



Antusia dos Santos Barbosa¹ Antonielly dos Santos Barbosa² Meiry Gláucia Freire Rodrigues³

RESUMO

As nanopartículas de alumina têm amplo uso nos campos de adsorção e catálise, devido às suas propriedades ácido-base, alta área específica, estabilidade mecânica e térmica. Diante disso o objetivo desse trabalho foi sintetizar a γ -alumina através da decomposição térmica do sulfato de alumínio e do acetato de alumínio, utilizados como matéria prima e avaliar a influência da temperatura de decomposição nas características estruturais e morfológicas das mesmas visando serem utilizadas em distintas aplicações futuras. As matérias primas e os pós sintetizados foram caracterizados através de difração de raios X, análise térmica e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados obtidos comprovaram a decomposição térmica das matérias primas utilizadas para obtenção do pó cerâmico. Observou-se também a formação da fase metaestáveis da alumina (γ -alumina), independente da matéria prima utilizada (sulfato de alumínio e acetato de alumínio). Quanto à morfologia, a mudança na temperatura de decomposição não alterou de forma significativa o material sintetizado. As características geradas pelas aluminas possibilitam sua aplicação em membranas, catálise, adsorção, compósitos, etc.

Palavras-chave: Sulfato de alumínio, Acetato de alumínio, Decomposição térmica, γ -alumina.

INTRODUÇÃO

Hoje em dia a evolução tecnológica é bastante rápida e a busca por novos materiais e novas aplicações é contínua. Simultaneamente, também há um trabalho significativo de melhoria de materiais já existentes. Os precursores de alumina sintética mais usados, como os alcóxidos e sais de alumínio, representam uma classe de materiais com grande potencial em diversas áreas (ALMEIDA et al., 2020, p. 102189, HUO et al., 2020, p. 4253-4264).

O óxido de alumina é um dos materiais cerâmicos mais importantes e utilizados atualmente devido à sua alta resistência e rigidez (YANG et al., 2020, p. 20865-20870). Nanomateriais de alumina, ao contrário de outros óxidos inorgânicos nanoestruturados, como



¹Doutor pelo Curso de Engenharia quimica da Universidade Federal - UFCG, <u>antusiasb@hotmail.com;</u>

² Doutor pelo Curso de Engenharia quimica da Universidade Federal - UFCG, <u>antoniellybarbosa@yahoo.com.br;</u>

³ Doutor pelo Curso de Quimica Aplicada da Université de Poitiers – França, <u>meiry.rodrigues@ufcg.edu.br</u>



óxido de titânio, zircônia, óxido de tungstênio, óxido férrico, óxido de zinco, normalmente usados como materiais funcionais (PATIL *et al.*, 2019, p. 13022- 13039, SHETTI *et al.*, 2019, p. 143656), vêm despertando grande interesse pelo seu sucesso em aplicações estruturais como reforço para compósitos (LEONOV, 2019, p. 66–71, BENYKHLEF *et al.*, 2016, p. 1877–1885).

Quando comparada a outros óxidos, a alumina tem despertado grande interesse em aplicações em áreas industriais por apresentar: partículas finas, alta área superficial, estabilidade térmica, condutividade, inércia à maioria dos ácidos e álcalis, capacidade de adsorção, resistência ao desgaste, isolamento elétrico e não tóxica e boa atividade catalítica (COSTA *et al.*, 2014, p. 171-182, SAID *et al.*, 2020, p. 344–363; LÓH *et al.*, 2020, p. 12740-12743). Dentre as cerâmicas avançadas, a alumina é a mais utilizada na indústria, pois também apresenta bom desempenho em termos de resistência mecânica, corrosão e alta dureza com boa relação custo / benefício. Apresenta uma boa combinação de propriedades mecânicas e elétricas, favorecendo seu uso em uma ampla gama de aplicações. Podemos encontrá-lo em ferramentas de corte de alta velocidade, isoladores químicos e elétricos, peças resistentes ao desgaste ou implantes dentários (HRUBOVČÁKOVÁ *et al.*, 2020, p. 4818-4824). Além disso, a alumina pode ser produzida em diferentes percentuais de pureza e / ou formar outros compósitos cerâmicos, melhorando suas propriedades (COSTA *et al.*, 2014, p. 171-182).

