

**Comissão Nacional de Energia Nuclear
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR**

Publicação CDTN-635

**Determinação das condições de
obtenção de esferas e de pastilhas
de alumina via processamento sol-gel**

Armindo Santos

1990

**Comissão Nacional de Energia Nuclear
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DE TECNOLOGIA NUCLEAR**

Publicação CDTN-635

**DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE OBTENÇÃO DE ESFERAS
E DE PASTILHAS DE ALUMINA VIA PROCESSAMENTO SOL-GEL**

Armindo Santos

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação dos Departamentos de Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre.

Orientador: Prof. Élcio Fábio Soares Pereira

Belo Horizonte

1990

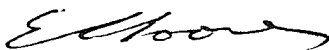
DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE OBTENÇÃO DE ESFERAS E DE PASTILHAS
DE ALUMINA VIA PROCESSAMENTO SOL-GEL

Armando Santos

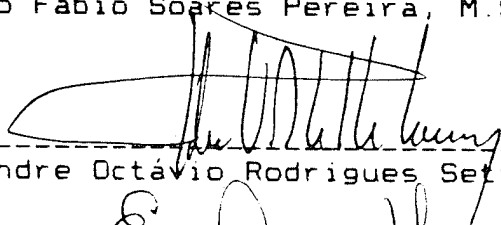
Dissertação submetida à Comissão Examinadora designada pelo
Colegiado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de
Minas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito
parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Aprovada em 07 de dezembro de 1990.

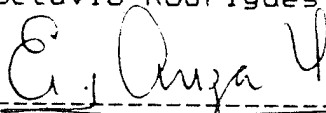
Por:



Prof. Elcio Fábio Soares Pereira, M.Sc., Ph.D. (UFMG)
Orientador



Eng^o Alexandre Octávio Rodrigues Sette Câmara, Dr. (CDTN\CNEN)

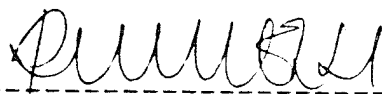


Prof. Edwin Auza Villegas, M.Sc., Ph.D. (UFMG)



Prof. Wander Luiz Vasconcelos, M.Sc., Ph.D. (UFMG)

Aprovado pelo Colegiado do CPGEM.



Prof. Renato Minelli Figueira
Coordenador do CPGEM/UFMG

**Este trabalho foi realizado no Centro de
Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear,
da Comissão Nacional de Energia
Nuclear**

O autor dedica este trabalho a:

Nhá-Nhá (Laura Cassiana dos Santos),
Nenza (Angelina Santos),
Padre Enzo Rinaldini,
Egídio Ferrari,
Marie, Erika, Livia e Daniel.

AGRADECIMENTOS

O autor deseja agradecer o apoio recebido das seguintes pessoas:

- Ao Dr. Elcio Fábio Soares Pereira, pela orientação e decisiva contribuição na elaboração deste trabalho;

- Ao Dr. Alexandre Octávio Rodrigues Sette Câmara, pela pronta disposição em colaborar com o autor;

- Ao Dr. Edwin Auza Villegas, pelas sugestões e críticas a este trabalho;

- Ao M.Sc. Fernando Soares Lameiras, pela firme defesa da importância deste trabalho junto à direção do CDTN, além da colaboração técnica;

- Ao Dr. Cornelius Kouhsen, pelos inúmeros exemplos de como perseguir um objetivo;

- Ao M.Sc. Paulo Edson Cardoso, pelo apoio e sugestões;

- Aos membros da DITCO - Divisão de Tecnologia do Combustível Nuclear, e de outras Divisões, de quem o autor recebeu apoio direto na execução prática e na discussão dos resultados e da teoria:

Gino de Assis - Engenheiro Metalúrgico,

M.Sc. Wilmar Barbosa Ferraz - Engenheiro Metalúrgico,

Sérgio Carneiro dos Reis - Técnico em Instrumentação,

Ivan Dionízio Braga - Técnico em Química,

M.Sc. Márcio Soares Dias - Físico,

M.Sc. Lúcio Carlos Martins Pinto - Físico,

M.Sc. José Lúcio Terra - Engenheiro Mecânico,

M.Sc. Ana Maria Matildes dos Santos - Física,

M.Sc. Ricardo A. N. Ferreira - Engenheiro Eletricista,

Odair Miranda - Engenheiro Mecânico,
Maria das Graças Pinho - Técnica em Secretariado,
Miriam Fernandes Sepúlveda - Engenheira Mecânica,
Antônio Pereira Santiago - Técnico em Fotografia,
Walter de Brito - Geólogo,
Lenira Lúcia S. P. Ferreira - Bibliotecária,
Laura Martins da Costa - Bibliotecária,
Maria Mabel de Menezes Scotti - Bibliotecária.

- Ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, órgão
pertencente à Comissão Nacional de Energia Nuclear, na pessoa
do seu Superintendente.

SUMARIO

RESUMO	v
ABSTRACT	vii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE FIGURAS	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. RELEVÂNCIA DO TRABALHO	3
3. OBJETIVOS	7
4. REVISÃO DA LITERATURA	8
4.1 Obtenção do Pó de Alumina	8
4.2 Obtenção de Esferas de Alumina	19
4.2.1 Relato de experiências com o processo de granulação de partículas de pó de alumina	21
4.2.2 Relato de experiências com o processo sol-gel de obtenção de esferas de alumina	22
4.3 Processo de Precipitação Gel	24
4.3.1 Descrição sucinta do processo	24
4.3.2 Descrição de cada etapa do processo	29
Etapa 1: Preparação das soluções de tório, urânio e de PVA	29
Etapa 2: Preparação da solução de alimentação	35
Etapa 3: Produção das gotas de solução de alimentação	37
Etapa 4: Reação química na gota	40
Etapa 5: Lavagem das microesferas gel	40
Etapa 6: Secagem das microesferas gel	41
Etapa 7: Calcinação das microesferas secas	43
5. PROCESSOS PROPOSTOS	44
5.1 Processo de Aglomeração das Partículas de Alumina na Forma de Esferas	44
5.1.1 Processos para obtenção de pó de alumina de transição	46

5.1.1.1	Neutralização a quente de uma solução de nitrato de alumínio	47
5.1.1.2	Neutralização a frio de uma solução de nitrato de alumínio	47
5.1.1.3	Neutralização a frio de um sol de alumínio	48
5.2	Processo de Aglomeração das Partículas de Alumina-Alfa na Forma de Pastilhas	48
5.2.1	Processo para obtenção de pó de alumina-alfa semeada	49
6.	MATERIAIS E MÉTODOS	51
6.1	Materiais	51
6.1.1	Reagentes	51
6.1.2	Equipamentos	51
6.1.3	Vidrarias	52
6.1.4	Materiais diversos	52
6.2	Métodos	52
6.2.1	Métodos de análise das características físicas e químicas	52
6.2.2	Procedimento de identificação dos produtos gerados neste trabalho	54
6.2.3	Procedimento de avaliação da faixa operacional das variáveis influentes na obtenção de esferas e de pastilhas de alumina	54
7.	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	57
7.1	Obtenção de Alumina de Transição	57
7.1.1	Neutralização a quente de uma solução de nitrato de alumínio	57
7.1.2	Neutralização a frio de uma solução de nitrato de alumínio	59
7.1.3	Neutralização a frio de um sol de alumínio	61
7.1.4	Escolha do método de fabricação da fase sólida	62
7.2	Identificação e Avaliação da Influência das Variáveis que Afetam a Obtenção de Esferas de Alumina	64

7.2.1	Determinação da influência da temperatura de calcinação da fase sólida	66
7.2.2	Determinação da influência da quantidade de fase sólida	69
7.2.3	Determinação da influência do valor do pH do sol	72
7.2.4	Determinação da influência da quantidade de sol	76
7.2.5	Determinação da influência do teor de PVA	78
7.2.6	Determinação da influência do teor de uréia	80
7.2.7	Determinação da influência das condições de calcinação: Temperatura/Tempo	82
7.2.8	Reprodutibilidade das condições de obtenção das esferas	89
7.3	Determinação da Influência das Condições de Processamento da Alumina na Fabricação das Pastilhas	92
7.4	Identificação e Avaliação da Influência das Variáveis que Afetam a Obtenção de Alumina Semeada	110
7.4.1	Influência da uréia no comportamento da alumina semeada na etapa de prensagem e sinterização	110
7.4.2	Influência do teor de semente de alumina- α na etapa de prensagem e sinterização	111
7.4.3	Influência do tamanho de partícula da semente de alumina- α	113
7.4.4	Influência da condição de calcinação, temperatura e tempo, da alumina semeada	124
7.4.5	Influência da pressão de compactação da alumina semeada	132
7.4.6	Influência da condição de sinterização, Temperatura/Tempo, das pastilhas de alumina semeada	132

7.4.7	Reprodutibilidade das condições de obtenção das pastilhas de alumina semeada	140
8.	CONCLUSÕES	145
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	148
	ANEXOS	152

RESUMO

Este trabalho mostra como fabricar esferas de alumina que têm aplicação industrial como absorvedores, como suporte de catalisadores e como catalisadores, com características tais como:

- Faixa de diâmetro 3,3 a 3,6 mm;
- Alta esfericidade;
- Superfície específica 200 a 300 m²/g e
- Resistência à compressão 2 a 6 kg/esfera.

Para obter tais esferas foi necessário investigar a solução de dois problemas. O primeiro diz respeito ao procedimento de aglomeração das partículas de alumina na forma esférica. O segundo diz respeito às características que as partículas de alumina deveriam ter para resultarem em esferas mecanicamente resistentes e com alta superfície específica.

A solução do primeiro problema de obtenção das esferas foi encontrada aplicando um processamento sol-gel de uma maneira inovadora em relação aos processos existentes e patenteados.

A solução do segundo problema surgiu do estabelecimento da dependência da resistência mecânica das esferas com o tamanho de partícula da alumina e com a superfície específica que esta partícula deveria ter. Comprovou-se que esferas com alta resistência mecânica eram obtidas, fabricando-as com uma alumina de transição cujo tamanho de partícula fosse muito inferior a 10 μm e cuja superfície específica fosse superior a 260 m²/g. Estas características das partículas de alumina garantiam às esferas superfície específica de, no mínimo, 260 m²/g, desde que fosse evitada a incorporação de substâncias geradoras de porosidade grosseira e tratamento térmico severo.

Este trabalho mostra, também, como fabricar pastilhas de alumina com densidade superior a 95% da densidade teórica, (DT), utilizando um pó de alumina que seja compactado, sem uso de aglomerantes, numa pressão máxima de 4 ton/cm² e que

seja sinterizado numa temperatura inferior a 1700°C por um tempo inferior a 24 h.

Para se chegar a uma alumina que preense e sinterize nas condições citadas, foram identificados e convenientemente estabelecidos os fatores que influenciam o processo de sinterização desta alumina.

Dois fatores foram identificados como os mais importantes:

- o tamanho de partícula do pó de alumina a ser prensado e
- a temperatura de sinterização da pastilha de alumina resultante.

Comprovou-se que o uso de processamento sol-gel permite obter alumina com tamanho de partícula da ordem de uns poucos microns, o que favorece a sinterabilidade do pó. Isto foi conseguido pela simples incorporação de formador de porosidade grosseira e moagem.

O mesmo processamento sol-gel permitiu alterar a cinética de transformação de fase da alumina que acontece no processo de sinterização.

A transformação das fases de transição da alumina para a fase estável e final, que é a fase alfa, acontece por nucleação e crescimento do grão.

Através da introdução prévia e intencional de núcleos de alumina-alfa ou de uma outra substância isoestrutural, com tamanho inferior a $0,1\ \mu\text{m}$, ainda na etapa de processamento sol-gel, consegue-se uma alumina que sinteriza a mais de 95% DT, em temperatura tão baixa quanto 1400°C e tempo inferior a 4 horas.

ABSTRACT

This paper shows how to prepare spheres of alumina, that have industrial applications as absorbers, catalysts and catalyst support, with characteristics such as:

- range of diameters 3.3 to 3.6 mm,
- high sphericity,
- specific surface 200 to 300 m²/g, and
- resistance to compression 2 to 6 kg/sphere.

In order to obtain such spheres it was necessary to solve two problems. The first is related to agglomerating procedure of alumina particles into a spherical shape. The second refers to those characteristics that the particles must have in order to produce mechanically resistant and high specific surface area spheres.

The solution to the first problem in sphere production was found using a sol-gel method in a way that is novel with regard to existing and patented processes. The solution to the second problem came forth by establishing the dependence between the sphere mechanical resistance, alumina particle size and the required specific surface area of particles.

It was demonstrated that spheres with high mechanical strength can be obtained from transition alumina with particle size much smaller than 10 μm and specific surface areas larger than 260 m²/g. These characteristics of alumina particles yield a specific surface area of at least 260 m²/g, provided that the incorporation of substances that may produce coarse porosity and a too severe thermal treatment are avoided.

This paper shows also how to make alumina pellets with density higher than 95% of its theoretical density by using alumina powder compacted, without binders, at maximum pressure of 4 ton/cm² and sintered at temperature less than 1700°C for a period of time smaller than 24 hours.

In order to obtain an alumina that can be pressed and sintered in the above conditions, it was established the factors that affects the sintering process. Two factors were identified as the most important ones:

- size of the particles to be pressed and
- sintering temperature of the resulting pellet.

It was proved that the use of sol-gel process will produce alumina with particle size of the order of a few microns, which helps the sintering of the powder. This was achieved simply by incorporating coarse porosity builders and by grinding.

The same sol-gel processing allows changes in the kinetics of the phase transformation that occurs during sintering. The transformation of the phase transition of alumina into a stable and final phase, which is the alpha phase, occurs by nucleation and grain growth.

By adding during the sol-gel processing stage nuclei of alpha alumina or other iso-structural substance, with size smaller than $0,1 \mu\text{m}$, it is obtained an alumina that sinters into a product with more than 95% of its theoretical density, at temperature as low as 1400°C and in less than 4 hours.

LISTA DE TABELAS

Tabela	Título	Pg.
1	Variação da densidade aparente de tabletes de alumina-alfa com o teor de semente e com a temperatura de sinterização.	18
2	Variação das características das esferas com o tamanho de partícula da alumina hidratada.	25
3	Influência da temperatura de calcinação da fase sólida nas características das esferas.	68
4	Influência da quantidade de fase sólida.	73
5	Influência da faixa de pH do sol.	77
6	Influência da quantidade de sol.	79
7	Influência do teor de PVA.	81
8	Influência do teor de uréia.	83
9	Influência da temperatura de calcinação das esferas.	85
10	Influência do tempo de calcinação das esferas.	86
11	Determinação da reprodutibilidade das condições de obtenção de esferas.	91
12	Densidade de pastilhas provenientes da alumina da primeira experiência.	98
13	Densidade de pastilhas provenientes de aluminas da segunda experiência.	100
14	Densidade de pastilhas provenientes de alumina da terceira experiência.	102
15	Dados experimentais da dilatométrica de P - 2331 A.	103
16	Dados experimentais da dilatométrica de P - 2340 A.	104
17	Dados experimentais da dilatométrica de P - 2345 A.	105
18	Densidades das pastilhas provenientes	

	de aluminas semeadas e com diferentes teores de uréia.	112
19	Densidades das pastilhas provenientes de aluminas semeadas com teores diferentes de sementes.	114
20	Influência do tamanho de partícula da semente na densificação das pastilhas de alumina semeada.	119
21	Dados experimentais da dilatométrica de P-2418 A.	121
22	Influência da condição de calcinação, Temperatura e Tempo, da alumina semeada.	126
23	Identificação de fases das aluminas semeadas calcinadas em temperaturas diferentes.	128
24	Identificação de fases das aluminas semeadas calcinadas em tempos diferentes.	131
25	Influência da pressão de compactação da alumina semeada.	133
26	Identificação de fases da alumina semeada calcinada a 1000°C por 2 h.	135
27	Densidade total (expressa em g/cm ³ e em % DT) versus pressão de compactação e temperatura de sinterização.	138
28	Identificação de fases da alumina semeada.	142
29	Verificação da queda de densidade de pastilhas de alumina semeada a 1700°C/2h.	143
30	Densidade obtida em pastilhas de duas bateladas de alumina semeada.	144

LISTA DE FIGURAS

Figura	Título	Pg.
1	Desenho esquemático da Coluna de Precipitação no seu conjunto.	27
2	Desenho esquemático mostrando o funcionamento da Coluna de Precipitação.	28
3	Desenho esquemático do equipamento usado na preparação da solução de nitrato de tório pré-neutralizada.	32
4	Desenho esquemático do equipamento de preparação de solução de nitrato de urânio.	33
5	Desenho esquemático do equipamento de preparação da solução PVA .	36
6	Desenho esquemático do equipamento usado na preparação da solução de alimentação.	38
7	Desenho esquemático do equipamento usado no tratamento de lavagem.	42
8	Termograma da alumina obtida por neutralização a quente.	58
9	Termograma da alumina obtida por neutralização a frio.	60
10	Termograma da alumina obtida por neutralização de um sol a frio.	63
11	Resistência à compressão versus temperatura de calcinação da fase sólida.	70
12	Redução volumétrica das esferas versus temperatura de calcinação da fase sólida.	71
13	Resistência à compressão versus quantidade da fase sólida.	74
14	Redução volumétrica versus quantidade da fase sólida.	75

15	Superfície específica versus temperatura de calcinação.	87
16	Resistência à compressão versus temperatura de calcinação.	88
17	Esferas de alumina produzidas com a fase sólida obtida por neutralização a quente de uma solução de nitrato de alumínio e com código P-2450A.	93
18	Esferas de alumina produzidas com a fase sólida obtida por neutralização a quente de uma solução de nitrato de alumínio e com código P-2451 A.	94
19	Esferas de alumina produzidas com a fase sólida obtida por neutralização a frio de uma solução de nitrato de alumínio e com código P-2465 A.	95
20	Esferas de alumina produzidas com a fase sólida obtida por neutralização a frio de uma solução de nitrato de alumínio e com código P-2466 A.	96
21	Densificação linear relativa versus Temperatura/Tempo de sinterização.	106
22	Densificação total versus Temperatura/Tempo de sinterização.	107
23	Densidade geométrica versus teor de semente.	115
24	Distribuição granulométrica da semente de alumina-alfa.	117
25	Densificação linear relativa versus Temperatura/Tempo de sinterização.	122
26	Densificação volumétrica versus Temperatura/Tempo de sinterização.	123
27	Densidade das pastilhas de alumina semeada calcinada em temperaturas diferentes.	127
28	Densidade das pastilhas de alumina semeada calcinada em tempos diferentes.	129

28	Densidade versus pressão de compactação.	134
30	Variação da densidade total com a pressão de compactação e com a temperatura de sinterização.	139

1. INTRODUÇÃO

O assunto desta tese é o estudo da obtenção de alumina tanto na forma de pastilhas quanto na de esferas via processamento sol-gel.

Este estudo foi motivado, em primeiro lugar, pela necessidade de dar seqüência à evolução tecnológica que a absorção da técnica alemã denominada "Processo de Precipitação Gel" exigia.

Pelo acordo nuclear Brasil-Alemanha Ocidental, o autor deste trabalho de tese absorveu os fundamentos do Processo de Precipitação Gel e desenvolveu junto com técnicos alemães e brasileiros, um trabalho de pesquisa de um combustível nuclear alternativo a base de tório para reatores tipo "PWR-Pressurized Water Reactors". Concluído este trabalho nos seus objetivos principais, restava o desafio de atuar nos parâmetros principais do Processo de modo a aplicá-lo a outros materiais não necessariamente de uso nuclear. Deste desafio é que surgiu a segunda motivação.

A Divisão de Enriquecimento Isotópico do CDTN- Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, órgão pertencente à CNEN - Comissão Nacional de Energia Nuclear, nos seus estudos do Processo "Jet Nozzle", precisava usar alumina ativada para reter flúor, tendo, para isto, de importar esferas de alumina ativada.

Na mesma situação de ter que importar, estavam as pastilhas de alumina com características especiais de pureza química, densidade e microestrutura, as quais seriam usadas nos elementos combustíveis dos reatores PWR como isolantes térmicos.

Tinha-se, pois, a justificativa técnica e econômica que endossaria a proposição de um estudo das técnicas existentes

de fabricação de alumina tanto na forma de pastilhas quanto na forma de esferas à Superintendência do CDTN. E isto foi feito e aprovado.

À medida que o referido estudo avolumou-se e os primeiros resultados de laboratório mostraram indicações positivas, ficou evidenciado que tinha-se em mãos um assunto que poderia vir a ser usado como tema de mestrado. E uma proposta de pesquisa foi elaborada e aceita pelo Departamento de Engenharia Metalúrgica da E.E.U.F.M.G. - Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

2. RELEVÂNCIA DO TRABALHO

O primeiro aspecto importante deste trabalho é a área industrial que ele aborda: a indústria cerâmica.

A indústria cerâmica torna-se, dia a dia, de fundamental importância para o sucesso operacional de inúmeras outras indústrias. Exemplos deste fato não faltam.

Refratários são componentes básicos da indústria metalúrgica. Abrasivos são essenciais para a indústria automobilística e de ferramentas. Produtos de vidro são essenciais para a indústria automobilística bem como para as de arquitetura, eletrônica e elétrica. Combustível a base de óxido de urânio são essenciais para a indústria de geração de energia núcleo-elétrica. Cimento é essencial para a indústria da construção civil. Na realidade, é difícil imaginar um ramo industrial, mesmo aquele onde não esteja envolvida uma tecnologia de ponta, onde produtos cerâmicos não se encontrem envolvidos [1,2].

O segundo aspecto importante é o fato deste trabalho lidar com uma tecnologia de ponta: O Processamento Sol-Gel.

O processamento de material cerâmico via sol-gel é uma das áreas nobres onde, atualmente, mais se investe na busca de novos materiais e novas soluções tecnológicas. Tome-se como exemplo os materiais cerâmicos supercondutores. Atendo-se, no entanto, a um material de aplicação mais convencional, o trabalho aqui proposto, usa processamento sol-gel para obter esferas e pastilhas de alumina.

A alumina é a matéria-prima usada para obter o alumínio. Além desta aplicação, ela é comercializada sob várias formas e com múltiplas finalidades.

A alumina pode ser usada como absorvedores. Para tanto ela

precisa ter como característica principal a capacidade de adsorção tanto de gases quanto de líquidos. Esta capacidade é conferida à alumina pelas condições de processamento tanto químico quanto térmico. Estas condições é que vão gerar na alumina uma rede de porosidade fina onde a adsorção se processa. Nesta aplicação, a característica secundária é a forma como a alumina pode ser apresentada: como pó, como aglomerado, como esferas, como extrudados ou outra forma qualquer.

Como absorvedores as aluminas são aplicadas na secagem de gases e líquidos. Entre os gases pode-se citar: o ar, a amônia, o argônio, o hidrogênio, etc. Entre os líquidos: a gasolina, o querosene, certos óleos, hidrocarbonetos aromáticos, etc [2,3].

Como catalisadores as aluminas podem ser usadas na síntese de produtos onde a água participa como reagente ou como produto.

Quer como catalisadores quer como suporte de catalisadores o tipo de aplicação determinará a forma como a alumina será apresentada.

Para leitos catalisadores estacionários, por exemplo, é necessário o uso de esferas porque elas formam um leito com distribuição simétrica de cavidades e com permeabilidade uniforme. Elas não apresentam arestas que podem ser quebradas, gerando pó que, por sua vez, prejudica a permeabilidade do leito [4].

Em muitos tipos de leitos fluidizados há um requisito quanto ao diâmetro das esferas, cujo valor deve estar entre 1,5 e 5,0 mm. Outros requisitos são alta resistência mecânica e baixa densidade. É o caso dos leitos usados para purificação de gases de exaustão de máquinas [4].

A alta resistência mecânica vai evitar a geração de pós. A

baixa densidade implica numa redução da capacidade térmica da esfera de alumina, de modo que a temperatura de operação do catalisador nela contido, pode ser mais rapidamente atingida [4].

Como suporte de catalisador podem ser citados os catalisadores de craqueamento feitos de sílica e alumina e os catalisadores dessulfurizantes feitos de cobalto, molibdênio e alumina [3].

Além destas aplicações, da alumina também se faz pastilhas com alta densidade, nas dimensões aproximadas de 10 mm de diâmetro por 10 mm de altura.

As pastilhas têm aplicação na indústria nuclear. São usadas como isolantes térmicos nos extremos da coluna de pastilhas de UO_2 , das varetas combustíveis de um reator tipo PWR.

Para as pastilhas há um requisito de alta pureza química com relação a elementos tais como o boro que são elementos absorvedores de nêutrons e, por esta razão, indesejáveis.

E é com base nestas aplicações da alumina que este trabalho tem um terceiro aspecto importante: a proposição de uma solução tecnológica diferente das existentes para obter tanto as esferas quanto as pastilhas.

O processo proposto para obter as esferas de alumina difere do Processo de Gotejamento em Óleo Quente existente, no seguinte:

a) no meio de precipitação:

- usa uma solução amoniacal ao invés de um óleo;

b) na temperatura do meio de precipitação:

- é à temperatura ambiente ao invés de a $95^{\circ}C$;

c) nas condições de envelhecimento e lavagem das esferas:

- menor tempo de processamento;

d) no tipo de reação química:

- usa gelatinização externa ao invés de interna e

e) na estabilidade da solução de alimentação:

- é estável a temperaturas entre 25 e 95°C justamente por usar apenas gelatinização externa.

Os pontos em comum destes processos estão na obtenção de esferas com :

- a) alta superfície específica;
- b) alta resistência mecânica à compressão;
- c) alta esfericidade;
- d) estreita faixa de diâmetro;
- e) possibilidade de adição extra de elementos catalíticos;
- f) porosidade fina e/ou grossa e
- g) baixa ou alta densidade.

Existe um segundo processo de obtenção de esferas. Este processo consiste em causar a aglomeração física das partículas de alumina com auxílio de ligantes. Esta aglomeração é feita em equipamentos apropriados. Este processo difere do proposto ao produzir esferas com uma faixa de diâmetros ampla.

Um terceiro processo existente é bem específico. Ele é próprio para obter esferas com diâmetro superior a 5 mm. A aglomeração das partículas de alumina é feita por compactação em matriz especial.

Além da importância de apresentar um método de obtenção de esferas de alumina, este trabalho desenvolveu três maneiras distintas de obtenção de alumina com alta superfície específica e com tipos diferentes de alumina de transição.

Este trabalho possibilita, também, obter pastilhas de alumina sinterizadas em fornos convencionais, cuja temperatura máxima não ultrapassa 1500°C, nas quais a densidade pode superar 95% DT.

3. OBJETIVOS

O trabalho aqui descrito teve os seguintes objetivos:

- 1) Desenvolver um processo de fabricação de alumina de transição apropriada à fabricação de esferas;
- 2) Adaptar o Processo de Precipitação Gel à fabricação de esferas de alumina com as seguintes características:
 - a) diâmetros superiores a 1000 μm ;
 - b) faixa de diâmetro estreita;
 - c) resistência à compressão superior a 1 kg/esfera;
 - d) alta esfericidade e
 - e) superfície específica superior a 100 m^2/g e
- 3) Desenvolver um processo de fabricação de alumina-alfa apropriada à fabricação de pastilhas nas seguintes condições:
 - a) com a prensagem do pó de alumina sem uso de aglomerantes;
 - b) com a sinterização das pastilhas de alumina resultantes a uma temperatura inferior a 1700°C e um tempo inferior a 24 horas e
 - c) com densificação superior a 95% DT (DT - Densidade Teórica).

4. REVISÃO DA LITERATURA

A obtenção de esferas de alumina requer a solução de dois problemas. Um diz respeito às condições de processamento da matéria-prima, o pó de alumina, com características que resultem esferas com superfície específica alta e com alta resistência à compressão. O outro se refere ao procedimento de aglomeração das partículas do pó de alumina na forma de esferas regulares.

Já na obtenção das pastilhas, a técnica de aglomeração é dominada. O problema reside na obtenção de um pó que seja prensável sem aglomerantes e que sinterize a temperaturas inferiores a 1700°C e em tempos inferiores a 24 horas, atingindo densidades superiores a 95% DT.

Tendo em vista o exposto, na revisão da literatura serão considerados separadamente os processos de fabricação do pó de alumina e das esferas de alumina. Além disto, o Processo de Precipitação Gel será apresentado conforme sua concepção e aplicação originais. A partir deste quadro ficarão evidenciadas as adaptações efetuadas para se desenvolver um processo de obtenção do pó e das esferas de alumina.

4.1 Obtenção do Pó de Alumina

Alumínio é o metal mais abundante e o terceiro elemento mais abundante tendo uma participação de cerca de 7,5% do total dos elementos constituintes da crosta terrestre. É superado apenas pelo oxigênio (49,5%) e pelo silício (25,7%).

A bauxita, que é um óxido de alumínio representado por $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, é a matéria-prima para a produção de alumínio e é uma das formas mais comuns sob a qual se encontra o alumínio.

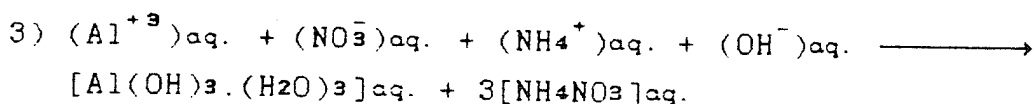
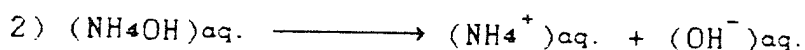
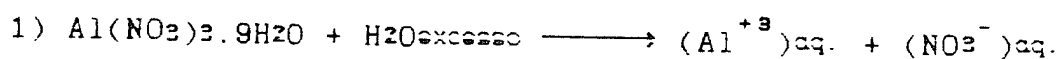
O alumínio combina prontamente com muitos elementos não metálicos, por exemplo, com oxigênio (Al_2O_3), com enxôfre

(Al_2S_3), com nitrogênio (AlN) e com halogênios (AlCl_3 , AlBr_3 e AlI_3). Seu principal estado de oxidação é três.

Por ser anfotérico, o alumínio forma sais e aluminatos. Ele reage tanto com ácidos (exceto com ácido nítrico) quanto com bases fortes.

O íon de alumínio, em solução aquosa, é hidratado. Por esta razão os sais de alumínio obtidos são formados de cristais hidratados. Este fato é representado no formulário químico, como exemplo, da seguinte forma: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

As soluções de nitrato de alumínio são ácidas, isto é, os íons de alumínio atuam como doadores de prótons. Assim, quando esta solução é misturada com outra solução doadora de hidroxilas, dá-se uma reação hidrolítica, total ou parcial, de formação de um óxido hidratado. Isto pode ser representado esquematicamente do seguinte modo:



A expressão óxido hidratado de alumínio aplicada ao composto $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, é imprópria por não representar um composto como o sal $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, onde as nove moléculas de água efetivamente hidratam o íon de alumínio e pertencem à molécula do sal em questão. De fato o que se tem são hidróxidos de alumínio com teores diferentes de água cuja representação como óxidos hidratados, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, já ficou universalizada. Assim, são classificadas duas aluminas hidratadas. Uma, o monohidrato representado por $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e a outra, um trihidrato, representado por $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Não existe um dihidrato [3].

Existem três variedades de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. A primeira é conhecida como $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \alpha$ (alumina-alfa trihidratada), também conhecida como hidrargilita ou gibbisita. A segunda é $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \beta$ (alumina-beta trihidratada), também conhecida como bayerita. A terceira é $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{nova } \beta$ (alumina-nova beta trihidratada), também conhecida como nordstrandita.

De $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ existem duas variedades. A $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \alpha$ (alumina-alfa monohidratada) ou bohemita e a $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \beta$ (alumina-beta monohidratada) ou diáspora.

As formas amorfas de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ obtidas a partir da precipitação de sais de alumínio e de aluminatos alcalinos recebem o nome genérico de géis de alumina, cujos constituintes são as fases amorfas e a bohemita coloidal, podendo aparecer um constituinte adicional que é a alumina trihidratada.

Dependendo das condições de precipitação dos géis, as aluminas resultantes deles vão diferir quanto [3] :

- à pureza;
- ao conteúdo de água de hidratação e
- às características físicas, especificamente textura e superfície específica.

A partir das condições de precipitação do ponto de vista do valor do pH , pode-se obter os seguintes géis:

- a) em pH abaixo de 7 :
 - gel amorfo;
 - gel com alta incorporação de impurezas iônicas;
 - teor de água : 3 moles de $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e
 - superfície específica reduzida.

b) em pH 9 :

- gel tipo bohemita;
- gel com facilidade de purificação;
- teor de água : 1,5 a 2,0 moles H_2O/Al_2O_3 ;
- cristalitos com tamanho da ordem de 50 \AA ;
- superfície específica variando entre 200 e $400 \text{ m}^2/\text{g}$, dependendo da temperatura de aquecimento e
- poros com diâmetros entre 50 e 100 \AA .

c) em pH maior que 10 :

- mistura de géis amorfos, tipo bohemita e, sobretudo, nordstrandita e gibbsita;
- teor de água : 2,5 a 3,0 moles H_2O/Al_2O_3 e
- superfície específica variando entre 400 e $500 \text{ m}^2/\text{g}$, dependendo da temperatura de aquecimento.

Além da condição do pH , tem-se, também, a temperatura, a pressão, o tempo de precipitação e o envelhecimento do precipitado, em que cada tipo de alumina é obtido.

Industrialmente $Al_2O_3 \cdot 3H_2O - \alpha$ é obtida diretamente pelo processo Bayer, o qual consiste em tratar a bauxita com um composto alcalino, por exemplo, solução $NaOH$, sob pressão, obtendo-se um aluminato de sódio ($Na_2Al_2O_4$) o qual sofre decomposição através de uma diluição e sementeamento com uma forma hidratada de alumina já existente, resultando na obtenção final da gibbsita. A este resultado se chega, também, deixando a solução de aluminato precipitar-se naturalmente.

A bayerita, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O - \beta$, pode ser preparada em laboratório por precipitação à temperatura ambiente, em um pH entre 10 e 13, partindo-se de um sol de alumínio ou de um aluminato de sódio. Esta alumina, no entanto, nunca é produzida numa forma pura, podendo vir contaminada com outras formas amorfas de alumina e mesmo bohemita. Outro fato importante é que se a bayerita sofrer prolongado envelhecimento no meio alcalino em que foi precipitada, ou mesmo houver uma elevação de

temperatura do meio, ela pode transformar-se totalmente em gibbsita.

A nordstrandita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - nova β , é produzida em laboratório em pH 7,5 e 9,0, através da precipitação de uma solução de cloreto ou de nitrato de alumínio com solução amoniacal. Normalmente contém teores de gibbsita e bayerita. Sua purificação é conseguida parcialmente através de demorado envelhecimento do gel obtido, em pH 13.

A bohemita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - α , além de existir na natureza pode ser produzida em laboratório, partindo-se do tratamento a altas temperaturas (140 a 375°C), sob a ação da água ou do vapor d'água, em uma autoclave, de uma alumina trihidratada.

A diáspora, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - β , além de existir na natureza, pode ser sintetizada hidrotermicamente em laboratório.

Do tratamento térmico dos géis de alumina, tanto dos monohidratados quanto dos trihidratados, advém formas de transição que antecedem a forma final e estável da alumina, conhecida como alumina-alfa (Al_2O_3 - α) e, também, como corindon.

O aquecimento de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - α (gibbsita) a 200°C ao ar ou no vácuo já mostra o aparecimento da fase χ (chi) que tem uma estrutura cristalina cúbica, sendo que toda transformação para esta fase acontece por volta de 400°C . A partir desta temperatura χ transforma-se lentamente em κ (kappa), de estrutura ortorrômbica, completando-se a transformação a 900°C . Desta temperatura até chegar a $1100/1200^\circ\text{C}$ tem-se a transformação total de κ para α (alfa), de estrutura romboédrica.

No caso de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - β (bayerita), com seu aquecimento ao ar tem-se as seguintes transformações:

η (eta, espinélio cúbica) de 200 a 400°C ;

θ (teta, monoclinica) de 400 a 900°C e

α (alfa) de 900 a 1100/1200°C.

Aquecendo a bayerita no vácuo tem-se:

ρ (rô, amorfa) de 200 a 400°C;

η (eta) de 400 a 500°C;

θ (teta) de 500 a 900°C e

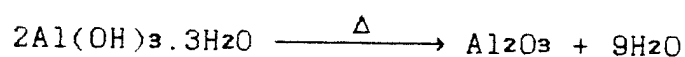
α (alfa) de 900 a 1100/1200°C.

No caso de α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (bohemita), o seu aquecimento a 400°C, ao ar ou no vácuo, leva a uma transformação progressiva para a fase γ (gama), de estrutura cúbica. Desta temperatura até 900°C, γ (gama) transforma-se progressivamente a δ (delta), de estrutura ortorrômbica. A mesma situação se verifica na transformação de δ (delta) para α (alfa), quando a temperatura atinge 1100/1200°C.

Para atender ao objetivo de obtenção de esferas de alumina com alta superfície, tem-se que produzir essencialmente alumina de transição, levando em conta as condições químicas e térmicas em que as aluminas de maior superfície específica são obtidas. E é no ajuste destas condições, com base na experiência obtida com a técnica do Processo de Precipitação Gel, que boa parte do estudo da obtenção será consumido.

Já o pó de alumina, que é usado para fazer as pastilhas, consiste de alumina-alfa ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha$).

Alumina-alfa é obtida do aquecimento do óxido hidratado de alumínio e isto se dá segundo a reação:



Assim, industrialmente, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha$ provém da calcinação de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \alpha$ em temperaturas entre 1100 e 1300°C. Esta alumina hidratada é produzida pelo Processo Bayer, já com um nível de pureza de acordo com a aplicação a qual se destina.

A alumina-alfa obtida como descrito acima apresenta o

inconveniente de necessitar de aglomerantes no processo de prensagem das pastilhas. Além disto, estas pastilhas só atingem densidades superiores a 95% DT quando a sinterização é feita a 1700°C durante cerca de 24 horas.

Para se chegar a uma alumina com características ótimas de prensagem e sinterização, é conveniente ter-se em mente em que consiste estas duas etapas de obtenção das pastilhas.

Sinterizar significa aumentar a coesão entre partículas de um pó, compactado ou não, isto a uma temperatura elevada, porém inferior à temperatura de fusão das partículas ou dos seus principais constituintes [5].

Todo processo de sinterização é imaginado ocorrer segundo três etapas sequenciais [5,6]. A primeira consiste em estabelecer um contato entre as partículas. Neste estágio a estrutura de poros existente é, cada vez mais, alterada pelo arredondamento dos poros. Isto tem como consequência um aumento na resistência da massa do pó, um decréscimo na resistividade elétrica, mas nenhuma mudança no volume total dos poros e, portanto, nenhuma densificação.

A segunda etapa caracteriza a densificação e o crescimento de grão. Aqui há um decréscimo no volume total de poros devido a uma diminuição no volume de alguns poros e mesmo uma eliminação total de outros poros. Neste estágio, mais e mais esferoidização dos poros, acontece.

