem em Alta Alumina". Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brazil, 100p.
- Trimm, D. L., Walpole, A., Huang, Y. et al, 1989. *Appl. Catal.*, Vol. 56, pp. 177-182.
- _____ Alumina Chemicals, Science and Technology Handbook, 1985. The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, USA.