As condições dos processos de síntese e preparação afetam fortemente as propriedades dos nanopós de alumina, tais como: morfologia, área superficial específica, tamanho e distribuição das partículas, bem como a estrutura e forma dos grânulos (duros ou moles, sem forma e esférico etc.) (YILDIZ E SOYDAN, 2019, p. 17521–17528).

Estudos têm sido realizados visando a síntese de nanopós de alumina, entre eles o solgel. Em segundo lugar (VASUDEVAN *et al.*, 2013, p. 3195–3204, ANGEL *et al.*, 2012, p. 650-657, MIRJALILI *et al.*, 2010, p. 1253-1257, ZHANG *et al.*, 2016, p. 6587-6594) é um método com algumas vantagens, incluindo o uso de uma temperatura de síntese mais baixa, melhor homogeneidade, e pode produzir pós finos de alta pureza com uma alta área de superfície específica. Outros métodos como co-precipitação (PANDEY *et al.*, 2014, p. 456-463) hidrotérmico (MILLS E BLACKBURN, 2000, p. 1085-1090), também são relatados, onde os precursores são bem misturados e a composição da solução é controlada com precisão. Porém, o método de precipitação é uma técnica muito complexa, requer muito tempo no processo de lavagem e envelhecimento dos precipitantes, visto que a necessidade de (83) 3322.3222



método hidrotérmico (REZAEE *et al.*, 2018, p. 19963-19969). A qualidade dos produtos obtidos é o que restringe o uso de técnicas, que exigem altas temperaturas, o que leva ao crescimento do cristal, agregação e sinterização das partículas, evitando a formação de nanopartículas. O efeito da temperatura de decomposição nas características estruturais e morfológicas do sulfato de alumínio e do acetato de alumínio para a obtenção de γ -alumina tem sido utilizado como uma alternativa viável para a produção de aluminas com estruturas porosas neste trabalho.

Além dos hidróxidos de alumínio, as aluminas também podem ser obtidas a partir de alguns sais hidratados cristalinos de alumínio, compostos esses que vem sendo estudados extensivamente há décadas (MOSELHY *et al.*, 1994, p. 25-35, SATO; OZAWA; IKOMA, 1984, p. 129-137).

Os sais hidratados de alumínio, incluindo alumínio tri e mono hidróxidos, são materiais importantes e, atualmente, cada vez mais atenções têm sido atraídas para suas investigações devido às suas varias aplicações, tais como, agente de polimento em pasta de dentes, revestimento e preenchimento em fabricação de papel. Além destes, a utilidade de extrema importância dos sais hidratados de aluminio é como precursores para a produção de aluminas ativadas utilizadas como catalisadores, suportes catalíticos, adsorventes e avançados materiais cerâmicos (JIAO et al., 2012, p. 167–177).

Grupos de alumina como (η , χ , ρ e γ) são obtidos em baixa temperatura, enquanto outro grupo de alumina (θ , δ , κ e α) são obtidos em alta temperatura. A estrutura do γ -Al₂O₃ é considerada um espinélio defeituoso com deficiência de cátions e caracterizada por redes cúbicas de oxigênio compactadas (SAID *et al.*, 2020, p. 344–363).

O presente estudo insere-se nesta linha de pesquisa e representa uma contribuição, apresentando a preparação da γ -alumina a partir da decomposição térmica do sulfato de alumínio e do acetato de alumínio, que foram utilizados como matéria-prima para a produção de alumina. O efeito de parâmetros experimentais, como o tipo de matéria-prima utilizada na fabricação do pó cerâmico, foi investigado.

METODOLOGIA

A metodologia descrita para obtenção da alumina foi baseado no procedimento de Cartaxo (2011). Para isto dois materiais de partida foram utilizados: sulfato de alumínio P.A (Al₂(SO₄)₃.16H₂O) e acetato de alumínio P.A ((CH₃CO₂)₂.AlOH), onde de acordo com a (83) 3322.3222

contato@conapesc.com.br www.conapesc.com.br





Tanto a matéria-prima como os pós sintetizados foram caracterizados através de difração de raios X (Shimadzu, XRD6000), análise térmica (Shimadzu - DTG 60H) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Philips XL 30 EDAX).