A terceira etapa caracteriza ainda uma densificação, mas a uma taxa bem lenta. Nesta etapa o que se verifica é uma acentuação da esferoidização e isolamento dos poros e, finalmente, o fechamento deles.

Dentro desta visualização, a etapa de prensagem consistiria em dar o formato cilíndrico às pastilhas e em aumentar o contato inicial das partículas, facilitando o primeiro estágio de sinterização.

Entre os muitos fatores que influenciam a sinterização, a condição de processamento do pó de alumina tem um papel de destaque. Isto porque, no processamento da alumina, pode-se incorporar uma substância formadora de poros, a qual, após calcinação é eliminada, deixando atrás uma estrutura de poros. Esta estrutura de poros permite a desintegração das partículas em partículas muito menores e com muito mais energia superficial favorável ao processo de sinterização.

Outra forma de atuação no processamento do pó de alumina, leva em conta o fato da alumina apresentar várias formas cristalinas [7,8,9].

A transformação de fase da alumina é um processo que acontece por nucleação e crescimento do grão e tem alta energia de ativação.

A energia de ativação é usada na sua maior parte para ativar o processo de nucleação. Por causa disto, precisa-se de elevadas temperaturas para superar a barreira de alta energia de ativação necessária à nucleação, de modo a se ter, após a sinterização, corpos de alumina de alta densidade.

Existe uma técnica que usa o artifício de fornecer núcleos onde a transformação de fase vai se efetuar.

Os núcleos seriam partículas de alumina-alfa de dimensões coloidais (tamanho de partícula máximo de 1000 \AA) para serem efetivas como núcleo. Poderiam ser, também, de um óxido de um outro elemento, que tivesse, aproximadamente, a mesma estrutura cristalina da alumina-alfa.

Com a introdução prévia dos núcleos, toda energia que seria gasta para criá-los é transferida para o processo de crescimento do núcleo. Este artifício permite trabalhar com temperatura de sinterização sensivelmente mais baixa.

Assim, a nucleação artificial, intencional, altera favoravelmente a cinética de transformação da fase anterior à fase alfa, por exemplo, de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \theta$ para $\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha$, abaixando a temperatura necessária para tal transformação de cerca de 1215°C para cerca de 1050°C .

Com o abaixamento da temperatura de transformação, já a 1100°C , por exemplo, poder-se-ia obter pastilhas de alumina com alta densidade.

Ao semeamento intencional, prévio e isoestrutural é atribuído um efeito sobre a microestrutura do material prensado e sinterizado.

Pastilhas sinterizadas, provenientes de alumina não semeada, apresentam uma estrutura com rede vermicular, na qual ambos, poros e grãos são vizinhos, sendo os canais de poros da mesma ordem de grandeza dos grãos de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha$. Já as oriundas de alumina semeada têm microestrutura densa, com grãos de tamanho inferior a $1 \mu\text{m}$, com apenas alguns poros localizados nos pontos quádruplos.

Comprovando estes fatos sobre o semeamento Suwa, Y.& Roy, R.[9] descrevem a seguinte experiência :

- 1) Dispersão de um gel de bohemita (tamanho de partícula de aproximadamente 70 \AA) em água;
- 2) Peptização da bohemita dispersa com adição, gota a gota, de uma solução 1N de HNO_3 e constante agitação mecânica, até que se obtenha um sol claro;
- 3) Dispersão de partículas de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha$ (tamanho de partícula entre $0,2$ e $0,4 \mu\text{m}$) com água;
- 4) Peptização das partículas de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha$ com uma solução 1N HNO_3 ;
- 5) Adição da dispersão peptizada de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha$ ao sol de bohemita;
- 6) Homogeneização completa;

- 7) Gelatinização lenta acontecendo num período de 0,5 a 8 horas;
- 8) Obtenção de tabletes de gel;
- 9) Sinterização dos tabletes de gel segundo o programa:
 - a) atmosfera: ar;
 - b) taxa de aquecimento até 200°C: 1°C/min;
 - c) uma hora de patamar a 200°C;
 - d) taxa de aquecimento entre 200 e 500°C: 1,5°C/min;
 - e) taxa de aquecimento entre 500 e 800°C: 3°C/min;
 - f) taxa de aquecimento acima de 800°C: 10°C/min e
 - g) patamar na temperatura de sinterização escolhida: 1,67 hora e
- 10) Os resultados obtidos estão condensados na Tabela 1, que fornece a densidade aparente (g/cm^3) da alumina-alfa em função da temperatura e do teor de semente. Nesta tabela, o valor em parêntesis representa a porcentagem a que corresponde esta densidade aparente em relação à densidade teórica de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha$, que é igual a $3,986 \text{ g/cm}^3$.

Com relação ao conceito de densidade aparente cabe um esclarecimento. Densidade aparente é diferente da densidade total por excluir o volume dos poros abertos do volume total (volume dos poros abertos mais volume dos poros fechados mais volume da massa de alumina-alfa) do cálculo da densidade. Por causa disto a densidade aparente tende sempre a apresentar valores percentuais de densidade mais altos.

Messing, G. L. e co-autores [10,11] descrevem um método para produzir corpos de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha$ com densidade total em torno de 99% DT, sinterizando a 1200°C apenas. O processo de fabricação envolve a preparação de um sol de bohemita e a adição de até 2% em peso de partículas de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha$ com tamanho máximo de 1000 Å (0,1 μm). Como no processo de Suwa, Y. & Roy, R., os tabletes gel levados à sinterização apresentam grandes contrações, levando ao aparecimento de trincas.

Tabela 1 - Variação da densidade aparente de tabletes de alumina-
 alfa com o teor de semente e com a temperatura de
 sinterização.

Teor de Semente (%) em peso)	Temperatura (°C)				
	800	1000	1200	1300	1450
0	3,29(82,5)	3,30(82,8)	3,91(98,0)	3,91(98,0)	3,90(98,0)
0,08	-	-	3,94(98,8)	3,94(98,8)	3,96(99,3)
0,16	-	-	3,95(99,1)	3,93(98,6)	3,96(99,3)
0,40	-	-	3,97(99,6)	3,94(98,8)	3,94(98,8)
0,50	3,27(82,0)	3,37(84,5)	3,97(99,6)	-	-
0,80	-	-	3,97(99,6)	3,97(99,6)	-
2,70	-	-	3,94(98,8)	3,81(95,6)	-

Yeh, T. S. & Sacks, M. D. [8] tentando resolver o problema de trincas dos tabletes, propõem um processo diferente. Por este processo uma suspensão de partículas de Al_2O_3 - α com tamanho de partículas de 1000 \AA é preparada com um teor de 25% em peso. Esta suspensão é vazada num molde poroso, em cujos poros o líquido é filtrado, gerando um compacto. Este é seco a cerca de 90°C por 24 horas, calcinado a 500°C por uma hora e sinterizado em temperaturas maiores ou iguais a 1150°C . Com este processo não se tem uma gelatinização prévia e proposital do sol. Aqui o sol transforma-se num gel pela ação da secagem. Neste processo, o fator inibidor das trincas é atribuído ao vazamento da suspensão no molde poroso que possibilita obter o compacto a 500°C com cerca de 69% DT de densidade. Além disto, assim procedendo, evita-se as transformações de fase que, se por um lado são responsáveis pela densificação devido à diminuição progressiva dos volumes das fases, por outro lado são responsáveis pelo aparecimento das trincas, devido às taxas diferenciadas de encolhimento verificadas nas mudanças volumétricas. Com este processo se chega a uma densidade total de 99,2% DT, sinterizando a 1150°C por 2 horas.

Vê-se, pelas experiências relatadas, que uma alta densificação das pastilhas de alumina vai depender do histórico de fabricação do pó de alumina. Este histórico inclui saber:

- a) se ele provém de um processamento sol-gel ou não;
- b) se ao ser processado houve semeamento isoestrutural prévio ou não;
- c) se houve adição de formador de poros;
- d) qual o grau de moagem aplicado ao pó calcinado;
- e) qual o tratamento térmico aplicado ao pó e
- f) as condições de prensagem e sinterização do pó.

4.2 Obtenção de Esferas de Alumina

Foram identificados três métodos básicos de obtenção de

esferas de alumina [4,12,13].

Um dos métodos usa a compactação do pó de alumina em matrizes com formato adequado, seguindo-se um tratamento térmico para consolidar as partículas. Este método encontra grande aplicação quando se deseja obter esferas de alguns centímetros de diâmetro.

Outro método se baseia na granulação de partículas do pó de alumina. Por este método, um pó de alumina hidratada, possivelmente na presença de um ligante, é aglomerado na forma de esferas em um equipamento adequado (tambor rotativo, mesa vibratória, correia transportadora, etc.). Além da presença do ligante, usa-se diversos tipos de líquidos para dar uma consistência apropriada à mistura pó de alumina/ligante na etapa de granulação.

Uma outra maneira de obter esferas se baseia no processamento sol-gel. Por este processo é necessário preparar uma dispersão coloidal na qual o tamanho máximo das partículas dispersas é de 1000Å , a qual recebe o nome de sol. Este sol, então, é transformado num outro tipo de dispersão coloidal denominado gel, resultante da aglomeração e precipitação das partículas do sol.

A precipitação das partículas do sol pode ser causada por um outro sol de carga elétrica contrária ou por uma base, caso as partículas do sol sejam carregadas positivamente. Pode ainda ser realizada pela evaporação do líquido contido no sol.

A obtenção de esferas de alumina pelo processo sol-gel consiste em preparar um sol de alumínio, misturar a este sol um agente gelatinizador o qual é uma base hidrolisável a quente e gotejar esta mistura em óleo quente. As esferas gel resultantes devem ser envelhecidas, lavadas, secadas e calcinadas.

Em linhas gerais os métodos encontrados na literatura são os acima descritos. Algum detalhamento só foi encontrado sob a forma de patentes, como se vê a seguir.

4.2.1 Relato de experiências com o processo de granulação de partículas de pó de alumina

A patente da firma alemã KALI-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT [13] foi requerida para um processo de obtenção de esferas de alumina com diâmetro variando entre 1,5 e 5,0 mm para uso como suporte de catalisador. Outras características que as esferas apresentam são:

- a) superfície específica entre 30 e 60 m²/g;
- b) resistência à abrasão alta, com perda de menos do que 2% de material e
- c) resistência à compressão de até 12 kg/esfera.

Por este método patenteado, uma mistura de alumina hidratada e fuligem (na forma de pó com tamanho de partícula inferior a 400 Å) é granulada com a adição de uma solução de amônia. As esferas resultantes são secadas à temperatura ambiente durante mais de 48 horas, calcinada primeiro a 250°C, depois a 500°C e finalmente a 1000/1200°C.

A composição da mistura granulada é a seguinte:

- solução NH₃ máximo 2% em peso: 30 a 60 % em peso da massa sólida e
- fuligem: máximo 1% em peso da massa sólida.

Este método, no entanto, apresenta o inconveniente de não poder produzir esferas com estreito controle do diâmetro. Além disto, a geração de quantidade significativa de esferas com trincas e mesmo quebradas é comum.

O método de granulação permite fazer esferas de alta

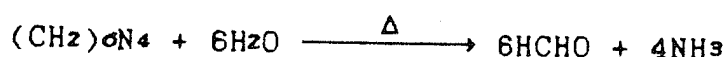
superfície específica. Para isto, como descreve outra patente [14], é necessário partir de uma mistura de alumina parcialmente ativada (superfície específica com valor aproximado de $260 \text{ m}^2/\text{g}$), com uma alumina hidratada, ambas devidamente moídas, para resultar num tamanho de partículas entre 10 e $18 \mu\text{m}$, e com água. As esferas resultantes são envelhecidas a aproximadamente 100°C por 2 a 10 horas. Faz-se uma secagem a 120°C e uma calcinação a 450°C . Estas esferas têm aproximadamente $400 \text{ m}^2/\text{g}$ de superfície específica. Neste processo não é usado um ligante. Este é substituído pela capacidade das partículas de se rehidratarem e se tornarem coláveis.

4.2.2 Relato de experiências com o processo sol-gel de obtenção de esferas de alumina

Quando se deseja obter esferas com estreita faixa de diâmetros, com alta esfericidade e com superfície lisa, usa-se o processamento sol-gel. Segundo patente requerida [4] esferas com tais características são obtidas quando se prepara uma mistura constituída de:

- a) um sol de alumínio;
- b) carbono, na forma de fuligem ou de uma substância natural tipo pó de serra e amido;
- c) alumina hidratada e/ou alumina ativada, com tamanho de partícula de aproximadamente $10 \mu\text{m}$;
- d) uma solução de uma base hidrolisável, no caso, Hexametenotetramina $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ e
- e) opcionalmente um composto parcialmente solúvel em água de um metal com características catalíticas

e goteja-se esta mistura em óleo quente (60 a 100°C). As gotas desta mistura mantêm a forma esférica no óleo, onde são imiscíveis, devido ao efeito da tensão interfacial entre dois meios, o que leva as gotas a assumirem um volume mínimo, no caso, o volume de uma esfera. Neste meio quente o Hexametenotetramina sofre a seguinte reação de hidrólise:



onde se dá a liberação de hidroxilas necessárias à precipitação do hidróxido de alumínio.

No óleo quente, as esferas gel devem permanecer por cerca de 10 horas para que a reação de precipitação se complemente, caracterizando o que se chama de envelhecimento. Em seguida são submetidas a novo envelhecimento por cerca de 6 horas em solução levemente amoniacal, possivelmente para rehidratação da alumina gel. Posteriormente lava-se cuidadosamente as esferas gel com água, seca-se a 120°C e calcina-se por 1 hora a 350°C e a 800°C por tempo não estipulado.

A composição testada da mistura em termos comparativos com a massa final de Al_2O_3 é:

a) sol de alumínio	20 a 25% em peso;
b) alumina hidratada	35 a 80% em peso;
c) pó de serra	0 a 30% em peso;
d) hexametilenotetramina	não especificada.

O sol de alumínio é preparado a partir da digestão de alumínio granulado com HCl. Tem um teor de 100 gAl/l (aproximadamente 3,7 molar).

As esferas resultantes têm:

a) diâmetro médio	3,0 a 3,7 mm;
b) densidade	0,4 a 0,7 g/cm ³ ;
c) resistência à compressão	5 a 9 kg/esfera;
d) resistência à abrasão	< 2% de pó e
e) superfície específica	90 a 140 m ² /g.

Outro método patenteado [12], usando a técnica do gotejamento em óleo quente, consiste em preparar uma mistura suficientemente fluida de alumina hidratada e água, gotejar

esta mistura dentro do óleo quente (60 a 95°C), deixar as esferas envelhecerem em água quente para causar maior rehidratação, secar e calcinar.

A alumina hidratada usada deve ter tamanho de partícula menor que 5 μm ; deve sofrer uma ativação prévia de modo a ter alta superfície específica (cerca de 260 m^2/g) e, com estas características, apresentar uma outra, que é a capacidade de se rehidratarem e se tornarem coláveis.

O gotejamento em óleo quente acelera a rehidratação e com isto favorece a colagem das partículas dentro da gota, resultando em esfera suficientemente resistente ao manuseio posterior. Portanto, a reação que ocorre neste processo é a reação de rehidratação que é exotérmica.

Em princípio, a única inconveniência deste processo é a dependência de uma alumina ativada com tamanho de partícula muito pequeno e, por causa disto, muito cara. Como vantagem tem-se a obtenção de esferas com alta resistência à compressão e alta superfície específica, como mostra a Tabela 2.

Na Tabela 2 mostra-se a dependência de certas características das esferas com o tamanho de partícula da alumina hidratada. Para o caso da resistência à compressão, vê-se que o maior valor da resistência foi conseguido com o tamanho de partícula da alumina hidratada de 1 μm e não com o de 7 μm .

4.3 Processo de Precipitação Gel

4.3.1 Descrição sucinta do processo

O Processo de Precipitação Gel foi desenvolvido pela firma alemã NUKEM, originalmente visando a fabricação do elemento combustível do reator a alta temperatura (HTGR).

Tabela 2 - Variação das características das esferas com o tamanho de partícula da alumina hidratada.

Características das esferas	Tamanho de partícula da alumina hidratada	
	7 μm	1 μm
a) Diâmetro (mm)	3,3	3,3
b) Densidade solta (g/cm^3)	0,49	0,41
c) Superfície específica (m^2/g)	380	328
d) Resistência à compressão(kg/esf)	4,8	10

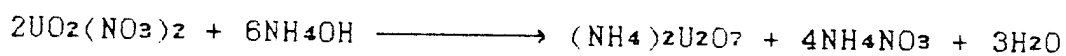
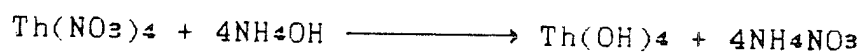
Trata-se de um processo químico a úmido onde gotas contendo o metal de interesse são solidificadas por reação química de precipitação de um hidróxido metálico com amônia .

A solução contida nas gotas, denominada de "Solução de Alimentação" é composta de uma solução de nitrato de uranilo, de uma solução de nitrato de tório parcialmente neutralizada, de uma solução de Álcool Polivinílico(PVA), de álcool etílico e de fuligem.

As gotas são geradas num sistema mecânico constituído de um vibrador ao qual está acoplado um bocal dosador com diâmetro específico.

Ao se desprenderem do bocal, as gotas assumem uma forma cada vez mais esférica ao caírem na direção da atmosfera amoniacal existente na coluna de vidro do equipamento "Coluna de Precipitação" (Figuras 1 e 2).

Ao passarem pela atmosfera amoniacal, dá-se a reação de precipitação de tório e urânio, cujas reações globais podem ser representadas do seguinte modo simplificado:



Com estas reações químicas forma-se uma película de característica gelatinosa ao longo da superfície da gota, conferindo-lhe resistência mecânica ao choque desta com a superfície da solução amoniacal contida na Coluna de Precipitação.

As gotas ao afundarem na solução amoniacal continuam a sofrer reação de precipitação, devido à difusão da amônia através da película gel inicialmente formada.

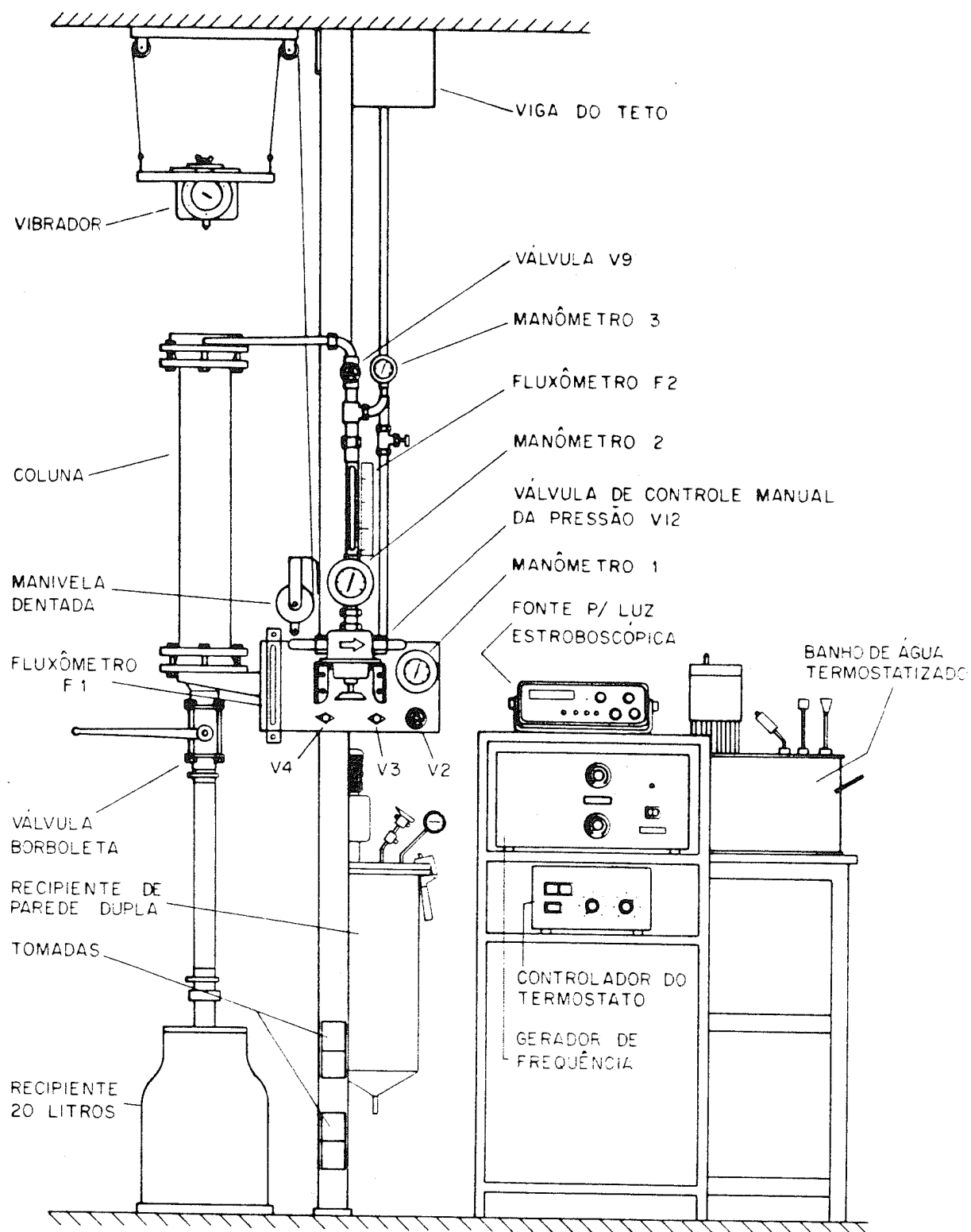


Figura 1 - Desenho esquemático da Coluna de Precipitação no seu conjunto.

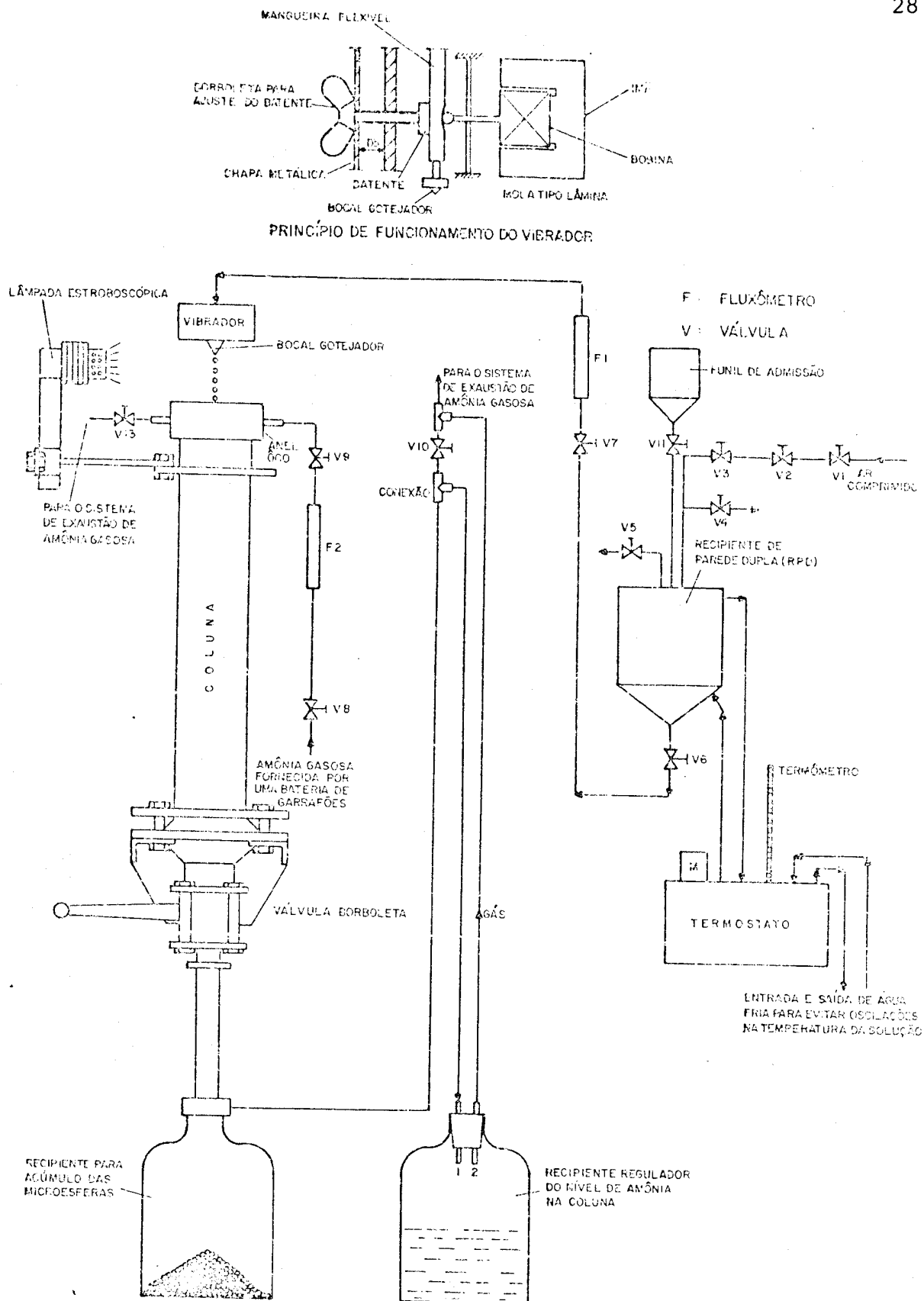


Figura 2 - Desenho esquemático mostrando o funcionamento da Coluna de Precipitação.

Tem-se, deste modo uma transformação de um sol para um gel.

As gotas endurecidas dá-se o nome de microesferas gel.

As microesferas gel sofrem um tratamento de lavagem para retirar os íons nitratos presentes e um tratamento térmico para retirar os produtos orgânicos introduzidos, ocasião em que se ajusta as características físicas desejadas nelas (porosidade, densidade, resistência à compressão e superfície específica).

4.3.2 Descrição de cada etapa do processo

Etapa 1: Preparação das soluções de tório, urânio e de PVA

A sobrevivência da gota ao impacto com a superfície da solução amoniacal na Coluna de Precipitação depende basicamente da velocidade com a qual a película gel se forma e da natureza elástica do gel formado.

Para alterar a velocidade de formação da película gel usa-se atuar na natureza das soluções dos metais constituintes. Assim, ao invés de realizar a precipitação a partir de uma solução verdadeira, faz-se com uma dispersão coloidal denominada sol.

No caso específico da produção de microesferas contendo tório e urânio, prepara-se um sol apenas com o tório, introduzindo o urânio como uma solução verdadeira.

Para aumentar a natureza elástica do gel usa-se o PVA (Álcool Polivinílico), responsável pela diminuição da deformação quando do choque.

Preparação de um sol de tório

A matéria-prima para produção de um sol pode ser um sal, um óxido ou um oxalato do metal desejado.

Os passos essenciais na produção de um sol são a remoção de uma grande parte dos íons nitratos e, a seguir, a formação de pequenos cristalitos de óxidos do metal.

Vários processos são conhecidos para preparar um sol [15,16,17,18,19]:

1) Desnitretação térmica de um sal

Há uma decomposição do nitrato e, ao mesmo tempo, crescimento dos cristalitos os quais precisarão, posteriormente, de apenas uma pequena quantidade de nitrato para estabilizar o sol.

2) Remoção dos ânions por eletrodialise

Geralmente a diálise é realizada em temperaturas elevadas de modo a haver um crescimento dos cristalitos, simultaneamente à eliminação dos ânions.

3) Remoção dos ânions por troca iônica

4) Remoção dos ânions por extração por solvente

Igualmente realizada em temperaturas elevadas pelas mesmas razões já citadas.

5) Peptização de um precipitado gel

Este é o método mais antigo de obtenção de sol de tório. Por este método faz-se uma precipitação de um hidróxido de tório com amônia a temperatura ambiente. Segue-se uma cuidadosa lavagem com solução amoniaca e água, de modo a eliminar praticamente todo o nitrato. Ao precipitado lavado aplica-se uma peptização com ácido nítrico, com razão NO_3/Th controlada em temperaturas elevadas para haver crescimento do

cristalito.

No caso do Processo de Precipitação Gel o método de preparação do sol de tório consiste em neutralizar parcialmente uma solução de nitrato de tório com solução amoniacal, a uma temperatura de 95°C e concentrar o sol resultante por destilação.

A Figura 3 mostra esquematicamente a montagem empregada.

O sol produzido é caracterizado quanto a:

- pH ;
- condutividade e
- teor em tório.

O sol, assim produzido, tem boa estabilidade à temperatura ambiente.

Preparação da solução de urânio

A preparação da solução de urânio consiste em dissolver o sal de urânio numa quantidade de água suficiente para resultar numa solução com a concentração em urânio desejada e filtrar (Figura 4).

Esta solução é caracterizada quanto a :

- pH;
- condutividade e
- teor em urânio.

É uma solução estável.

Preparação da solução PVA

O PVA, Álcool Polivinílico, é um composto orgânico fornecido pela firma HOECHST sob a especificação MOWIOL 56-98[20].

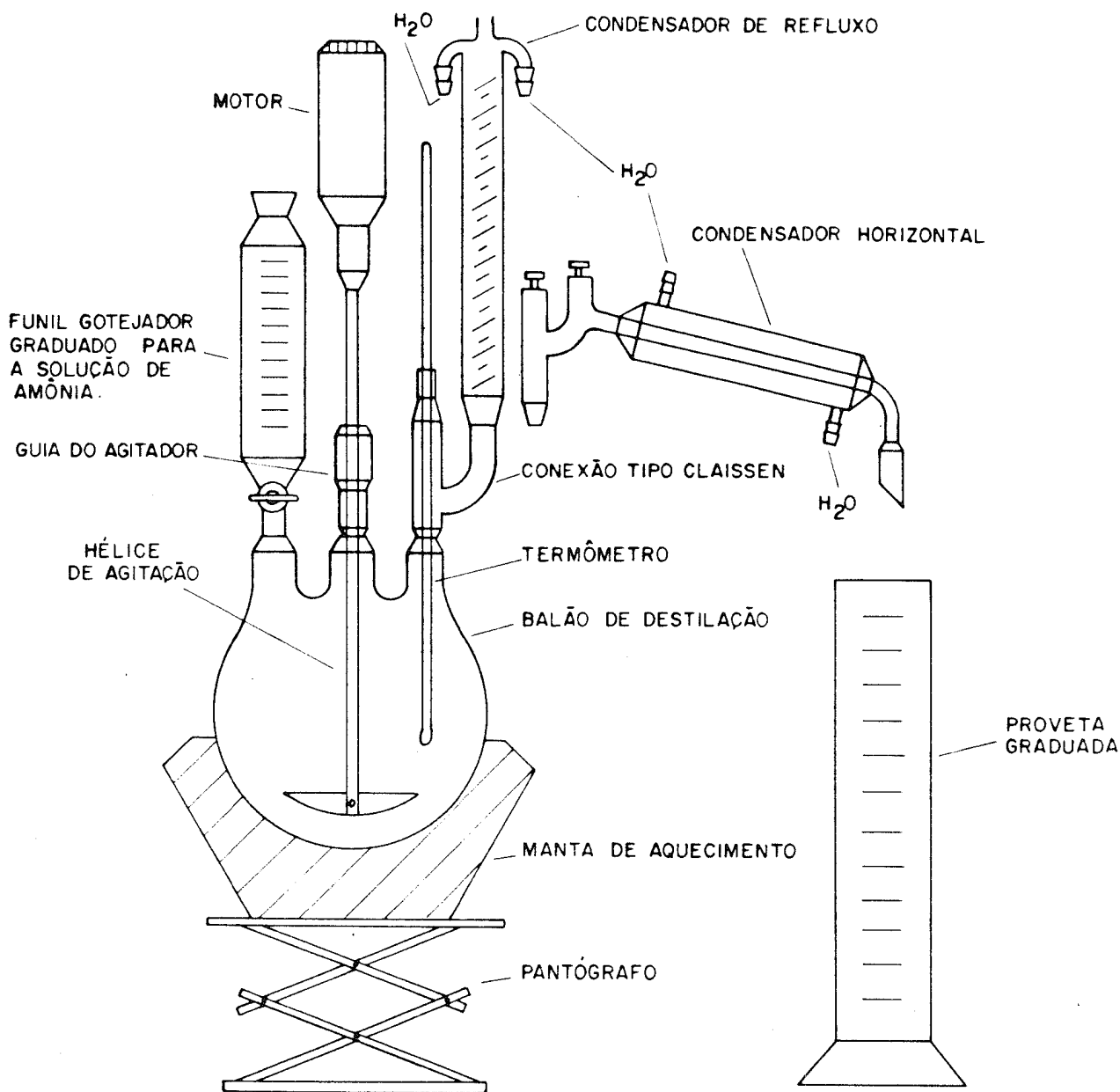


Figura 3 - Desenho esquemático do equipamento usado na preparação da solução de nitrato de tório pré-neutralizada.

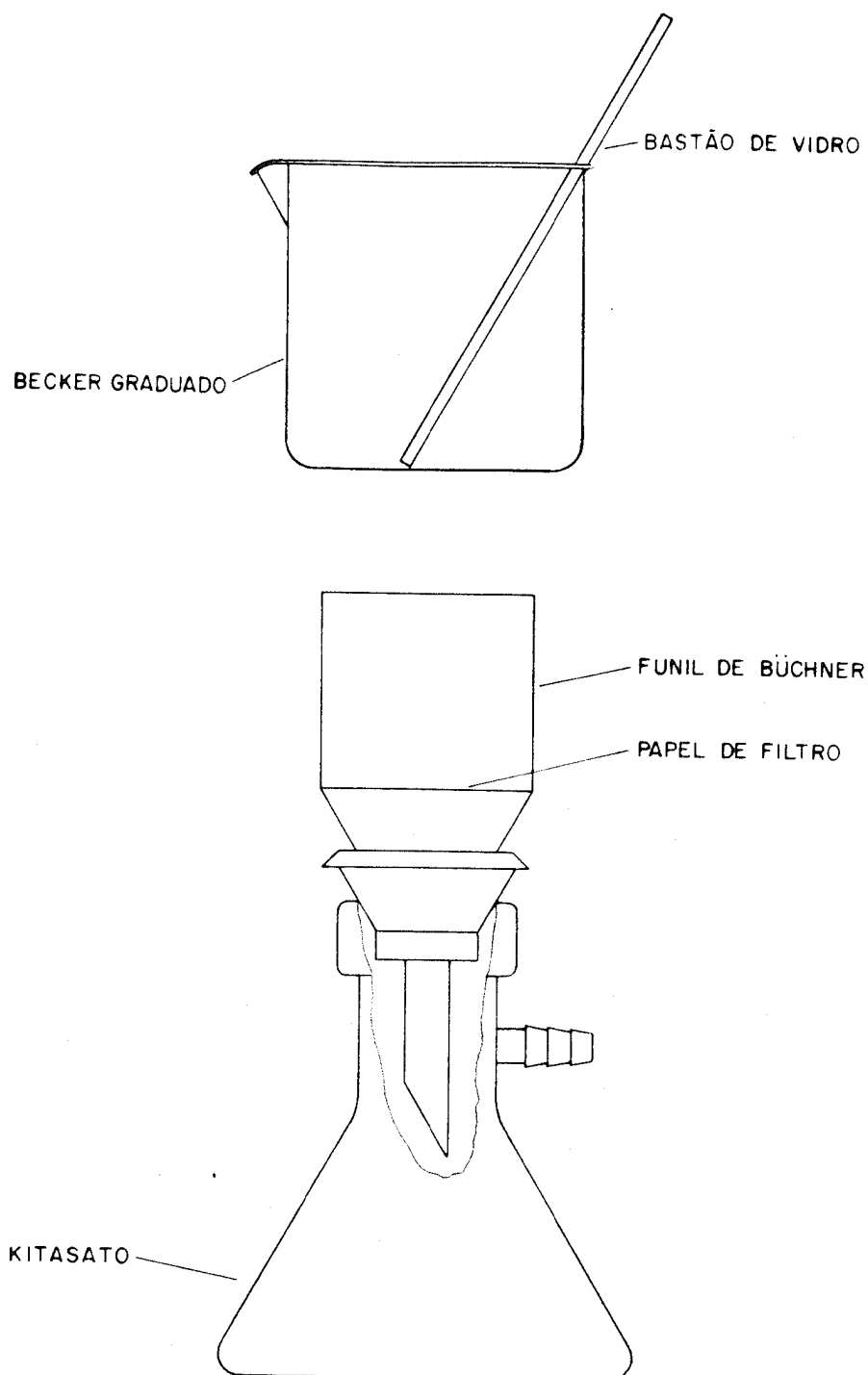
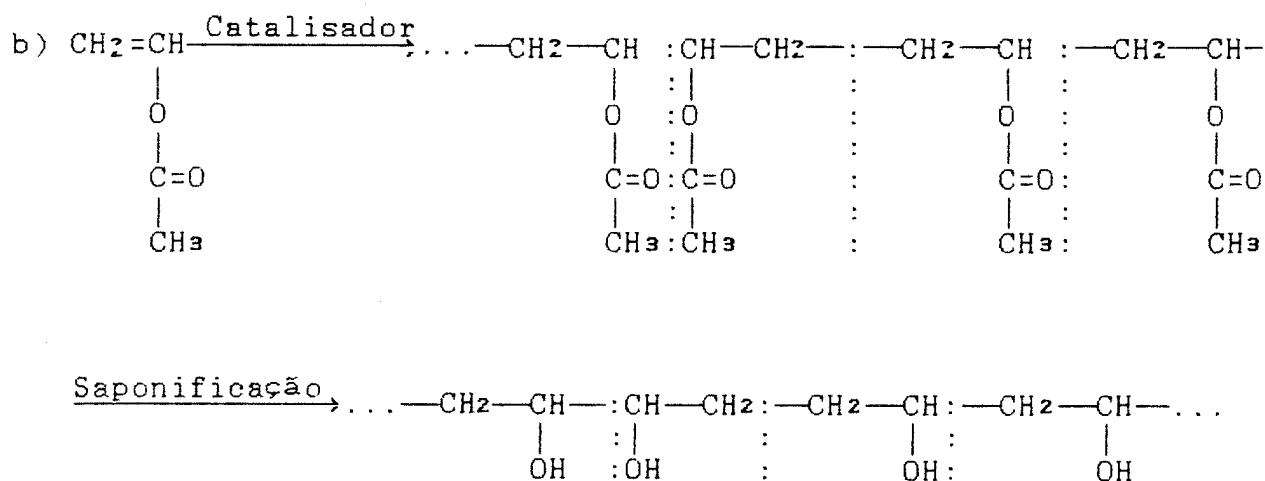
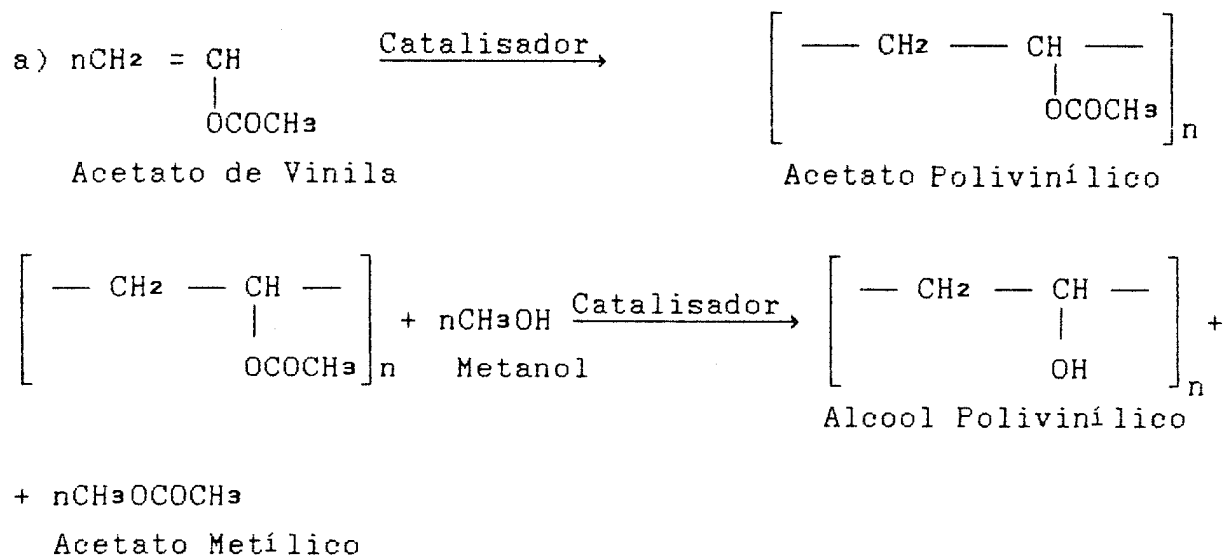


Figura 4 - Desenho esquemático do equipamento de preparação de solução de nitrato de urânio.

