

Síntese de boehmita por tratamento hidrotérmico usada como ligante inorgânico para pó de alumina

M. B. Lima^{1,2}, M. B. Tercini², H. N. Yoshimura²

¹ Escola SENAI Mário Amato - Av. José Odorizzi, 1555, São Bernardo do Campo, SP, 09861-000

² Universidade Federal do ABC - Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas - Rua Santa Adélia, 166, Santo André, SP, 09210-170
maurishei@ig.com.br; humberto.yoshimura@ufabc.edu.br

RESUMO

Atualmente, devido à preocupação com o meio ambiente, desenvolvem-se estudos para a substituição do ligante orgânico por um ligante inorgânico para a conformação dos pós cerâmicos, evitando, assim, a geração de gases poluidores durante a sinterização (queima). Uma alternativa potencial é o uso da boehmita, produzida por tratamento hidrotérmico nas faces dos grãos do pó de alumina previamente moído em moinho de bolas, com carga moedora de esferas de zircônia estabilizada, para produzir as fases hidratadas no pó de alumina que são convertidas em boehmita. Nos pós de alumina tratados foi evidenciada a formação da fase boehmita na análise por difração de raios X e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), demonstrando a eficiência na formação de boehmita no tratamento hidrotérmico a 150°C por 3 horas.

Palavras-chave: processamento, alumina, tratamento hidrotérmico, boehmita

INTRODUÇÃO

Na produção de cerâmicas de alumina sinterizadas para aplicações estruturais, em situações onde se deseja inércia química em temperaturas baixas e altas, é utilizada a α -alumina, devido à sua estabilidade química e estrutura cristalina [1].

A grande utilização do pó de alumina para a produção de cerâmica avançada o torna uma das principais matérias-primas sintéticas de elevada pureza processada a um tamanho médio de partícula de cerca de 1 μm , mas que não apresenta plasticidade como as argilas e, portanto, não pode ser conformado diretamente.

Para a conformação de um corpo a partir de um pó cerâmico ou uma composição de pós sem plasticidade, são utilizados aditivos orgânicos conhecidos genericamente como ligantes (*binders*), que têm a função de proporcionar fluidez e resistência mecânica à verde para que o corpo mantenha a forma até a sinterização. Os ligantes orgânicos são aditivos transientes que são decompostos e eliminados do corpo cerâmico durante o ciclo de aquecimento da etapa de sinterização, em geral na faixa de temperatura entre 300 e 700°C. Usualmente não alteram a cinética dos mecanismos envolvidos na sinterização e espera-se que se mantenham inertes durante este processo, sem introduzir defeitos que possam retardar a sinterização ou alterar a microestrutura da cerâmica sinterizada. Por isso, os ligantes orgânicos devem ter elevada pureza e não podem gerar cinzas na decomposição térmica. Estes ligantes são necessários no processamento das cerâmicas avançadas, mas usualmente são potenciais introdutores de impurezas, além de gerarem problemas ambientais. A decomposição dos ligantes orgânicos resulta na emissão de uma grande quantidade de gases, como dióxido de carbono (CO₂) e espécies de hidrocarbonetos na atmosfera, sendo que o primeiro contribui no aquecimento global do planeta e os hidrocarbonetos emitidos têm mau odor e podem ser nocivos [2]. Exemplos destes compostos incluem poli(álcool vinílico) (PVA), poli(glicol etilênico) (PEG), poli(metacrilato de metila) (PMMA), poli(vinil butiral) (PVB), metilcelulose, ceras, amidos e estearatos. A quantidade usada de aditivos orgânicos pode alcançar até 10% ou mais, dependendo do método de conformação e do sistema de ligantes empregados [3].

Uma necessidade contemporânea é o desenvolvimento de processos de “manufatura verde” que reduzam o impacto ambiental, e uma opção é a utilização da boehmita (AlOOH), que pode ser obtida após processamentos específicos. A possível explicação para que a boehmita possa atuar como ligante deve-se às suas partículas nanométricas que podem revestir as outras partículas da mistura e de sua forma de ripas ou fibras com capacidade de cisalhamento da estrutura em camadas com a adsorção de água gerando a plasticidade requerida na conformação [4].

