

INFLUÊNCIA DE ADITIVOS NA ESTABILIDADE DAS FASES DA ALUMINA

D.C.C. Rosário, D. Gouvea

Laboratório de Processos Cerâmicos, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Av. Prof. Mello Moraes, 2463, Cidade Universitária

São Paulo, SP, 05508-030

deisedorosario@usp.br

RESUMO

Problemas com a estabilidade da alumina gama em reações catalíticas vem sendo solucionados com a inserção de aditivos durante a síntese da alumina. Estes aditivos estabilizam a temperatura de transição de fase possibilitando a utilização das aluminas metaestáveis em altas temperaturas. Porém os mecanismos de ação dos aditivos ainda não estão bem definidos. Sabe-se que cada aditivo ou família de aditivos atuam de diferentes formas para esta estabilização. Neste trabalho objetivou-se o estudo da atuação do MgO e do ZrO₂ respectivamente em diferentes concentrações, em aluminas sintetizadas via Pechini. Foram realizadas análises por DSC, difração de raios X, medição da área de superfície específica via BET e análise por infravermelho. Os resultados apresentaram um aumento na temperatura de transição para ambos os aditivos, porém com evoluções de área de superfícies específicas diferentes, mostrando que MgO e ZrO₂ atuam na melhora da estabilidade porém com mecanismos distintos.

Palavra-chave: Alumina, estabilidade de polimorfos, dopagem, balanço energético.

INTRODUÇÃO

Alumina é um material amplamente aplicado em diversas áreas. Uma dessas aplicações é a utilização da alumina gama, uma das fases metaestáveis da alumina, como suporte catalítico devido sua alta área de superfície específica e defeitos em sua estrutura cristalina[1,2]. Porém problemas com a retração da área de superfície específica em altas temperaturas tornou-se um desafio, pois a diminuição drástica da área de superfície específica das fases metaestáveis da alumina está associada a mudanças para fases mais estáveis provocando assim mudanças nas propriedades das fases utilizadas[3].

A combinação da alumina com alguns óxidos tem emergido como uma nova classe de materiais catalíticos com melhor estabilidade quando comparada com a alumina gama convencional, porém entender como se dá a estabilização das fases através desses dopantes se tornou outro desafio[4].

Estudos mostraram que cada aditivo ou família de aditivo possuem mecanismos distintos. Alguns têm seu efeito de estabilização em bases cinéticas, provocando mudanças estruturais e conseqüentemente influenciam os parâmetros difusionais[3-5]. Outros estudos direcionam o efeito dos dopantes em bases termodinâmicas, ou seja, baseia-se no fato da alteração da energia de volume e/ou da energia de superfície[3,5,6].

A alteração no balanço energético está ligado ao fato de que quando um aditivo é adicionado a rede de alumina pode adotar três caminhos diferentes: Formação de uma solução sólida, excesso de superfície e nucleação de uma segunda fase. Sendo que estes podem ocorrer de maneira isolada ou simultaneamente[7].

Quando há a formação de uma solução sólida no interior de uma partícula há a alteração da energia de volume. Porém se ocorrer a migração do dopante para uma região bem próxima a superfície, ocasionando um excesso de

superfície há uma variação na energia de superfície, como mostra a Eq. de Gibbs para excesso de superfície (A) [7,8].

$$\Gamma_2 = \frac{-d\gamma}{R \cdot T \cdot d \ln C_2} \quad (A)$$

Onde Γ_2 é o excesso de superfície de um sistema de dois componentes, γ é a energia de superfície, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta e C_2 é a solubilidade do componente.