Trata-se de um polímero proveniente do monômero acetato de vinila, $C_4H_6O_2$, que como acetato polivinílico sofre uma reação de saponificação para formar o Alcool Polivinílico. Tais reações podem ser representadas de dois modos [20]:



Dependendo do grau de polimerização e de saponificação, obtém-se tipos diferentes de álcool polivinílico quanto à tendência de cristalização, especialmente, quanto à viscosidade na solução aquosa. Assim, o número 98 no código do material significa um grau de saponificação de 98% molar o qual causa um alto grau de cristalinidade e uma baixa solubilidade em água à temperatura ambiente. O número 56 é

uma medida relativa para o grau de polimerização, informando sobre a viscosidade de uma solução aquosa com 4% de um tipo de MOWIOL a 20°C (por exemplo, MOWIOL 56-98, tem 56×10^{-3} Pa.s) [20]. Esta viscosidade alta é a propriedade favorável procurada, uma vez que ela facilita o gotejamento de microesferas gel.

A produção da solução PVA consiste em misturar a massa de PVA e de água calculadas a uma temperatura de 95°C. A mistura é feita em um balão de destilação com três bocas paralelas, equipado com condensador de refluxo e um sistema de agitação. O aquecimento é feito por um banho-maria termostaticado durante 2 horas.

A Figura 5 mostra a montagem utilizada.

As soluções PVA são cristalinas e têm estabilidade inferior a três meses. São caracterizadas quanto ao teor de PVA.

Etapa 2: Preparação da solução de alimentação

Os constituintes da solução de alimentação são:

- sol de tório;
- solução de urânio;
- solução PVA;
- álcool etílico;
- fuligem e
- água.

O sol de tório e a solução de urânio contêm os metais de interesse. A solução PVA tem a função de aumentar a viscosidade da solução de alimentação, conferir maior elasticidade à microesfera gel e introduzir porosidade nas microesferas através do carbono.

O álcool etílico entra na solução de alimentação com a função de estabilizá-la impedindo que haja precipitação de um

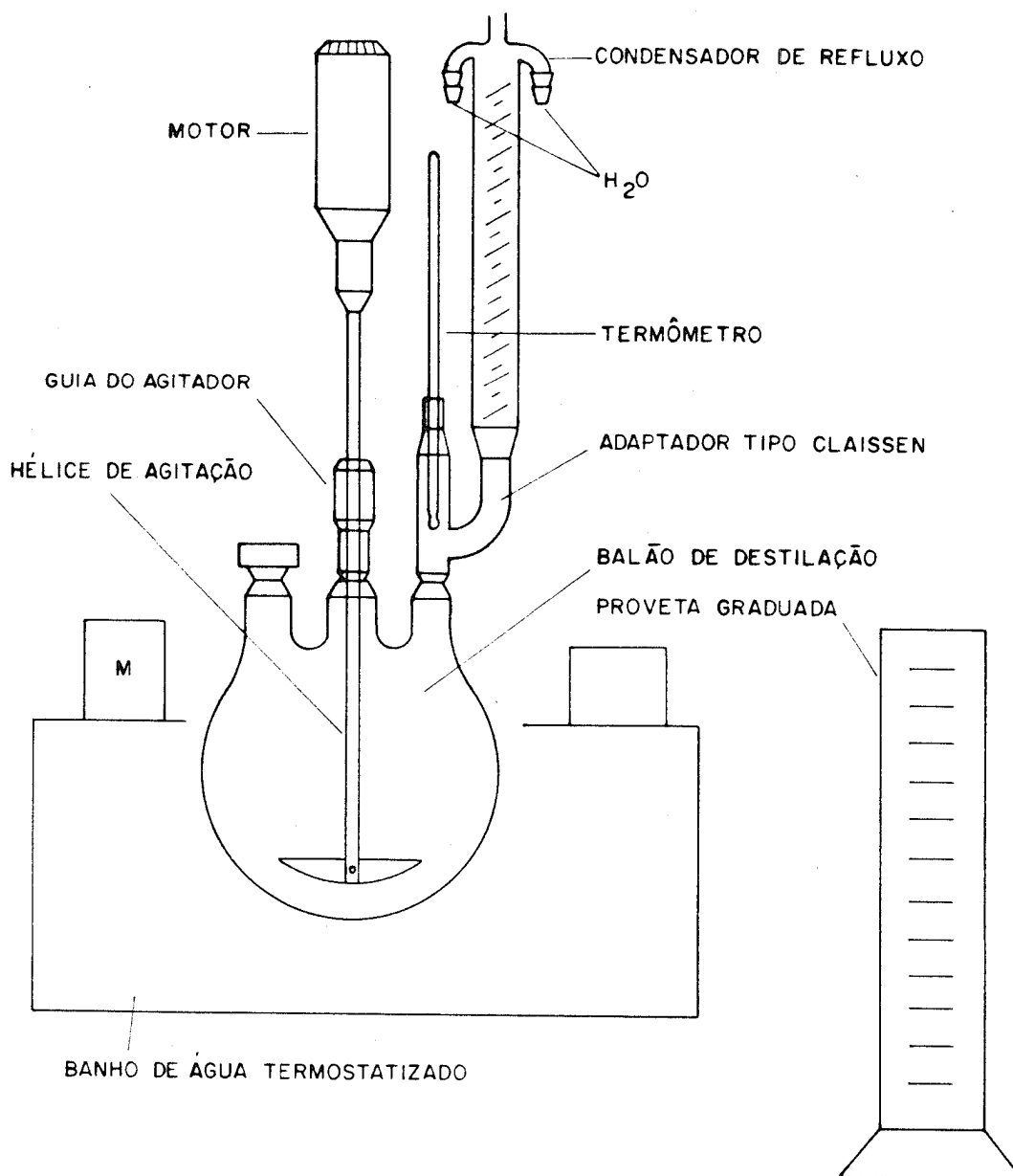


Figura 5 - Desenho esquemático do equipamento de preparação da solução PVA.

hidróxido de tório e urânio durante a formação da gota. Ele atua na interface formada pela solução do tório, urânio, PVA e partículas de fuligem. Além disto, introduz porosidade através do carbono.

A fuligem tem a função de gerar porosidade adequada para as características de prensagem da microesfera.

A água destilada serve para ajustar a concentração desejada em metal na solução de alimentação.

A solução de alimentação é preparada na montagem mostrada na Figura 6, sob agitação de 10000 rpm.

O sistema de agitação possui uma cabeça trituradora especial que causa a desaglomeração da fuligem, permitindo obter uma dispersão homogênea das suas partículas.

A solução de alimentação mostrou ser estável por tempo superior a 15 horas.

Etapa 3: Produção das gotas de solução de alimentação

A solução de alimentação é carregada no Recipiente de Parede Dupla do equipamento "Coluna de Precipitação", mostrado nas Figuras 1 e 2. Neste recipiente, a solução é mantida sob agitação branda numa temperatura controlada por um banho-maria termostatizado.

Além do Recipiente de Parede Dupla ao qual está acoplado um banho-maria termostatizado, a Coluna de Precipitação é composta de:

- Recipiente para acúmulo das microesferas gel;
- Válvula borboleta;
- Coluna de vidro;
- Vibrador com bocal dosador;

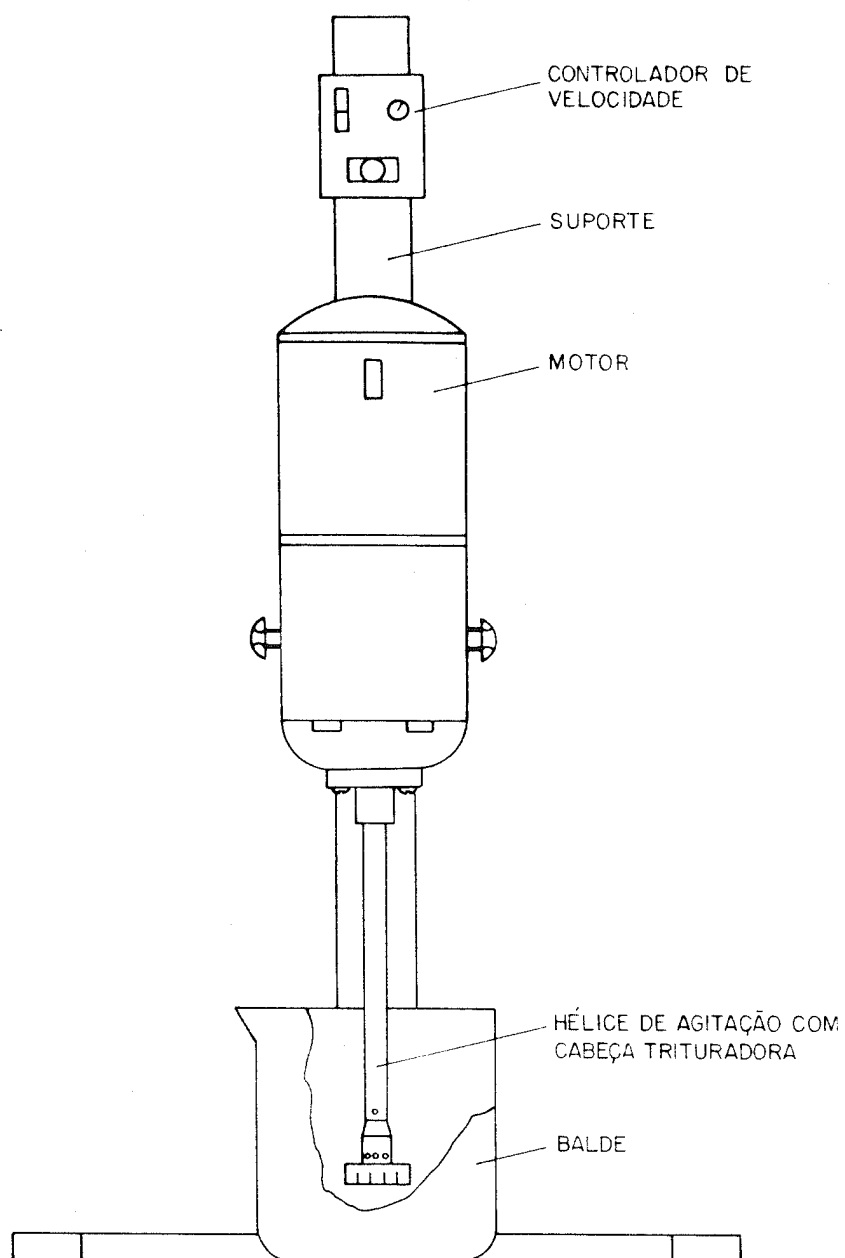


Figura 6 - Desenho esquemático do equipamento usado na preparação da solução de alimentação.

- Lâmpada estroboscópica;
- Sistema de exaustão;
- Fluxômetros, válvulas e manômetros;
- Sistema de ar comprimido;
- Recipiente regulador do nível de amônia na coluna;
- Sistema de fornecimento de NH_3 ;
- Fonte para a luz estroboscópica;
- Gerador de frequência e
- Controlador do termostato.

Por ação do ar comprimido, injetado no Recipiente de Parede Dupla, a solução de alimentação é transportada até o bocal dosador através de uma mangueira. Passa antes por um fluxômetro que controla a vazão desejada.

A mangueira que liga o Recipiente de Parede Dupla ao bocal dosador é comprimida por um sistema vibrador, mostrado em detalhe na Figura 2. Com isto o filete de solução sofre estrangulamento a intervalos de tempos. Estas seções estranguladas de líquido, sob pressão, são forçadas a passarem por um bocal que funciona como um redutor do diâmetro da mangueira. No orifício do bocal, então, as gotas se formam e se desprendem, tornando-se esféricas ao longo da queda.

A formação das gotas é visualizada com o auxílio da luz estroboscópica, podendo ser ajustada pela atuação na vazão.

O ajuste da vazão é feito através do afastamento do batente do sistema vibrador e/ou pela atuação na pressão do ar comprimido no Recipiente de Parede Dupla.

As frequências características de gotejamento são: 800, 1000 e 1200 gotas por segundo, no caso das microesferas.

Etapa 4: Reação química na gota

As gotas de solução de alimentação ao caírem, passam por uma atmosfera de amônia situada no topo da coluna de vidro. Esta amônia chega através de um tubo conectado a um fluxômetro, a uma vazão de aproximadamente 450 l/h, sendo aspirada do outro lado do anel ôco por um sistema de exautão (ver Figura 2).

Na atmosfera amoniacal acontece a reação química de precipitação de um hidróxido de tório e urânio na superfície da gota, formando uma película gel.

As gotas afundam numa solução amoniacal onde a reação química prossegue, devido à difusão da amônia através da película, sendo recolhidas num recipiente plástico conectado à coluna de vidro.

Às gotas endurecidas dá-se o nome de microesferas gel.

A reação química das gotas com amônia fornecida externamente, caracteriza o processo como sendo de gelatinização externa.

Obtém-se microesferas gel com as características:

- diâmetro médio: 750 μm ;
- desvio padrão máximo: 30 μm .

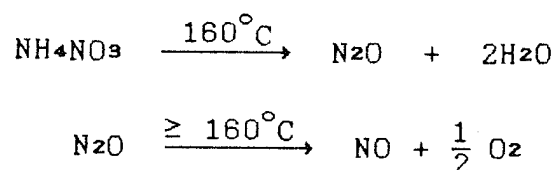
Etapa 5: Lavagem das microesferas gel

A reação de precipitação gera como subproduto íons nitratos e íons amônios.

Se os íons nitratos não forem retirados antes que as microesferas gel sofram tratamento térmico, corre-se o risco de destruí-las por fragmentação.

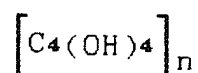
A fragmentação é causada pela decomposição explosiva do

nitrato já a 160°C segundo a reação:



O oxigênio ao formar-se está na forma atômica e é muito reativo.

Por outro lado o PVA também sofre decomposição a 160°C, com a formação de um peróxido muito reativo, cuja fórmula é:



Assim o oxigênio atômico formado reagindo com o peróxido resulta numa reação explosiva que destrói as microesferas.

Para evitar a destruição das microesferas, procede-se a uma eliminação dos íons nitratos através de uma lavagem cuidadosa com solução levemente amoniacal (Figura 7).

Dados típicos mostram que é suficiente lavar as microesferas cinco vezes durante quinze minutos por lavagem, usando um volume de solução de lavagem igual a uma vez e meia o volume de microesfera gel.

Etapa 6: Secagem das microesferas gel

As microesferas gel lavadas são submetidas a uma secagem à temperatura de 180°C, ao ar, por 15 horas.

A secagem é realizada em bandejas estáticas, numa estufa convencional.

As microesferas de Th/U mantêm a forma esférica e permanecem individuais, sem colarem umas nas outras.

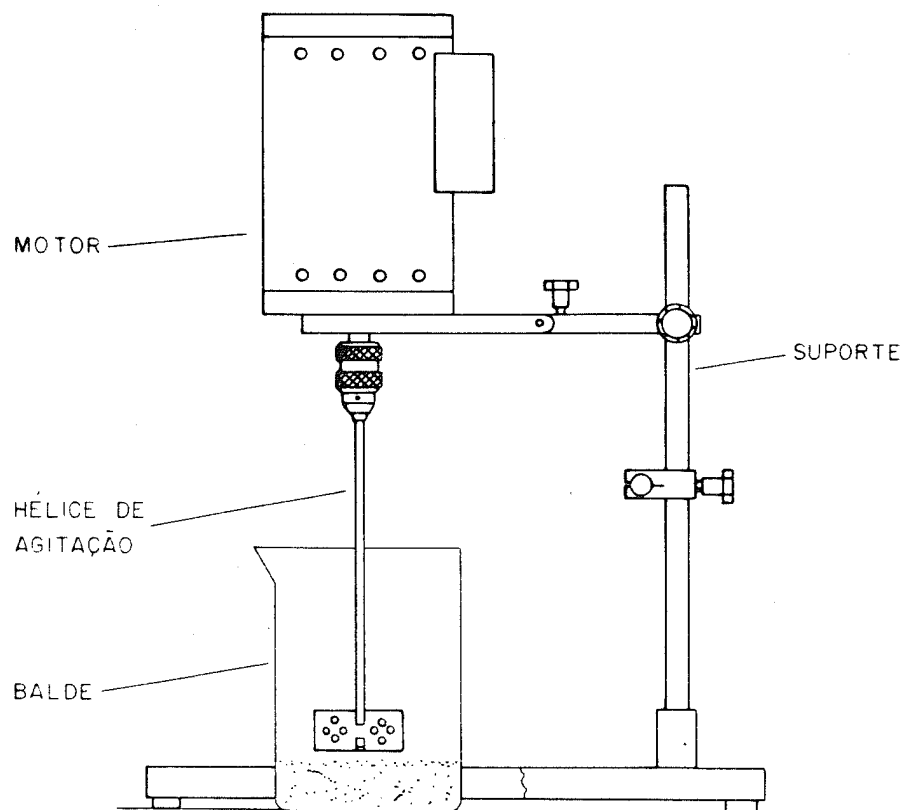


Figura 7 - Desenho esquemático do equipamento usado no tratamento de lavagem.

Observa-se uma acentuada redução do tamanho inicial.

Etapa 7: Calcinação das microesferas secas

A calcinação é realizada ao ar, em bandejas estáticas, em fornos que atingem 1200°C. A temperatura empregada é de 900°C por 2 horas.

Com a calcinação elimina-se quase que a totalidade do carbono. Em seu lugar fica uma porosidade homogeneamente distribuída na microesfera. Por causa disto, as microesferas não estilhaçam quando submetidas à compactação na forma de pastilhas.

Não estilhaçando mas, ao contrário, transformando-se numa placa densa e compacta, as microesferas impedem a formação de uma porosidade grosseira na pastilha resultante. Com isto obtém-se pastilhas com densidade final alta (superior a 95% da densidade teórica).

A porosidade resultante é responsável por uma baixa resistência à compressão das microesferas (cerca de 1 N/microesfera). Isto vai refletir na necessidade de pressões de compactação das pastilhas da ordem de, no máximo, 4 ton/cm².

Com a calcinação ajusta-se, também, a superfície específica das microesferas, cuja influência na etapa de sinterização não mostrou ser significativa.

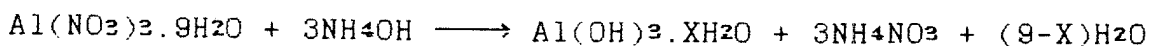
Com a calcinação, a microesfera reduz o diâmetro para 300 µm.

5. PROCESSOS PROPOSTOS

5.1 Processo de Aglomeração das Partículas de Alumina na Forma de Esferas

O processo proposto, a exemplo daquele descrito no item 4.3, é um processo químico a úmido onde gotas contendo alumínio, tanto na forma de íons quanto na de óxido são solidificadas por reação química de precipitação de um hidróxido de alumínio com amônia.

Também aqui se prepara uma solução de alimentação. E as gotas desta solução são geradas no mesmo sistema mecânico descrito no item 4.3.2 ao qual se acopla um bocal de 2650 μm de diâmetro. Outros bocais maiores são possíveis. As gotas, ao se desprenderem do bocal, assumem uma forma cada vez mais esférica ao caírem na direção da atmosfera amoniacal existente na coluna de vidro. Ao passarem pela atmosfera amoniacal, dá-se a reação de precipitação de um hidróxido de alumínio na sua superfície, cuja reação global pode ser representada do seguinte modo:



onde X pode assumir os valores 1 e 3 em função do valor pH do meio de precipitação e de sua temperatura.

A reação de precipitação do hidróxido aqui, também, forma uma película de característica gelatinosa ao longo da superfície da gota, conferindo-lhe resistência mecânica ao choque com a superfície da solução amoniacal na coluna de vidro.

As gotas afundam na solução amoniacal e continuam a sofrer reação de precipitação devido à difusão da amônia através da película gel inicialmente formada.

As esferas gel resultantes têm que ser lavadas, secadas e calcinadas pelas mesmas razões descritas em 4.3.2. Antecedendo à lavagem, aplica-se um envelhecimento às esferas gel em solução amoniaca para causar mais precipitação e rehidratação da fase sólida presente na esfera.

A caracterização que se faz na esfera gel, seca e calcinada é a seguinte:

- a) diâmetro médio da amostra;
- b) desvio padrão da amostra;
- c) esfericidade - medida pela razão entre o maior e o menor diâmetro da esfera, determinados em posições diametralmente opostas;
- d) defeitos superficiais - trincas, achatamento, "gêmeas" (caracterizadas pela união de uma esfera e de uma microesfera), etc.;
- e) densidade aparente - obtida a partir de um volume definido de esferas;
- f) resistência à compressão - determinada em testes de compressão uniaxial aplicados a cada esfera, expressa em kg/esfera ou kg/mm^2 , onde a área considerada é a seção transversal onde ocorre a ruptura;
- g) superfície específica - medida pelo método de adsorção gasosa, também conhecido por Método BET (Brunauer - Emmet - Teller) e
- h) redução volumétrica - expressa em % e dada pela razão entre os diâmetros gel, seco e calcinado.

O processo proposto para aglomeração de partículas de alumina na forma de esferas utilizará:

- a) um sol de alumínio preparado a partir de uma solução de nitrato de alumínio parcialmente neutralizada a quente e conforme descrição de preparação de um sol no item 4.3.2. Este método de preparação difere daquele descrito no item 4.2.2 que parte da digestão de grânulos de alumínio com HCl. Iguala-se, no entanto, nos níveis de concentração no sol que é em torno de 3,5 molar;

- b) uma fase sólida de alumina hidratada em substituição à fuligem do Processo de Precipitação Gel, embora esta também possa ser incorporada;
- c) uma solução PVA, preparada como descrito em 4.3.2;
- d) álcool etílico, caso se comprove a sua necessidade como estabilizador da solução de alimentação;
- e) um doador de amônia, a uréia $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$, para causar gelatinização interna à gota, caso se confirme a sua necessidade;
- f) uma solução de alimentação preparada como descrito em 4.3.2;
- g) o equipamento Coluna de Precipitação como descrito em 4.3.2, porém com a simplificação causada pela exclusão do medidor de fluxo. Com esta exclusão passa-se a ter o circuito: Recipiente de Parede Dupla - Mangueira - Válvula de Esfera - Bocal;
- h) gotejamento à temperatura ambiente e em meio amoniacal, ao invés de em óleo quente;
- i) envelhecimento das esferas gel no meio de precipitação por 2 horas;
- j) envelhecimento das esferas gel em solução amoniacal a uma temperatura entre 80 e 100°C, por uma hora;
- k) lavagem das esferas gel com solução amoniacal por uma hora e meia;
- l) secagem das esferas ao ar, em bandejas estáticas, a cerca de 200°C, por aproximadamente 2 horas e
- m) calcinação em bandejas estáticas em temperatura suficientemente alta para ativação da esfera.

5.1.1 Processos para obtenção de pó de alumina de transição

A preparação do gel de alumina hidratada é feita a partir de uma solução de nitrato de alumínio, segundo três procedimentos distintos. A escolha de um dos procedimentos para a obtenção da fase sólida é feita em função do valor de superfície específica que se deseja.

5.1.1.1 Neutralização a quente de uma solução de nitrato de alumínio

Este procedimento consiste em:

- a) preparar uma solução de nitrato de alumínio;
- b) neutralizar esta solução de nitrato de alumínio com amônia concentrada, a 98°C. A montagem usada é a mesma para a preparação de um sol descrita em 4.3.2;
- c) adicionar a amônia gota a gota em tempo determinado;
- d) deixar o precipitado gel envelhecer por meia hora a 98°C, após a adição da amônia;
- e) secar o precipitado gel a 200°C por cerca de 10 horas;
- f) calcinar o gel seco na temperatura/tempo de ativação e
- g) moer a alumina calcinada em moinho de disco de aço, por 2 minutos, de modo que o tamanho da partícula fique muito abaixo de 100 μm .

5.1.1.2 Neutralização a frio de uma solução de nitrato de alumínio

Este procedimento consiste em:

- a) preparar uma solução de nitrato de alumínio;
- b) neutralizar a solução de nitrato de alumínio com amônia concentrada à temperatura ambiente. A montagem usada é constituída por um tambor onde a solução de amônia é colocada e por um funil gotejador, através do qual a solução de nitrato de alumínio é gotejada na amônia;
- c) deixar o precipitado gel envelhecer por meia hora, à temperatura ambiente, logo após a precipitação;
- d) secar o precipitado gel a 200°C, por cerca de 10 horas;
- e) calcinar o gel seco na temperatura/tempo de ativação e
- f) moer a alumina calcinada em moinho de disco de aço, por 2 minutos de modo que o tamanho da partícula fique muito abaixo de 100 μm .

5.1.1.3 Neutralização a frio de um sol de alumínio

Este procedimento consiste em:

- a) preparar um sol de alumínio com concentração aproximada de 3,5 molar e $2,0 < pH < 2,5$, segundo procedimento descrito em 4.3.2;
- b) gotear o sol de alumínio com bocal dosador de 300 μm , seguindo o procedimento de obtenção de microesfera gel descrito em 4.3.2;
- c) envelhecer o gel resultante em solução levemente amoniacal, a 98°C , por 1 hora, na montagem de preparação de um sol descrita no item 4.3.2;
- d) lavar o gel com solução levemente amoniacal por 1,5 hora, segundo procedimento de lavagem descrito em 4.3.2;
- e) secar o gel a 200°C , por cerca de 10 horas;
- f) calcinar o gel seco na temperatura/tempo de ativação e
- g) moer a alumina calcinada em moinho de disco de aço, por 2 minutos, de modo que o tamanho da partícula fique muito abaixo de 100 μm .

5.2 Processo de Aglomeração das Partículas de Alumina Alfa na Forma de Pastilhas

A aglomeração das partículas é feita por compactação numa prensa hidráulica de dupla ação.

A prensa possui matriz cilíndrica com diâmetro de 11,1mm, comprimento de 100mm, punção superior móvel, punção inferior fixo, com a dupla ação sendo obtida pela flutuação da matriz.

A prensa pode atingir até 11 ton/cm^2 de pressão de compactação.

As pastilhas, após a prensagem, atingem densidade da ordem de 50 a 70% DT. Estas pastilhas são então sinterizadas ao ar, em um forno de sinterização tubular que pode atingir cerca de 1500°C . O programa de sinterização pode usar uma taxa de

aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ou uma taxa maior quando se deixa o aquecimento acontecer segundo a inércia do forno.

Quando a temperatura atinge o valor desejado, ela é mantida constante pelo tempo que se deseja.

Após sinterização, determina-se a densidade da pastilha, geometricamente e através do método de penetração/imersão com xilol, o qual é mais exato e registra valores de densidade um pouco maiores.

O valor de densidade pode ser expresso em termos percentuais em relação à densidade teórica da alumina que é igual a $3,986 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Normalmente se apresenta o valor de densidade total. Muitas vezes, porém, é costume apresentar-se a densidade aparente que difere da total por excluir do cálculo desta a contribuição da porosidade aberta da pastilha.

5.2.1 Processo para obtenção de pó de alumina-alfa semeada

O processo tem as seguintes etapas:

- a) calcinar 376g de nitrato de alumínio a 1400°C por 2 horas;
- b) moer o pó de alumina resultante em um moinho de disco de aço por 2 minutos de modo a se ter o máximo de partículas com tamanho próximo a $0,1 \mu\text{m}$;
- c) usar estas partículas de alumina como semente;
- d) preparar uma solução de nitrato de alumínio composta de:
 - 289g de nitrato de alumínio por litro da solução;
 - 134g de uréia por litro da solução e
 - 3,85g de semente por litro da solução;
- e) usar para a preparação o equipamento de preparação da solução de alimentação descrito no item 4.3.2;
- f) colocar a solução de nitrato de alumínio, preparada na alínea d), no balão de três bocas da montagem de preparação de um sol, mostrada no item 4.3.2;

- g) adicionar 272g de solução concentrada de amônia por cada litro de solução de nitrato de alumínio, gota a gota;
- h) iniciar o gotejamento da amônia só quando a solução de nitrato de alumínio, sob agitação, atingir 98°C ;
- i) concluir o gotejamento das 272g de amônia em 15 minutos;
- j) adicionar 192g de água destilada por litro da solução de nitrato de alumínio, logo após a adição da amônia, gota a gota;
- k) deixar o precipitado gel resultante envelhecer por 30 minutos, logo após a adição da água;
- l) secar o gel a 200°C por cerca de 10 horas;
- m) calcinar o gel seco na condição temperatura/tempo a ser determinada;
- n) moer a alumina calcinada num moinho de disco de aço de modo que as partículas tenham tamanho muito abaixo de $10\ \mu\text{m}$ e
- o) caracterizar a alumina resultante quanto a:
 - fases presentes;
 - tamanho de partículas e
 - grau de impureza.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 Materiais

São relacionados neste ítem os reagentes, equipamentos, vidrarias e materiais diversos utilizados no trabalho.

6.1.1 Reagentes

Os reagentes usados no trabalho apresentam grau de pureza analítica na sua maioria. Os principais são:

- a) nitrato de alumínio [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$];
- b) solução NH_3 - mín. 25% em peso;
- c) NH_3 gás;
- d) álcool polivinílico (PVA);
- e) álcool etílico [$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$];
- f) uréia [$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$];
- g) HNO_3 ;
- h) H_2SO_4 e
- i) água destilada.

6.1.2 Equipamentos

- a) Coluna de Precipitação;
- b) Agitador Ultra Turrax;
- c) Agitador de Hélice;
- d) Banho-maria Termostatzado;
- e) Moinho de Disco de Aço;
- f) PHmetro, Condutivímetro, etc.;
- g) Estufas de Secagem;
- h) Fornos de Calcinação;
- i) Prensa Hidráulica;
- j) Medidor de Superfície Específica;
- k) Medidor de Densidade;
- l) Mantas de Aquecimento e
- m) Fornos de Sinterização/Dilatômetro.

6.1.3 Vidrarias

- a) Bécheres;
- b) Provetas;
- c) Balões de Destilação;
- d) Condensadores de Refluxo Vertical e Horizontal;
- e) Termômetros, Kitazatos, Trompa de Vácuo;
- f) Bandejas Refratárias e
- g) Funil de Separação.

6.1.4 Materiais diversos

Papel de filtro, papel pH , plataforma de elevação, garras, pinças, luvas, etc.

6.2 Métodos

São descritos, a seguir, os métodos e procedimentos adotados no trabalho.

6.2.1 Métodos de análise das características físicas e químicas

- a) Determinação da faixa de diâmetro de esferas

O diâmetro das esferas foi medido no equipamento Comparador Ótico. Foram feitas cerca de 20 medidas de uma amostra de esferas. Destas medidas foram determinados o diâmetro médio e o desvio padrão da amostra. O resultado foi expresso em termos de uma faixa de diâmetro dada por:

diâmetro médio + desvio padrão e diâmetro médio-desvio padrão

- b) Determinação da distribuição granulométrica de partículas de pó de alumina

A distribuição granulométrica foi feita no equipamento SEDYGRAPH 5000 ET. O resultado é apresentado na forma de uma

curva de distribuição percentual de tamanho das partículas.

c) Determinação da superfície específica

Foi determinada no equipamento denominado MEDIDOR DE SUPERFÍCIE BET, que usa o princípio da adsorção gasosa, desenvolvido por Brunauer-Emmet-Teller.

d) Determinação da densidade total de pastilhas

Esta determinação foi feita pelo método de penetração/imersão com xilol ou pela determinação geométrica através da medida da massa e do cálculo do volume da pastilha. O uso de um ou do outro método dependeu da rapidez de resposta que se desejava.

e) Identificação de fases

Esta análise foi feita por difratometria de raios-X.

f) Identificação de impurezas

Pode ser feita tanto por via úmida quanto por via instrumental tipo difratometria de raios-X. No trabalho foram realizadas por via instrumental.

g) Determinação da perda de massa por análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica permite saber:

- a) qual a perda total de massa quando uma amostra é aquecida a uma certa temperatura e
- b) se no processo está ocorrendo uma reação exotérmica ou endotérmica e em qual temperatura estas reações se passam.

O gráfico originado desta análise chama-se termograma. A maneira de interpretar os resultados obtidos a partir da

análise termogravimétrica (TG) e da análise térmica diferencial (DTA) está apresentada no Anexo 1. O resultado final desta análise está mostrado nas Figuras 8, 9 e 10, para cada tipo de alumina obtido.

6.2.2 Procedimento de identificação dos produtos gerados neste trabalho

Cada tipo de alumina na forma de pó recebe um código de identificação formado pela letra P seguida de números. No caso destas aluminas terem sido apenas secadas o código não apresenta outras letras após o número. Se, no entanto, o mesmo material sofreu tratamento em temperaturas diferentes, seu código apresenta as letras sequenciais A, B, C, D, E, F, etc., caracterizando este fato. Exemplo:

Alumina pó	
gel:	P - 2458
seca:	P - 2458
calcinação a: 200°C	P - 2458 A
300°C	P - 2458 B
400°C	P - 2458 C

As esferas recebem o mesmo tipo de identificação. As pastilhas são identificadas a partir do pó de alumina que as gerou.

6.2.3 Procedimento de avaliação da faixa operacional das variáveis influentes na obtenção de esferas e de pastilhas de alumina

Em todos os processos propostos onde foram identificadas variáveis que afetavam as características desejadas no produto, assumiu-se a seguinte metodologia:

1) realização de testes preliminares;

- 2) estabelecimento das condições em que se obtém o produto, mesmo que este não apresente todas as características desejadas;
- 3) definição, com base na experiência, de todas as variáveis que não interferem com as características desejadas no produto e daquelas que podem interferir;
- 4) seleção das variáveis que efetivamente interferem;
- 5) avaliação das variáveis escolhidas que efetivamente interferem. O valor da variável com o qual se obteve a(s) melhor(es) característica(s) é adotado e passa a ser constante, substituindo o valor determinado nos testes preliminares, para efeito da avaliação das demais variáveis. E, assim, sucessivamente.

A título de exemplo, pode-se considerar que nos testes preliminares as variáveis encontradas foram A, B, C e D, com os seus respectivos valores a, b, c e d. Iniciando a investigação, por exemplo, com A, implica manter constantes B, C e D.

Supondo que na investigação resulte que o valor a_3 , seja o valor com o qual foi obtido a(s) melhor(es) característica(s) do produto, ele passa a substituir o valor preliminar a e é mantido constante para a avaliação dos demais parâmetros.

Para a avaliação da variável B, estariam fixados a_3 , c e d. A investigação novamente mostra que o valor b_4 é o melhor. Ele, então, substitui b e é mantido constante na avaliação das demais variáveis.

Procedendo de maneira igual para as variáveis restantes tem-se:

Variável	Valor Preliminar	Valor Pesquisado
A	a	a ₃
B	b	b ₄
C	c	c ₆
D	d	d ₁

A partir da definição de a_3 , b_4 , c_6 e d_1 , realiza-se um teste de reprodutibilidade, para verificar se, com estes valores, consegue-se reproduzir as características de duas ou mais bateladas do produto.

7. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

7.1 Obtenção de Alumina de Transição

São apresentados os resultados obtidos nos três métodos distintos de obtenção de alumina de transição e as considerações para a escolha do método de fabricação da fase sólida.

7.1.1 Neutralização a quente de uma solução de nitrato de alumínio

Por este procedimento 2600g de nitrato de alumínio (correspondendo a 353g de Al_2O_3) foram dissolvidas em 1500g de água destilada, resultando em 3100 ml de solução. Esta solução foi neutralizada a quente ($98^\circ C$) por 1600 ml de amônia concentrada, a qual foi gotejada totalmente em 70 minutos. O gel resultante permaneceu a $98^\circ C$ por 30 minutos. Em seguida foi seco a $230^\circ C$ por 10 horas, calcinado a $400^\circ C$ por 2 horas ao ar e moído no moinho de disco de aço por 2 minutos.

O valor de superfície específica determinado foi de $291 \text{ m}^2/\text{g}$.

Por difratometria de raios-X foram identificadas as seguintes fases cristalinas desta alumina:

Fase predominante: bohemita ($Al_2O_3 \cdot H_2O - \alpha$)

Fases em menor quantidade ou traços: $Al_2O_3 - \delta$, $Al_2O_3 - \theta$,
 $Al_2O_3 - \gamma$ e $Al_2O_3 - \eta$.