A metodologia descrita para a obtenção da γ-alumina a partir da decomposição térmica do sulfato de alumínio está apresentada na Fig. 1.

Inicialmente foi realizada a decomposição térmica do sulfato de alumínio em forno mufla, a uma temperatura de 1000 °C, utilizando taxa de aquecimento de 5 °C/min e patamar de 2 horas.

O material obtido γ -alumina (em pó), foi submetido ao processo de caracterização para constatação da decomposição do óxido sulfúrico (SO₃) e água (H₂O). A reação de decomposição térmica do sulfato de alumínio pode ser observado na Equação 1.

$$Al_2(SO_4)_3 \ 16H_2 \ O \rightarrow Al_2 \ O_3 + 3SO_3 \ \uparrow + 16H_2 \ O \ \uparrow \qquad Eq. \ 1$$

Figura 1. Diagrama do processo de obtenção da y-alumina a partir da decomposição térmica do sulfato de alumínio.



A metodologia descrita para a obtenção da y-alumina a partir da decomposição do acetato de alumínio está apresentada na Fig 2.

Foi realizada a decomposição térmica do acetato de alumínio, em forno mufla, a uma temperatura de 850 °C, utilizando taxa de aquecimento de 5 °C/min e patamar de 2 horas.

O material obtido γ-alumina (em pó), foi submetido ao processo de caracterização para constatação da decomposição do dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O). A reação de (83) 3322.3222 decomposição térmica do acetato de alumínio pode ser observado na Equação 2.

contato@conapesc.com.br www.conapesc.com.br





$$2[Al(OH) (CH_3 COO)_2] + 4O_2 \rightarrow Al_2 O_3 + 4CO_2 \uparrow +7H_2 O \uparrow \qquad Eq. 2$$



Figura 2. Diagrama do processo de obtenção da y-alumina a partir da decomposição térmica do acetato de alumínio.

A produção do pó cerâmico (γ-alumina) com duas matérias-primas (sulfato de alumínio e acetato de alumínio) foi realizada através do método da conformação.

Havia uma mistura de γ -alumina com aditivos em um total de 200 ml de dispersão na seguinte composição: 40% de alumina obtida acima; 0,2% de ácido para-aminobenzóico (dissolvido em álcool etílico), 0,5% de ácido oleico (lubrificante) e 59,3% de álcool etílico. A mistura foi moída por uma hora em um moinho de bolas, e então colocada em estufa por 24 horas a 60 ° C para secagem. Por fim o material obtido (γ -alumina) foi submetido a um tratamento térmico a 700 ° C por 2 h.

A metodologia descrita para a obtenção do pó cerâmico (γ-alumina) com duas matérias-primas (sulfato de alumínio e acetato de alumínio) está apresentada na Fig. 3.







Figura 3. Diagrama do processo de obtenção da membrana cerâmica y-alumina.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Fig. 4 e 5 mostram, respectivamente, as curvas DTA e TG do sulfato de alumínio e do acetato de alumínio para obtenção da y-alumina.







Figura 5. Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do acetato de alumínio.



Na Fig. 4, a curva DTA mostra dois picos endotérmicos em aproximadamente 76 e 130 (83) 3322.3222°C, relacionada à presença de água livre e adsorvida no sulfato de alumínio. A cerca de 400 contato@conapesc.com.br



°C, a decomposição da água de hidratação do sulfato de alumínio foi praticamente concluída. Continuando sua decomposição acima de 400 °C. Um pico exotérmico foi observado na curva DTA, em torno de 863 °C, possivelmente este pico está relacionado à transformação de fase da alumina de transição existente nesta temperatura δ -alumina e θ -alumina para α -alumina, entretanto, esta transição só pode ser observada na análise de DRX após tratamento térmico a uma temperatura de 1100 °C (KARA e SAHIN, 2000, p. 689-694). Houve uma perda total de massa de aproximadamente 87,89%, correspondendo à perda de água livre e adsorvida, bem como à decomposição do sulfato de alumínio.