Assim, este trabalho teve como objetivo estudar os efeitos dos aditivos na transformação de fase amorfo-gama da alumina, verificando as possíveis mudanças na temperatura de transição de fase amorfo-gama, bem como os possíveis mecanismos de ação dos íons aditivos, Mg^{2+} e Zr^{4+} , tendo como base efeitos termodinâmicos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Sínteses dos Pós

Os pós foram preparados segundo a metodologia baseada na patente de Pechini[9]. Nesta metodologia é introduzido um precursor catiônico (nitrato de alumínio anidro) em uma mistura de álcool polidroxilado (etilenoglicol) e ácido hidroxicarboxílico (ácido cítrico)[10].

Para a preparação dos pós de alumina puro e dopados, adicionou-se nitrato de alumínio anidro a uma solução de ácido cítrico e etilenoglicol pré-aquecida à 70°C em uma proporção de 25%, 45% e 30% em massa, respectivamente. A mistura foi aquecida a 120°C para a polimerização resultando em uma resina translúcida de coloração âmbar[3].

As aluminas contendo diferentes concentrações de dopantes Mg^{2+} e Zr^{4+} foram preparadas utilizando soluções de óxido de magnésio e soluções de carbonato de zircônio calculadas para atingir concentrações de 1, 3, 5 e 10 mol% Mg^{2+} e concentrações de 1, 2, 5 e 10 mol% Zr^{4+} , adicionadas a resina na etapa anterior a polimerização, garantindo assim boa homogeneidade química do aditivo no pó de alumina[3].

A resina pura e as resinas dopadas foram calcinadas a 400°C por 4 horas para decomposição térmica do polímero, seguida de desaglomeração em almofariz de ágata. O material obtido foi calcinado novamente a 650°C por 15 horas em presença de ar para oxidação dos cátions e formação dos cristalitos[3].

Técnicas de Caracterização

A determinação das temperaturas de transformação dos pós de alumina foi realizada por um equipamento Setsyz Evolution 16 DSC/TG, Setaram Inc. a uma taxa de variação de 10°C.min⁻¹ em atmosfera de ar sintético partindo da temperatura ambiente até 1400°C.

A determinação das fases presentes nos pós previamente calcinados em temperaturas presentes na faixa transição amorfo-gama foi feita por Difração de Raio-X em um difratômetro Bruker-AXS D8 Advance. As análises foram feitas com radiação monocromática de Cu ($\lambda = 1,5404\text{\AA}$) e passos de 0,02° por segundo, no intervalo de $4^\circ < 2\theta < 70^\circ$.

As medidas de área de superfície específica foram realizadas em um equipamento Gemini III 2375 Surface Area Analyser (Micromeritics) e o tratamento térmico anterior à análise foi realizado a 200°C sob vácuo ($>10^{-5}$ mmHg) por 12 horas.

A determinação da composição química superficial das partículas foi feita em um equipamento Thermo-Nicole 670 com capacidade de varredura de 400 a 4000 cm⁻¹ (infravermelho médio) e resolução de 4 cm⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Efeito do íon Mg²⁺ na transformação de fase amorfo-gama da Al₂O₃

A Figura 1 mostra o efeito do íon Mg²⁺ na temperatura de transformação de fase amorfo-gama da alumina, através do pico exotérmico. Analisando as curvas de DSC, nota-se um aumento nas temperaturas de transformação de 279(832°C) para alumina com 1mol% de Mg²⁺ e de 41°C(846°C) para alumina com 10mol% de Mg²⁺, quando comparadas a temperatura de transformação da alumina sem dopantes, 805°C.