A boehmita pode ser sintetizada por diversos métodos, como: i) tratamentos hidrotérmicos de tri-hidróxidos de alumínio (gibbsita e bayerita) ou de metal alumínio, em temperaturas acima de 100°C; ii) calcinação por aquecimento rápido da gibbsita ao ar a 300°C; iii) métodos de neutralização-envelhecimento, com precipitação de hidróxidos amorfos de solução aquosa de sal de alumínio (cloreto, sulfato, nitrato,

hidróxido), com agente neutralizador (hidróxido ou carbonato de sódio, amônia, uréia), seguida de envelhecimento entre 80 e 300°C para crescimento dos cristais de pseudo-boehmita e boehmita [5,6]. Os cristais de pseudo-boehmita apresentam estrutura cristalina idêntica aos dos cristais de boehmita, com a diferença de apresentarem tamanhos menores e maior quantidade de água adsorvida entre as camadas de octaedros, o que diminui a cristalinidade e resulta em bandas (picos) mais largas nos padrões de espectros de infravermelho [6,7].

Em trabalho anterior [8], observou-se que a moagem em moinho de bolas de um pó de alumina em meio aquoso em pH básico levou à formação de tri-hidróxidos de alumínio (bayerita ou doyleita). O objetivo do presente trabalho foi verificar a possibilidade de transformar estas fases de hidróxidos por meio de tratamento hidrotérmico para a fase boehmita.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizados um pó de alumina-alfa de elevada pureza (Almatis, CL 2500) com área de superfície específica de $\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$ (dados do fornecedor).

O pó de alumina (100 g) foi submetido à moagem em moinho de bolas, com revestimento interno e esferas de zircônia estabilizada com ítria, a 90 rpm durante 10 horas em meio de água destilada (100 g). O pH da suspensão foi alterado com adição de ácido clorídrico 1:1 ou hidróxido de sódio 1:1 e monitorado com um pHmetro (Micronal, B474), conforme a Tabela 1.

Tabela 1 – Comportamento na moagem das amostras com diferentes valores de pH

Amostra	pH inicial	pH final	Solução
1 (sem adição)	9,2	10,3	-----
2 (ácida-básica)	4,1	8,4	HCl 1:1
3 (básica)	10,5	10,7	NaOH 1:1

Após a moagem, o pó foi seco em estufa a $\sim 100^\circ\text{C}$ e, então, pulverizado em almofariz para dar sequência às análises para caracterização. O restante do material foi submetido ao tratamento em autoclave. Colocou-se em cápsulas de porcelana a proporção em massa de 2 de alumina para 1 de água ($\sim 60 \text{ g}$ de alumina com $\sim 30 \text{ g}$ de água em toda as cápsulas). As amostras foram tratadas em autoclave (Fabbe Primar) por 3 horas numa pressão de 3 atm e uma temperatura de

aproximadamente 150°C, deste modo mantendo-as em alta temperatura e pressão. Ao retirar as amostras, elas já saíram secas e prontas para serem caracterizadas.

Foi realizada a análise química do pó de partida utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX, Shimadzu, XRF 1800). Tanto o pó de partida como as amostras moídas foram analisadas por meio das seguintes técnicas no Laboratório de Ensaio Cerâmicos da Escola SENAI Mario Amato:

- a) Microscópio eletrônico por varredura (MEV, Jeol, JSM – T330-A), com aumento de até 100.000 vezes, para análise da morfologia das partículas;
- b) Difratorômetro de raios X (Panalytical, X-Pert Pro) para caracterização das fases mineralógicas (cristalinas);
- c) Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, Magna 550, Thermo Nicolet) para caracterização das fases presentes.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados da análise química para o pó de alumina CL 2500 (Almatis). Observou-se que o pó apresentou, como impurezas, teores razoáveis de óxidos de sódio e cálcio, além dos óxidos de ferro, titânio, magnésio e fósforo. O teor de alumina foi abaixo do esperado para um pó considerado superpuro.

Tabela 2 - Resultados da análise química, via FRX, da alumina CL 2500.

Óxidos	Teor (% em massa)
Al ₂ O ₃	99,69
Fe ₂ O ₃	0,04
TiO ₂	0,05
CaO	0,07
MgO	0,04
Na ₂ O	0,07
P ₂ O ₅	0,03

A análise por MEV mostrou que o pó de partida foi constituído de grandes aglomerados duros (agregados) de partículas (Fig. 1), necessitando de alta energia na moagem para dispersar e reduzir a granulometria.