Mostra-se na Figura 8 os resultados da análise termogravimétrica da alumina obtida. Nota-se deste termograma o seguinte:

- a) a partir de $500^\circ C$ não há mais perda de massa;
- b) entre $300^\circ C$ e $500^\circ C$ perda máxima de 5% da massa;
- c) um pico endotérmico a $150^\circ C$, denotando, sobretudo, perda

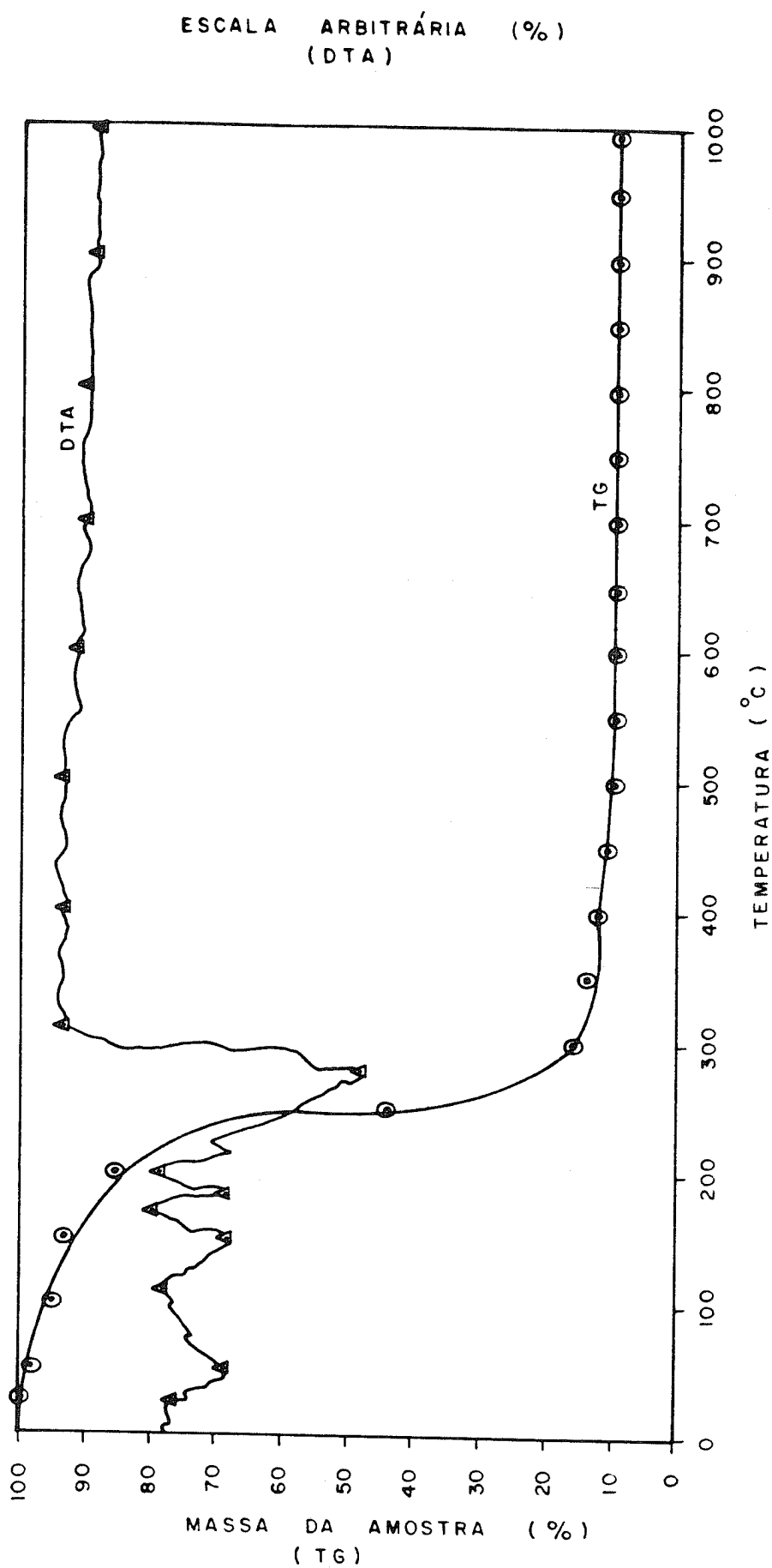


FIGURA 8 - TERMOGRAMA DA ALUMINA OBTIDA POR NEUTRALIZAÇÃO A QUENTE

de água fisicamente ligada e de um pico endotérmico a 300°C , denotando a perda de água quimicamente ligada.

O método mostrou-se reproduzível com a obtenção de um novo material a 400°C com superfície específica de $309\text{ m}^2/\text{g}$. Este mesmo material, calcinado na temperatura de 300°C onde ocorre o pico endotérmico, resultou numa superfície específica de $307\text{ m}^2/\text{g}$.

7.1.2 Neutralização a frio de uma solução de nitrato de alumínio

Por este procedimento 2500g de nitrato de alumínio (correspondendo a 339g de Al_2O_3) foram dissolvidos em 1800g de água destilada, resultando em 3250 ml de solução. Esta solução foi neutralizada à temperatura ambiente por 3000 ml de amônia concentrada, à qual se adicionou a solução de nitrato de alumínio, gota a gota. O gel resultante foi deixado envelhecer por 40 minutos no meio de precipitação. Em seguida foi seco a 230°C por 10 horas, calcinado a 400°C por 2 horas ao ar e moído no moinho de disco de aço por 2 minutos.

O valor de superfície específica determinado foi de $207\text{ m}^2/\text{g}$.

Por difratometria de raios-X foram identificadas as seguintes fases cristalinas da alumina a 230°C :

Fase predominante: bohemita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \alpha$)

Fases em menor quantidade ou traços: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \beta$.

Mostra-se na Figura 9 os resultados da análise termogravimétrica da alumina obtida. Nota-se deste termograma o seguinte:

- a) a partir de 500°C não há mais perda de massa;
- b) entre 300 e 500°C perda máxima de 5% da massa;

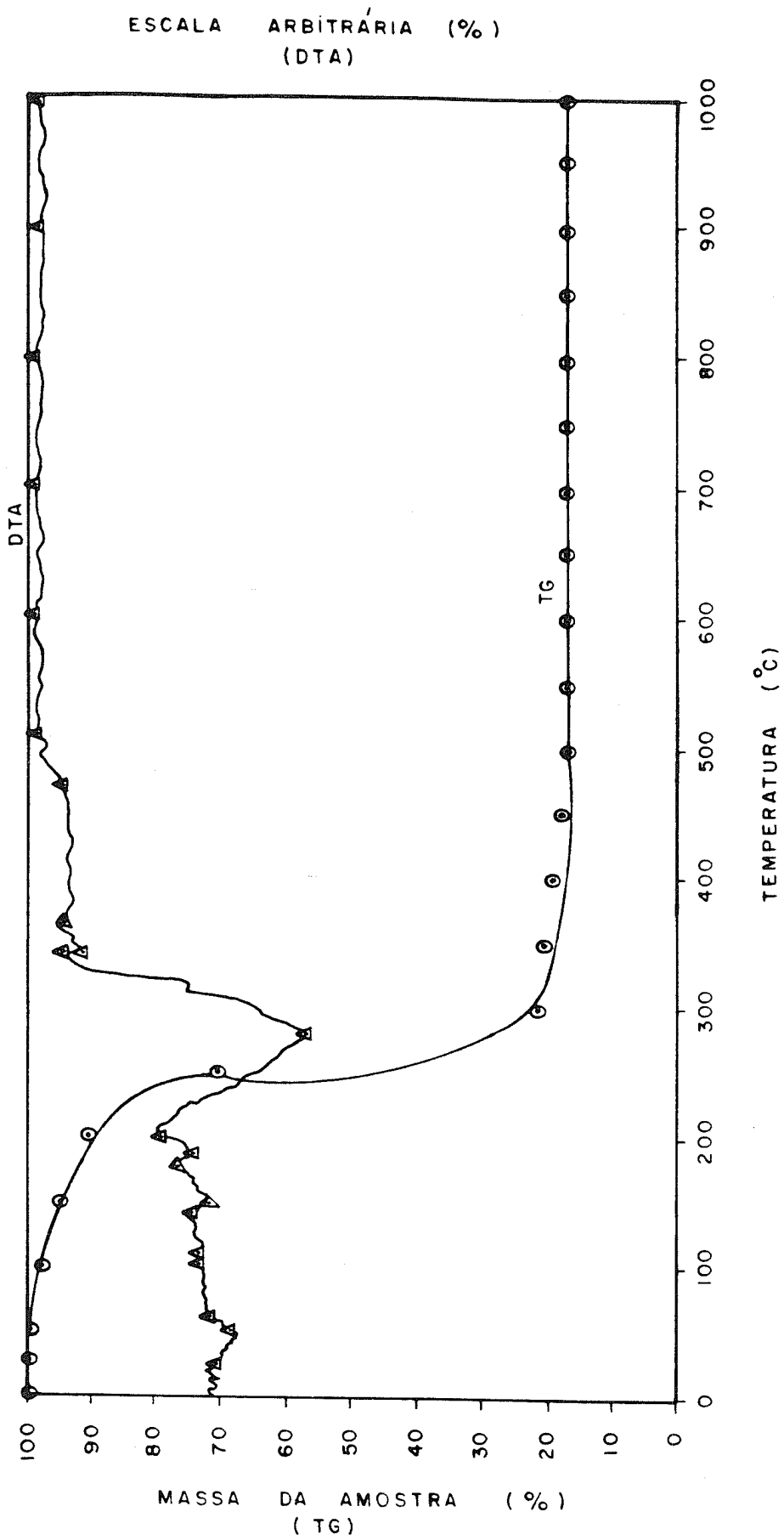


FIGURA 9 - TERMOGRAMA DA ALUMINA OBTIDA POR NEUTRALIZAÇÃO A FRIO

- c) um pico endotérmico a 150°C denotando, sobretudo, perda de água fisicamente ligada e
- d) um pico endotérmico a 300°C , denotando a perda de água quimicamente ligada.

O método não mostrou reprodutibilidade ao se obter um novo material. Este apresentou uma superfície específica maior com um valor de $243\text{m}^2/\text{g}$. Este novo material produzido foi calcinado na temperatura de 300°C onde ocorre o pico endotérmico, resultando numa superfície específica de apenas $217\text{m}^2/\text{g}$.

7.1.3 Neutralização a frio de um sol de alumínio

Este procedimento começa com a preparação do sol de alumínio. Este foi preparado a partir de uma solução de nitrato de alumínio. Esta solução continha 1130g do sal de nitrato de alumínio (correspondendo a 153g de Al_2O_3) e 2000g de água destilada. A esta solução, sob agitação e a 98°C , goteja-se 460 ml de amônia concentrada, em 20 minutos. Após esta adição, deixa-se a solução resultante a 98°C por 10 minutos. Em seguida inicia-se a destilação de 2600g da solução aquosa dispersante das partículas do sol. O sol resultante tem as seguintes características:

densidade (g/cm^3) :	1,4482
teor de alumínio no sol, expresso em	
g Al/litro do sol :	91,17 ($\cong 3,4$ molar)
g Al/Kg do sol :	62,96
valor do pH :	$1,5 < \text{pH} < 2,0$

O volume de 300 ml do sol (correspondendo a 51,7g de Al_2O_3) foi gotejado conforme procedimento de obtenção de microesferas gel descrito no item 4.3.2, com bocal de $300\ \mu\text{m}$. O gel resultante foi envelhecido a quente, lavado e secado segundo procedimento descrito no item 5.1.1.3.

O gel seco foi calcinado a 450°C por 2 horas e moído no

moinho de disco de aço por 2 minutos. O valor de superfície específica determinado foi de $343 \text{ m}^2/\text{g}$.

Por difratometria de raios-X foram identificadas as seguintes fases cristalinas da alumina a 230°C :

Fases predominantes: bohemita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \alpha$)

gibbsita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \alpha$)

Fases em menor quantidade ou traços: bayerita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \beta$)

Mostra-se na Figura 10 os resultados da análise termogravimétrica da alumina obtida. Nota-se deste termograma o seguinte:

- a) a partir de 650°C não há mais perda de massa;
- b) entre 300 e 650°C perda máxima de 9,5% da massa;
- c) um pico endotérmico a 50°C , denotando, sobretudo, perda de água fisicamente ligada e
- d) um pico endotérmico a aproximadamente 280°C , denotando a perda de água quimicamente ligada.

O método não mostrou reprodutibilidade. Ao se obter um novo material, este apresentou uma superfície específica com um valor de $287 \text{ m}^2/\text{g}$. Este novo material produzido foi calcinado, também, a 300°C , temperatura bem próxima daquela onde ocorre o pico endotérmico, resultando numa superfície específica de $288 \text{ m}^2/\text{g}$.

7.1.4 Escolha do método de fabricação da fase sólida

A escolha do método de preparação da fase sólida recai sobre aquele que resulta numa alumina com o maior valor de superfície específica nas temperaturas analisadas. Isto porque a resistência à compressão é função direta do valor desta superfície específica e do tamanho de partícula da alumina constituinte da fase sólida. Como ficará demonstrado, uma fase sólida com superfície específica maior que $260 \text{ m}^2/\text{g}$ e tamanho de partícula menor ou igual a $1 \mu\text{m}$ permite obter

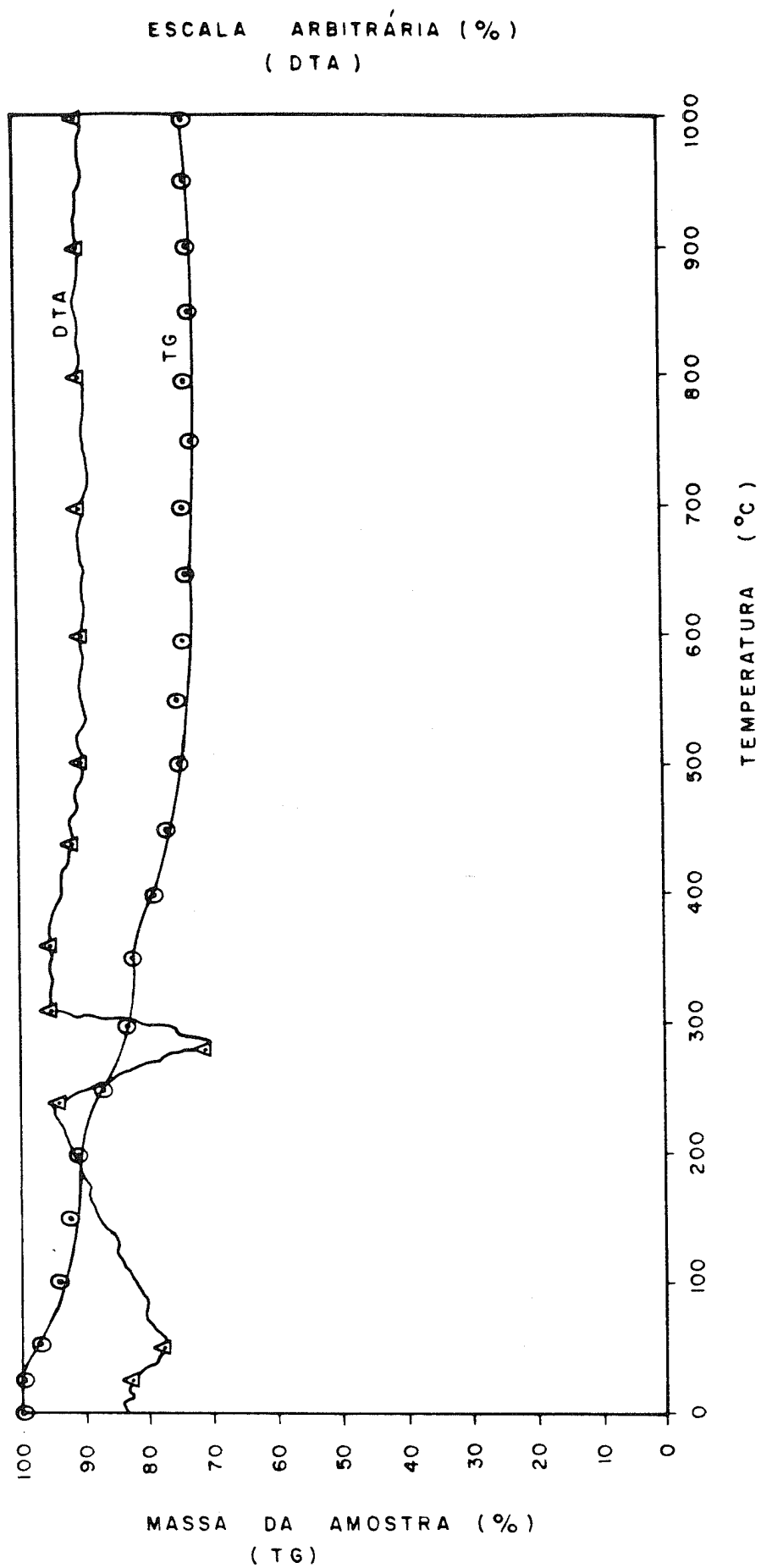


FIGURA 10 - TERMOGRAMA DA ALUMINA OBTIDA POR NEUTRALIZAÇÃO DE UM SOL A FRIO

esferas com resistência à compressão superior a 1 kg/esfera.

Com base no exposto, são adequadas tanto a alumina preparada por neutralização a quente de uma solução de nitrato de alumínio quanto aquela preparada por neutralização a frio de um sol de alumínio. A escolha entre as duas é decidida em favor da primeira citada pela maior facilidade da sua preparação.

Mas o conhecimento da influência do valor da superfície específica sobre a resistência à compressão das esferas só se tornou evidente no desenvolvimento do trabalho. Por causa disto antes de resolver o problema de obtenção de esferas com alta resistência à compressão, tinha-se que obter as esferas com quaisquer características. Diante desta realidade, a determinação das condições de obtenção das esferas foi realizada com a fase sólida preparada pelo método de neutralização a frio de uma solução de nitrato de alumínio, porque este método tem os passos de preparação da alumina mais simples do que os passos dos outros dois métodos.

Nos testes de reprodutibilidade, no entanto, realizou-se, também, a obtenção de esferas com a fase sólida preparada pelo método de neutralização a quente de uma solução de nitrato de alumínio. Este procedimento permitiu comprovar a influência da superfície específica da fase sólida sobre a resistência à compressão das esferas obtidas.

7.2 Identificação e Avaliação da Influência das Variáveis que Afetam a Obtenção de Esferas de Alumina

Os testes preliminares de obtenção de esferas de alumina permitiram identificar as seguintes variáveis que podem afetar a formação das esferas e/ou suas características finais:

- 1) temperatura de calcinação da fase sólida;
- 2) quantidade da fase sólida, na solução de alimentação;

- 3) valor do pH do sol;
- 4) quantidade do sol, na solução de alimentação;
- 5) teor de PVA na solução de alimentação;
- 6) teor de uréia na solução de alimentação e
- 7) condição temperatura/tempo de calcinação das esferas.

Além da identificação das variáveis acima, foi possível constatar que não havia necessidade de colocar uma camada de óleo mais leve que a solução amoniacal do meio de precipitação como forma de evitar trincas e/ou achatamento da esfera gel. Outra constatação é que as "gêmeas" apareciam só quando se gotejava com óleo no meio de precipitação. Estas gêmeas eram formadas por uma microesfera colada na superfície de uma esfera. As microesferas nascem de microgotas que são formadas ao lado das gotas normais. Estas microgotas tendem a desaparecer à medida que a viscosidade da solução de alimentação aumenta. Como este aumento é limitado, a produção de esferas é acompanhada pela geração de menos do que 1% de microesferas com tamanho final menor que $100 \mu m$, as quais podem ser recicladas como fase sólida.

Pelos testes iniciais ficou estabelecido que a determinação da influência das variáveis começaria com:

- a) uma fase sólida preparada por neutralização a frio de uma solução de nitrato de alumínio (ítem 7.1.2);
- b) a seguinte composição da solução de alimentação, onde as concentrações (C) de cada componente são expressas em gramas deste componente por litro da solução de alimentação:

- quantidade de fase sólida (CFS, g/l):	226,34
- quantidade de sol, expressa em termos de gramas de alumínio do sol por litro da solução de alimentação (CAL, g/l):	46,66
- PVA (CPVA, g/l):	34,72
- Etanol (ET) (CET, g/l):	42,55
- Ureia (UR) (CUR, g/l):	0,00;
- c) a solução de álcool polivinílico (PVA) preparada segundo

procedimento no item 4.3.2, tendo as seguintes características:

- densidade (g/ml):	1,02
- CPVA (g/l):	80,62
- CPVA (g/kg):	79,03

onde CPVA representa a concentração da solução PVA em termos de gramas de PVA por litro e por quilo da solução PVA;

d) o sol de alumínio preparado segundo procedimento no item 4.3.2, tendo as seguintes características:

- densidade (g/ml):	1,4463
- CA _l (g/l):	90,34 (=3,5 molar)
- CA _l (g/kg):	62,43

onde CA_l representa a concentração de alumínio em termos de gramas de alumínio por litro e por quilo do sol. Se expressos em termos de Al₂O₃ tem-se:

- C _{Al₂O₃} (g/l):	170,64
- C _{Al₂O₃} (g/kg):	117,98

- pH :	2,0 a 2,5 e
--------	-------------

e) condições de gotejamento:

- meio de precipitação:	amônia concentrada
- temperatura do meio:	ambiente;
- diâmetro do bocal:	2650 μm;
- vazão da amônia gás:	450 l/h e
- frequência de gotejamento:	1200 Hz.

7.2.1 Determinação da influência da temperatura de calcinação da fase sólida

Foram realizados sete gotejamentos com fase sólida calcinada nas seguintes temperaturas: 230, 300, 400, 500, 600, 800 e 1000°C. Os dados de fabricação estão no Anexo 2.

A primeira influência da temperatura de calcinação da fase sólida foi observada na viscosidade da solução de alimentação. Visualmente foi possível constatar que a medida

que a temperatura aumenta ocorre uma diminuição da viscosidade.

A solução de alimentação com a fase sólida calcinada a 230°C apresentava extrema dificuldade de fluir, confirmando sua alta viscosidade. Já a solução de alimentação com a fase sólida calcinada a 300°C fluía mais rapidamente e o próprio aspecto da solução era de uma massa líquida e não pastosa como no primeiro caso citado. Com a fase sólida calcinada a 400°C a solução de alimentação fluía muito mais rapidamente que no caso anterior comentado. A partir de 400°C a viscosidade era nitidamente menor, mas já não havia tanta diferença entre as viscosidades das soluções de alimentação preparadas com as fases sólidas calcinadas nas demais temperaturas.

Em decorrência da alta viscosidade da solução de alimentação com a fase sólida calcinada a 230°C a formação de gotas esféricas ficou prejudicada. As gotas formadas tinham um formato de lágrimas e não conseguiam se esferoidizar, sendo gelatinadas com o formato de lágrimas.

Nas demais temperaturas de calcinação da fase sólida as gotas formadas eram esféricas. Entre uma gota esférica e outra observou-se a formação de microgotas. O número destas microgotas aumentava à medida que a viscosidade diminuía. Na gelatinização, obtinha-se esferas e microesferas gel.

Outra influência da temperatura de calcinação pode ser vista através de duas características das esferas calcinadas: a redução volumétrica e a resistência à compressão (vide Tabela 3).

A redução volumétrica é praticamente constante nas esferas fabricadas com fase sólida calcinada em temperatura maior ou igual a 400°C .

Tabela 3 - Influência da temperatura de calcinação da fase sólida nas características das esferas.

Características	Temperatura (°C)						
	230	300	400	500	600	800	1000
ESFERAS GEL							
Faixa diâmetro(mm)	-	4,0-4,2	3,7-4,0	4,2-4,4	3,7-3,9	3,8-4,0	3,7-3,9
Esfericidade	-	1,04	1,04	1,05	1,00	1,07	1,05
ESFERAS SECAS							
Faixa diâmetro (mm)	-	2,5-2,7	2,4-2,6	2,7-3,0	2,5-2,8	2,5-2,8	2,4-2,7
Redução volumétrica(%) na secagem da esfera gel	-	37	35	33	32	32	33
Esfericidade	-	1,16	1,15	1,03	1,08	1,04	1,13
ESFERAS CALCINADAS							
Faixa diâmetro (mm)	-	2,4-2,7	2,3-2,7	2,6-3,0	2,3-2,6	2,4-2,6	2,4-2,6
Redução volumétrica(%) na calcinação da esfera gel	-	39	36	35	36	36	35
Esfericidade	-	1,05	1,05	1,01	1,01	1,09	1,02
Resistência à compressão: kg/esfera	-	5,5	3,3	1,4	1,7	1,2	1,3
kg/mm ²	-	1,1	0,68	0,23	0,36	0,24	0,27

Já a resistência à compressão cai de um valor máximo (5,5 kg/esfera) para esferas fabricadas com a fase sólida calcinada a 300°C para um valor mínimo (1,2/1,3 kg/esfera) nas esferas oriundas de uma fase sólida calcinada a 800/1000°C.

O comportamento da resistência à compressão e da redução volumétrica podem ser melhor visualizados nas Figuras 11 e 12.

As esferas calcinadas obtidas com as fases sólidas investigadas apresentavam trincas.

A escolha da temperatura mais conveniente recaiu sobre o valor de 400°C, porque a solução de alimentação com a fase sólida a esta temperatura apresentava viscosidade menor do que a daquela solução com fase sólida calcinada a 300°C e praticamente igual com a daquelas soluções nas demais temperaturas de calcinação da fase sólida. E isto era um fato importante, considerando a possível influência das outras variáveis sobre a viscosidade.

7.2.2 Determinação da influência da quantidade de fase sólida

Foram realizados sete gotejamentos com as quantidades: 0, 75, 150, 225, 300, 375 e 450 g/l (gramas de fase sólida por litro da solução de alimentação). Os dados de fabricação estão no Anexo 3.

A primeira influência observada foi o aumento da viscosidade da solução de alimentação à medida que a quantidade aumentava. O aumento da viscosidade atinge um valor crítico com 450 g/l. Com esta quantidade a solução flui muito lentamente e as esferas resultantes têm um formato levemente oval.

A segunda influência observada foi na esfericidade das

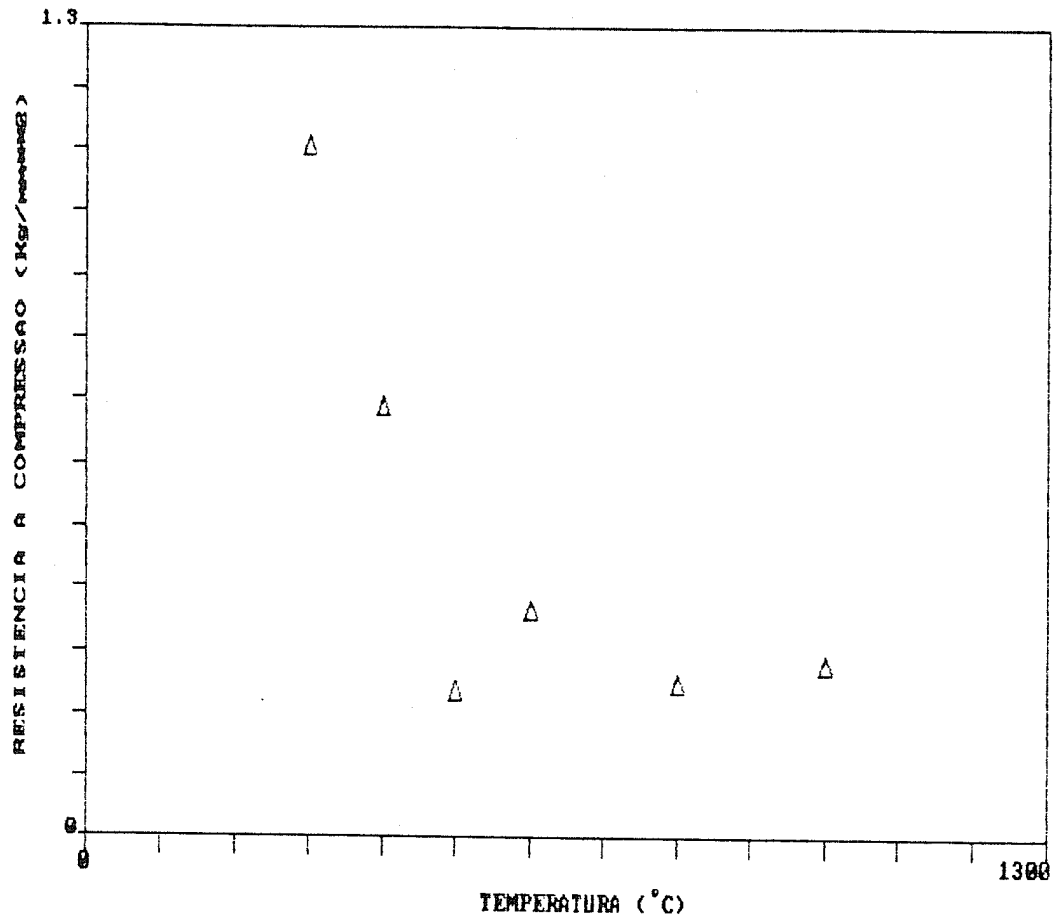


Figura 11 - Resistência à compressão versus temperatura de calcinação da fase sólida.

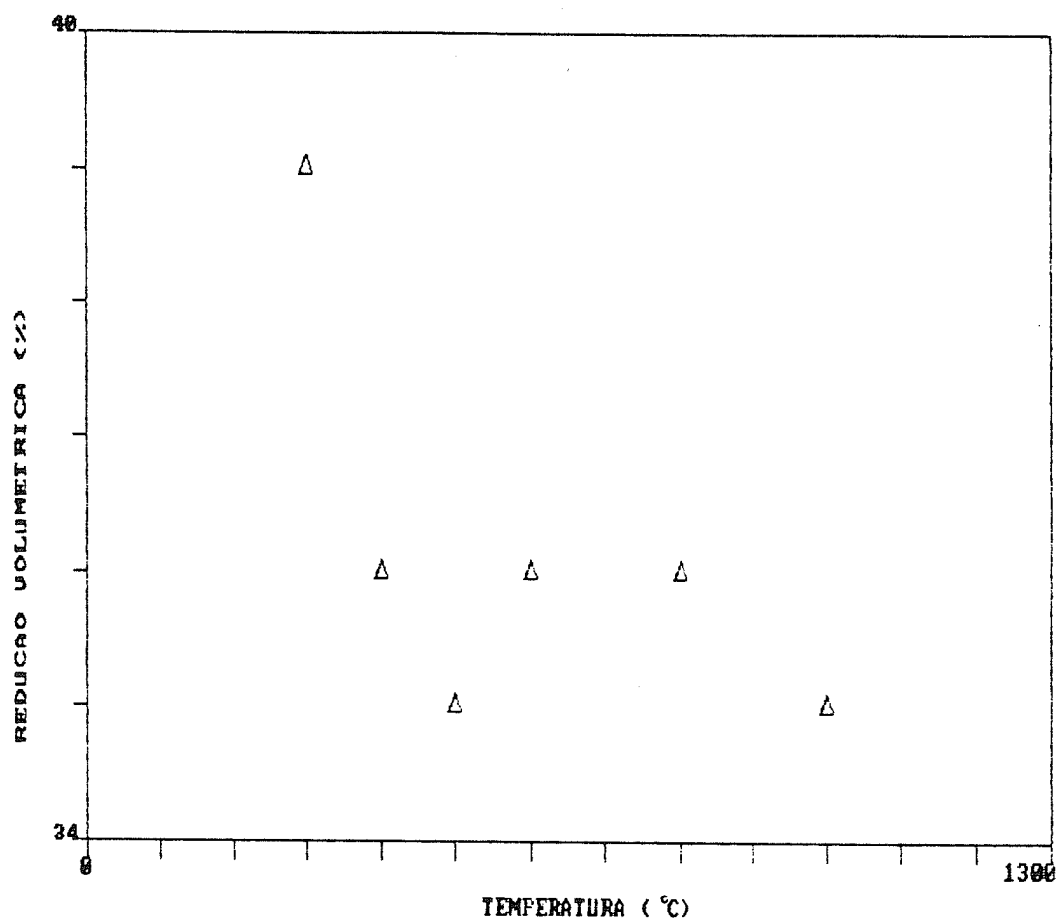


Figura 12 - Redução volumétrica das esferas versus temperatura de calcinação da fase sólida.

esferas gel. A medida que a quantidade aumentava até o valor de 375 g/l, aumentou, também, a esfericidade das esferas.

A terceira influência pode ser vista através de duas características das esferas calcinadas: a redução volumétrica e a resistência à compressão (vide Tabela 4).

A redução volumétrica diminuiu sistematicamente à medida que a quantidade da fase sólida aumentava.

A resistência à compressão assumiu um valor máximo ($1,17 \text{ kg/mm}^2$) na quantidade de 75 g/l para depois cair a valores tão baixos quanto $0,17 \text{ kg/mm}^2$ na quantidade de 450 g/l.

O comportamento da resistência à compressão e da redução volumétrica podem ser melhor visualizados nas Figuras 13 e 14.

As esferas calcinadas de todas as bateladas produzidas apresentaram trincas só perceptíveis à lupa.

A escolha da quantidade de fase sólida mais conveniente recaiu sobre a média dos valores 375 e 450 g/l, isto é, 413 g/l. Isto porque se deseja a menor redução volumétrica possível e uma solução de alimentação com viscosidade adequada.

7.2.3 Determinação da influência do valor do pH do sol

Foram realizados seis gotejamentos com sois diferentes quanto ao pH e nas seguintes faixas: 0,0 a 0,5; 0,5 a 1,0; 1,0 a 1,5; 1,5 a 2,0; 2,0 a 2,5 e 2,5 a 3,0. Os dados de fabricação estão no Anexo 4.

Em todas as faixas de pH foram obtidas soluções de alimentação com viscosidade que permitia o gotejamento.

Tabela 4 - Influência da quantidade de fase sólida.

Características	Quantidade de fase sólida (g/l)						
	0	75	150	225	300	375	450
ESFERAS GEL							
Faixa diâmetro(mm)	3,6-3,9	3,6-3,9	3,7-3,9	3,7-3,9	3,9-4,0	3,9-4,1	3,8-4,0
Esféricidade	1,16	1,05	1,18	1,11	1,01	1,00	1,08
ESFERAS SECAS							
Faixa diâmetro (mm)	1,8-2,0	2,0-2,3	2,4-2,7	2,5-2,7	2,8-3,0	2,9-3,2	2,9-3,1
Redução volumétrica(%) na secagem da esfera gel	48	42	34	31	29	25	23
Esféricidade	1,05	1,23	1,29	1,03	1,05	1,00	1,01
ESFERAS CALCINADAS							
Faixa diâmetro (mm)	1,6-1,9	1,9-2,1	2,2-2,5	2,4-2,6	2,6-2,9	2,8-3,0	2,8-3,1
Redução volumétrica(%) na calcinação da esfera gel	53	45	37	33	30	27	24
Esféricidade	1,07	1,10	1,04	1,00	1,03	1,00	1,07
Resistência à compressão: kg/esfera	1,8	3,8	4,1	1,8	1,5	1,1	1,2
kg/mm ²	0,74	1,17	0,91	0,36	0,24	0,16	0,17

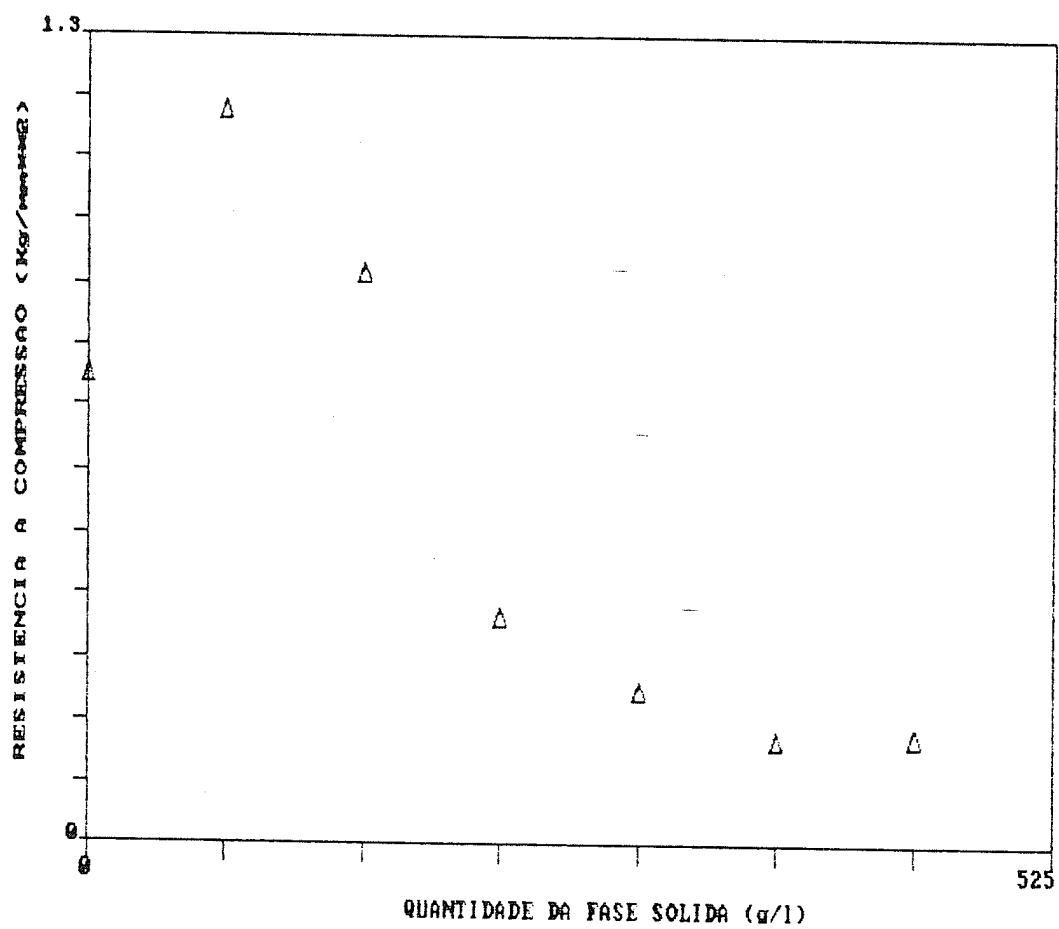


Figura 13 - Resistência à compressão versus quantidade da fase sólida.