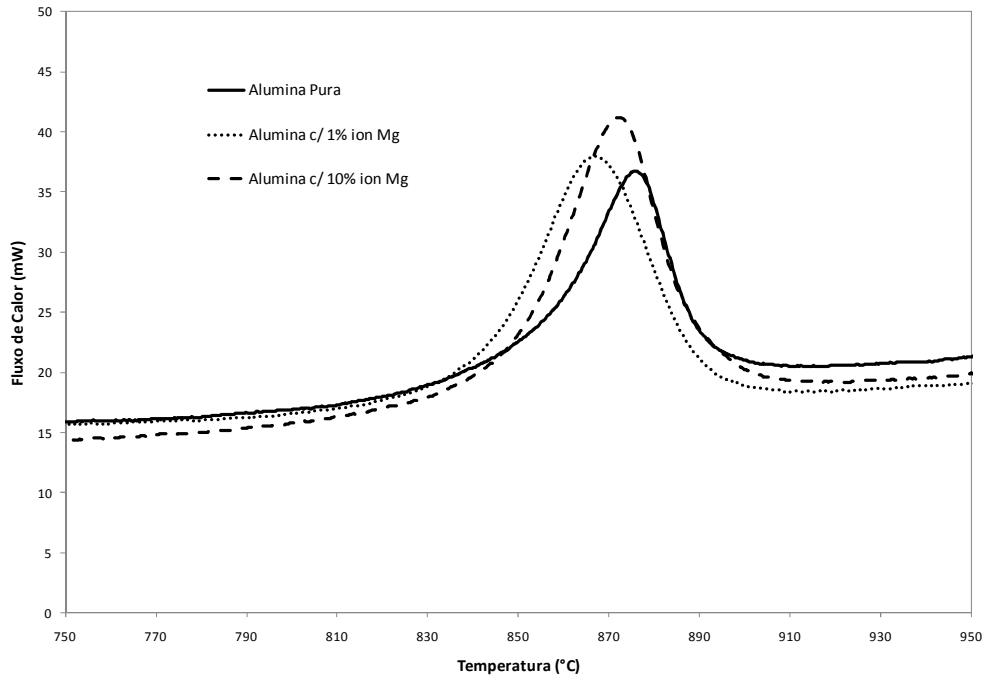


Figura 1: Gráfico de DSC para Aluminas com 1 e 10mol% de Mg²⁺ e para Alumina sem dopante

Na Figura 2 são apresentadas as medidas de área de superfície específica das amostras tratadas em temperaturas ao longo da curva de transformação para avaliação de um tamanho crítico e comparação com aquele apresentado pela alumina sem aditivo.

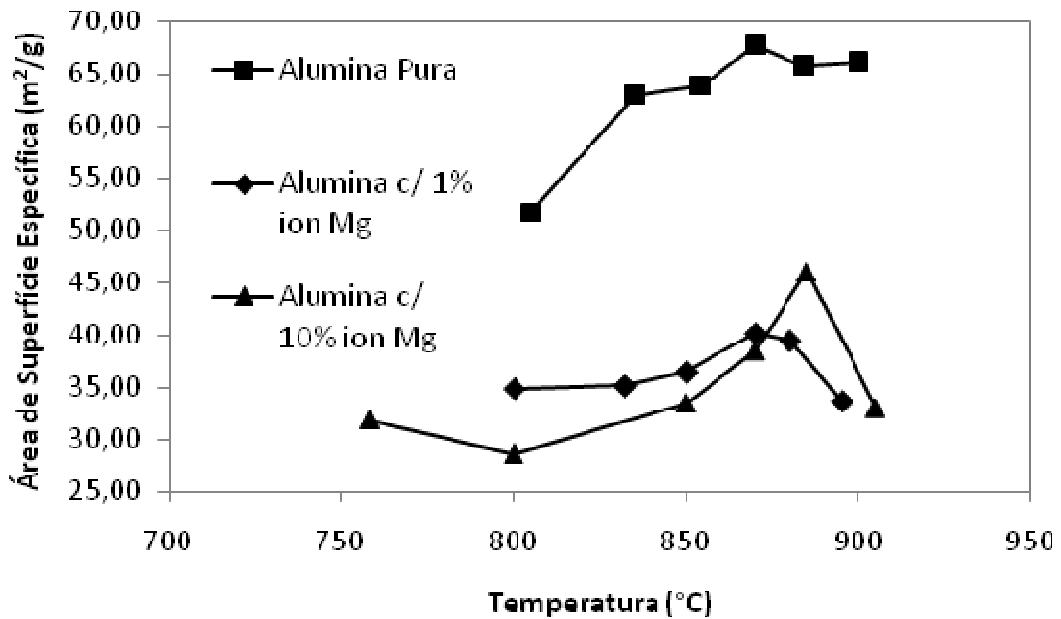


Figura 2: Gráfico de Evolução da Área de Superfície Específica para Aluminas com 1 e 10mol% de Mg²⁺ e para Alumina sem Dopante