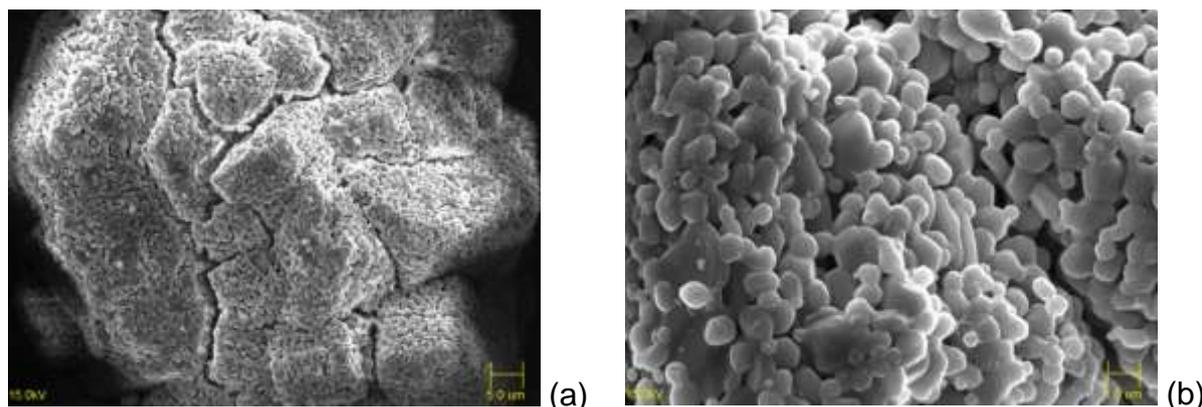


Fig. 1 – Imagens de MEV do pó de alumina de partida: (a) baixo aumento, mostrando um aglomerado com fissuras; (b) detalhe, mostrando partículas primárias.

A moagem das três amostras, em diferentes condições de pH, causou significativa redução do tamanho de partículas. A Figura 2 apresenta imagens de MEV das três amostras moídas. Observaram-se grandes reduções do tamanho de partículas e semelhanças na morfologia das partículas das três amostras, pois todas apresentaram boa individualização e fragmentação das partículas, com arestas facetadas dos grãos causadas por fratura, em relação aos grandes aglomerados observados no pó de alumina de partida (Fig. 1), e formação de partículas submicrométricas e nanométricas.

A Figura 3 apresenta os difratogramas de raios X das três amostras moídas e da alumina CL 2500 sem moagem, no qual se observou apenas a presença da fase α - Al_2O_3 . A amostra 1 (moída sem adição, com pH final de 10,3) e a amostra 2 (moída na condição ácido-básica, com pH final de 8,4) apresentaram, nos difratogramas de raios X (Figs. 6 e 7, respectivamente), predominância da fase α - Al_2O_3 e, também, uma pequena fração de fase bayerita [α - $\text{Al}(\text{OH})_3$]. As frações estimadas desta fase, utilizando um programa interno do difratômetro, foram de 1% e 2% de bayerita nas amostras 1 e 2, respectivamente.

A amostra 3 (moída na condição básica, pH 10,7) também apresentou formação de fase de hidróxido de alumínio, que foi identificada como sendo doyleita [$\text{Al}(\text{OH})_3$] (Fig. 3), que é um raro polimorfo da gibbsita. A doyleita tem uma estrutura de bi-camadas similar à de outros polimorfos de $\text{Al}(\text{OH})_3$, consistindo de camadas duplas de átomos de oxigênio, formando estrutura hexagonal compacta, com átomos de alumínio ocupando dois terços dos interstícios octaédricos, mas é distinta das outras formas, no deslocamento lateral das camadas adjacentes e nos aspectos do padrão de ligação do hidrogênio [7], as sucessivas camadas octaédricas são

deslocadas por 1,95 angstroms (Å) ao longo do eixo b comparado com a estrutura cristalina da gibbsita. Os padrões de espectros de infravermelho da doyleita apresentaram bandas (picos) mais largas nos na faixa de 3300-3700 cm^{-1} [8]. A estimativa das fases, utilizando o programa interno do difratômetro, apresentou 98% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 2% de doyleita na amostra 3.

