

Produção de Microesferas de Óxidos Mistos a Base de Alumina e Zircônia por Gelificação Interna

Giovanna Zaninelli e Luis Antonio Genova
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

INTRODUÇÃO

Dentre os diversos métodos de produção de microesferas pelo chamado “processo sol-gel” tem-se a gelificação externa e gelificação interna. Este último consiste na preparação de uma solução aquosa contendo íons metálicos de interesse (por exemplo, solução de nitrato de alumínio), ureia e HMTA (hexametilenotetramina). Esta solução é gotejada em uma coluna de vidro contendo líquido imiscível aquecido, que promove a decomposição do HMTA em amônia e formaldeído, provocando o aumento do pH, e a consequente precipitação/gelificação da solução na forma de gotas. As microesferas obtidas passam por um processo de retirada de orgânicos (consistindo em lavagem e autoclave), seguidas por calcinação. [1-3]

Neste trabalho foram preparadas microesferas de óxidos mistos a base de zircônia e alumina (óxidos suportes) com o segundo óxido (óxido dopante) originado de sais cloreto de titânio e de estanho ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$, $\text{ZrO}_2+\text{SnO}_2$, $\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2$). Variou-se a concentração dos componentes utilizados e a temperatura de calcinação, caracterizando-se as microesferas resultantes por difração de Raios-X (DRX), superfície específica (BET) e Fluorescência de Raios-X. Avaliou-se para alguns dos compostos estudados, os limites máximos de óxidos adicionados, sendo possível vislumbrar diferentes aplicações para estas microesferas. [4]

OBJETIVO

Produzir microesferas de óxidos mistos, a partir das matrizes de alumina e zircônia pelo processo de gelificação interna visando sua utilização em colunas de eluição de geradores de radiofármacos e como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel.

METODOLOGIA

Como fontes dos íons metálicos dos óxidos finais foram utilizados os seguintes sais: nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e oxiclreto de zircônia II octaidratado ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) para a produção dos óxidos suportes; e cloreto de estanho II diidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e cloreto de titânio III 15% em solução (TiCl_3) para a produção dos óxidos dopantes. A proporção entre sais foi adequada para que se obtivessem microesferas com teores de 80 a 95% dos suportes e de 5 a 20% dos dopantes.

Inicialmente, prepararam-se duas soluções, sendo a primeira constituída pelo sal suporte (0,23 mols), sal dopante e ureia (1,2 mols). E a outra por HMTA (0,3 mols). Para cada solução, foram utilizados 2,3 mols de água, sendo deste total subtraído a água proveniente dos sais hidratados. Posteriormente, ambas foram mantidas com agitação em um banho termostático (3 a 5°C) para a completa homogeneização. Em seguida, foram misturadas para o gotejamento na coluna de gelificação (agulha de 0,7 mm e temperatura do óleo de silicone de 90 – 100°C).

Após o gotejamento, as microesferas passaram pelos seguintes processos:

- 1) Envelhecimento no próprio óleo de silicone por 1 hora (90 – 100°C).
- 2) Eliminação do excesso de óleo, através de peneira (por aproximadamente 24 horas).
- 3) Lavagem (com intervalo de 30 minutos): 4 vezes com tricloroetileno; 4 vezes com solução de NH₄OH 0,5 M; 4 vezes com água deionizada; seguida por 2 processos de autoclave (por 1 hora a aproximadamente 130°C).
- 4) Secagem ao ar (24 horas).
- 5) Secagem em estufa 110°C (24 horas).
- 6) Calcinação a 700°C para as microesferas de matriz Al₂O₃ e 550°C para as de ZrO₂, ambas por 1 hora.

RESULTADOS

Através do método proposto, foi possível a obtenção de microesferas de óxidos mistos, havendo algumas limitações particulares para cada óxido:

- 1) SnO: Pelo fato do pH de precipitação deste óxido ser muito baixo, independente da matriz utilizada, houve a precipitação durante a preparação da solução. Isso limitou a 20% o percentual em massa de SnO nas microesferas finais.
- 2) TiO₂: Por ser utilizado um sal bastante diluído, no caso 15% em solução, existe uma limitação decorrente da quantidade de água a ser adicionada.

Quanto á caracterização física e química das microesferas obtidas, ainda estão sendo realizadas de superfície específica, fluorescência de raio X e difração de raio X.

CONCLUSÕES

Através do método de gelificação interna é possível obter microesferas de óxidos mistos, havendo a necessidade do controle específico de pH e do teor de óxidos adicionados para cada composição produzida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Collins J. L., Lloyd M. H., Shell S. E., Control of Urania Crystallite Size by HMTA-UREA Reactions in the Internal Gelation Process For Preparing (U, Pu)O₂ Fuel Kernels, ORNL/TM-2005/10, abril 2005.
- [2] Pathak, S.S., Pius, I.C., Bhanushali, R.D., Rao, T.V.V., and Mukerjee, S.K., Preparation of porous zirconia microspheres by internal gelation method: Materials Research Bulletin, (in press).
- [3] Gomes R. P., Santos W. R. Preparation of thorium oxide microspheres by internal gelation process. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, p. 16, São Paulo, 1984.
- [4] Bergamaschi V. S. *Preparação e caracterização de catalisadores de metais de transição suportados em zircônia. Uso na reforma a vapor do etanol para a obtenção de hidrogênio.* 2005.184f. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear-Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2005.

APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

CNEN e CNPq.