Correlacionando os dados do DSC com os dados de área de superfície específica, nota-se uma ASE crítica de transformação de 35,96 m²/g para alumina com 1mol% de Mg²⁺ e 28,67 m²/g para alumina com 10mol% de Mg²⁺. Áreas estas, bem inferiores a apresentada pela alumina sem dopantes, 63,0 m²/g.

A Figura 3 mostra a difração de raios-X das amostras no início da temperatura de transformação e ao final desta, reforçando a idéia da formação de uma solução sólida, já que não há a presença de picos referentes a uma fase secundária. A intensificação dos picos referentes aos planos (220) e (511) sugerem uma substituição do Mg²⁺ na rede cristalina, seguindo de uma diminuição na ordenação da sub-rede.

O gráfico de Infravermelho apresentado na Figura 4 reforça ainda mais a idéia de solução sólida, pois pode se observar que não há nenhuma mudança na superfície química das amostras dopadas quando comparadas com a amostra de alumina sem aditivo.

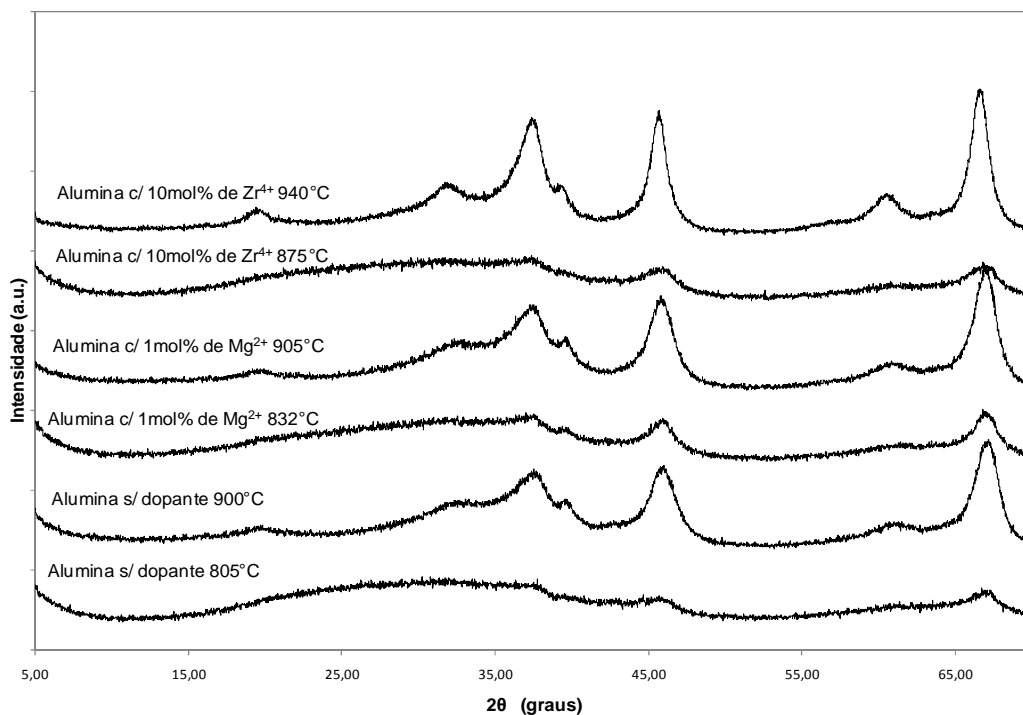


Figura 3: Difratoograma para aluminas com e sem dopantes nas temperaturas iniciais e finais da curva de transição de fase amorfo-gama apresentada nos ensaios de DSC