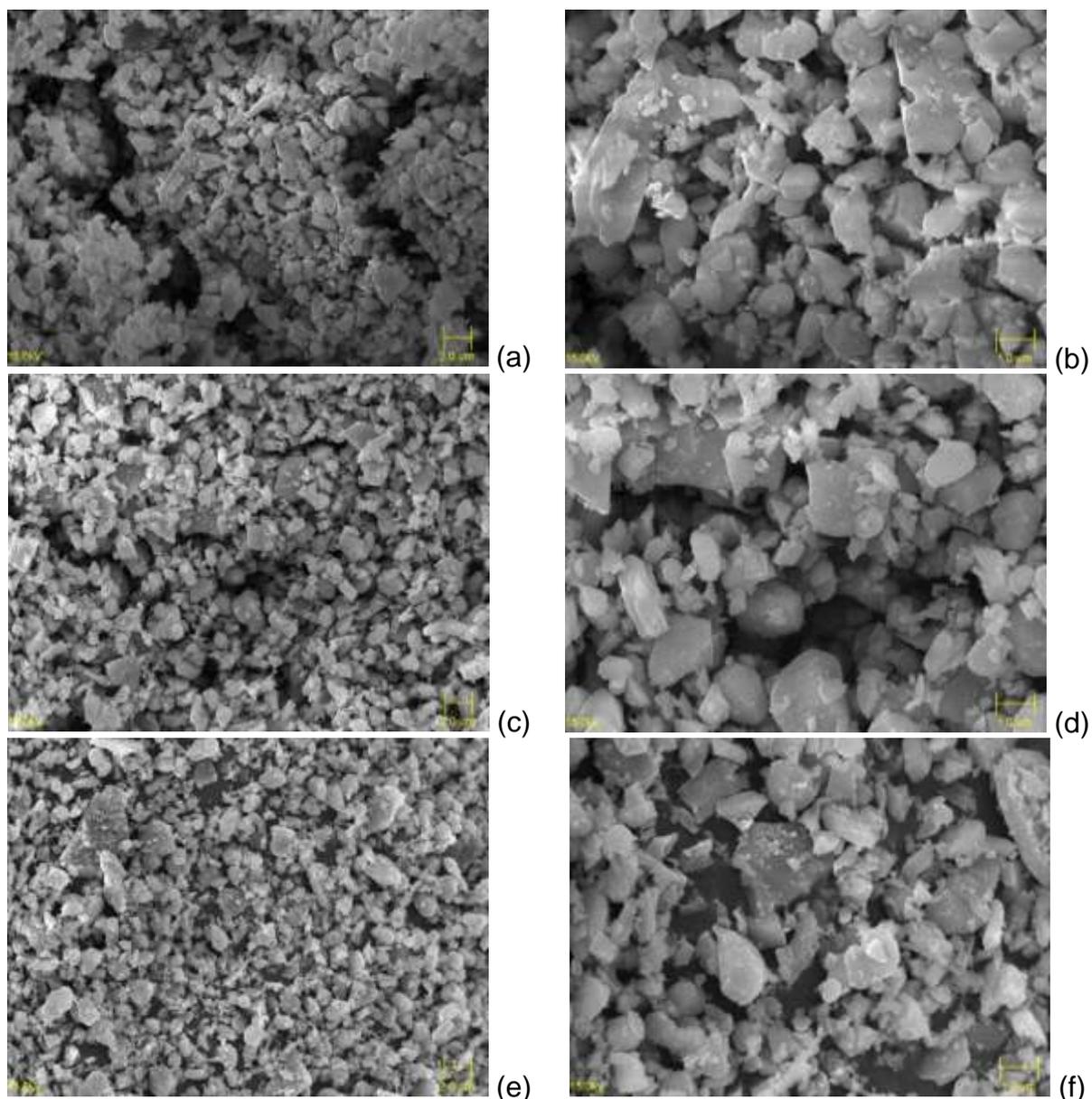


Fig. 2 – Imagens de MEV das amostras moídas nas condições: 1 – sem adição (a,b); 2 – ácida-básica (c,d); 3 – básica (e,f);