No caso do acetato de alumínio, na Fig. 5, a curva DTA mostrou dois picos endotérmicos em aproximadamente 65 e 281 °C. O primeiro pico provavelmente está relacionado à perda de umidade presente no acetato de alumínio. O segundo pico endotérmico está relacionado principalmente à perda de água originada tanto da desidroxilação quanto do início da decomposição do grupo acetato (CH₃COO). Houve também um pico exotérmico na curva DTA, em torno de 410 °C, que corresponde principalmente à decomposição dos grupos acetato, com a formação de água e CO₂. Outro pico exotérmico é observado na curva DTA em torno de 852 °C, este pico provavelmente está relacionado à transformação de fase da alumina de transição existente nesta temperatura δ -alumina e θ -alumina para α -alumina, entretanto, esta transição só pode ser visto no DRX após tratamento térmico a uma temperatura de 1100 °C (MARCOS, 2008). A perda de peso total é de aproximadamente 75,34%, correspondendo a perda de água livre e adsorvida, bem como a decomposição do acetato de alumínio.

As Fig. 6 e 7 representam os difractogramas do sulfato de alumínio e do acetato de alumínio. As curvas de difração de raios-X indicam que os materiais de partida (acetato de alumínio e sulfato de alumínio) são estruturados em uma fase cristalina que, sob aquecimento, é completamente decomposta a uma temperatura igual ou superior a 1000 °C, para o sulfato de alumínio, conforme observado nas curvas DTA / TG da Fig. 4, com relação ao acetato de alumínio, seu processo de decomposição inicia-se a 281 °C, conforme observado nas curvas DTA / TG da Fig. 5, dando origem a uma alumina de transição (y-alumina).

Figura 6. Difractograma do sulfato de alumínio.









Os difractogramas da γ -alumina, obtidos após a decomposição térmica do sulfato de alumínio e acetato de alumínio são mostrados nas Fig. 8 e 9.



Os padrões de DRX nas Fig. 8 e 9, indicam picos em $2\theta = 19^{\circ}$, $2\theta = 32 - 45^{\circ}$ e $2\theta = 60 - 67^{\circ}$ (JCPDS 10 - 0425). Evidenciando a formação de γ -alumina nas decomposições realizadas, sem a presença de contaminação.

Na Tabela 1 são apresentados os dados de difração de raios-X para γ -alumina após decomposição, conformação e sinterização do sulfato de alumínio e acetato de alumínio. Com base nesses resultados, é possível confirmar a formação da fase de transição γ -alumina e a estrutura cristalina do óxido de alumínio em sua pureza mais estável. Os parâmetros de célula unitária e volume de célula unitária obtidos para a γ -alumina sintetizada neste trabalho foram a = b = c = 7,94 Å e 7,64 Å. Estes estão em boa concordância com os valores da literatura (BUSCA, 2014, p. 319-404). A faixa γ -alumina é uma das fases de transição da alumina de geometria centrada na face cúbica, esta geometria é caracterizada por possuir os parâmetros de célula unitária a = b = c, conforme JCPDS 10 - 0425.

Figura 8. XRD y-alumina, obtida por decomposição térmica do sulfato de alumínio.





Figura 9. XRD y-alumina, obtida por decomposição térmica do sulfato de alumínio.





TABELA 1. Difração de raios-X de γ-alumina após decomposição, conformação e sinterização das matérias-primas (sulfato de alumínio e acetato de alumínio).