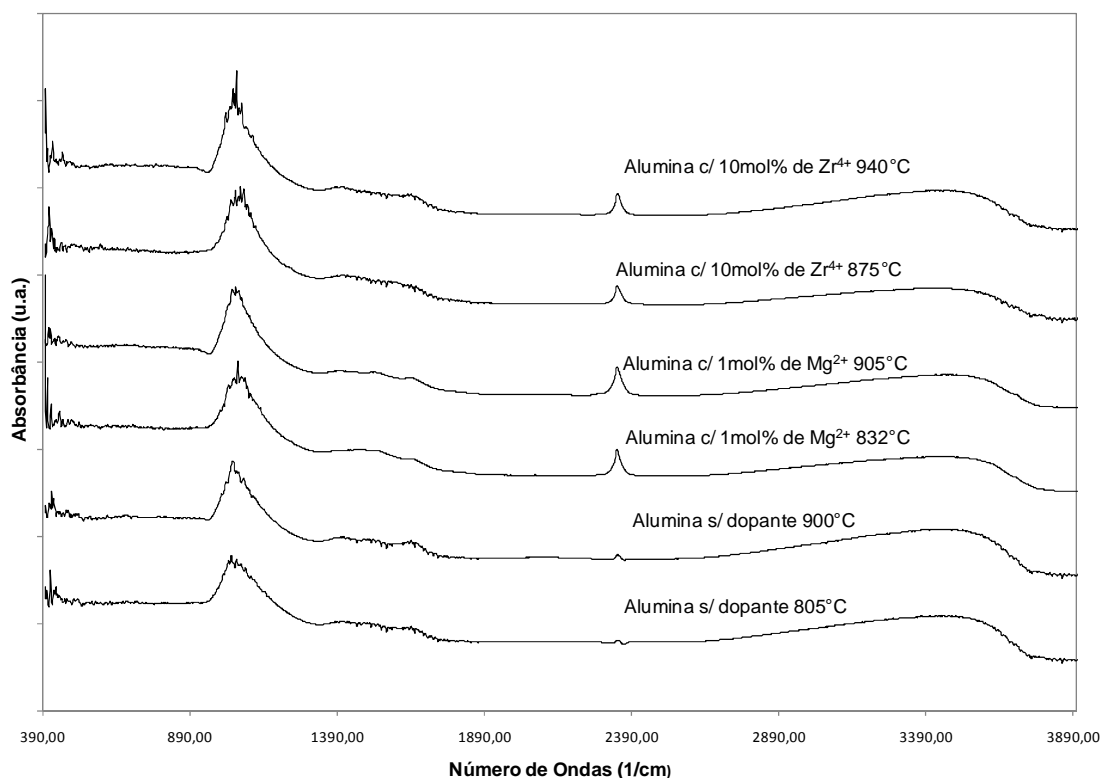


Figura 4: Espectro de Infravermelho das aluminas com e sem dopantes nas temperaturas iniciais e finais da curva de transição de fase amorfo-gama apresentada nos ensaios de DSC

Logo, baseando-se nos fundamentos termodinâmicos da transformação, numa primeira análise pode-se considerar que a formação da solução sólida pelo aditivo, altera a relação entre as energias de volume e de superfície que estão relacionadas com a determinação do tamanho crítico para a formação da fase gama.

Além da influência termodinâmica apresentada, é necessário considerar dois fatos também importantes, o número de valência do Mg e o tamanho do seu raio iônico. Quando o Mg^{2+} solubiliza na rede da alumina ocupa a posição do Al^{3+} . Como há diferença entre as valências, para cada íon adicionado, há a formação de uma vacância de oxigênio para manter a neutralidade. Associando isso ao fato do raio iônico do Mg^{2+} ($0,57\text{Å}$) ser maior que o raio iônico de Al^{3+} ($0,39\text{Å}$), há uma diminuição do fluxo de massa pela rede durante a transformação e, portanto uma contribuição para o aumento da temperatura de transformação.