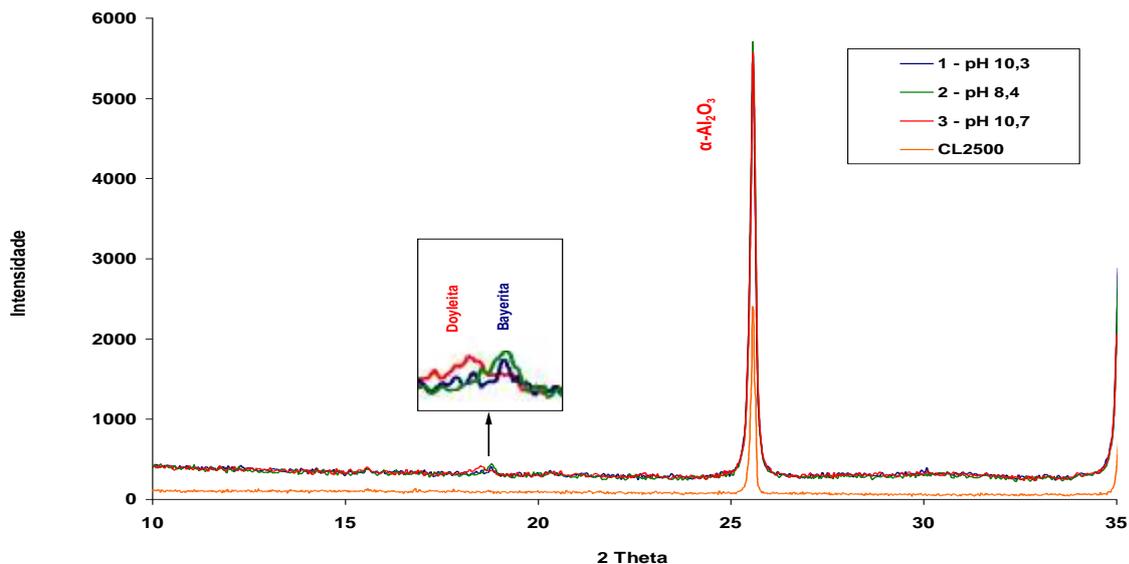


Fig. 3 – Difratoogramas de raios X das três amostras moídas e da alumina CL 2500 sem moagem.

Após o tratamento hidrotérmico (ATH), as fases bayerita ou doyelita nas amostras 1 (pH = 10,3) e 3 (pH = 10,7), respectivamente, transformaram-se totalmente na fase boehmita ($\gamma\text{-AlOOH}$), enquanto a fase bayerita na amostra 2 (pH = 8,4), transformou-se em boehmita e gibbsita [$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$], conforme Fig. 4.