γ-alumina	ı					
(γ-alumina) obtida a partir da decomposição térmica do sulfato de alumínio						
Parâmetros cristalográficos						
Indices	Posições	Interplana	Parâ	metros de	Volume da	
de Miller	angulares	r distances	unitária (Å)			célula unitária
						$(\text{\AA})^3$
Hkl	2θ (°)	d (Å)	A	В	с	
111	19.83	4.47	7.94	7.94	7.94	500.6
220	32.57	2.74				
311	37.48	2.39				
222	39.57	2.27				
400	45.67	1.98				
511	60.93	1.51				
440	67.21	1.39				
(γ-alumina) obtida a partir da decomposição térmica do acetato de alumínio						
Hkl	2θ (°)	d (Å)	A	b	с	
111	20.12	4.41	7.64	7.64	7.64	445.94
220	32.09	2.78				
311	37.37	2.40				
222	39.35	2.28				
400	45.92	1.97				
511	60.89	1.52				
440	67.02	1.39				

De acordo com as micrografias apresentadas nas Fig. 10 e 11, y-alumina, obtida por decomposição térmica (sulfato de alumínio e acetato de alumínio), é possível observar uma microestrutura homogênea para ambas as amostras. A diferença de temperatura de decomposição não influenciou significativamente a morfologia das alumininas (COSTA et al., 2014, p. 171-182).







Figura11. y-alumina, obtida por decomposição térmica do acetato de alumínio







De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que a decomposição das matérias-primas utilizadas (sulfato de alumínio e acetato de alumínio) permite a obtenção de material constituído de alumina gama após tratamento térmico a temperaturas de 1000 ° C e 850 ° C, respectivamente. As temperaturas de calcinação utilizadas a 700 ° C mostraram-se eficientes na obtenção da fase gama final da alumina após o processo de conformação do pó.

REFERÊNCIAS

HUO, C., TIAN, X., NAN, Y., & LI, D. Hierarchically porous alumina ceramic catalyst carrier prepared by powder bed fusion. Journal of the European Ceramic Society. v. 40, Issue 12, p. 4253-4264, 2020.

ALMEIDA, C. M. R., GHICA, M. E., & DURÃES, L. R. An overview on alumina-silica-based aerogels. Advances in Colloid and Interface Science, v. 282, 102189, 2020.

YANG, R., QI, Z., GAO, Y., YANG, J., ZHOU, Y., LIU, H., ... JIAO, J. Effects of alumina sols on the sintering of α-alumina ceramics. Ceramics International. v. 46, p. 20865-20870, 2020. PATIL, S. B., BASAVARAJAPPA, P. S., GANGANAGAPPA, N., JYOTHI, M. S., RAGHU, A. V., & REDDY, K. R. Recent advances in non-metals-doped TiO2 nanostructured photocatalysts for visible-light driven hydrogen production, CO₂ reduction and air purification. International Journal of Hydrogen Energy, v. 44, p. 13022-13039, 2019.

SHETTI, N. P., MALODE, S. J., NAYAK, D. S., BAGIHALLI, G. B., KALANUR, S. S., MALLADI, R. S., ... REDDY, K. R. Fabrication of ZnO nanoparticles modified sensor for electrochemical oxidation of methdilazine. Applied Surface Science, v. 496, p. 143656, 2019.

LEONOV, A. Effect of Alumina Nanofibers Content on the Microstructure and Properties of ATZ Composites Fabricated by Spark Plasma Sintering. Materials Today: Proceedings, v. 11, p. 66–71, 2019.

BENYKHLEF, S., BEKHOUKH, A., BERENGUER, R., BENYOUCEF, A., MORALLON, E. Pani-derived polymer/Al₂O₃ nanocomposites: synthesis, characterization, and electrochemical studies. Colloid and Polymer Science, v. 294, n. 12, p. 1877–1885, 2016.

COSTA, M., LIRA, H., RIBEIRO, P. Effect of calcination temperature on the structural characteristics and morphology of aluminas synthesized by the Pechini revista Matéria, v. 19, n. 2, p. 171-182, 2014.

SAID, S., MIKHAIL, S., RIAD, M. Recent processes for the production of alumina nano-particles. / Materials Science for Energy Technologies. v. 3, p. 344–363, 2020.

LÓH, N. J., SIMÃO, L., JIUSTI, J., ARCARO, S., RAUPP-PEREIRA, F., NONI JR., A. DE., MONTEDO, O.R.K. Densified alumina obtained by two-step sintering: Impact of the microstructure on mechanical properties. Ceramics International, v. 46, Issue 8, Part B, p. 12740-12743, 2020.