Efeito do íon Zr^{4+} na transformação de fase amorfo-gama da Al_2O_3

A Figura 5 mostra os ensaios de DSC apontando a variação de temperatura do pico relativo à transformação amorfo-gama da alumina em função da presença de Zr^{4+} como aditivo.

Com a análise do gráfico, nota-se que há uma modificação da temperatura de início de transição apenas para a alumina com 10mol% de Zr^{4+} , variação esta de 70°C (875°C) quando comparada com a alumina sem dopantes (805°C), não havendo nenhuma mudança significativa da temperatura de transformação para a alumina com 1mol% Zr^{4+} .

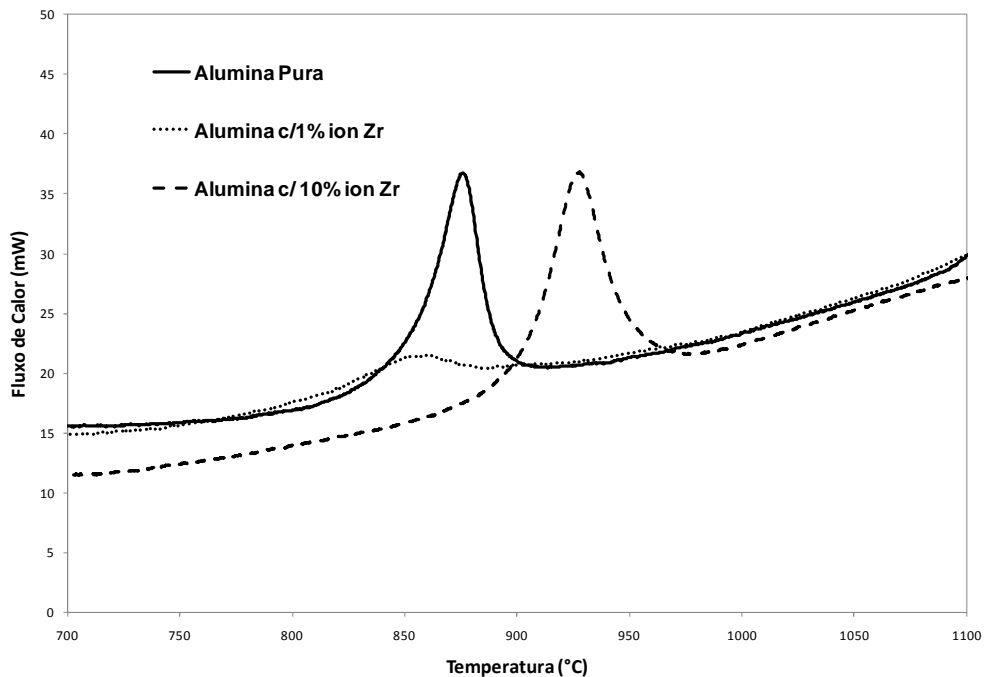


Figura 5: Gráfico de DSC para Aluminas com 1 e 10mol% de Zr^{4+} e para Alumina sem dopante