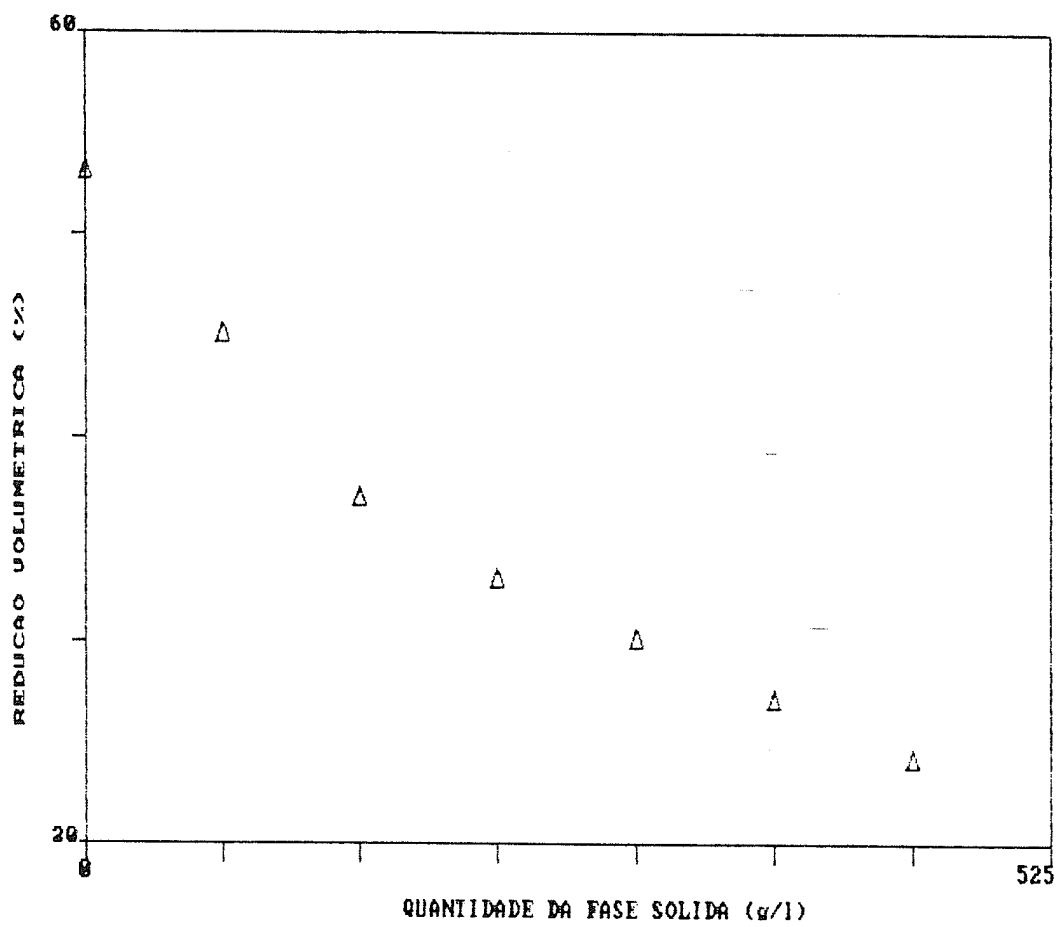


Figura 14 - Redução volumétrica versus quantidade da fase sólida.

Nas faixas de pH : 0,0 a 0,5; 0,5 a 1,0; 2,5 a 3,0 as esferas gel não sobreviveram ao impacto com a superfície da solução amoniaca na coluna.

Na faixa de pH 1,0 a 1,5 foram obtidas esferas levemente ovaladas.

Esferas com boa esfericidade só foram obtidas nas faixas de pH : 1,5 a 2,0 e 2,0 a 2,5.

Com relação às esferas resultantes observou-se que elas apresentaram resistência à compressão menor que 1 kg/esfera (vide Tabela 5). Em algumas esferas das bateladas sobreviventes, ainda é possível encontrar trincas.

Foi observado que a viscosidade do sol aumentava com o aumento do valor pH . Isto significa ter um sol com maior propensão à precipitação, isto é, menos estável. Assim, optou-se por fixar o valor pH na faixa 1,5 a 2,0.

7.2.4 Determinação da influência da quantidade de sol

O sol de alumínio possui um teor em alumínio que é expresso em gramas de alumínio por quilograma do sol ou em gramas de alumínio por litro do sol. Este sol contribui para a composição da solução de alimentação com uma certa quantidade de alumínio. Por isto, nesta investigação, a quantidade de sol está expressa em termos da quantidade de alumínio, proveniente do sol, que se colocará em cada litro da solução de alimentação. Assim, as quantidades de alumínio investigadas foram: 25, 35, 45 e 55 gramas de alumínio por litro da solução de alimentação. Os dados de fabricação estão no Anexo 5.

Um sol de alumínio quando preparado, tem um teor máximo de alumínio, acima do qual o sol é instável. Esta instabilidade pode ser representada por uma cristalização do sol.

Tabela 5 - Influência da faixa de pH do sol.

Características	Faixa de pH do sol						
	0,0-0,5	0,5-1,0	1,0-1,5	1,5-2,0	2,0-2,5	2,5-3,0	
ESFERAS GEL							
Faixa diâmetro(mm)	-	-	4,1-4,5	3,5-3,9	4,0-4,1	-	-
Esfericidade	-	-	1,06	1,00	1,02	-	-
ESFERAS SECAS							
Faixa diâmetro (mm)	-	-	3,4-3,9	3,0-3,4	2,8-3,0	-	-
Redução volumétrica(%) na secagem da esfera gel	-	-	13	14	27	-	-
Esfericidade	-	-	1,08	1,03	1,03	-	-
ESFERAS CALCINADAS							
Faixa diâmetro (mm)	-	-	3,5-3,9	3,0-3,3	2,8-3,0	-	-
Redução volumétrica(%) na calcinação da esfera gel	-	-	13	15	28	-	-
Esfericidade	-	-	1,09	1,03	1,04	-	-
Resistência à compressão: kg/esfera	-	-	0,73	0,65	0,4	-	-
kg/mm ²	-	-	0,07	0,08	0,06	-	-

Neste trabalho constatou-se que um sol com 66g de alumínio por quilograma tendia a cristalizar; já um com 60 g/kg não. Este fato alertou para a necessidade futura de obtenção de um sol com concentração máxima de 63 gAl/kg, justamente a média de 60 e 66 gAl/kg.

Da investigação da quantidade de sol, observou-se que a viscosidade da solução de alimentação aumenta com o aumento da quantidade de alumínio proveniente do sol, atingindo um valor demasiadamente alto com 55 gAl/l, com o qual se observa a formação de esferas gel com pequenos "rabos". Com 45 gAl/l a viscosidade era alta permitindo obter esferas perfeitas, embora ao lado de microesferas. Com 35 gAl/l obtém-se esferóides. Com 25 gAl/l obtém-se discos.

Nesta investigação, introduziu-se o envelhecimento a quente das esferas gel, na expectativa de resolver o problema das trincas nas esferas. Este objetivo foi alcançado só com as esferas provenientes das quantidades 25 e 35 gAl/l. Em compensação obteve-se um aumento significativo da resistência à compressão que agora superava 1 kg/esfera (vide Tabela 6).

A escolha da quantidade mais conveniente de alumínio, proveniente do sol, recaiu sobre a média entre 35 e 45 gAl/l, isto é, 40 gAl/l.

7.2.5 Determinação da influência do teor de PVA

Foram realizados quatro gotejamentos com os seguintes teores: 0, 15, 30 e 45 g/l. Os dados de fabricação estão no Anexo 6.

Foi observado que a viscosidade da solução de alimentação aumenta com o aumento do teor de PVA.

Com 0 g/l não se obtém esferas, mas sim flóculos. Com 15 g/l obtém-se esferas gel razoavelmente simétricas. Com 30 g/l, esferas. Com 45 g/l, esferóides com "rabo", denotando um

Tabela 6 - Influência da quantidade do sol.

Características	Quantidade de sol (gAl/l)			
	25	35	45	55
ESFERAS GEL				
Faixa diâmetro (mm)	-	4,2-4,4	3,8-4,1	4,3-5,0
Esfericidade	-	1,0	1,07	1,08
ESFERAS SECAS				
Faixa diâmetro (mm)	-	3,1-3,4	2,9-3,2	3,3-4,2
Redução volumétrica(%) na secagem da esfera gel	-	24	24	20
Esfericidade	-	1,03	1,11	1,26
ESFERAS CALCINADAS				
Faixa diâmetro (mm)	-	3,0-3,2	2,8-3,1	3,2-4,2
Redução volumétrica(%) na calcinação da esfera gel	-	26	25	20
Esfericidade	-	1,05	1,05	1,22
Resistência à compressão: kg/esfera	-	1,0	1,4	1,2
kg/mm ²	-	0,13	0,20	0,11

valor de viscosidade proibitivo.

A presença do PVA é determinante para a sobrevivência da esfera gel. Isto implica ter que admitir a presença de um formador de porosidade grosseira, o que leva ao abaixamento da superfície específica, se temperatura elevada, onde ocorre a queima do carbono, for necessária para a ativação da esfera.

A diminuição da superfície específica com o aumento de teor de PVA pode ser vista na Tabela 7.

A resistência à compressão das esferas não depende do aumento do teor de PVA. Ela depende do tamanho de partícula da fase sólida e do valor de superfície específica da fase sólida, como demonstrado no item 4.2.2.

Em função da sobrevivência de esferas com máxima esfericidade optou-se pelo teor de 37,5 gPVA/l que é a média entre 30 e 45 gPVA/l.

A fixação do teor de PVA em 37,5 g/l permitiu aumentar a quantidade de alumínio proveniente do sol de 40 g/l para 43,95 g/l, que passa a ser a quantidade mais conveniente. Esta alteração foi comprovada em um teste adicional de obtenção de esferas.

7.2.6 Determinação da influência do teor de uréia

Embora a introdução de uréia cause geração de porosidade grosseira, que se deseja evitar, procedeu-se a produção de esferas com uréia para determinar outras possíveis influências. Com este objetivo foram realizados quatro gotejamentos com os seguintes teores: 0, 86, 172 e 258 g/l. Os dados de fabricação estão no Anexo 7.

Foi observado que a viscosidade da solução de alimentação

Tabela 7 - Influência do teor de PVA

Características	Teor de PVA (g/l)			
	0	15	30	45
ESFERAS GEL				
Faixa diâmetro (mm)	pó	3,6-4,1	3,8-4,0	4,3-4,9
Esfericidade		1,15	1,00	1,03
ESFERAS SECAS				
Faixa diâmetro (mm)		2,6-3,3	2,5-3,0	2,7-3,1
Redução volumétrica(%) na secagem da esfera gel	pó	23	28	37
Esfericidade		1,11	1,10	1,20
ESFERAS CALCINADAS				
Faixa diâmetro (mm)	pó	2,5-3,2	2,5-2,8	2,6-3,1
Redução volumétrica(%) na calcinação da esfera gel	-	26	32	38
Esfericidade	-	1,17	1,02	1,25
Resistência à compressão: kg/esfera	-	0,6	0,67	0,8
kg/mm ²	-	0,09	0,12	0,12
Superfície específica (m ² /g)	247	240	207	181

diminuiu com o aumento do teor de uréia.

Esferas com boa esfericidade foram obtidas com as soluções de alimentação que tinham uréia. Este fato comprova que a esfericidade das esferas depende da preparação de uma solução de alimentação com uma viscosidade a mais baixa possível. Este valor baixo de viscosidade, no entanto, acarreta outros problemas como a formação indesejável de microesferas e ter que trabalhar-se com um teor de fase sólida cada vez menor. Estas duas situações não são desejadas.

Com a introdução da uréia ocorre uma pequena queda da resistência à compressão. Em relação à superfície específica não se notou uma variação marcante. Estes dois fatos podem ser vistos nos dados apresentados na Tabela 8.

As quatro bateladas de esferas não apresentaram trincas e este fato foi importante para não fixar-se já o teor de uréia em 0 g/l como se desejava.

A introdução da uréia torna evidente que o processo de obtenção de esferas admite a introdução de outras substâncias na solução de alimentação, sem prejudicar as condições de gotejamento. Estas outras substâncias poderiam ser sais de metais com características catalíticas, por exemplo. Poderiam ser, também, a própria fase sólida. Este fato foi comprovado na determinação da influência das condições de calcinação das esferas, onde o teor de uréia foi fixado em 86 g/l e a quantidade de fase sólida foi elevada de 413 g/l para 500 g/l.

7.2.7 Determinação da influência das condições de calcinação: Temperatura/Tempo

Para esta investigação foi produzida uma única batelada de esferas. Os dados de fabricação estão no Anexo 8.

As esferas foram divididas em dezesseis partes iguais, com as

Tabela 8 - Influência do teor de uréia.

Características	Teor de uréia (g/l)			
	0	86	172	258
ESFERAS GEL				
Faixa diâmetro (mm)	4,1-4,3	3,7-3,9	4,1-4,4	3,7-3,9
Esfericidade	1,02	1,02	1,07	1,02
ESFERAS SECAS				
Faixa diâmetro (mm)	2,9-3,2	2,7-3,0	3,0-3,3	2,7-3,1
Redução volumétrica(%) na secagem da esfera gel	27	24	25	24
Esfericidade	1,05	1,05	1,09	1,02
ESFERAS CALCINADAS				
Faixa diâmetro (mm)	2,8-3,0	2,6-3,0	2,9-3,2	2,7-3,0
Redução volumétrica(%) na calcinação da esfera gel	31	26	27	26
Esfericidade	1,12	1,05	1,03	1,04
Resistência à compressão: kg/esfera	0,7	0,53	0,42	0,37
kg/mm ²	0,11	0,08	0,06	0,06
Superfície específica (m ² /g)	171	190	191	187

quais foram investigadas as temperaturas: 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 e 1000°C e os tempos: 0,25, 0,50, 0,75, 1,00, 1,25, 3,0 e 4,0 horas.

Os resultados desta investigação estão mostrados nas tabelas 9 e 10, de onde pode-se observar o seguinte:

- a) a superfície específica atinge um valor máximo (261 m²/g) a 300°C para depois cair progressivamente com o aumento da temperatura. Esta situação pode ser melhor visualizada na Figura 15, construída com os dados da Tabela 9;
- b) a resistência à compressão passa de um valor máximo (7,64 kg/esfera) a 100°C para um valor mínimo (cerca de 1,7 kg/esfera) a 1000°C. A Figura 16, também construída com os dados da Tabela 9, mostra melhor esta situação;
- c) as esferas mudam de uma cor branca a 100°C para ocre a 200°C e de ocre para branca a partir de 400°C;
- d) como resultado, a temperatura mais conveniente foi fixada em 400°C porque nela se obtém esferas com:
 - coloração branca que indica a total decomposição do PVA,
 - superfície específica com um valor de cerca de 240 m²/g,
 - resistência à compressão superior a 1 kg/esfera e
 - esferas sem trincas;
- e) a calcinação das esferas a 400°C no tempo de meia hora permite obter esferas com superfície específica máxima de 263 m²/g. Este valor oscila em torno de 240 m²/g em tempos maiores. É o que mostra a Tabela 10;
- f) a coloração das esferas só é completamente branca a partir de 2 horas de calcinação e
- g) como resultado, o tempo mais conveniente de calcinação foi fixado em 2 horas.

É conveniente chamar a atenção, no entanto, para o fato desta calcinação a 400°C e 2 horas ter sido fixada para o tratamento de uma massa de esferas que, quando colocada na bandeja de calcinação, forma uma monocamada. Para quantidades maiores, formando multicamadas, é possível que seja

Tabela 9 - Influência da temperatura de calcinação das esferas.

Características	Temperatura de calcinação (°C)/2h									
	100	200	300	400	500	600	700	1000		
ESFERAS GEL										
Faixa diâmetro(mm)	3,7-3,8	3,7-3,8	3,7-3,8	3,7-3,8	3,7-3,8	3,7-3,8	3,7-3,8	3,7-3,8	3,7-3,8	3,7-3,8
Esfericidade	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01
ESFERAS SECAS										
Faixa diâmetro (mm)	2,8-2,9	2,8-2,9	2,8-2,9	2,8-2,9	2,8-2,9	2,8-2,9	2,8-2,9	2,8-2,9	2,8-2,9	2,8-2,9
Redução volumétrica(%) na secagem da esfera gel	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23
Esfericidade	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01
ESFERAS CALCINADAS										
Faixa diâmetro (mm)	2,8-2,9	2,8-2,9	2,8-2,9	2,8-2,9	2,8-2,9	2,8-2,9	2,8-2,9	2,8-2,9	2,8-2,9	2,8-2,9
Redução volumétrica(%) na calcinação da esfera gel	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23
Esfericidade	1,01	1,01	1,01	1,01	1,00	1,03	1,04	1,03	1,03	1,03
Resistência à compressão: kg/esfera kg/mm ²	7,64 1,15	2,35 0,33	1,64 0,23	1,74 0,26	1,88 0,28	1,87 0,28	1,84 0,28	1,87 0,28	1,84 0,28	1,72 0,30
Superfície específica (m ² /g)	217	226	261	242	216	176	147	176	147	43

Tabela 10 - Influência do tempo de calcinação das esferas.

Características	Temperatura de calcinação (h) a 400									
	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	2,00	3,00	4,00	
ESFERAS GEL										
Faixa diâmetro(mm)	3,7-3,8	3,7-3,8	3,7-3,8	3,7-3,8	3,7-3,8	3,7-3,8	3,7-3,8	3,7-3,8	3,7-3,8	3,7-3,8
Esfericidade	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01
ESFERAS SECAS										
Faixa diâmetro (mm)	2,8-2,9	2,8-2,9	2,8-2,9	2,8-2,9	2,8-2,9	2,8-2,9	2,8-2,9	2,8-2,9	2,8-2,9	2,8-2,9
Redução volumétrica(%) na secagem da esfera gel	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23
Esfericidade	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01
ESFERAS CALCINADAS										
Faixa diâmetro (mm)	2,8-2,9	2,8-2,9	2,8-2,9	2,8-2,9	2,8-2,9	2,8-2,9	2,8-2,9	2,8-2,9	2,8-2,9	2,8-2,9
Redução volumétrica(%) na calcinação da esfera gel	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23
Esfericidade	1,01	1,01	1,01	1,01	1,00	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01
Resistência à compressão: kg/esfera	-	-	-	-	-	-	1,74	-	-	-
kg/mm ²	-	-	-	-	-	-	0,26	-	-	-
Superfície específica (m ² /g)	247	263	241	240	253	233	242	241	227	

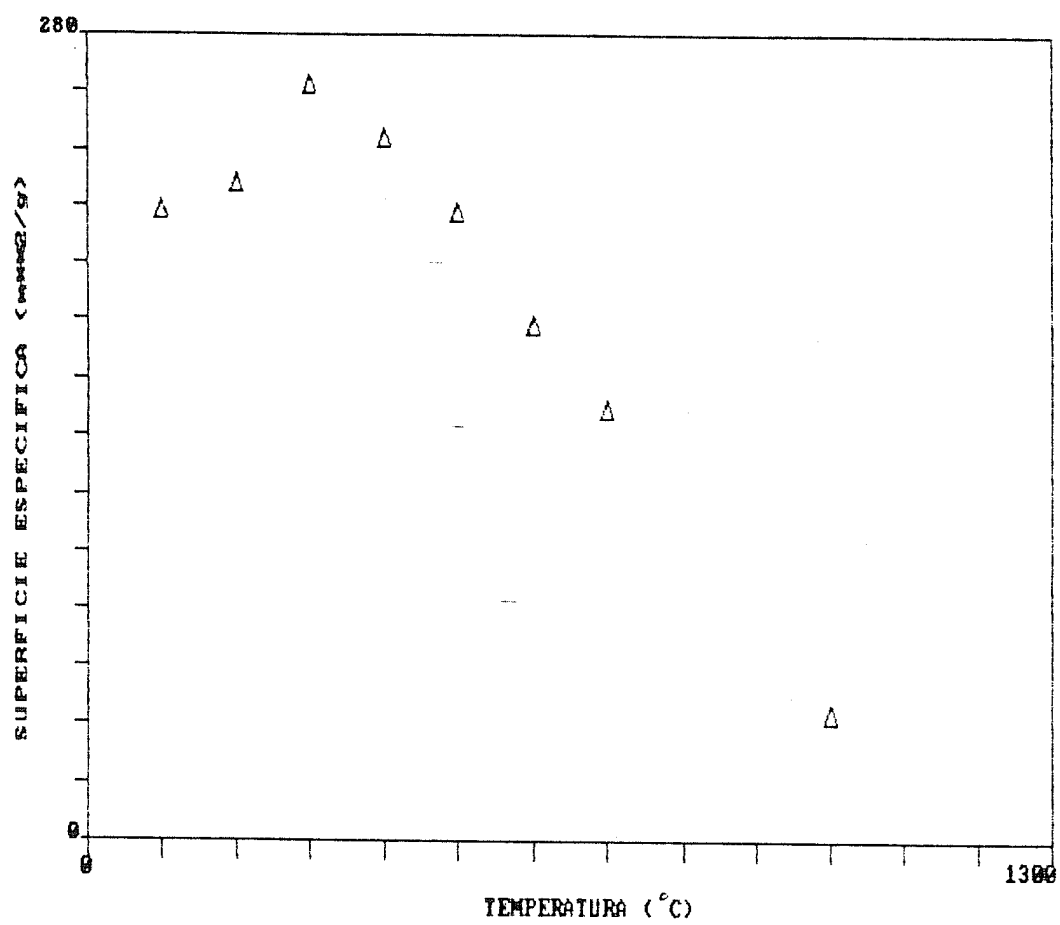


Figura 15 - Superfície específica versus temperatura de calcinação.

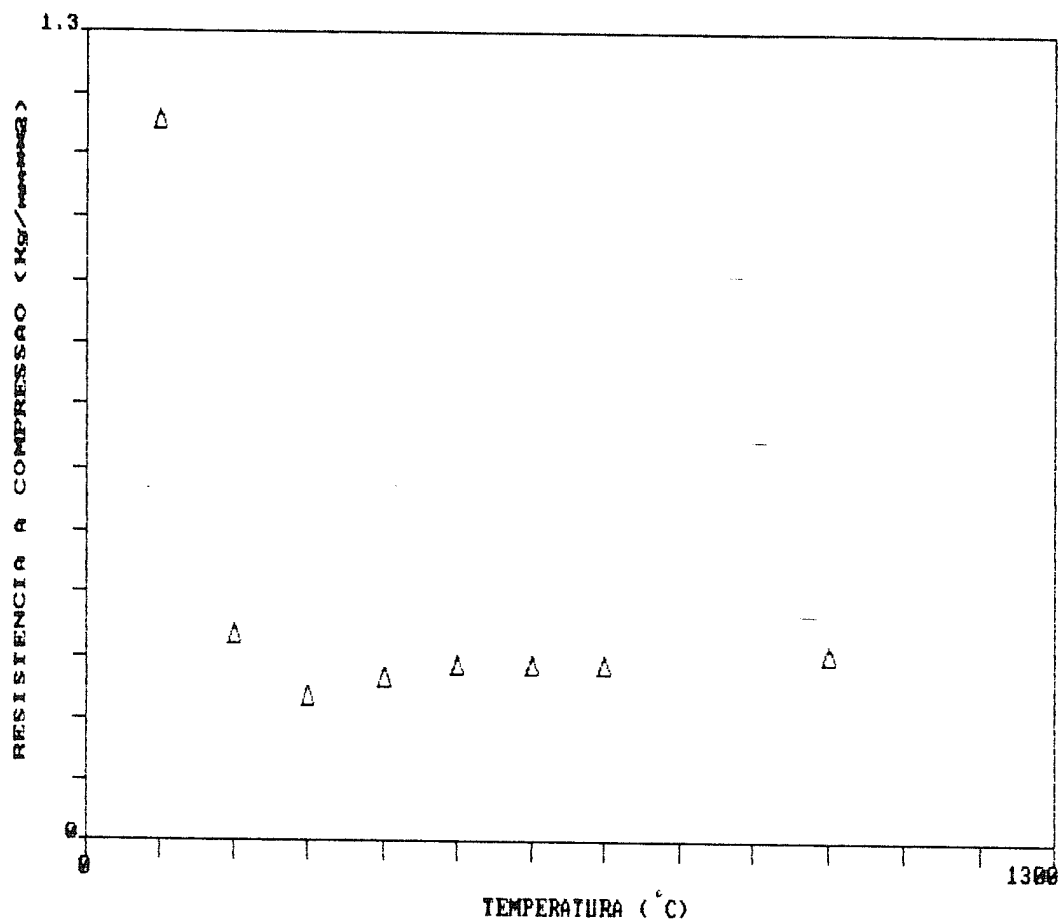


Figura 16 - Resistência à compressão versus temperatura de calcinação.

necessário realizar a calcinação num sistema que permita o contínuo contato de todas as esferas com o ar aquecido do forno. E isto é melhor realizado numa câmara rotativa de calcinação e não em uma bandeja estática.

7.2.8 Reprodutibilidade das condições de obtenção das esferas

Com o objetivo de estudar a possibilidade de eliminação do álcool etílico e da uréia, da composição da solução de alimentação, uma vez que tais componentes são geradores de porosidade grosseira, foram realizados dois gotejamentos sem a presença dos mesmos. Constatou-se que a solução de alimentação permaneceu estável e as esferas resultantes não apresentaram mudanças favoráveis e significativas em suas características.

Com base nestes dois testes prévios, as condições de obtenção das esferas foram fixadas como sendo:

- a) temperatura/tempo de calcinação da fase sólida: 400°C/2h;
- b) quantidade de fase sólida por litro da solução de alimentação: 500 g/l;
- c) valor do pH do sol: 1,5 a 2,0;
- d) quantidade de sol de alumínio, expresso em gramas de alumínio por litro de solução de alimentação: 43,95 g/l;
- e) teor de PVA na solução de alimentação: 37,5 g/l;
- f) teor de uréia na solução de alimentação: 0 g/l;
- g) teor de álcool etílico na solução de alimentação: 0 g/l e
- h) condição de calcinação das esferas: 400°C/2h.

A reprodutibilidade foi determinada para a fase sólida preparada por neutralização a frio e para a fase sólida preparada por neutralização a quente. De ambas foram produzidas duas bateladas de esferas. Isto permitiu, simultaneamente, avaliar a reprodutibilidade e a diferença de características entre as bateladas com fases sólidas diferentes. Os dados de fabricação das quatro bateladas estão mostrados no Anexo 9.

A Tabela 11 resume as principais características obtidas nas quatro bateladas. Desta tabela pode-se concluir o seguinte:

- a) a faixa de diâmetro gel das esferas das quatro bateladas é, praticamente, igual, mostrando que o tipo de fase sólida não influencia;
- b) a faixa de diâmetro das esferas, secas e calcinadas, no entanto, só apresenta reprodutibilidade com as esferas P-2450, P-2451 e P-2465. A faixa de diâmetro de P-2466 apresenta valores um pouco menores, mostrando, possivelmente, que as etapas posteriores de tratamento das esferas gel (envelhecimento, lavagem, secagem e calcinação) não tenham sido realizadas de maneira reproduzível;
- c) semelhante ao que aconteceu com a faixa de diâmetro, a redução volumétrica acusa, também, uma falta de reprodutibilidade nas condições de processamento das esferas P-2466. Ao mesmo tempo, comprova-se que a redução volumétrica final independe do tipo de fase sólida;
- d) a falta de reprodutibilidade no valor da esfericidade deve-se às dificuldades experimentais encontradas no controle da vazão de gotejamento e não ao tipo de fase sólida;
- e) em relação à resistência à compressão das esferas, aquelas produzidas com a fase sólida de maior superfície específica ($291 \text{ m}^2/\text{g}$), P-2450 e P-2451, atingem valores, em média, duas vezes e meia maiores que o valor de resistência à compressão até então obtido com fase sólida de superfície específica menor ($217 \text{ m}^2/\text{g}$);
- f) ainda em relação à resistência à compressão, esperava-se que as esferas P-2465 e P-2466, fabricadas com fase sólida de superfície específica de $217 \text{ m}^2/\text{g}$, repetissem o valor de resistência de cerca de 2 kg/esfera até então obtido. Isto não aconteceu. Os valores obtidos foram de 4,9 kg/esfera (P-2465) e 7,4 kg/esfera (P-2466). Estes valores mostram que existem outras variáveis, além da superfície específica e do tamanho de partícula da fase sólida que influenciam a resistência à compressão. Uma destas variáveis pode ser, por exemplo, a condição de

Tabela 11 - Determinação da reprodutibilidade das condições de obtenção das esferas.

Características	Tipo de fase sólida			
	Neutralizada a Quente		Neutralizada a Frio	
	P-2450	P-2451	P-2465	P-2466
ESFERAS GEL				
Faixa diâmetro(μm)	4462-4620	4426-4594	4315-4715	4335-4519
Esfericidade	1,02	1,04	1,04	1,00
ESFERAS SECAS				
Faixa diâmetro (μm)	3403-3673	3480-3628	3427-3721	3185-3389
Redução volumétrica(%) na secagem da esfera gel	22	21,2	20,8	25,8
Esferecidade	1,01	1,02	1,08	1,02
ESFERAS CALCINADAS				
Faixa diâmetro (μm)	3378-3570	3432-3624	3377-3681	3124-3278
Redução volumétrica(%) na calcinação da esfera gel	23,5	21,8	21,8	27,7
Esferecidade	1,04	1,01	1,12	1,04
Resistência à compressão: kg/esfera	4,1	4,8	4,9	7,4
kg/mm ²	0,43	0,49	0,50	0,92
Superfície específica (m ² /g)	245	258	255	279
Densidade (g/cm ³)	0,70	0,61	0,63	0,75
Trincas	não	não	não	não

- envelhecimento que causa maior hidratação das partículas da fase sólida, tornando-as mais coláveis e, portanto, mais resistentes à compressão;
- g) a hipótese da condição de envelhecimento (temperatura / tempo/composição do meio de envelhecimento) influenciando na resistência à compressão, é reforçada pelo valor de superfície específica das esferas P-2466, discrepante e superior, ao valor de superfície específica das esferas P-2450, P-2451 e P-2465. Este valor superior só é possível se a hidratação da fase sólida presente nas esferas P-2466 tiver sido maior, durante a etapa de envelhecimento, fato comprovado pela maior redução volumétrica ocorrida nestas esferas e
- h) esta anormalidade no valor de resistência à compressão e de superfície específica, mostra que o processo de obtenção de esferas, com mais pesquisa, admite a obtenção de esferas com tais valores e até maiores.

As Figuras 17, 18, 19 e 20 mostram as esferas calcinadas obtidas na determinação da reprodutibilidade.

7.3 Determinação da Influência das Condições de Processamento da Alumina na Fabricação das Pastilhas

A importância das condições de processamento da alumina, utilizada na obtenção de pastilhas, pôde ser verificada a partir de três experiências distintas.

Numa primeira experiência, 1600g de nitrato de alumínio foram calcinadas a 500°C, ao ar, por cerca de 4 horas. A alumina resultante foi dividida em quatro partes iguais, sendo a primeira tratada a 800°C, a segunda a 1000°C, a terceira a 1200°C e a quarta a 1400°C, todas calcinadas no tempo de 2 horas. De cada uma das quatro aluminas resultantes foram prensadas duas pastilhas, a 10 ton/cm², de modo a verificar a reprodutibilidade de densificação entre as duas pastilhas. Estas pastilhas foram sinterizadas ao ar, por 4 horas. A

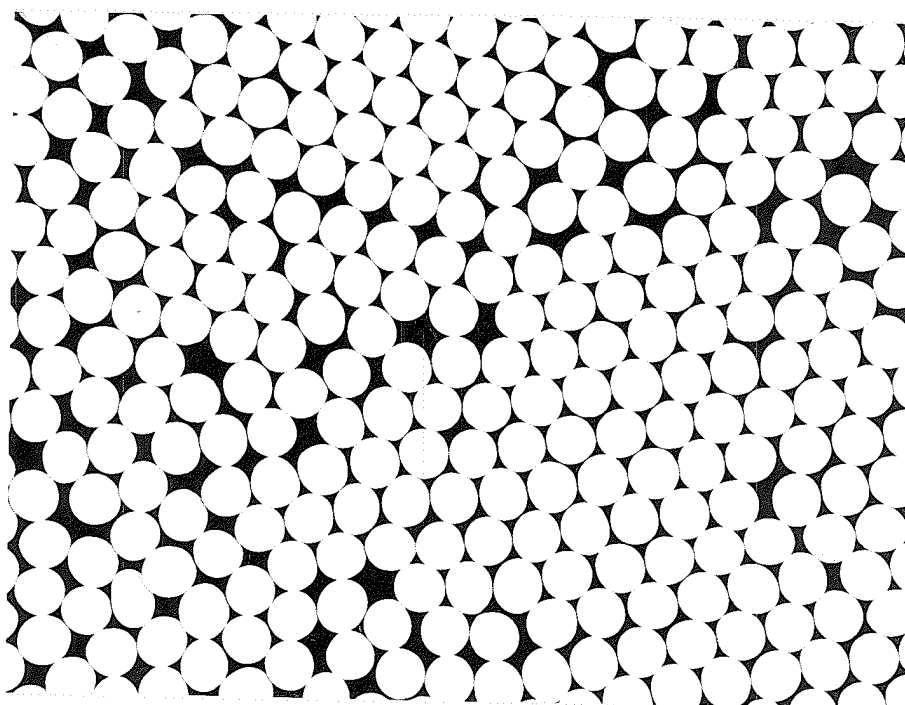


Figura 17 - Esferas de alumina produzidas com a fase s33lida obtida por neutraliza33o a quente de uma solu33o de nitrato de alum33nio e com c33digo P-2450A.
Aumento: 1,87 X

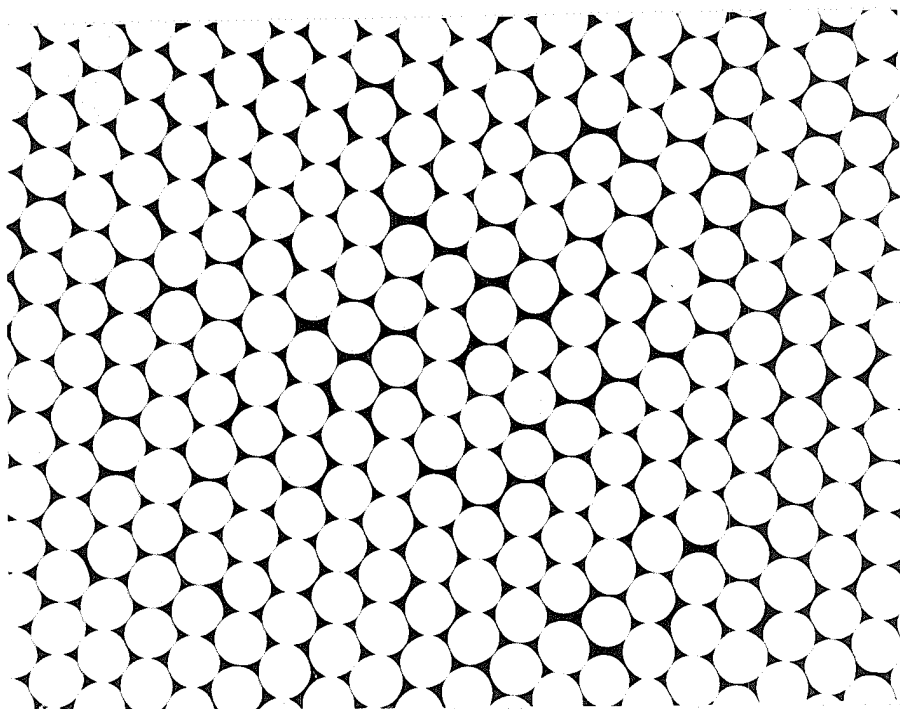


Figura 18 - Esferas de alumina produzidas com a fase s33lida obtida por neutraliza33o a quente de uma solu33o de nitrato de alum33nio e com c33digo P-2451A.
Aumento: 1,84 X

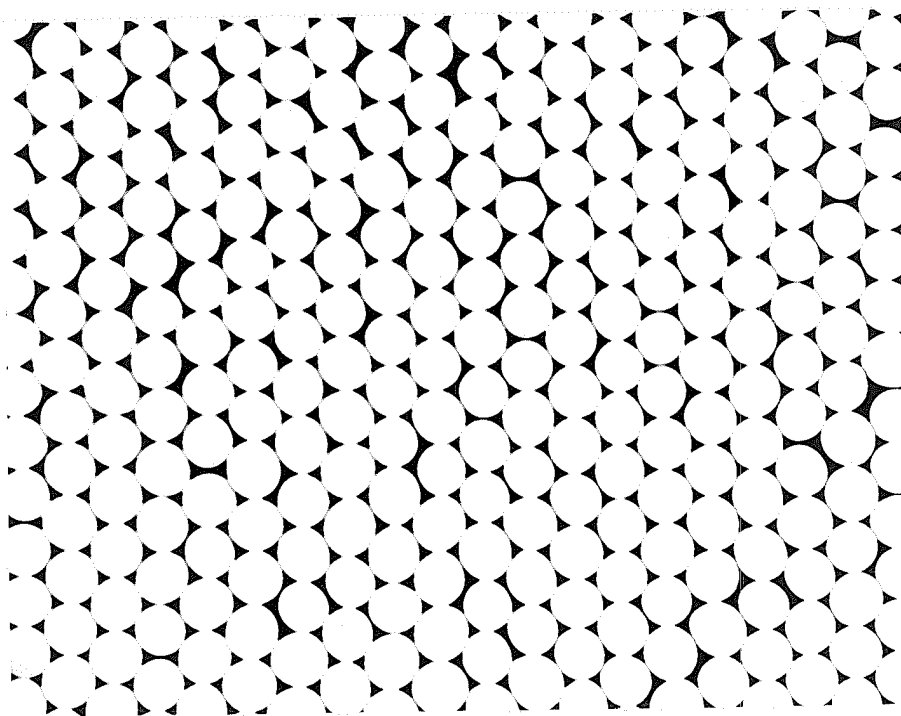


Figura 19 - Esferas de alumina produzidas com a fase s3lida obtida por neutraliza33o a frio de uma solu33o de nitrato de alum3nio e com c3digo P-2465A.
Aumento: 1,84 X

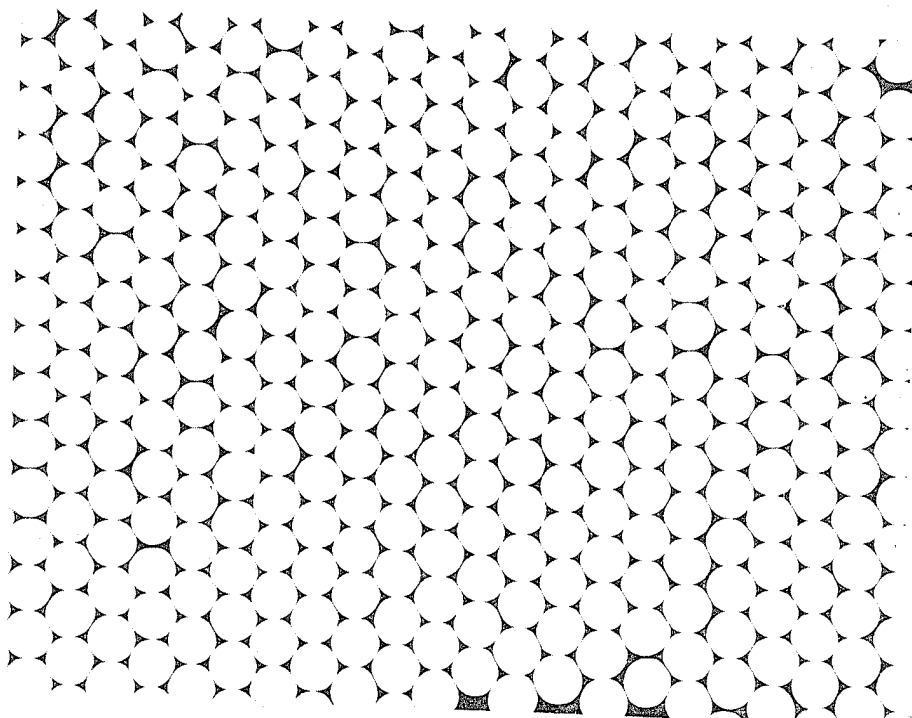


Figura 20 - Esferas de alumina produzidas com a fase s33lida obtida por neutraliza33o a frio de uma solu33o de nitrato de alum33nio e com c33digo P-2466A.
Aumento: 2,03 X

densidade final das pastilhas foi determinada geometricamente.