HRUBOVČÁKOVÁ, M., MÚDRA, E., BUREŠ, R., KOVALČÍKOVÁ, A., SEDLÁK, R., GIRMAN, V., HVIZDOŠ, P. Microstructure, fracture behaviour and mechanical properties of conductive alumina based composites manufactured by SPS from graphenated Al₂O₃ powders. Journal of the European Ceramic Society. v. 40, Issue 14, p. 4818-4824, 2020.

YILDIZ, Ö., & SOYDAN, A. M. Synthesis of zirconia toughened alumina nanopowders as soft spherical granules by combining co-precipitation with spray drying. Ceramics International, v. 45, 22





VASUDEVAN, R., KARTHIK, T., GANESAN, S., JAYAVEL, R. Effect of microwave sintering on the structural and densification behavior of sol-gel derived zirconia toughened alumina (ZTA) nanocomposites, Ceram. Int. v. 39, p. 3195–3204, 2013.

ANGEL, J. D., AGUILERA, A. F., GALINDO, I. R., MARTÍNEZ, M., VIVEROS, T. Synthesis and characterization of alumina-zirconia powders obtained by sol-gel method: effect of solvent and water addition rate, Mater. Sci. Applications 3. p. 650-657, 2012.

MIRJALILI, F., HASMALIZA, M., Abdullah, L. C. Size-controlled synthesis of nano α -alumina particles through the sol-gel method, Ceram. Int. v. 36, Issue 4, p. 1253-1257, 2010.

ZHANG, X., LI, P., GUO, Y., YANG, X., YAN, T., GUO, X., LI, F. Preparation of alumina ultrafine powders through acrylamide, starch and glutaric dialdehyde mediated sol-gel method, Ceram. Int. v. 42, n. 6, p. 6587-6594, 2016.

PANDEY, A. K., JENA, U. R., BISWAS, K. In vitro ageing and wear behaviour of ceria stabilized zirconia toughened alumina (CSZ-TA) bio-ceramic, Mater. Chem. Phys. v. 146, p. 456-463, 2014.

MILLS, H., BLACKBURN, S. Zirconia toughened alumina by hydro-thermal processing, J. Eur. Ceram. Soc. v. 20, p. 1085-1090, 2000.

REZAEE, S., RANJBAR, K., & KIASAT, A. R. (2018). The effect of surfactant on the sol-gel synthesis of alumina-zirconia nanopowders. Ceramics International, v. 44, Issue 16, p. 19963-19969, 2018.

PELOVSKI, Y., PIETKOVA, W., GRUNCHAROV, I., PACEWSKA, B. PYSIAK, J. The thermal decomposition of aluminum sulfate in different gas phase environments. Thermochimi. Acta, v. 205, p. 219-224, 1992.

CARTAXO, J. DE M. Síntese de alumina utilizando ativação química e energia térmica. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia. Campina Grande, 2011.

SATO, T., IKOMA, S., OZAWA, F. Thermal decomposition of organic basic aluminum salts-formate and acetate. Thermochim. Acta, v. 75, p. 129-137, 1984.

KARA, F.; SAHIN, G. Hydrated aluminium sulfate precipitation by enzyme-catalysed urea decomposition. Journal of the European Ceramic Society. v. 20, p. 689-694, 2000.

MARCOS, K. N. P. Área específica, morfologia e estrutura de aluminas obtidas a partir de alguns precursores. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 305f. 2008.

BUSCA, G. Chapter Three - Structural, Surface, and Catalytic Properties of Aluminas. Advances in Catalysis, v. 57, p. 319-404, 2014.

MOSELHY, H., MADARÁSZ, J., POKOL, G., PUNGOR, E. Aluminum Sulphate hydrates: Kinetics of the thermal decomposition of aluminum sulphate using different calculation methods. Journal of thermal Analysis. v.41, p. 25-35, 1994.

JIAO, W. Q.; YUE, M. B.; WANG, Y. M.; HE, M-Y. Synthesis of morphology-controlled mesoporous transition aluminas derived from the decomposition of alumina hydrates. Microporous and Mesoporous Materials. v. 147, p. 167–177, 2012.