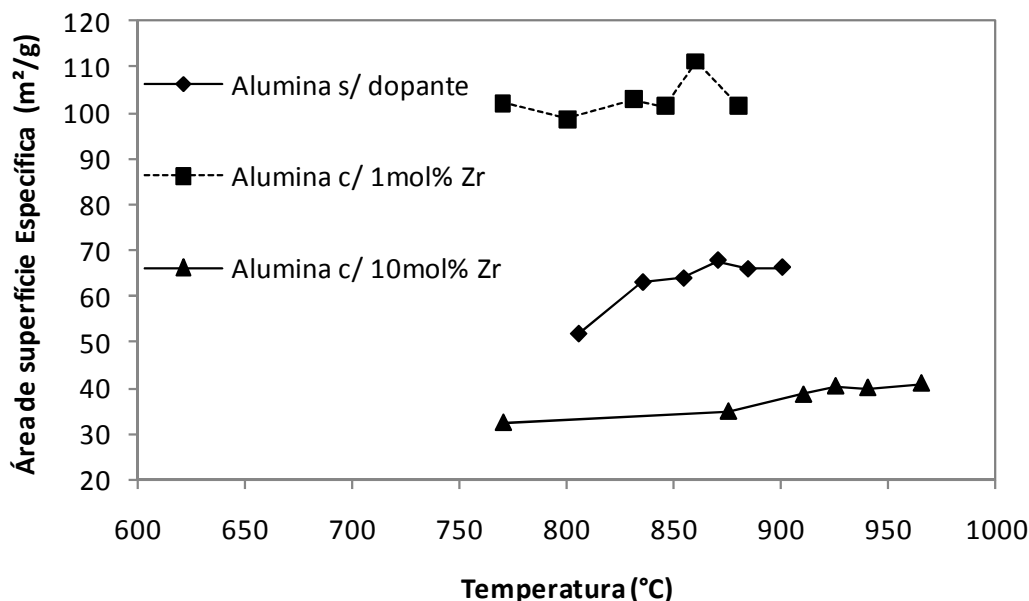


Figura 6: Gráfico de Evolução da Área de Superfície Específica para Aluminas com 1 e 10mol% de Mg^{2+} e para Alumina sem Dopante

Na Figura 6 são apresentadas as evoluções das áreas de superfície específica. Nela pode-se observar um comportamento distinto para as duas aluminas com Zr^{4+} . Para a alumina dopada com 1mol% de Zr^{4+} houve uma duplicação da área crítica de transformação de fase de 51,79 m^2/g (alumina sem dopante) para 102,13 m^2/g . Esse comportamento não era esperado, já que para outras faixas de transformação apresentada pela literatura, há uma redução significativa desta área[3]. Já para a alumina com 10 mol% de Zr^{4+} houve uma diminuição da área para 34, 91 m^2/g . Neste caso, esse comportamento é coerente com a diminuição da energia de volume e/ou da energia de superfície.

Ao analisar as curvas de difração de raios-X das amostras sem e com dopantes apresentados na Figura 3 observa-se a presença apenas de fase espinélio sendo formada, sendo essa idéia reforçada pelas curvas de infravermelho apresentada na Figura 4, onde mostra que não há nenhuma alteração na química de superfície das aluminas dopadas com Zr^{4+} quando comparadas com a alumina sem dopantes.

Também é possível observar uma maior intensidade nos picos referentes a alumina com 10mol% de Zr^{4+} , indicando uma maior cristalização, coerente

com uma menor área de superfície específica e com a solubilização do aditivo na rede.

Logo, baseados nos princípios da termodinâmica, pode-se dizer que há uma grande influência do Zr^{4+} no balanço energético do sistema para grandes concentrações do aditivo, mesmo não havendo apresentado segregação superficial.

Assim com base nos resultados apresentados, pode-se associar este aumento da temperatura com a diminuição da energia de volume e/ou superfície, já que houve uma diminuição da ASE, associado também a influência do raio iônico da Zr^{4+} (0,80Å) dentro da rede da alumina, suprimindo o processo difusional da rede e alterando o desenvolvimento dos grãos, retardando assim a transformação[3].