A Tabela 12 mostra os valores de densidade das duas pastilhas de cada alumina. Apresenta, também, o valor médio destas densidades que representará a densidade da batelada de alumina em questão. Observando esta tabela pode-se concluir que:

- a) a alumina calcinada a 800°C e prensada, experimenta uma brusca diminuição de volume, devido à transformação da fase presente a 800°C para a fase presente a 1400°C , a fase- α , quando é sinterizada. Este fato foi devidamente comprovado pelos testes dilatométricos, posteriormente realizados. Daí a sua alta densidade. Esta contração volumétrica, no entanto, é responsável pelo aparecimento de trincas nas pastilhas;
- b) à medida que a temperatura de calcinação da alumina aumenta, diminui a densidade atingida na pastilha;
- c) esta densidade é de no máximo 77% DT a 800°C , sendo de 58% DT a 1400°C ;
- d) a 1200 e 1400°C tem-se essencialmente alumina-alfa, como demonstrou análise por difratometria de raios-X feita posteriormente. A 800 e 1000°C tem-se outras fases que antecedem a fase- α , porém a identificação destas fases não foi feita e
- e) todas as quatro aluminas podem ser prensadas sem necessidade de aglomerantes.

Numa segunda experiência, foram produzidas quatro bateladas de alumina. Na primeira batelada misturou-se 188g de nitrato de alumínio com 457g de água, resultando num volume de solução de 650 ml. Esta solução foi neutralizada a quente (98°C) por 194 ml de amônia concentrada, segundo procedimento de preparação de um sol descrito no item 4.3.2. O precipitado gel sofreu envelhecimento a 98°C após precipitação por 30 minutos. Em seguida foi seco a 195°C durante 10 horas e finalmente calcinado a 1000°C por 2 horas e moído.

Tabela 12 - Densidade de pastilhas provenientes da alumina da primeira experiência.

Características	Temperatura de calcinação (°C)			
	800	1000	1200	1400
Código	P-2331	P-2331A	P-2331B	P-2331C
PASTILHA N ^o 1				
Densidade geométrica(g/cm ³)	3,07	2,35	2,34	2,32
% DT	77,0	58,96	58,71	58,20
PASTILHA N ^o 2				
Densidade geométrica(g/cm ³)	3,08	2,36	2,33	2,31
% DT	77,3	59,2	58,45	57,95
Valor médio das densidades:				
Densidade geométrica(g/cm ³)	3,075	2,355	2,335	2,315
% DT	77,15	59,08	58,58	58,07

Na segunda batelada, a única alteração em relação à primeira foi a adição de 87g de uréia na solução de nitrato de alumínio antes da neutralização.

Na terceira batelada repetiu-se a primeira batelada, só que a neutralização foi conduzida à temperatura ambiente.

Na quarta batelada repetiu-se a segunda batelada, só que a neutralização foi conduzida à temperatura ambiente.

Dos quatro materiais resultantes foram obtidas pastilhas prensadas a 10 ton/cm^2 e sinterizadas ao ar a $1400^\circ\text{C}/4$ horas.

A Tabela 13 mostra os resultados obtidos, de onde pode-se notar o seguinte:

- a) a neutralização, tanto a quente quanto a frio, resulta em uma alumina que atinge densidades mais altas, quando prensada e sinterizada, do que aquelas obtidas na primeira experiência;
- b) a neutralização a quente é responsável pela obtenção de uma alumina que densifica mais do que aquela obtida por neutralização a frio;
- c) com a introdução da uréia a densidade das pastilhas é sistematicamente maior. Este fato pode ser explicado pela geração de porosidade grosseira, a partir da decomposição da uréia, o que favorece o comportamento sob prensagem e sinterização e
- d) nenhuma das aluminas precisa de aglomerantes na prensagem.

Na terceira e última experiência aproveitou-se o efeito favorável da neutralização a quente e da introdução da uréia e, com base na teoria discutida no item 4.1, acrescentou-se semente de alumina-alfa (item 5.2.1). Assim, 376g de nitrato de alumínio foram misturadas com 914g de água e com 174g de uréia, resultando em 1300 ml de solução. A esta solução adicionou-se 5g de partículas de alumina-alfa. A dispersão resultante, devidamente agitada, foi neutralizada a 98°C por

Tabela 13 - Densidade de pastilhas provenientes da alumina da segunda experiência.

Tipo de alumina	Tipo de neutralização			
	A Quente		A Frio	
	s/ uréia	c/ uréia	s/ uréia	c/ uréia
Características				
Código	P-2339	P-2340	P-2341	P-2342
Valor médio das densidades:				
Densidade geométrica(g/cm ³)	3,52	3,55	3,23	3,26
% DT	88,3	89,1	81,0	81,8

388 ml de amônia concentrada. O precipitado gel resultante foi envelhecido a 98°C por 30 minutos logo após a precipitação. Em seguida foi seco a 195°C por 10 horas e calcinado a 1000°C por 2 horas. A alumina resultante foi moída, prensada (10 ton/cm^2) e sinterizada a 1400°C por 4 horas.

A Tabela 14 mostra o resultado obtido, de onde pode-se observar que a densidade geométrica das pastilhas atinge 93,3% DT. Isto significa um acréscimo de densidade de quase 5% em relação à alumina obtida em condições semelhantes na segunda experiência.

O comportamento sob sinterização das aluminas produzidas nas três experiências descritas, pôde ser melhor visualizado através da análise dilatométrica de suas pastilhas. Para esta análise foram escolhidas as aluminas abaixo, todas elas submetidas ao mesmo tratamento térmico de 1000°C por 2 horas:

- a) da primeira experiência : a alumina de código P-2331A;
- b) da segunda experiência : a alumina de código P-2340A e
- c) da terceira experiência : a alumina de código P-2345A.

A análise dilatométrica gerou dados de densificação linear relativa ($\Delta l/l_0$) e de densificação total para pastilhas de cada material. Estes dados estão mostrados nas Tabelas 15, 16 e 17.

A partir dos referidos dados foram construídas as Figuras 21 e 22.

O gráfico da Figura 21 mostra o curso da sinterização

Tabela 14 - Densidade de pastilhas provenientes da alumina da terceira experiência.

Características	Tipo de alumina	Alumina semeada
		Neutralizada a quente
		com uréia
Código		P-2345
Valor médio das densidades:		
Densidade geométrica(g/cm ³)		3,72
% DT		93,3

Tabela 15 - Dados experimentais da dilatometria de P-2331A.

Temperatura de sinterização (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Densificação linear relativa $\Delta l/l_0$ (%)	Densificação volumétrica	
			g/cm ³	% DT
1159	10	0,1	2,07	52
1186	10	0,2	2,07	52
1216	10	0,2	2,08	52
1230	10	0,3	2,08	52
1271	10	0,7	2,11	53
1295	10	0,8	2,12	53
1314	10	1,1	2,13	53
1335	10	1,4	2,15	54
1356	10	1,7	2,17	54
1375	10	2,0	2,19	55
Tempo de aquecimento a 1400°C (min)				
0		2,5	2,23	56
20		3,0	2,26	57
40		3,3	2,28	57
60		3,4	2,29	57
80		3,7	2,31	58
100		3,7	2,32	58
150		4,0	2,34	59
240		4,4	2,36	59

Tabela 16 - Dados experimentais da dilatométrica de P-2340A.

Temperatura de sinterização (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Densificação linear relativa $\Delta l/l_0$ (%)	Densificação volumétrica	
			g/cm ³	% DT
984	10	0,6	2,00	50
1020	10	0,7	2,00	50
1051	10	1,0	2,02	51
1072	10	1,1	2,03	51
1096	10	1,7	2,07	52
1113	10	3,5	2,19	55
1138	10	6,8	2,42	61
1168	10	7,4	2,48	62
1205	10	7,8	2,51	63
1233	10	8,3	2,55	64
1256	10	8,9	2,59	65
1283	10	9,8	2,68	67
1303	10	10,7	2,76	69
1323	10	11,7	2,85	72
1343	10	12,7	2,95	74
1370	10	14,1	3,10	78
1390	10	15,2	3,23	81
Tempo de aquecimento a 1400°C (min)				
0		16,3	3,35	84
20		17,0	3,43	86
40		17,2	3,47	87
60		17,4	3,49	88
70		17,6	3,51	88
120		18,0	3,56	89
170		18,2	3,59	90
240		18,3	3,60	90

Tabela 17 - Dados experimentais da dilatometria de P-2345A.

Temperatura de sinterização (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Densificação linear relativa $\Delta l/l_0$ (%)	Densificação volumétrica	
			g/cm ³	% DT
925	10	0,3	2,35	59
997	10	0,3	2,35	59
1042	10	0,4	2,35	59
1087	10	0,5	2,36	59
1111	10	0,6	2,37	60
1135	10	0,8	2,38	60
1152	10	1,2	2,41	61
1179	10	1,9	2,46	62
1199	10	2,7	2,52	63
1217	10	3,3	2,57	65
1233	10	4,2	2,64	66
1250	10	5,1	2,72	68
1263	10	6,0	2,80	70
1277	10	6,7	2,87	72
1291	10	7,5	2,94	74
1304	10	8,2	3,01	76
1317	10	9,3	3,11	78
1338	10	10,8	3,27	82
1357	10	12,1	3,42	86
1378	10	13,2	3,55	89
1391	10	13,9	3,64	91
Tempo de aquecimento a 1400°C (min)				
0		14,0	3,65	92
16		14,2	3,68	92
36		14,5	3,72	93
86		14,6	3,74	94
136		14,8	3,76	94
186		14,9	3,77	95
240		14,9	3,77	95

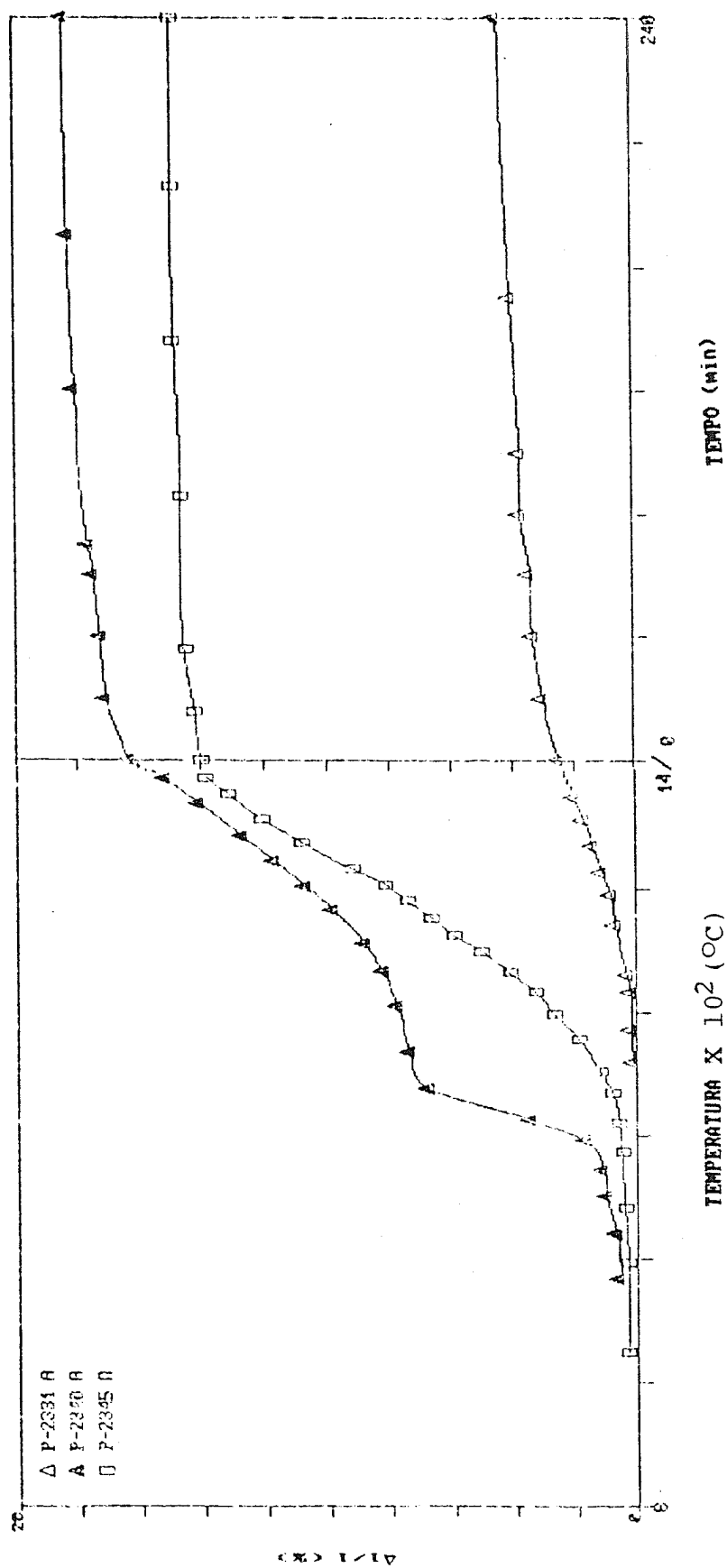


Figura 21 - Densificação linear versus temperatura/tempo de sinterização.

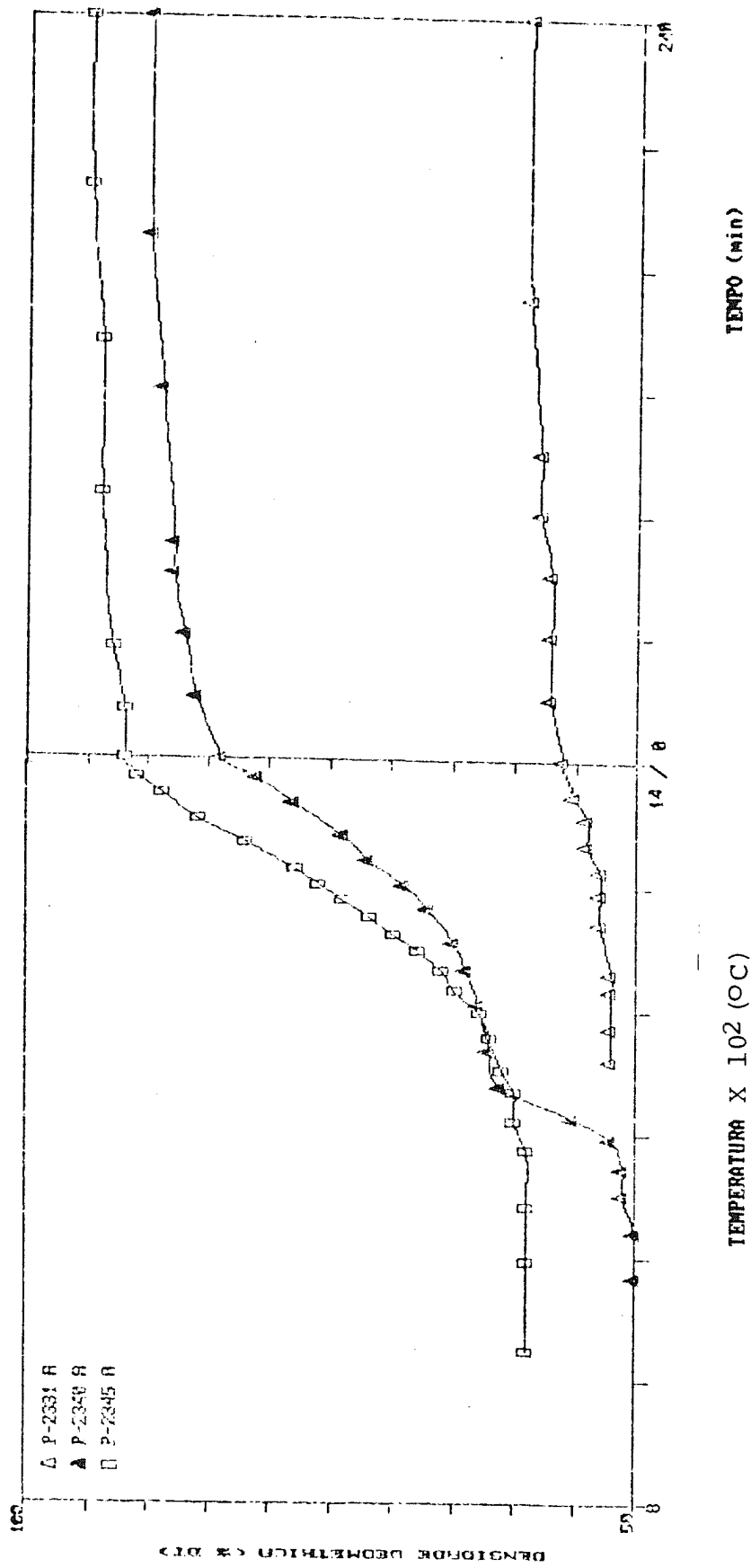


Figura 22 - Densificação total versus temperatura/tempo de sinterização.

realizada em condições não isotérmicas até 1400°C, 10°C por minuto. A 1400°C tem-se uma sinterização isotérmica, na qual o que varia é a duração da sinterização. Este curso da sinterização é expresso em termos da densificação linear relativa ($\Delta l/l_0$) obtida numa determinada temperatura/tempo, para uma pastilha de cada tipo de alumina. A análise da Figura 21 permite as seguintes observações:

- a) a densificação linear relativa aumenta com o aumento da temperatura e do tempo de sinterização;
- b) a alumina P-2340A, essencialmente constituída de alumina de transição e resultante de um processamento sol-gel, apresenta uma taxa de densificação linear relativa 74 vezes maior que a da alumina P-2331A (essencialmente constituída de alumina de transição) e 6 vezes maior que a da alumina P-2345A (uma mistura de $Al_2O_3 - \alpha$ e alumina de transição), a aproximadamente 1150°C;
- c) esta alta taxa de densificação linear relativa observada em P-2340A é decorrente das transformações de fase que são concluídas por volta de 1200°C, quando se atinge a fase estável α . Nesta transformação de fase há uma redução volumétrica significativa;
- d) a 1150°C a alumina semeada P-2345A não apresenta uma grande contração volumétrica, como aconteceu com P-2340A, porque, nesta temperatura, a mudança para a fase- α já ocorreu e
- e) acima de 1200°C, embora a taxa de densificação linear relativa de P-2340A continue maior do que a de P-2331A e P-2345A, a sua curva de sinterização assume, basicamente, o mesmo formato das demais. Este fato é explicado por NIKOLIC, L. J. et al. [21] que estudaram o comportamento sob sinterização de alumina proveniente de um gel e de uma alumina-alfa comercial. Eles concluíram que em ambos os tipos de alumina o mecanismo controlador do processo de sinterização é o mesmo, sendo o mecanismo mais provável o de transporte de massa através da difusão de rede. Eles acrescentam ainda mais: o transporte de massa durante o estágio inicial de sinterização da alumina proveniente de

um gel aparenta ser um mecanismo de contorno de grão.

A alta taxa de densificação linear relativa de P-2340A, no entanto, não garante às suas pastilhas, sinterizadas a 1400°C, densidade superior a 90% DT. Isto é porque neste tipo de alumina há uma estrutura de poros na qual estes, em sua maioria, estão aprisionados dentro do grão em crescimento, sendo difícil sua eliminação em temperaturas inferiores a 1700°C. Além da estrutura de poros, há um outro aspecto a considerar. Após a transformação para a fase- α , a alumina proveniente do gel que antes tinha cristaltos da ordem de uns poucos angstroms passa a ter um grão com tamanho superior a 1 μm . Isto causa um decréscimo da área do contorno de grão e da energia associada a este contorno, resultando numa queda de densificação.

A introdução de pequenos núcleos de alumina-alfa ($< 0,1\mu\text{m}$) altera favoravelmente a microestrutura descrita anteriormente e, conseqüentemente, a densificação. A introdução destes núcleos ou sementes faz com que o tamanho de grão não ultrapasse 1 μm e a porosidade existente seja constituída de uns poucos poros localizados nos vértices do grão e não dentro deles.

E são estas diferenças de densificação volumétrica que estão mostradas na Figura 22, proveniente da análise dilatométrica. Por esta figura é possível constatar o efeito de contorno de grão referido por NIKOLIC, L. J. et al. [21], onde se vê a superioridade de densificação da alumina gel semeada com núcleos de dimensões de angstroms e isoestruturais, isto é, da alumina P-2345A sobre as demais (P-2340A e P-2331A).

Diante do melhor comportamento sob prensagem e sinterização da alumina semeada, procurou-se investigar as condições de processamento desta alumina semeada nas quais a densidade de 95% DT seria atingida de maneira reproduzível.

7.4 Identificação e Avaliação da Influência das Variáveis que Afetam a Obtenção de Alumina Semeada

O processamento da alumina semeada, descrita no item 7.3, permitiu identificar as seguintes variáveis que podem afetar a densificação das suas pastilhas:

- a) teor de uréia na solução de alimentação;
- b) teor de semente de alumina-alfa na solução de alimentação;
- c) tamanho de partícula da semente de alumina-alfa;
- d) condição temperatura/tempo de calcinação da alumina semeada;
- e) pressão de compactação da alumina semeada e
- f) condição temperatura/tempo de sinterização das pastilhas de alumina semeada.

Identificadas as variáveis, procedeu-se à obtenção de alumina semeada para avaliar cada variável, seguindo a metodologia descrita em 6.2.3.

7.4.1 Influência da uréia no comportamento da alumina semeada na etapa de prensagem e sinterização

Foram produzidas quatro bateladas de alumina semeada com os seguintes teores de uréia: 0, 87, 174 e 218. Estes teores estão expressos em gramas de uréia por mol de alumínio.

Cada um dos teores acima foi adicionado a uma solução de nitrato de alumínio constituída de:

- 376g de nitrato de alumínio;
- 914,8g de água destilada e
- 5g de semente $Al_2O_3 - \alpha$.

A solução de alimentação resultante foi neutralizada a quente ($98^\circ C$) por 388 ml de amônia concentrada. O gel resultante permaneceu no meio de precipitação por 30 minutos, envelhecendo. A secagem foi feita a $195^\circ C$ durante cerca de 10 horas. Em seguida a alumina seca foi calcinada a $1000^\circ C$ por 2

horas e moída. A alumina calcinada de cada batelada foi prensada a 10 ton/cm^2 e sinterizada ao ar a 1400°C por 4 horas. O valor médio da densidade obtida nas pastilhas está mostrado na Tabela 18.

Observando a Tabela 18 verifica-se que o aumento do teor de uréia não mostra um aumento significativo na densidade da pastilha, muito embora a pequena variação na densidade indique o valor de 174g de uréia como o mais conveniente.

Outro fato, também, pode ser constatado na Tabela 18: as densidades obtidas não superam o valor de 90% DT. Esta situação sugere a ausência do efeito do sementeamento. Uma investigação da temperatura de calcinação da semente utilizada (1200°C) indicou ou a ausência da fase- α ou que o tamanho da partícula era grande demais.

O tamanho da partícula da semente foi descartado como causa da baixa densificação, uma vez que o procedimento de moagem fora seguido à risca. Restava a influência da temperatura de calcinação da semente. Uma investigação paralela comprovou que a semente de alumina calcinada a 1400°C , produzia uma alumina semeada, cujas pastilhas densificavam a mais de 90% DT.

Com base neste esclarecimento e na tendência de maior densificação com o teor de 174g de uréia, este valor foi assumido como o mais indicado na composição da alumina semeada.

7.4.2 Influência do teor de semente de alumina- α no comportamento da alumina semeada na etapa de prensagem e sinterização

Foram produzidas sete bateladas de alumina semeada com os seguintes teores de semente: 0,38; 0,77; 1,54; 2,31; 3,08; 3,85 e 7,69g de semente por litro da solução de alimentação.

Tabela 18 - Densidades das pastilhas provenientes de aluminas
semeadas e com diferentes teores de uréia.

	Teor de uréia (g/mol)			
	0	87	174	218
Código da batelada	P-2371	P-2374	P-2377	P-2378
Valor médio da densidade:				
Densidade geométrica(g/cm ³)	3,46	3,53	3,56	3,55
% DT	86,80	88,56	89,30	89,06

Cada um destes teores foi adicionado a uma solução de nitrato de alumínio constituída de :

- 376g de nitrato de alumínio;
- 914,8g de água destilada e
- 174g de uréia.

A solução de alimentação bem como a alumina semeada resultante sofreram os mesmos tratamentos descritos no item 7.4.1.

A densidade geométrica, obtida em cada pastilha de cada batelada de alumina semeada, está mostrada na Tabela 19.

A partir dos dados da Tabela 19 construiu-se a Figura 23 que mostra a densidade da pastilha de cada alumina semeada versus o teor de semente. Por esta Figura observa-se que a maior densificação ocorre com o teor de 0,77g/l de semente. Este teor corresponde a apenas 2% da alumina-alfa resultante, que foi introduzida na forma de nitrato de alumínio. Este teor está bem de acordo com o teor pesquisado por SUWA, Y & Roy, R. [9]. A Figura 23 mostra, ainda, que não há um aumento correspondente de densidade com o aumento do teor de semente. Ao contrário, a densidade tende a diminuir com o aumento do teor.

O teor de 0,77 g/l passou a ser o teor mais apropriado para a preparação da alumina semeada, em substituição ao teor de 3,85 g/l utilizado nos testes preliminares.

7.4.3 Influência do tamanho de partícula da semente de alumina-alfa

A preparação da semente de alumina-alfa com tamanho de partícula menor ou igual a 0,1 μm constituiu-se numa das etapas mais difíceis deste trabalho. Isto pôde ser sentido verificando-se como SUWA, Y & Roy, R. [9] fizeram esta preparação. Segundo eles a preparação parte de uma

Tabela 19 - Densidades das pastilhas provenientes de aluminas
semeadas com teores diferentes de sementes.

	Teor de semente (g/l)						
	0,38	0,77	1,54	2,31	3,08	3,85	7,69
Código da batelada	P-2411	P-2412	P-2413	P-2414	P-2415	P-2416	P-2417
Valor médio da densidade:							
Densidade geométrica(g/cm ³)	3,57	3,74	3,72	3,69	3,72	3,71	3,68
% DT	89,4	93,8	93,2	92,7	93,2	93,1	92,3

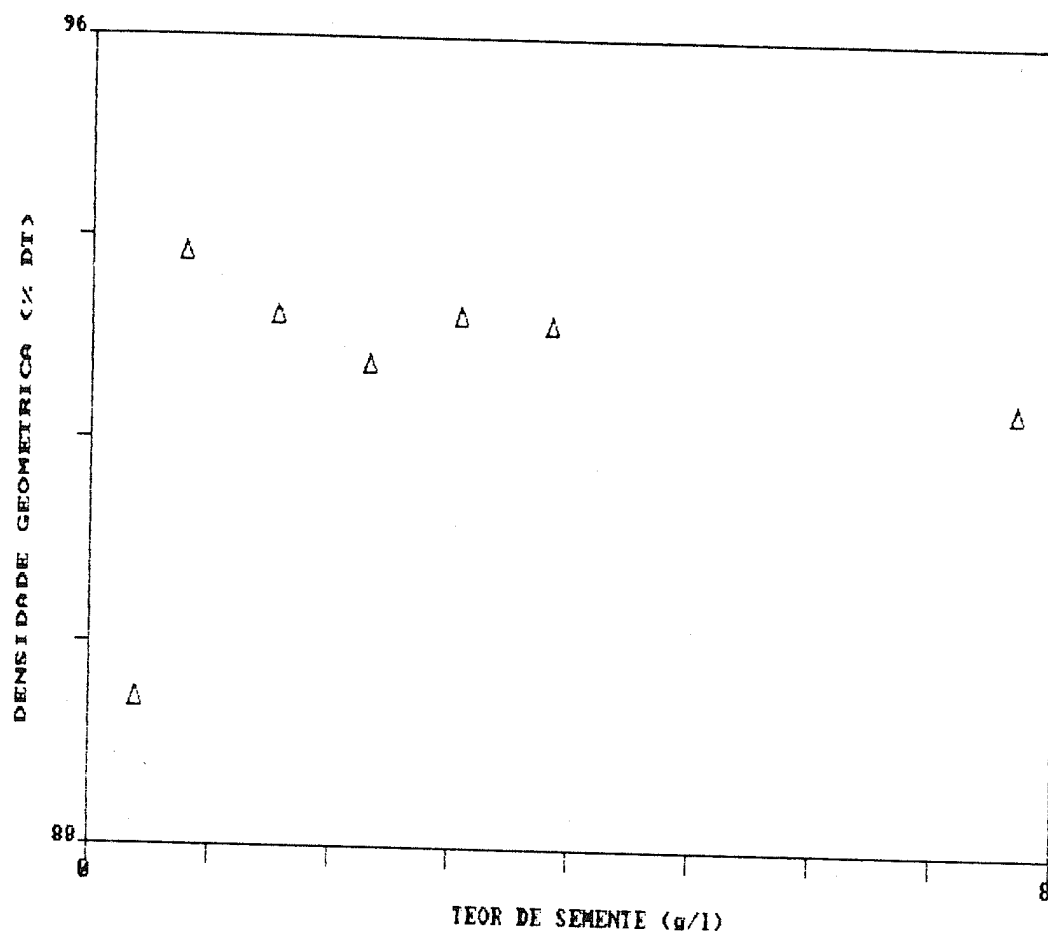


Figura 23 - Densidade geométrica versus teor de semente.

alumina-alfa comercial com tamanho médio de partícula entre 0,2 e 0,4 μm . Estas partículas são peptizadas por uma solução 1N HNO_3 , sob agitação e por longo tempo.

Para os testes preliminares tentou-se uma preparação simplificada. Os aglomerados de alumina-alfa foram moídos por tempo superior a 2 minutos em um moinho de disco de aço. Houve contaminação com ferro e cromo. Apesar disto, realizou-se o experimento de obtenção de alumina semeada.

Durante a preparação da solução de alimentação, notou-se que, após a vigorosa agitação com o agitador com cabeça trituradora, havia uma sedimentação de parte das partículas da semente. Outra parte permanecia dispersa na solução de alimentação. Posteriormente a parte sedimentada não foi mais acrescentada à solução de alimentação que era neutralizada.

Mostra-se na Figura 24 a distribuição granulométrica da semente obtida. Nota-se desta Figura que:

- apenas 10% das partículas têm tamanho menor que 0,4 μm ;
- 40% das partículas têm tamanho entre 0,4 e 2 μm e
- 45% das partículas têm tamanho entre 2 e 10 μm .

Com base nesta caracterização, a sedimentação das partículas grandes e sua exclusão da solução de alimentação a ser neutralizada mostrou ser uma medida acertada. Com isto, tinha-se, provavelmente, predominância de partículas abaixo de 2 μm . Isto, contudo, não permitiu obter pastilhas com densidade superior a 95% DT em temperatura tão baixa quanto 1400°C e quatro horas de sinterização.

A verificação do efeito da semente com tamanho de partícula menor que 0,1 μm só foi possível de maneira indireta, usando $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \alpha$.

$\text{Fe}_2\text{O}_3 - \alpha$ é isoestrutural com $\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha$, com o qual forma uma solução sólida limitada a 10% $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \alpha - 90\% \text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha$.

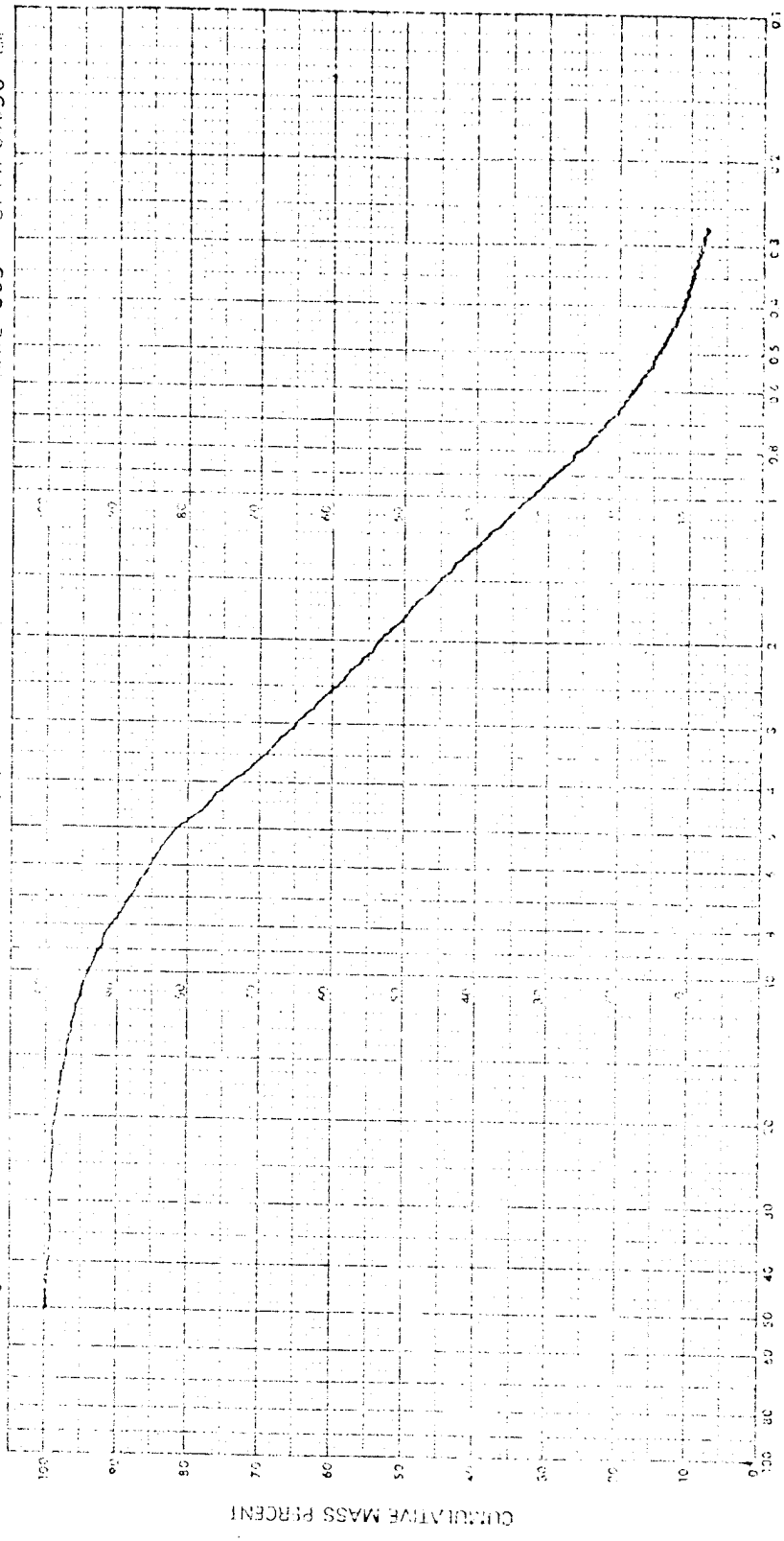
PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

SAMPLE IDENTIFICATION Al_2O_3 (P2408) CDIN DATE 16/07/90

QUANTITY 3,969 g WATER H_2O destilada Density 0,9954 g/cm³ VOLUME 0,7840 ml OPERATOR Luis

PREPARATION 2,71 de pó em 25 ml de H_2O destilada + 7 gotas de TEMPERATURE 37 °C

Na_3PO_4 à 10% / 5 min no ultrasom (1) RATE 803 START DIA 50 μm



EQUIVALENT SPHERICAL DIAMETER, μm

Figura 24 - Distribuição granulométrica da semente de alumina-alfa.

Como mostra TSUCHIDA, T. et al. [22] em seus estudos sobre a influência dos íons de Fe^{+3} na transformação de fase de alumina gel, a presença destes íons numa solução de nitrato de alumínio, com a qual se obtém ou bohemita ou bayerita, causa uma diminuição da temperatura de transformação à fase-alfa destas aluminas. Isto se dá porque parte dos íons de Fe^{+3} são cristalizados como $Fe_2O_3 - \alpha$ a temperaturas acima de $900^\circ C$. E estes cristais extremamente pequenos têm muita energia superficial. Outro fato que esclarece é que maior é o teor de Fe^{+3} , conseqüentemente de $Fe_2O_3 - \alpha$ cristalizado menor é a temperatura de transformação de fase das aluminas.

Tendo em mente o exposto foi obtida alumina semeada a partir de uma solução de alimentação contendo:

- 188g de nitrato de alumínio;
- 457g de água;
- 87g de uréia e
- 2,5g de ferro, na forma de partículas muito finas.

Após a preparação da solução de alimentação, observou-se que no máximo 0,5g de ferro tinha ficado em solução, quer seja na forma de Fe^{+3} quer na forma de partículas de Fe^0 . As duas gramas restantes tinham sedimentado e não participaram da solução de alimentação neutralizada. O gel resultante foi seco a $230^\circ C$ por 10 horas, calcinado a $1000^\circ C$ por 2 horas e moído. A alumina resultante tinha uma coloração ferruginosa. Ela foi prensada a 10 ton/cm^2 , sinterizada a $1400^\circ C$ por 4 horas e caracterizada. As pastilhas resultantes tinham 98% DT de densidade. Repetiu-se o experimento e a reprodutibilidade foi total, como mostra a Tabela 20.

Que densidade deveria ter esta alumina contaminada com ferro? Admitindo que 0,5g de Fe^0 seja efetivamente a contaminação da alumina tem-se:

densidade de $Fe_2O_3 - \alpha$:	5,256 g/cm^3
densidade de $Al_2O_3 - \alpha$:	3,986 g/cm^3
$M_{Fe} = 0,5g$	corresponde a $M_{Fe_2O_3 - \alpha} = 0,716g$
$M_{Al} = (188g/376g) \cdot 27gAl = 13,5g$	corresponde a $M_{Al_2O_3 - \alpha} = 25,5g$

Tabela 20 - Influência do tamanho de partícula na densificação das pastilhas de alumina semeada.

	Teor de semente de Fe ⁰ (g/l)	
	<< 0,75	<< 0,75
Código da batelada	P-2418A	P-2420A
Valor médio da densidade:		
Densidade geométrica (g/cm ³)	3,91	3,92
% DT	98,1	98,3

Isto implica uma mistura de $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \alpha$ e $\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha$ com a seguinte composição percentual: 2,731% $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \alpha$ e 97,269% $\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha$. Logo a densidade da mistura é dada por:

$$d = 2,731\% d_{\text{Fe}_2\text{O}_3 - \alpha} + 97,269\% d_{\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha}$$

o que resulta numa densidade $d = 4,021 \text{ g/cm}^3$.

Considerando que a densidade obtida nas pastilhas ($3,91 \text{ g/cm}^3$), 97,269% tem a contribuição da alumina, ou seja, $3,803 \text{ g/cm}^3$, este valor visto sozinho, corresponde a uma densificação da alumina de 95,41% DT. Deste dado conclui-se que a densificação ocorrida foi promovida efetivamente pelo efeito nos núcleos de $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \alpha$ sobre a temperatura de transformação de fase da alumina e sobre sua microestrutura final.

Foi realizada a análise dilatométrica da alumina semeada com ferro de código P-2418A. Os dados de densificação linear relativa e de densificação total estão mostrados na Tabela 21.

Dos dados da Tabela 21 foram construídas as Figuras 25 e 26. Nestas Figuras constam, também, as curvas de sinterização das aluminas de código P-2331A, P-2340A e P-2345A, já mostradas nas Figuras 21 e 22, para permitir uma melhor comparação entre estes quatro tipos de alumina e para mostrar a efetiva melhora do comportamento de sinterização da alumina com semente de tamanho de partícula menor ou igual a $0,1 \mu\text{m}$.

O exame da Figura 25 permite algumas observações:

- a) a densificação linear relativa de P-2418A supera a do material P-2340A no intervalo de temperatura 1190 a 1375°C , só sendo superada a partir de 1375°C ;
- b) enquanto todos os outros materiais admitem mais contração linear com o aumento da temperatura acima de 1400°C ,

Tabela 21 - Dados experimentais da dilatometria de P-2418A.

Temperatura de sinterização (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Densificação linear relativa: $\Delta l/l_0$ (%)	Densificação volumétrica	
			g/cm ³	% DT
828	10	0,3	2,43	61
801	10	0,4	2,43	61
951	10	0,5	2,44	61
1026	10	0,7	2,46	62
1067	10	1,3	2,50	63
1091	10	1,9	2,55	64
1112	10	2,6	2,61	66
1135	10	3,5	2,68	67
1152	10	4,7	2,78	70
1169	10	5,8	2,88	72
1186	10	6,8	2,98	75
1196	10	7,7	3,07	77
1209	10	8,4	3,14	78
1227	10	9,5	3,25	82
1247	10	10,3	3,34	84
1270	10	11,4	3,46	87
1283	10	11,9	3,53	89
1300	10	12,8	3,63	91
1320	10	13,4	3,71	93
1340	10	13,9	3,78	95
1360	10	14,3	3,82	96
1384	10	14,6	3,86	97
1390	10	14,7	3,89	98
Tempo de aquecimento a 1400°C (min)				
0		14,8	3,90	98
10		14,8	3,90	98
60		14,8	3,91	98
160		14,9	3,91	98
240		14,9	3,91	98

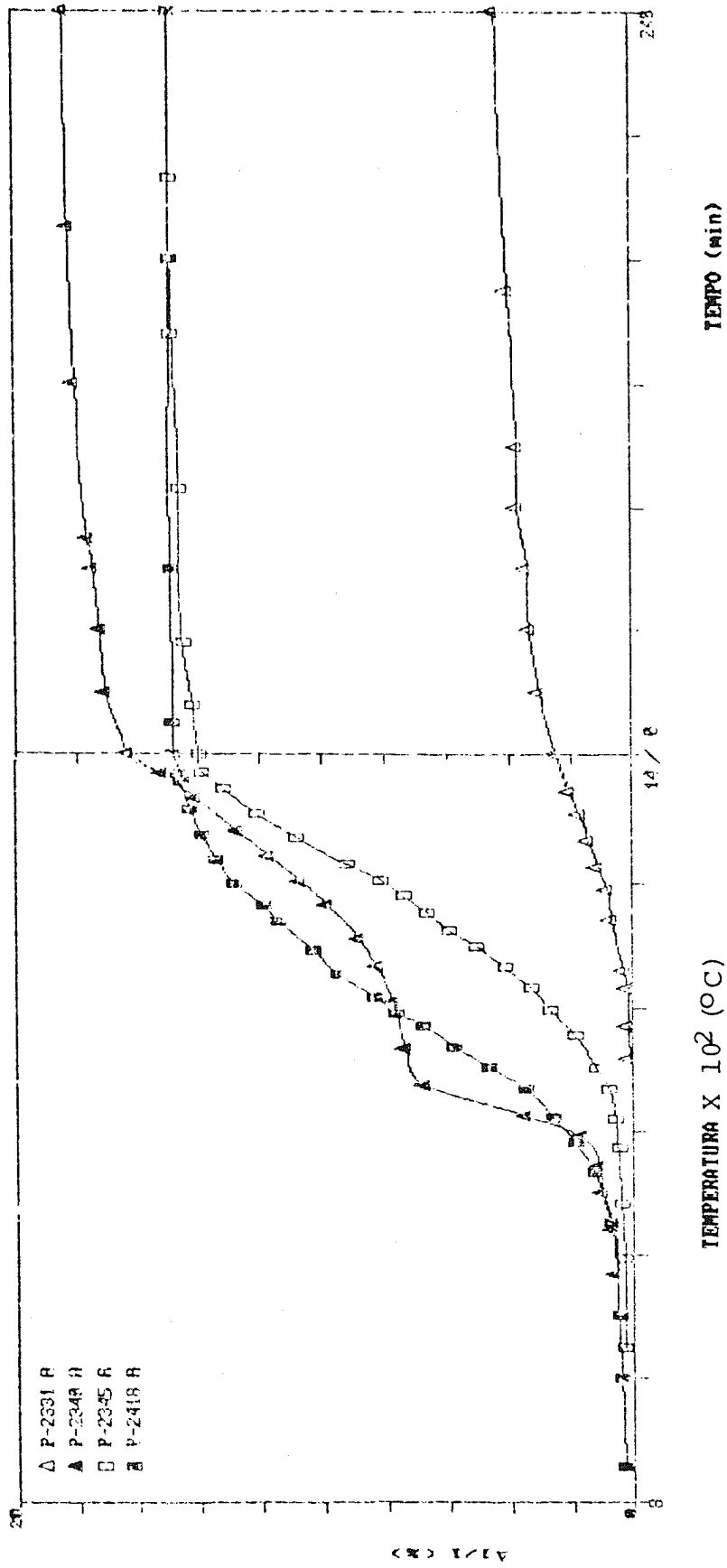


Figura 25 - Densificação linear relativa versus temperatura/tempo de sinterização.

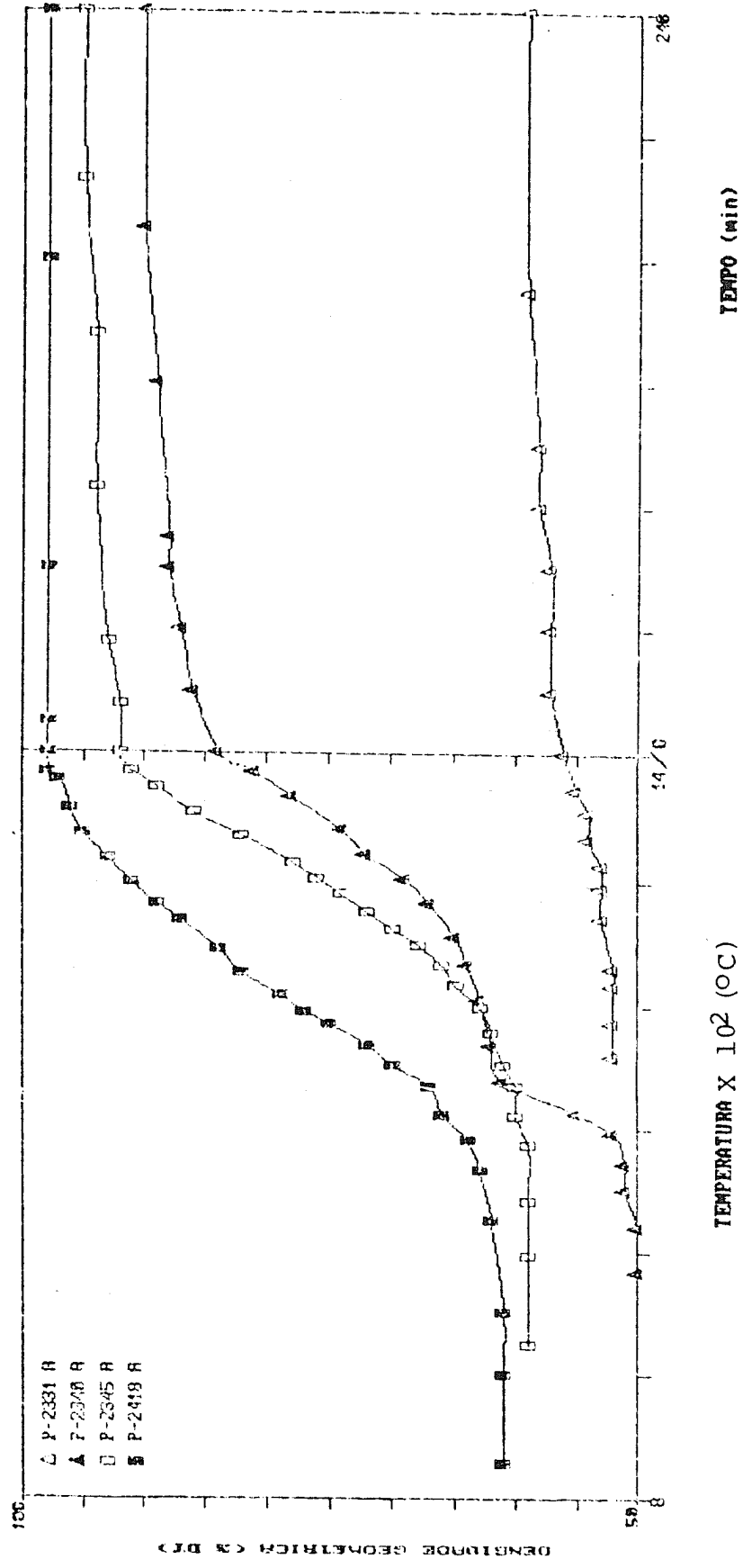


Figura 26 - Densificação volumétrica versus temperatura/tempo de sinterização.

- P-2418A demonstra não mais contrair;
- c) a curva de 2418A mostra o mesmo perfil das demais, caracterizando a igualdade de comportamento dos materiais sob sinterização e
 - d) a maior densificação linear relativa de P-2418A em relação a P-2345A, ambos material semeado, comprova a dependência da densificação do tamanho das partículas usadas como núcleos, onde a transformação de fase vai acontecer.

A Figura 26 mostra claramente a superioridade de densificação volumétrica das duas aluminas semeadas (P-2418A e P-2345A) e da alumina gel sobre uma alumina-alfa do tipo das comercializadas, em uma temperatura de sinterização tão baixa quanto 1400°C . Esta Figura deixa claro, também, que com sementes de tamanho inferior a $0,1 \mu\text{m}$ pode-se produzir uma alumina que necessita de uma temperatura de apenas 1350°C e tempo inferior a 1 hora para densificar a mais de 95% DT. Isto vai refletir beneficemente no abaixamento da pressão de compactação.

Com os resultados de abaixamento da temperatura/tempo de sinterização e de controle microestrutural (grãos submicrométricos e porosidade pouca e muito fina e bem localizada) obtidos através da técnica de semeamento isoestrutural, abre-se o campo de aplicação do procedimento empregado para obter alumina semeada, a outros materiais que também precisem ser fabricados com tais características.

7.4.4 Influência da condição de calcinação, temperatura e tempo, da alumina semeada

Foram produzidas duas bateladas de alumina, semeada com alumina-alfa, nas condições estabelecidas nos itens anteriores, para analisar a influência da condição de calcinação destas aluminas semeadas sobre o comportamento de prensagem e sinterização de suas pastilhas. A estas duas bateladas foram dados os códigos P-2439 e P-2454.

A influência da temperatura foi determinada variando a temperatura de calcinação da alumina P-2439 de 800 a 1100°C, mantendo o tempo constante em 2 horas. As aluminas calcinadas resultantes foram prensadas a 10 ton/cm², sinterizadas a 1400°C por 4 horas e as pastilhas resultantes foram caracterizadas, determinando-se a densidade e a integridade destas pastilhas. Desta análise optou-se por uma temperatura de calcinação com a qual a alumina P-2454 foi calcinada em tempos diferentes. Estes dados estão mostrados na Tabela 22.

Dos dados da Tabela 22 foi construída a Figura 27 que mostra a variação da densidade das pastilhas com a temperatura de calcinação da alumina semeada. Por esta Figura nota-se que a 1000°C atinge-se o máximo de densificação e que na temperatura de 1100°C esta densificação é no máximo igual. Outro fato importante, agora mostrado na Tabela 22, é que a 1000 e 1100°C, as pastilhas não apresentam trincas.

Para facilitar a escolha da temperatura de calcinação entre 1000 e 1100°C realizou-se uma identificação de fases dos quatro tipos de aluminas (P-2439A, P-2439B, P-2439C e P-2439D) por difratometria de raios-X. O resultado desta análise está mostrado na Tabela 23.

Os resultados apresentados na Tabela 23 mostram que a alumina semeada é constituída de uma mistura de bohemita e bayerita e que já a 800°C tem-se transformação para a fase- α , a qual se concretiza a partir de 1100°C. Devido a este fato, escolheu-se a temperatura de 1000°C como a temperatura conveniente, porque a alumina nesta temperatura admitiria um ganho de densificação pela transformação da fase- θ em α , sem ter os problemas de trincas decorrentes desta transformação, uma vez que uma quantidade equivalente de fase- α se encontra nesta alumina.

Dos dados da Tabela 22 foi construída, também, a Figura 28 que mostra a variação da densidade das pastilhas com o tempo

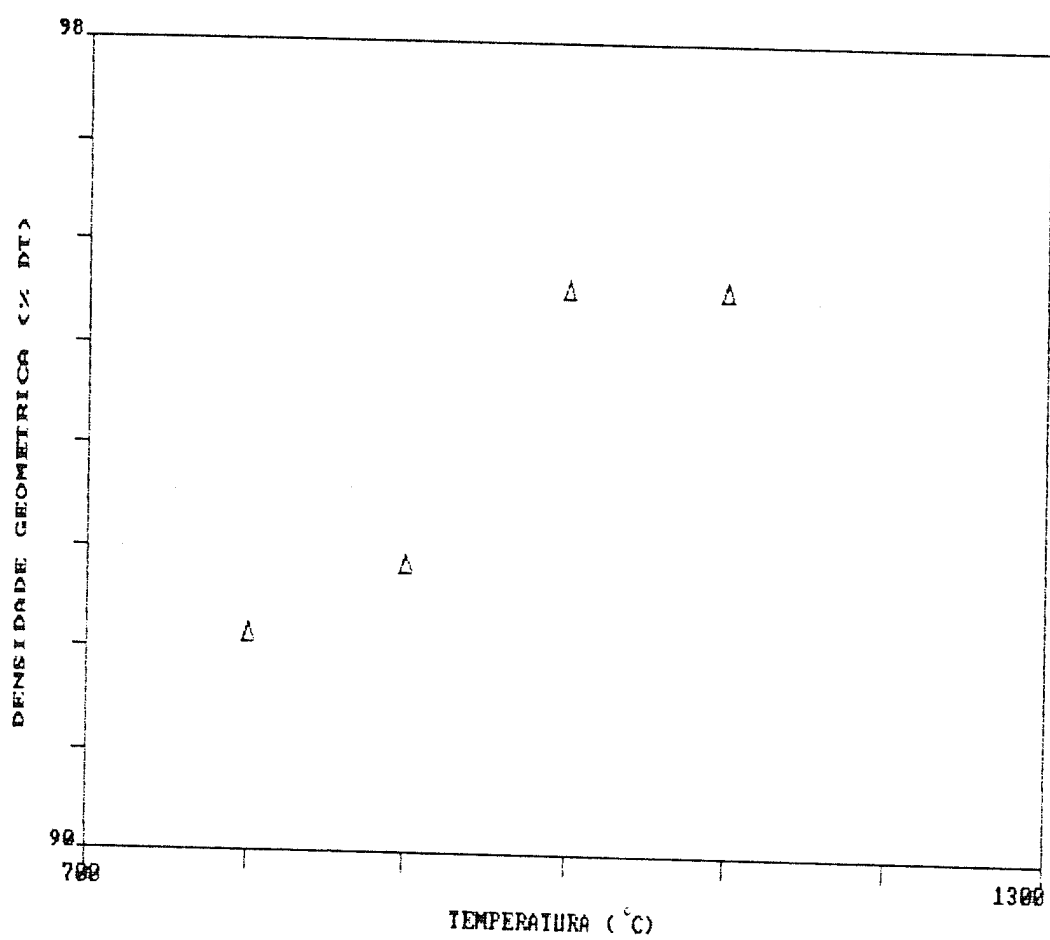


Figura 27 - Densidade das pastilhas de alumina semeada calcinada em temperaturas diferente.

Tabela 23 - Identificação de fases das aluminas semeadas calcinadas em temperaturas diferentes.

Código da Alumina	Temp. (°C)	Fase identificada			
		Predominante	Maior	Menor	Traços
P-2439A	800	α e η	-	δ, θ e α	-
P-2439B	900	γ e η	θ e δ	α	-
P-2439C	1000	α e θ	δ e γ	η	-
P-2439D	1100	α	-	-	θ

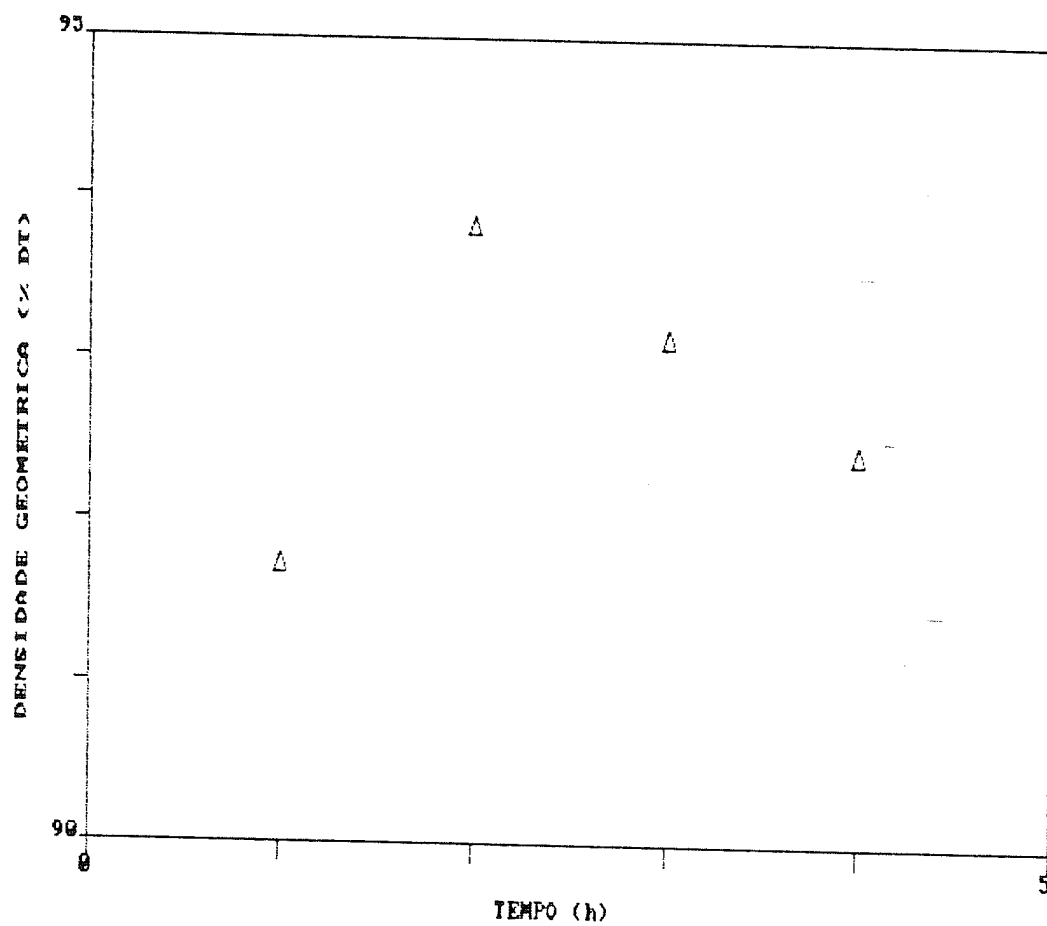


Figura 28 - Densidade das pastilhas de alumina semeada calcinada em tempos diferentes.

de calcinação da alumina semeada. Por esta Figura nota-se que no tempo de 2 horas atinge-se o máximo de densificação e que em tempos maiores há uma queda acentuada da densificação. Além disto, verifica-se que a densidade obtida nesta investigação a 1000°C e 2 horas, é de apenas 83,8% DT enquanto que, na investigação da temperatura, também a 1000°C e 2 horas, esta densidade supera 95% DT (95,5% DT). Isto caracteriza, possivelmente, uma falta de reprodutibilidade nas condições de obtenção das pastilhas.

Uma possível explicação para a referida falta de reprodutibilidade foi procurada na comparação da alumina semeada das bateladas P-2439 e P-2454. Para isto foi realizada a identificação de fases da batelada P-2454 mostrada na Tabela 24.

Comparando os resultados mostrados nas Tabelas 23 e 24 nota-se o seguinte:

- a) a alumina semeada calcinada a 1000°C por 2 horas de código P-2439C apresenta como fase predominante e em proporções iguais, as fases- α e θ , enquanto que a alumina de código P-2454B, também calcinada a 1000°C e 2 horas, apresenta apenas a fase- α como fase predominante e
- b) a alumina P-2454B apresenta traços de nitrato de amônio, cuja eliminação na sinterização pode gerar porosidade grosseira e, conseqüentemente, queda da densidade.

Estes fatos possivelmente explicam a ausência de uma reprodutibilidade total entre as duas aluminas, além de sugerir que a alumina semeada deva ser fabricada de modo a se ter, como fase predominante e em proporções iguais, as fases- α e θ .

As influências identificadas sugerem que a condição mais apropriada de calcinação da alumina semeada é a 1000°C por 2 horas, sendo esta a condição assumida para os demais testes.

Tabela 24 - Identificação de fases das aluminas sementeas calcinadas em tempos diferentes.

Código da Alumina	Tempo (h)	Fase identificada			
		Predominante	Maior	Menor	Traços
P-2454A	1	α	θ e δ	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-\beta$	-
P-2454B	2	α	θ e δ	-	NH_4NO_3
P-2454C	3	α	θ e δ	-	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-\beta$
P-2454D	4	α	θ e δ	-	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}-\alpha$

7.4.5 Influência da pressão de compactação da alumina semeada

Foi produzida uma batelada de alumina, semeada com alumina-alfa, nas condições estabelecidas nos itens anteriores, para analisar a influência da pressão de compactação da alumina na densidade de suas pastilhas. Esta batelada foi identificada com o código P-2456A.

A influência da pressão foi verificada através da prensagem de pastilhas nas pressões: 2, 4, 6, 8 e 10 ton/cm². Estas pastilhas foram sinterizadas juntas a 1400°C por 2 horas. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 25.

Com os dados da Tabela 25 construiu-se a Figura 29 que mostra a densidade obtida nas pastilhas em função da pressão de compactação. Nota-se desta Figura que quanto maior for a pressão maior será a densidade obtida. Nota-se, também, que a maior densidade obtida, 91,1% DT, a 10 ton/cm² sugere a ausência da fase- θ , junto da fase- α , como fase predominante. De fato, a difratometria de raios-X confirma este fato, como se pode ver na Tabela 26.

Diante do comportamento relatado desta alumina, não se optou por uma determinada pressão de compactação. Decidiu-se, no entanto, realizar a investigação seguinte, que é a influência da temperatura de sinterização, com pastilhas prensadas a 2, 4, 6, 8 e 10 ton/cm². Desta investigação é que se optaria pela menor pressão de compactação na qual a densidade de 95% DT pudesse ser atingida.

7.4.6 Influência da condição de sinterização, temperatura e tempo, das pastilhas de alumina semeada

Como ficou estabelecido no item 7.4.5, a determinação da influência da condição de sinterização foi feita em pastilhas de alumina semeada prensadas em 2, 4, 6, 8 e 10 ton/cm², de modo a se encontrar a melhor condição de prensagem e

Tabela 25 - Influência da pressão de compactação da alumina semeada.

	Pressão de compactação (Ton/cm ²)				
	2	4	6	8	10
Código da batelada	P-2456A	P-2456A	P-2456A	P-2456A	P-2456A
Valor médio da densidade:					
Densidade geométrica(g/cm ³)	3,36	3,50	3,59	3,58	3,63
% DT	84,2	87,8	90,0	89,8	91,1

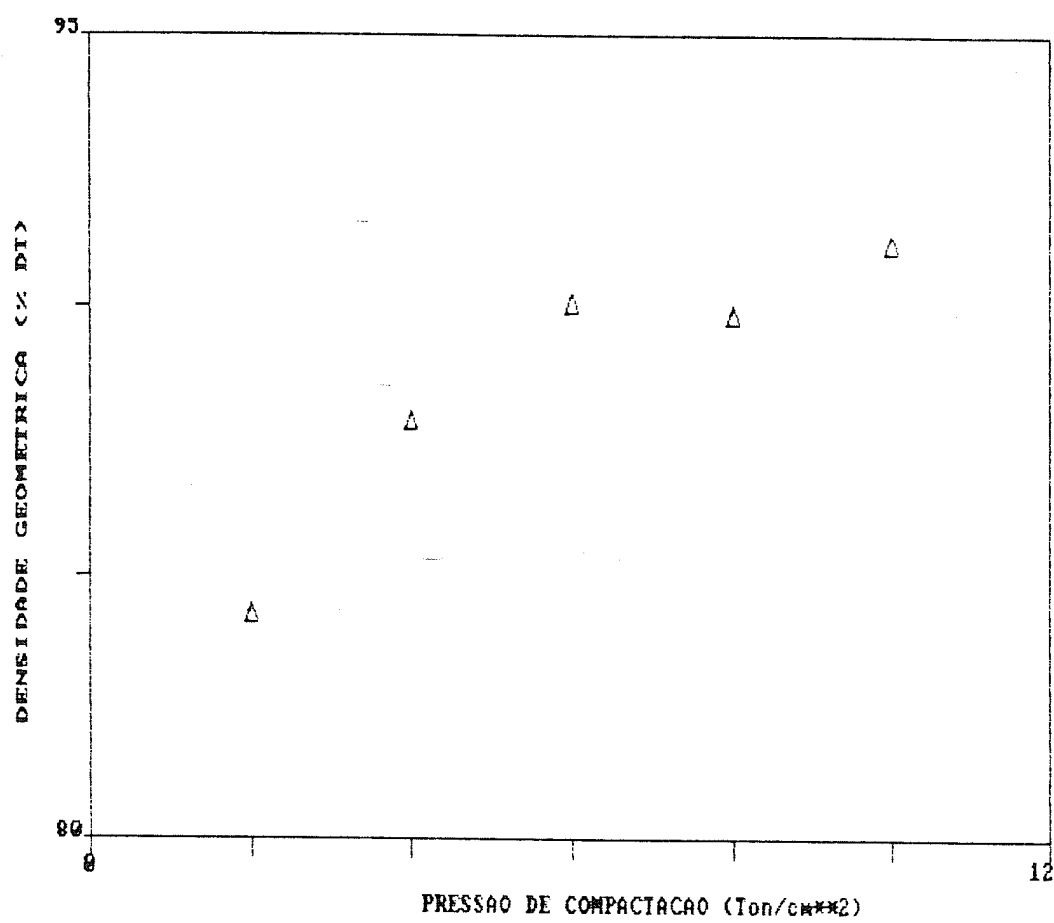


Figura 29 - Densidade versus pressão de compactação.

Tabela 26 - Identificação de fases da alumina semeada calcinada a 1000°C por 2 horas.

Código da Alumina	Fase identificada			
	Predominante	Maior	Menor	Traços
P-2456A	α	θ e δ	-	-

sinterização que resulte em pastilhas com mais de 95% DT.

A determinação da condição de sinterização teve uma limitação: o forno de sinterização.

Para este trabalho dispunha-se de dois tipos de fornos: um forno que atingia no máximo 1500°C e outro que atingia no máximo 1700°C . O primeiro admite trabalhar com o ar como atmosfera de sinterização; já o segundo forno não admite o ar como atmosfera de sinterização. Este forno só é operado com atmosfera de sinterização redutora que neste caso é o hidrogênio comercial. Esta limitação é ditada pelo tipo de resistência elétrica do forno que em atmosfera oxidante, seria destruída.

O forno de 1700°C e que opera com hidrogênio comercial tem seu tempo de funcionamento, a esta temperatura, limitado a apenas 2 horas, para garantir-lhe uma maior vida útil de operação. Deste modo, o tempo de sinterização foi fixado em 2 horas.

Devido à mudança de atmosfera realizou-se uma sinterização preliminar de pastilhas de alumina a 1400°C , no forno de 1700°C , em atmosfera de hidrogênio comercial. Observou-se que a pastilha sinterizada saía escura e não branca como quando eram sinterizadas ao ar. Para contornar este problema, constatou-se que a sinterização desta pastilha enegrecida a 1400°C ao ar, fazia com que ela ficasse branca. Assim, ficou estabelecido que a sinterização em atmosfera redutora seria seguida por uma sinterização em atmosfera oxidante, no forno de 1500°C , a 1400°C por no máximo 1,5 horas, o que permite eliminar o carbono, provável responsável pelo enegrecimento da pastilha.

A alumina semeada usada na determinação da influência da condição de sinterização tem código P-2456A e é a mesma usada no item 7.4.5.

Foram investigadas as seguintes temperaturas: 1400, 1500, 1600 e 1700°C. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 27. Nesta Tabela consta a densidade média obtida nas pastilhas e determinada pelo método de penetração e imersão com xilol. Para efeito de comparação, acrescentou-se nesta Tabela a densidade das pastilhas sinterizadas a 1400°C, ao ar, por 4 horas, já apresentada na Tabela 25, agora porém, a densidade destas pastilhas foi determinada pelo método de penetração e imersão com xilol.

Com os dados da Tabela 27 construiu-se a Figura 30 que mostra simultaneamente a variação da densidade total com a pressão de compactação e com a temperatura de sinterização.

Nota-se da Figura 30 que a densidade total aumenta com o aumento da pressão de compactação, na mesma temperatura de sinterização e que este aumento de densidade é cada vez menos significativo a partir de 6 ton/cm² à medida que a temperatura de sinterização aproxima-se de 1700°C. Em 1700°C, nota-se na Figura 30, que a partir de 4 ton/cm² a densidade da pastilha tende a cair.

Em função da queda de densidade verificada, optou-se, então, por verificar no teste de reprodutibilidade, se a 1700°C ocorreria novamente queda da densidade das pastilhas.

O gráfico da Figura 30 mostra claramente que a 1600°C, com menos de 4 ton/cm² já se consegue pastilhas com 95% DT. Este resultado, visto em termos da conveniência do projeto do forno de sinterização com resistências elétricas que trabalhem em atmosfera oxidante, é extremamente vantajoso. Neste sentido, o objetivo deste trabalho de tese fica amplamente atingido uma vez que a alumina semeada é prensável numa pressão tão baixa quanto 4 ton/cm² e sem aglomerante e a temperatura de sinterização é inferior a 1700°C em apenas 2

Tabela 27 - Densidade (expressa em g/cm^3 e em % DT) versus pressão de compactação e temperatura de sinterização.

Sinterização Prensagem (Ton/cm ²)	Atmosfera/Temperatura (°C)				
	Ar - 4h	Hz Comercial - 2 h			
	1400	1400	1500	1600	1700
2	3,36/84,30	3,49/87,61	3,59/90,18	3,73/93,61	3,83/96,09
4	3,51/88,10	3,57/89,59	3,71/93,01	3,80/95,37	3,86/96,81
6	3,59/90,16	3,62/90,87	3,75/94,19	3,81/95,65	3,85/96,61
8	3,62/90,81	3,67/92,02	3,77/94,63	3,81/95,65	3,84/96,30
10	3,67/92,04	3,69/92,58	3,78/94,82	3,81/95,65	3,84/96,30

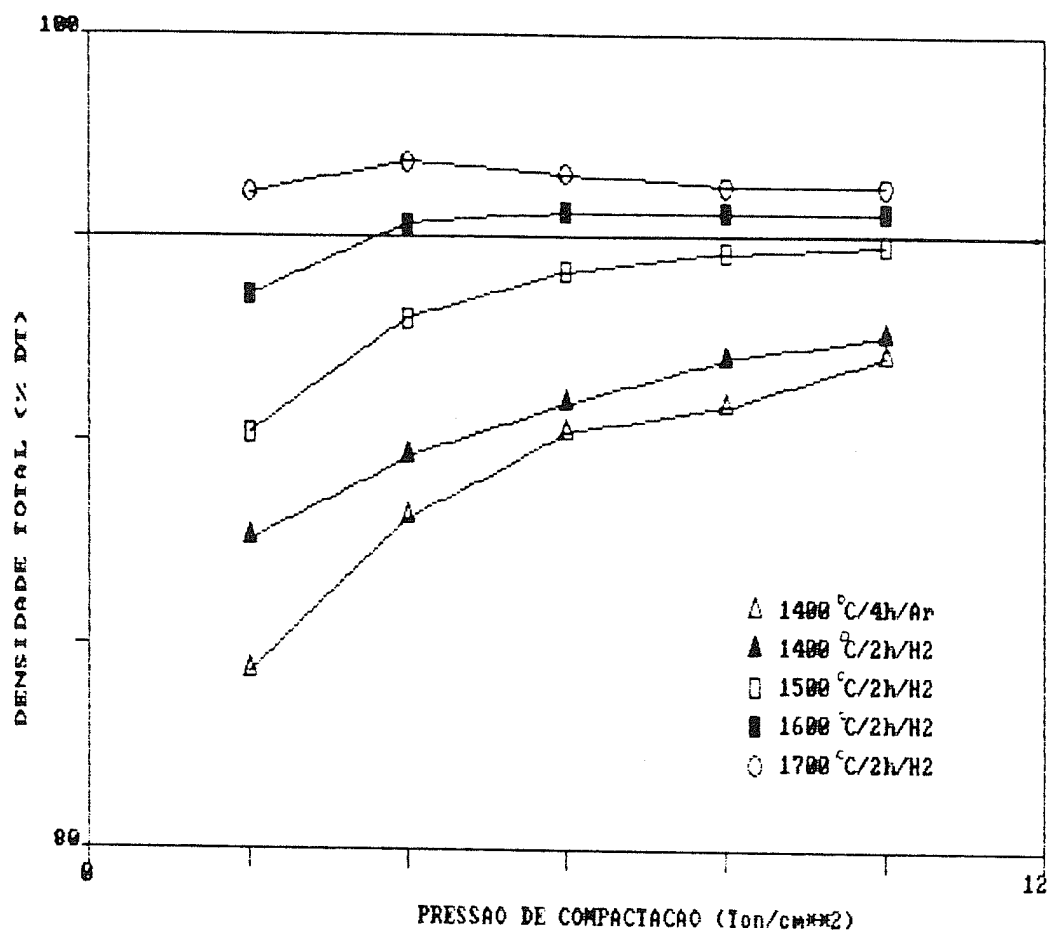


Figura 30 - Variação da densidade total com a pressão de compactação e com a temperatura de sinterização.

horas. Um resultado tão importante quanto este é, também, mostrado. Densidade maior ou igual a 95% DT é atingida a 1700°C em apenas 2 horas de sinterização, numa pressão de compactação tão baixa quanto 2 ton/cm². Este abaixamento da pressão de compactação é vital para a diminuição do desgaste da matriz de compactação da prensa hidráulica.

A comparação das densidades das pastilhas sinterizadas a 1400°C mas em forno diferente, em tempo diferente e em atmosfera diferente ressalta a influência de outros fatores sobre o comportamento de sinterização de um mesmo tipo de alumina.

Em termos deste trabalho de tese, fixou-se a temperatura de sinterização em 1600°C, o tempo em 2 horas e a pressão de compactação em 4 ton/cm².

7.4.7 Reprodutibilidade das condições de obtenção das pastilhas de alumina semeada

As condições fixadas para avaliar a reprodutibilidade de obtenção das pastilhas foram:

a) composição da solução de alimentação:

- 376g de nitrato de alumínio;
- 914,8g de água destilada;
- 174g de uréia e
- 1g de semente de Al₂O₃ - α;

b) condições de calcinação da alumina semeada:

- 1000°C por 2 horas;

c) condição de prensagem:

- 4 ton/cm²;

d) condição de sinterização:

- 1600°C;
- 2 horas e
- atmosfera: H₂ comercial;

e) eliminação do carbono das pastilhas por sinterização a 1400°C, 1,5 horas, ao ar e

f) caracterização quanto a densidade pelo método de penetração e imersão com xilol.

Nas condições acima especificadas foram obtidas duas bateladas de alumina semeada que receberam os códigos P-2462A e P-2463A.

A difratometria de raios-X feita nestas duas aluminas e mostrada na Tabela 28, revela em ambas apenas a fase-alfa como fase predominante.

Com o objetivo de verificar a ocorrência de uma queda de densidade realizou-se uma prensagem (2, 4, 6, 8 e 10 ton/cm²) e uma sinterização a 1700°C nos materiais P-2462A e P-2463A, mostrada na Tabela 29. Por esta Tabela, nota-se que a partir de 6 ton/cm² não ocorre uma queda de densidade. Esta, no máximo, permanece constante.

Embora a reprodutibilidade das condições de obtenção das pastilhas de alumina com os materiais P-2462A e P-2463A, já tenha sido mostrada na Tabela 29, procurou-se demonstrá-la também a 1600°C. Para isto foram obtidas dez pastilhas de cada alumina, cujos valores médios de densidade e de porosidade aberta estão mostrados na Tabela 30. Consta, também nesta Tabela, para efeito de comparação, a densidade aparente das pastilhas.

A porosidade aberta é expressa em termos da porcentagem do volume total da pastilha (%V).

Os valores de densidade mostrados na Tabela 30 demonstram a reprodutibilidade da obtenção de pastilhas com 95% DT a partir da alumina semeada.

Tabela 28 - Identificação de fases da alumina semeada.

Código da Alumina	Fase identificada			
	Predominante	Maior	Menor	Traços
P-2462A	α	θ e δ	-	-
P-2463A	α	-	θ e δ	-

Tabela 29 - Verificação da queda de densidade de pastilhas de alumina semeada a 1700°C/2h.

Sinterização Prensagem (ton/cm ²)	1700°C/2h/Hz Comercial	
	P-2462A	P-2463A
2	3,74[93,92]	3,80[95,38]
4	3,86[96,85]	3,87[97,13]
6	3,89[97,51]	3,88[97,26]
8	3,90[97,80]	3,88[97,26]
10	3,90[97,80]	3,88[97,26]

[]: valor de densidade em % DT

Tabela 30 - Densidade obtida em pastilhas de duas bateladas de alumina semeada.