CONCLUSÃO

Com base nos dados apresentados e na abordagem feita, é possível concluir que:

- 1- Houve um aumento na temperatura de transformação de fase amorfo-gama da alumina para as amostras contendo Mg^{2+} em relação as amostras sem aditivos. Como não houve precipitação de uma segunda fase, considerou-se que o aditivo solubilizou-se na rede cristalina da alumina, aumentando a estabilidade. Esta estabilidade aliada com a ação cinética do aditivo diminuiu a difusão de massa na rede, sendo assim responsável pelo aumento da temperatura de transformação.
- 2- A presença do íon Zr^{4+} na estrutura aumentou a temperatura de transformação de fase amorfo-gama da alumina. Com os dados apresentados pelas análises de BET é coerente dizer que houve solubilização do aditivo na rede da alumina. Logo, assim como Mg^{2+} , o aumento da estabilidade da alumina dopada com Zr^{4+} esta associada à diminuição da energia de volume e/ou de superfície aliada com o tamanho do raio iônico de Zr^{4+} , influenciando assim a cinética de transformação de fase.

REFERÊNCIAS

- [1] HART, L.D. **Alumina chemicals: Science and technology handbook**. Westerville, OH, 1990.
- [2] CHEN, X.Y.; LIU, Y.; NIU, G.X.; YANG, Z.X.; BIAN, M.Y.; HE, A. High temperature thermal stabilization of alumina modified by lanthanum species. **Applied Catalysis a-General**, v. 205, n. 1-2, p. 159-172, 2001.
- [3] CASTRO, R.H.R.; USHAKOV, S.V.; GENGEMBRE, L.; GOUVEA, D.; NAVROTSKY, A. Surface energy and thermodynamic stability of gamma-alumina: Effect of dopants and water. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 7, p. 1867-1872, 2006.
- [4] LEVY, R.M.; BAUER, D.J. Effect of foreign ions on stability of activated alumina. **Journal of Catalysis**, v. 9, n. 1, p. 76-8, 1967.
- [5] GUZMAN-CASTILLO, M.L.; BOKHIMI, X.; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, A.; TOLEDO-ANTONIO, A.; HERNANDEZ-BELTRAN, F.; FRIPIAT, J.J. The surface energy of quasi-amorphous gamma alumina calculated from the temperature of the gamma -> alpha transition. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 329, n. 1-3, p. 53-56, 2003.
- [6] CASTRO, R.H.R.; MARCOS, P.J.B.; LORRIAUX, A.; STEIL, M.C.; GENGEMBRE, L.; ROUSSEL, P.; GOUVEA, D. Interface excess and polymorphic stability of nanosized zirconia-magnesia. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 10, p. 3505-3511, 2008.
- [7] CASTRO, R.H.R.; PEREIRA, G.J.; GOUVEA, D. Surface modification of SnO_2 nanoparticles containing mg or fe: Effects on sintering. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 10, p. 4581-4585, 2007.
- [8] CHIANG, Y.-M.B., D.; KINGERY, W.D. **Physical ceramics - principles for ceramic science and engineering**. New York, John Wiley & Sons Inc., 1997.
- [9] PECHINI, M., 1997. 3.330.697. In: 3.330.697.
- [10] MARCOS, P.J.B. Effect of MgO segregation and solubilization on the morphology of ZrO_2 powders during synthesis by the pechini's method. In: eds. **Cerâmica**, 2004. p. 38-42.

ABSTRAT

Problems with the stability of gamma alumina in catalytic reactions have been solved with the inclusion of additives during the synthesis of alumina. These additives stabilize the temperature of phase transition allowing the use of metastable aluminas at high temperatures, but the mechanisms of action of additives are not well defined. It is known that each family of additive or additives behaves in different ways for this stabilization. This work aimed to study the performance of MgO and ZrO_2 , respectively at different concentrations in alumina synthesized via Pechini. The samples were analyzed by DSC, X-ray diffraction, measurement of specific surface area by BET analysis, and infrared analysis. The results showed an increase in transition

temperature for both additives, and a different changes for specific surface area, showing that MgO and ZrO₂ work on improving the stability but with distinct mechanisms.

Key-words: Alumina, stability of polymorphs, doping, energy balance.