Número da Pastilha	Código da Batelada	Densidade total		Porosidade aberta (% V)	Densidade aparente	
		g/cm ³	% DT		g/cm ³	% DT
1	P-2462A	3,76	94,45	4,51	3,94	98,9
2	P-2462A	3,77	94,62	4,48	3,95	99,0
3	P-2462A	3,78	94,91	4,02	3,94	98,8
4	P-2462A	3,79	94,96	3,98	3,95	99,0
5	P-2462A	3,77	94,65	4,10	3,93	98,6
6	P-2462A	3,77	94,69	4,10	3,93	98,6
7	P-2462A	3,75	94,15	4,58	3,93	98,6
8	P-2462A	3,77	94,48	4,20	3,94	98,7
9	P-2462A	3,77	94,70	4,03	3,93	98,6
10	P-2462A	3,78	94,92	3,90	3,93	98,7
Valor médio		3,77	94,65	4,19	3,94	98,8
1	P-2463A	3,81	95,52	2,96	3,93	98,5
2	P-2463A	3,81	95,60	2,80	3,92	98,3
3	P-2463A	3,81	95,58	2,86	3,92	98,4
4	P-2463A	3,80	95,43	3,07	3,92	98,4
5	P-2463A	3,80	95,37	3,11	3,92	98,4
6	P-2463A	3,81	95,55	2,91	3,92	98,5
7	P-2463A	3,81	95,66	2,69	3,92	98,2
8	P-2463A	3,82	95,74	2,62	3,92	98,4
9	P-2463A	3,81	95,67	2,70	3,92	98,2
10	P-2463A	3,80	95,43	3,07	3,92	98,4
Valor médio		3,81	95,60	2,88	3,92	98,4

8. CONCLUSÕES

Foi demonstrada, neste trabalho, a eficiência de uma técnica nova que usa a transformação sol-gel para a aglomeração das partículas de alumina na forma de esferas. Por esta técnica consegue-se esferas de alumina com as seguintes características :

- faixa de diâmetro : 3,3 a 3,6 mm;
- alta esfericidade;
- superfície lisa;
- superfície específica : 200 a 300 m²/g;
- resistência à compressão : 2 a 6 kg/esfera e
- densidade : $\geq 0,6$ g/cm³.

A obtenção das esferas de alumina requer a preparação de:

- a) um sol de alumínio com valor pH entre 1,5 e 2,0 e com concentração molar de 3,5 molar;
- b) uma fase sólida constituída de alumina de transição com valor de superfície específica superior a 260 m²/g e tamanho de partícula inferior a 10 μm e
- c) uma solução de álcool polivinílico (PVA) com cerca de 79 g/kg de concentração.

Os componentes acima referidos contribuem para um litro de solução de alimentação com as massas:

- sol de alumínio: 706g;
- fase sólida: 500g e
- solução PVA: 474g.

A gelatinização das gotas da solução de alimentação acontece em meio amoniacal a temperatura ambiente. As esferas gel resultantes sofrem envelhecimento em meio amoniacal fervente por cerca de 1 hora, seguindo-se uma lavagem cuidadosa em meio amoniacal, a temperatura ambiente, por cerca de 1,5 horas, secagem a 100°C por cerca de 10 horas e calcinação a 400°C por 2 horas.

A simplicidade operacional do processo torna-o de fácil e econômica implantação, para a produção industrial de esferas de alumina ativada, inclusive esferas contendo substâncias catalíticas.

Um produto adicional, originado do desenvolvimento do processo de obtenção de esferas, a alumina na forma de pó, com superfície específica de aproximadamente $300 \text{ m}^2/\text{g}$, foi também obtido de três maneiras distintas. Em cada uma das maneiras obtém-se um pó de alumina constituído predominantemente por bohemita ou por uma mistura de bohemita, gibbsita e bayerita.

Demonstrou-se, também, que é possível obter pastilhas de alumina com 95% DT a partir da prensagem de um pó de alumina semeada, sem uso de aglomerantes, a uma pressão de compactação de apenas 4 ton/cm^2 e de uma sinterização numa temperatura de patamar de 1600°C durante apenas 2 horas.

O pó de alumina semeada é obtido a partir da gelatinização de uma solução de nitrato de alumínio contendo um pó de alumina-alfa com tamanho de partícula bem superior ao tamanho desejado que é de $0,1 \mu\text{m}$. A quantidade deste pó de alumina é de, no máximo, 2% em peso em termos da alumina introduzida na forma de nitrato de alumínio.

Ficou demonstrado que se o tamanho das partículas do pó de alumina, usadas como sementes, for menor ou igual a $0,1 \mu\text{m}$, a consequência é a obtenção de um pó de alumina semeada que sinteriza numa temperatura inferior a 1400°C , em tempo inferior a 4 horas, atingindo densidade superior a 95% DT.

Os testes dilatométricos realizados com as pastilhas da alumina semeada demonstraram que o formato da curva de sinterização destas pastilhas é idêntico ao das pastilhas fabricadas com o pó de alumina-alfa comercial, indicando a ocorrência dos mesmos mecanismos de sinterização.

A propósito dos mecanismos de sinterização, a introdução das partículas de pó de alumina-alfa, com tamanho da ordem de $0,1\mu\text{m}$, como sementes, é responsável pela mudança favorável da cinética de transformação de fase da alumina e de sua microestrutura, o que favorece a melhora do comportamento de sinterização.

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KINGERY, W. D. et al. Introduction to Ceramics. 2 ed. New York, Wiley-Interscience, 1976.
- [2] ALCOA, Pittsburgh. Activated Aluminas. Pittsburgh, PA/s.d./.
- [3] KIRK, R. E. & OTHMER, D. F. Aluminum Oxide (alumina). In:—&—. Encyclopedia of Chemical Technology. 2 ed. New York, Interscience, 1963, v. 2, p. 41-58.
- [4] KALI-CHEMIE ARTIENGESELLSCHAFT,- 3000 Hannover, Hans-Böckler-Allee 20, German Federal Republic, Hermann Fischer et al. Process for the production of spherical particles containing alumina. DE. n. 1 514 424. 16 Oct. 1975.
- [5] HAUSNER, Henry H. Discussion on the definition of the term "sintering". In: INTERNATIONAL ROUND TABLE CONFERENCE ON SINTERING, 4, Dubrovnik, Sept. 5-10, 1977. Sintering: new developments. Proceedings... Amsterdam, Elsevier, 1979. p. 3-7.
- [6] THOMMLER, F. & THOMMA, W. The Sintering Process. Metallurgical reviews, p. 68-108, 1967.
- [7] BADKAR, P. A. & BAILEY, J. E. The mechanism of simultaneous sintering and phase transformation in alumina. Journal of Material Science. v.11, p.1794 - 1806, 1976.
- [8] YEH, T-S & SACKS, M. D. Low-Temperature sintering of aluminum oxide. Journal of American Ceramic Society. v. 71 n. 10, p. 841-844. 1988.

- [9] SUWA, Y. & ROY, R., Lowering the sintering temperature and enhancing densification by epitaxy in structurally diphasic Al_2O_3 and Al_2O_3 -MgO Xerogels. Materials Science and Engineering. v. 83, p. 151-159, 1986.
- [10] KUMAGAI, M. & MESSING, G. L. Enhanced densification of Boehmite Sol-Gels by α - Alumina Seeding. Journal of American Ceramic Society, v. 67, n. 11, p. C-230-C-231, 1984.
- [11] MESSING, G. L. et al., Seeded transformations for microstructural control in ceramics. In: HENCH, L.L. & ULRICH, D.R. (Eds.). Science of ceramic chemical processing. New York, J. Willey, 1986. p. 259-271.
- [12] ALUMINIUM COMPANY OF AMERICA, Alcoa Building Pittsburg Pennsylvania (US), Alan Pearson 4117 Dundee Drive, Murryville Pennsylvania (US). Rehydration bondable alumina. EPn. O 153 674 A2. 04 Sept. 1985.
- [13] KALI-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, 3000 Hannover, Hanns-Böckler - Allee 20, German Federal Republic, Winfried Kuhrt, 3000 Hannover, Lange-Hop - Str. 8, Germany et al. A method of producing spherical active alumina pellets of high mechanical strength. DE. n. 1 443 393. 23 Feb. 1973.
- [14] ALUMINIUM COMPANY OF AMERICA, Alcoa Building Pittsburg Pennsylvania (US). Production of alumina pellets. US. n. 1 295 133.

- [15] FORTHMANN, R. Die Chemischen Grundlagen des Hydrolyseverfahrens zur Herstellung Sphärischer Kernbrennstoffteilchen. Jülich, Kernforschungsanlage Jülich, 1973 (JUL-950-RW).
- [16] VAN DER BRUGGHEN, F. W. et al. Sol-Gel processes for the preparation of spherical thorium-containing fuel particles. In: INTERNATIONAL THORIUM FUEL CYCLE SIMPOSIUM, 2, Gatlinburg, Tenn., May 3-6, 1966. Proceedings... Oak Ridge, USAEC, 1968. p. 377-389 (CONF-660524).
- [17] HAAS, P. A. et al. Sol-Gel process development and microsphere preparation. In: INTERNATIONAL THORIUM FUEL CYCLE SYMPOSIUM, 2, Gatlinburg, Tenn. May 3-6, 1966. Proceedings... Oak Ridge, USAEC, 1968. p.391-415 (CONF-660524).
- [18] FINNEY, B. C. & HAAS, P.A. Sol-Gel process: engineering-scale demonstration of the preparation of high density UO₂ microsphere. Oak Ridge National Laboratory, 1972, 39 p. (ORNL-4802).
- [19] YAMAGISHI, S. et al. Preparation of ThO₂ sols having colloid-size distributions suitable for gelation into microspheres. Journal of Nuclear Science and Technology, v. 21, n7, p. 528-537, July 1984.
- [20] HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Frankfurt am Main. Mowiol Polyvinylalkohol. Frankfurt am Main, 1978.

- [21] NIKOLIC, L. J. et al. Sintering of Al_2O_3 derived from alumina gels. In: INTERNATIONAL ROUND TABLE CONFERENCE ON SINTERING, 4, Dubrovnik, Sept. 5-10, 1977. Sintering: new developments. Proceedings... Amsterdam, Elsevier, 1979. p. 168-177.
- [22] TSUCHIDA, T. et al. The effect of Cr^{+3} and Fe^{+3} ions on the transformation of different aluminium hydroxides to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Thermochimica Acta, v. 64, p. 337-353, 15 Nov. 1982.

ANEXOS

ANEXO 1 - Interpretação dos termogramas obtidos na caracterização das aluminas de transição .

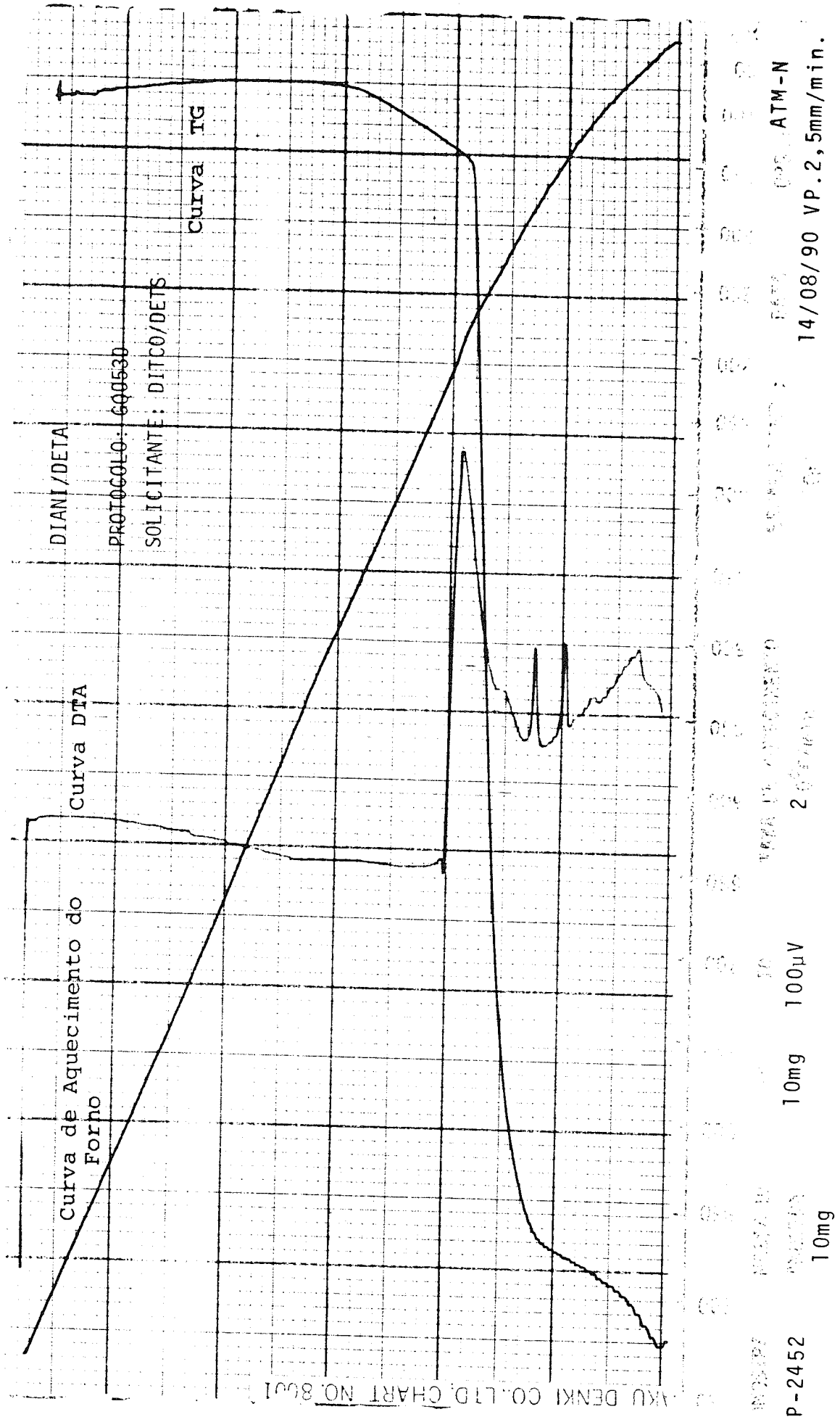
O termograma original possui apenas o eixo das abscissas sobre o qual está plotada a temperatura de operação da análise. Sobre este mesmo eixo está plotada, implicitamente, a massa de 10mg da amostra analisada, sendo que cada uma das 10 divisões corresponde a 1 mg da amostra. Neste termograma estão apresentadas três curvas: uma CURVA DE AQUECIMENTO DO FORNO, uma curva de variação da massa da amostra com a elevação da temperatura do forno, denominada CURVA TG (TG - Termogravimetria) e uma curva que registra a temperatura onde ocorrem certas reações químicas denominada CURVA DTA (DTA - Termoanálise Diferencial).

O termograma mostra, ainda, as condições em que a análise foi realizada e o código de identificação da amostra.

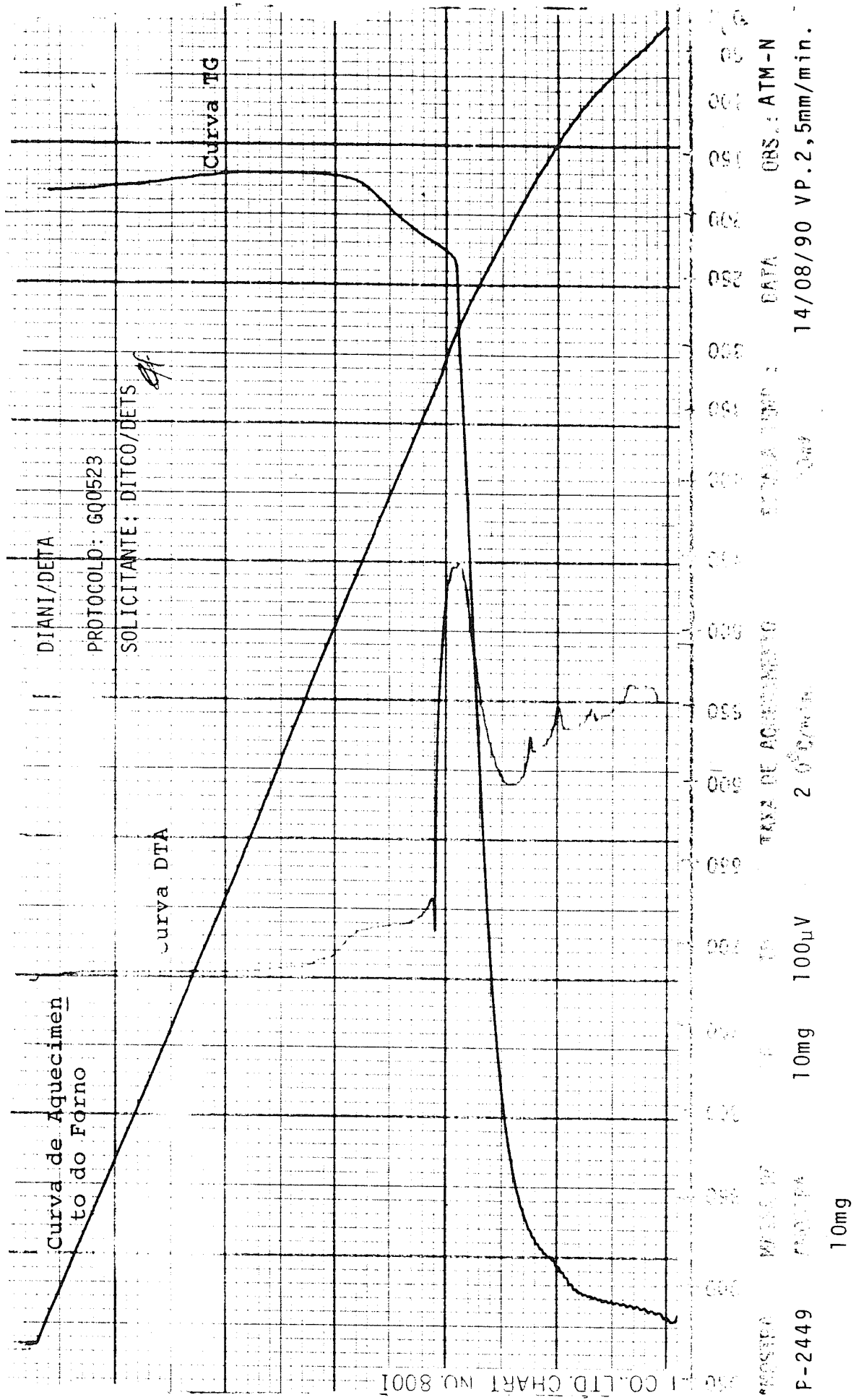
Cada ponto da CURVA TG está associado a uma certa temperatura. Este ponto indica a massa que a amostra tem naquela temperatura. A determinação desta temperatura é feita projetando este ponto sobre a CURVA DE AQUECIMENTO DO FORNO. Do ponto de interseção traça-se uma perpendicular à abscissa, onde está plotada a temperatura. Onde esta perpendicular corta a abscissa lê-se a temperatura associada a uma determinada massa da amostra, a qual varia durante a análise. Assim procedendo, foi possível levantar os pontos constantes dos Quadros 1, 2 e 3, provenientes dos Termogramas 1, 2 e 3, com os quais foram construídas as Figuras 8, 9 e 10.

A temperatura na qual ocorre uma reação endotérmica ou exotérmica pode também ser determinada, de modo análogo ao descrito para a CURVA TG. Para isto, basta projetar a ponta de cada pico sobre a CURVA DE AQUECIMENTO DO FORNO. Do ponto de interseção traça-se uma perpendicular à abscissa, encontrando-se a temperatura procurada.

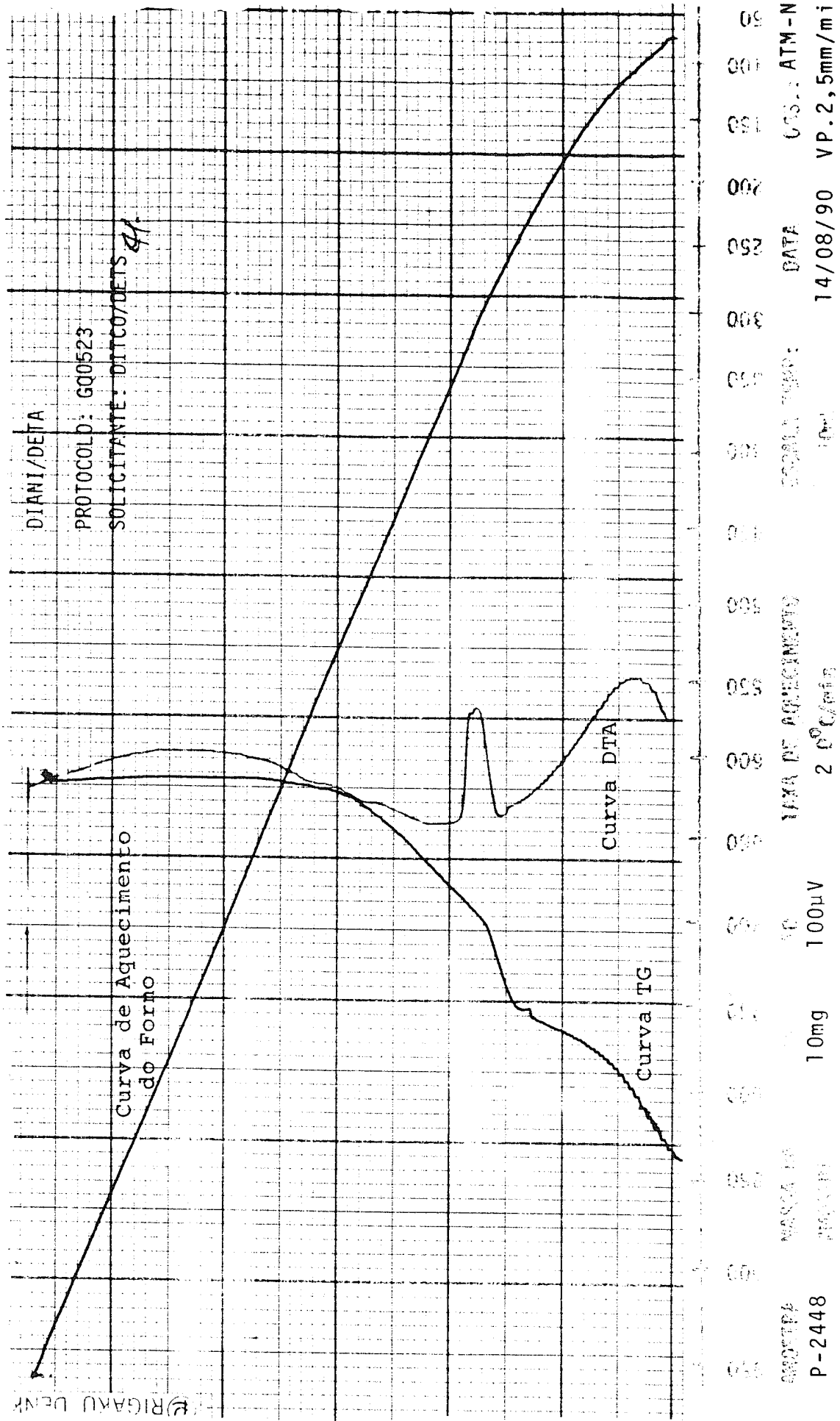
Observa-se nas Figuras 8, 9 e 10 que os picos encontrados na CURVA DTA, dos três termogramas referidos, foram reproduzidos. Para isto, mediu-se, na horizontal, a distância existente entre os pontos que formam os picos e a margem direita do termograma. As medidas foram denominadas de X e os valores inteiros próximos do maior valor encontrado de X, foram denominados de X'. A razão $(X/X') \times 100$ dá a distância porcentual existente em cada ponto do pico ao longo da ordenada das Figuras 8, 9 e 10. Os pontos encontrados foram unidos para reproduzir o formato da CURVA DTA e estão mostrados nos Quadros 1, 2 e 3.



Termograma 1 - Termograma da alumina obtida por neutralização a quente.



Termograma 2 - Termograma da alumina obtida por neutralização a frio.



Termograma 3 - Termograma da alumina obtida por neutralização de um sol a frio.

Quadro 1 - Dados usados na construção da Figura 8 obtidos a partir do Termograma 1.

CURVA TG		CURVA DTA			
massa da amostra (%)	Temperatura (°C)	X (mm)	X' (mm)	(X/X') (%)	Temperatura (°C)
100	25	107	140	76,4	25
98	50	97	140	69,3	50
95	100	110	140	78,6	140
93	150	96	140	68,6	150
85	200	112	140	80,0	170
44	250	97	140	69,3	185
15	300	111	140	79,3	200
14	350	67	140	47,9	280
12	400	132	140	94,3	310
11	450	132	140	94,3	400
10	500	132	140	94,3	500
10	550	130	140	92,9	600
10	600	129	140	92,1	700
10	650	126	140	90,0	800
10	700	125	140	89,3	900
10	750	125	140	89,3	1000
10	800				
10	850				
10	900				
10	950				
10	1000				

Quadro 2 - Dados usados na construção da Figura 9 obtidos a partir do Termograma 2.

CURVA TG		CURVA DTA			
massa da amostra (%)	Temperatura (°C)	X (mm)	X' (mm)	(X/X') (%)	Temperatura (°C)
100	25	107	150	71,3	25
98	50	104	150	69,3	50
98	100	108	150	72,0	60
95	150	110	150	73,3	100
90	200	109	150	72,6	110
71	250	112	150	74,7	140
22	300	108	150	72,0	150
21	350	115	150	76,7	180
20	400	113	150	75,3	185
18	450	120	150	80,0	200
17	500	85	150	56,7	280
17	550	142	150	94,7	340
17	600	138	150	92,0	340
17	650	141	150	94,0	365
17	700	143	150	95,3	470
17	750	148	150	98,7	510
17	800	148	150	98,7	600
17	850	148	150	98,7	700
17	900	148	150	98,7	800
17	950	148	150	98,7	900
17	1000	148	150	98,7	1000

Quadro 3 - Dados usados na construção da Figura 10 obtidos a partir do Termograma 3.

CURVA TG		CURVA DTA			
massa da amostra (%)	Temperatura (°C)	X (mm)	X' (mm)	(X/X') (%)	Temperatura (°C)
100	25	124	150	82,7	25
97	50	117	150	78,0	50
94	100	141	150	94,0	240
92	150	122	150	81,3	280
91	200	142	150	94,7	310
87	250	142	150	94,7	860
83	300	139	150	92,7	440
82	350	135	150	90,0	500
79	400	135	150	90,0	600
77	450	135	150	90,0	700
75	500	135	150	90,0	800
75	550	135	150	90,0	900
74	600	135	150	90,0	1000
73,5	650				
73,5	700				
73,5	750				
73,5	800				
73,5	850				
73,5	900				
73,5	950				
73,5	1000				

ANEXO 2 - Dados de fabricação na investigação da influência da temperatura de calcinação da fase sólida.

Etapas	Código da batelada						
	P-2334	P-2333	P-2332	P-2335	P-2336	P-2337	P-2338
SOL DE ALUMÍNIO							
Densidade (g/cm ³)	1,4463	1,4463	1,4463	1,4463	1,4463	1,4463	1,4463
Concentração:							
g/l	90,34	90,34	90,34	90,34	90,34	90,34	90,34
g/kg	62,46	62,46	62,46	62,46	62,46	62,46	62,46
Faixa de pH							
	2,0 a	2,0 a	2,0 a	2,0 a	2,0 a	2,0 a	2,0 a
	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
SOLUÇÃO DE ALIMENTAÇÃO							
Quantidade de Sol (g/l)	46,66	46,66	46,66	46,66	46,66	46,66	46,66
Teor de PVA (g/l)	34,72	34,72	34,72	34,72	34,72	34,72	34,72
Teor de Etanol (g/l)	42,56	42,56	42,56	42,56	42,56	42,56	42,56
Quantidade Fase Sólida (g/l)	226	226	226	226	226	226	226
GOTEJAMENTO							
Diâmetro do Bocal (µm)	2650	2650	2650	2650	2650	2650	2650
Frequência (Hz)	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200
ENVELHECIMENTO							
Temperatura (°C)	Amb.	Amb.	Amb.	Amb.	Amb.	Amb.	Amb.
Tempo (h)	16	16	16	16	16	16	16
LAVAGEM							
Temperatura (°C)	Amb.	Amb.	Amb.	Amb.	Amb.	Amb.	Amb.
Tempo (h)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
SECAGEM							
Temperatura (°C)	100	100	100	100	100	100	100
Tempo (h)	14	14	14	14	14	14	14
CALCINAÇÃO							
Temperatura (°C)	500	500	500	500	500	500	500
Tempo (h)	2	2	2	2	2	2	2

ANEXO 3 - Dados de fabricação na investigação da influência do teor de Al_2O_3 , proveniente da fase sólida.

Etapas	Código da batelada						
	P-2343	P-2344	P-2346	P-2349	P-2350	P-2351	P-2352
SOL DE ALUMÍNIO							
Densidade (g/cm^3)	1,4289	1,4289	1,4289	1,4289	1,4289	1,4289	1,4289
Concentração:							
g/l	92,98	92,98	92,98	92,98	92,98	92,98	92,98
g/kg	65,07	65,07	65,07	65,07	65,07	65,07	65,07
Faixa de pH	2,0 a 2,5	2,0 a 2,5	2,0 a 2,5	2,0 a 2,5	2,0 a 2,5	2,0 a 2,5	2,0 a 2,5
SOLUÇÃO DE ALIMENTAÇÃO							
Quantidade de Sol (g/l)	46,66	46,66	46,66	46,66	46,66	46,66	46,66
Teor de PVA (g/l)	34,72	34,72	34,72	34,72	34,72	34,72	34,72
Teor de Etanol (g/l)	42,55	42,55	42,55	42,55	42,55	42,55	42,55
Quantidade Fase Sólida (g/l)	0	75	150	225	300	375	450
GOTEJAMENTO							
Diâmetro do Bocal (μm)	2650	2650	2650	2650	2650	2650	2650
Frequência (Hz)	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200
ENVELHECIMENTO							
Temperatura ($^{\circ}C$)	Amb.	Amb.	Amb.	Amb.	Amb.	Amb.	Amb.
Tempo (h)	16	16	16	16	16	16	16
LAVAGEM							
Temperatura ($^{\circ}C$)	Amb.	Amb.	Amb.	Amb.	Amb.	Amb.	Amb.
Tempo (h)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
SECAGEM							
Temperatura ($^{\circ}C$)	100	100	100	100	100	100	100
Tempo (h)	14	14	14	14	14	14	14
CALCINAÇÃO							
Temperatura ($^{\circ}C$)	500	500	500	500	500	500	500
Tempo (h)	2	2	2	2	2	2	2

ANEXO 4 - Dados de fabricação na investigação da influência da faixa de pH do sol.

Etapas	Codigo da batelada					
	P-2355	P-2356	P-2358	P-2359	P-2360	P-2361
SOL DE ALUMÍNIO						
Densidade (g/cm^3)	1,4360	1,3638	1,3891	1,3758	1,4138	1,3107
Concentração:						
g/l	82,32	72,87	81,82	81,82	84,38	65,85
g/kg	57,32	53,51	58,90	59,47	59,68	50,24
Faixa de pH						
	0,0 a 0,5	0,5 a 1,0	1,0 a 1,5	1,5 a 2,0	2,0 a 2,5	2,5 a 3,0
SOLUÇÃO DE ALIMENTAÇÃO						
Quantidade de Sol (g/l)	42,52	37,70	42,26	42,26	43,58	34,01
Teor de FVA (g/l)	34,72	34,72	34,72	34,72	34,72	34,72
Teor de Etanol (g/l)	42,5	42,5	42,5	42,5	42,5	42,5
Quantidade Fase Sólida (g/l)	413	413	413	413	413	413
GOTEJAMENTO						
Diâmetro do Bocal (μm)	2650	2650	2650	2650	2650	2650
Frequência (Hz)	1200	1200	1200	1200	1200	1200
ENVELHECIMENTO						
Temperatura ($^{\circ}C$)	-	-	Amb.	Amb.	Amb.	-
Tempo (h)	-	-	10	10	10	-
LAVAGEM						
Temperatura ($^{\circ}C$)	-	-	Amb.	Amb.	Amb.	-
Tempo (h)	-	-	1,5	1,5	1,5	-
SECAGEM						
Temperatura ($^{\circ}C$)	-	-	100	100	100	-
Tempo (h)	-	-	10	10	10	-
CALCINAÇÃO						
Temperatura ($^{\circ}C$)	-	-	500	500	500	-
Tempo (h)	-	-	2	2	2	-

ANEXO 5 - Dados de fabricação na investigação da influência da quantidade de sol.

Etapas	Código da batelada			
	P-2372	P-2373	P-2375	P-2376
SOL DE ALUMÍNIO				
Densidade (g/cm ³)	1,4867	1,4867	1,4867	1,4867
Concentração:				
g/l	98,5	98,5	98,5	98,5
g/kg	66,2	66,2	66,2	66,2
Faixa de pH	1,5 a 2,0	1,5 a 2,0	1,5 a 2,0	1,5 a 2,0
SOLUÇÃO DE ALIMENTAÇÃO				
Quantidade de Sol (g/l)	25	35	45	55
Teor de PVA (g/l)	34,72	34,72	34,72	34,72
Teor de Etanol (g/l)	42,5	42,5	42,5	42,5
Quantidade Fase Sólida (g/l)	413	413	413	413
GOTEJAMENTO				
Diâmetro do Bocal (µm)	2650	2650	2650	2650
Frequência (Hz)	1200	1200	1200	1200
ENVELHECIMENTO				
Temperatura (°C)	-	98	98	98
Tempo (h)	-	1	1	1
LAVAGEM				
Temperatura (°C)	-	Amb.	Amb.	Amb.
Tempo (h)	-	1,5	1,5	1,5
SECAGEM				
Temperatura (°C)	-	100	100	100
Tempo (h)	-	10	10	10
CALCINAÇÃO				
Temperatura (°C)	-	500	500	500
Tempo (h)	-	2	2	2

ANEXO 6 - Dados de fabricação na investigação da influência do teor de PVA.

Etapas	Código da batelada			
	P-2380	P-2381	P-2382	P-2383
SOL DE ALUMÍNIO				
Densidade (g/cm ³)	1,4479	1,4479	1,4479	1,4479
Concentração:				
g/l	91,17	91,17	91,17	91,17
g/kg	62,97	62,97	62,97	62,97
Faixa de pH	1,5 a 2,0	1,5 a 2,0	1,5 a 2,0	1,5 a 2,0
SOLUÇÃO DE ALIMENTAÇÃO				
Quantidade de Sol (g/l)	40	40	40	40
Teor de PVA (g/l)	0	15	30	45
Teor de Etanol (g/l)	42,5	42,5	42,5	42,5
Quantidade Fase Sólida (g/l)	413	413	413	413
GOTEJAMENTO				
Diâmetro do Bocal (µm)	2650	2650	2650	2650
Frequência (Hz)	1200	1200	1200	1200
ENVELHECIMENTO				
Temperatura (°C)	98	98	98	98
Tempo (h)	1	1	1	1
LAVAGEM				
Temperatura (°C)	Amb.	Amb.	Amb.	Amb.
Tempo (h)	1,5	1,5	1,5	1,5
SECAGEM				
Temperatura (°C)	100	100	100	100
Tempo (h)	10	10	10	10
CALCINAÇÃO				
Temperatura (°C)	500	500	500	500
Tempo (h)	2	2	2	2

ANEXO 7 - Dados de fabricação na investigação da influência do teor de uréia.

Etapas	Código da batelada			
	P-2394	P-2395	P-2396	P-2397
SOL DE ALUMÍNIO				
Densidade (g/cm ³)	1,4479	1,4479	1,4479	1,4479
Concentração:				
g/l	91,17	91,17	91,17	91,17
g/kg	62,97	62,97	62,97	62,97
Faixa de pH	1,5 a 2,0	1,5 a 2,0	1,5 a 2,0	1,5 a 2,0
SOLUÇÃO DE ALIMENTAÇÃO				
Quantidade de Sol (g/l)	43,95	43,95	43,95	43,95
Teor de PVA (g/l)	37,50	37,50	37,50	37,50
Teor de Etanol (g/l)	42,50	42,50	42,50	42,50
Quantidade Fase Sólida (g/l)	413	413	413	413
Teor de Ureia (g/l)	0	15	30	45
GOTEJAMENTO				
Diâmetro do Bocal (µm)	2650	2650	2650	2650
Frequência (Hz)	1200	1200	1200	1200
ENVELHECIMENTO				
Temperatura (°C)	95	95	95	95
Tempo (h)	1	1	1	1
LAVAGEM				
Temperatura (°C)	Amb.	Amb.	Amb.	Amb.
Tempo (h)	1,5	1,5	1,5	1,5
SECAGEM				
Temperatura (°C)	100	100	100	100
Tempo (h)	10	10	10	10
CALCINAÇÃO				
Temperatura (°C)	520	520	520	520
Tempo (h)	2	2	2	2

ANEXO 8 - Dados de fabricação na investigação da influência da condição de calcinação das esferas.

Etapas	Código da batelada
	P-2428
SOL DE ALUMÍNIO	
Densidade (g/cm ³)	1,4478
Concentração:	
g/l	91,17
g/kg	62,87
Faixa de pH	1,5 a 2,0
SOLUÇÃO DE ALIMENTAÇÃO	
Quantidade de Sol (g/l)	43,95
Teor de PVA (g/l)	37,50
Teor de Etanol (g/l)	42,55
Quantidade Fase Sólida (g/l)	500
Teor de Uréia (g/l)	86
GOTEJAMENTO	
Diâmetro do Bocal (µm)	2650
Frequência (Hz)	1200
ENVELHECIMENTO	
Temperatura (°C)	95
Tempo (h)	1
LAVAGEM	
Temperatura (°C)	Ambiente
Tempo (h)	1,5
SECAGEM	
Temperatura (°C)	100
Tempo (h)	10
CALCINAÇÃO	
Temperatura (°C)	a definir
Tempo (h)	a definir

ANEXO 9 - Dados de fabricação na investigação da reprodutibilidade das condições de obtenção de esferas.

Etapas	Tipo de fase sólida			
	P-2450	P-2451	P-2465	P-2466
SOL DE ALUMÍNIO				
Densidade (g/cm ³)	1,4349	1,4349	1,4638	1,4638
Concentração:				
g/l	90,16	90,16	91,17	91,17
g/kg	62,83	62,83	62,83	62,83
Faixa de pH	1,5 a 2,0	1,5 a 2,0	1,5 a 2,0	1,5 a 2,0
SOLUÇÃO DE ALIMENTAÇÃO				
Quantidade de Sol (g/l)	43,95	43,95	43,95	43,95
Teor de PVA (g/l)	37,50	37,50	37,50	37,50
Quantidade Fase Sólida (g/l)	500,00	500,00	500,00	500,00
GOTEJAMENTO				
Diâmetro do Bocal (µm)	2650	2650	2650	2650
Frequência (Hz)	1200	1200	1200	1200
ENVELHECIMENTO				
Temperatura (°C)	95	95	95	95
Tempo (h)	1	1	1	1
LAVAGEM				
Temperatura (°C)	Amb.	Amb.	Amb.	Amb.
Tempo (h)	1,5	1,5	1,5	1,5
SECAGEM				
Temperatura (°C)	100	100	100	100
Tempo (h)	10	10	10	10
CALCINAÇÃO				
Temperatura (°C)	400	400	400	400
Tempo (h)	2	2	2	2