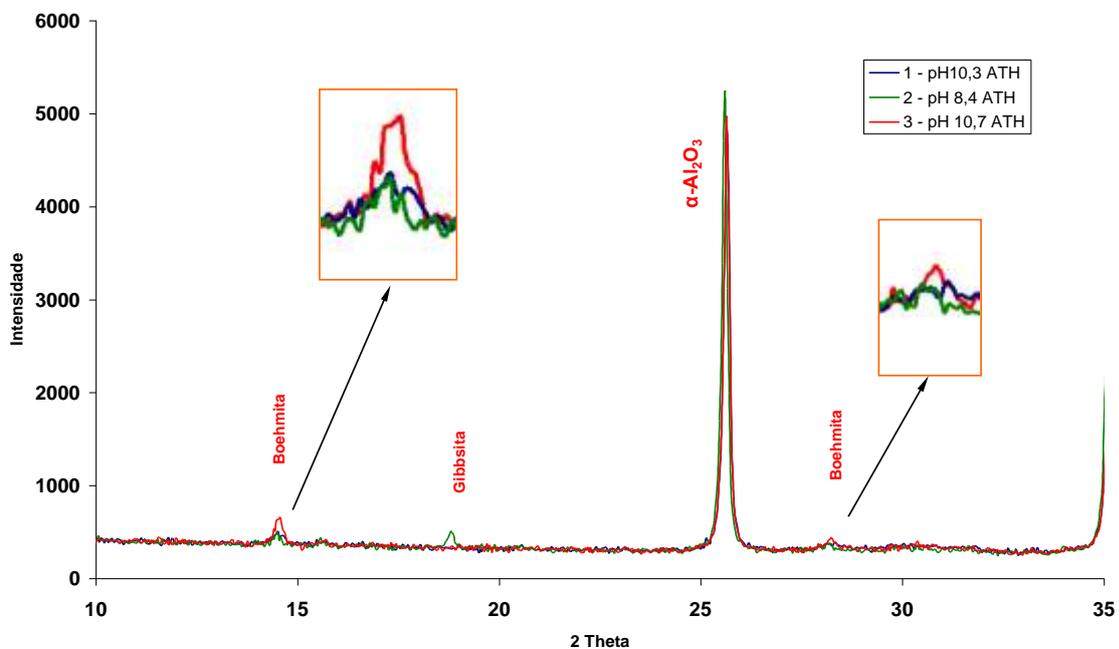


Fig. 4 – Difratoogramas de raios X das amostras, após tratamento hidrotérmico (ATH), evidenciando os picos principais da boehmita.

As Figuras 5 a 7 apresentam os resultados (espectros) obtidos na análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Observou-se que houve modificação (formação de novos picos) nos espectros de FTIR das amostras moídas que apresentaram formação de hidróxidos de alumínio (bayerita ou doyleita), em comparação com o pó de partida CL 2500 (Fig. 5). Também observou-se a formação de boehmita nas 3 amostras após tratamento hidrotérmico (ATH).

A formação de boehmita foi bem mais intensa nas amostras 1 (sem adição – pH final 10,3) e 3 (condição básica – pH final 10,7), como se podem observar nos seus espectros de FTIR que estão nas Figuras 5 e 6, respectivamente. Na amostra 2 (condição ácida-básica), após o tratamento hidrotérmico as bandas de boehmita foram menos intensas do que as das outras amostras e ainda permaneceram as bandas de bayerita que nas outras amostras reagiu completamente e, também, apareceu a banda da gibbsita (Fig. 7).

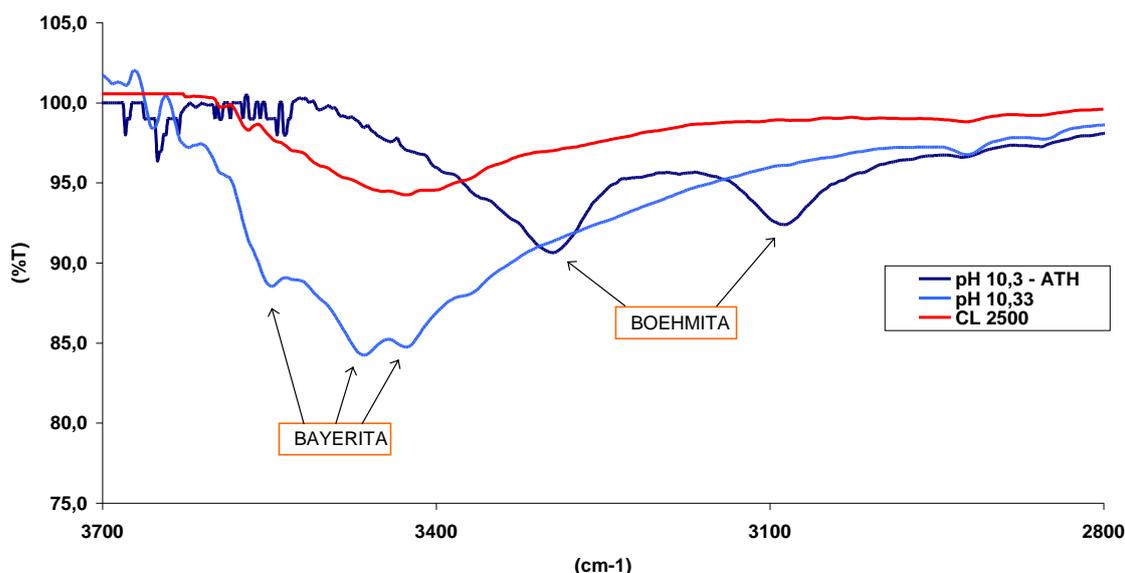


Fig. 5 – Espectros de FTIR da amostra 1 (pH 10,3) após moagem (azul claro) e após tratamento hidrotérmico – ATH (azul escuro), mais o do pó de partida – CL 2500 (vermelho).

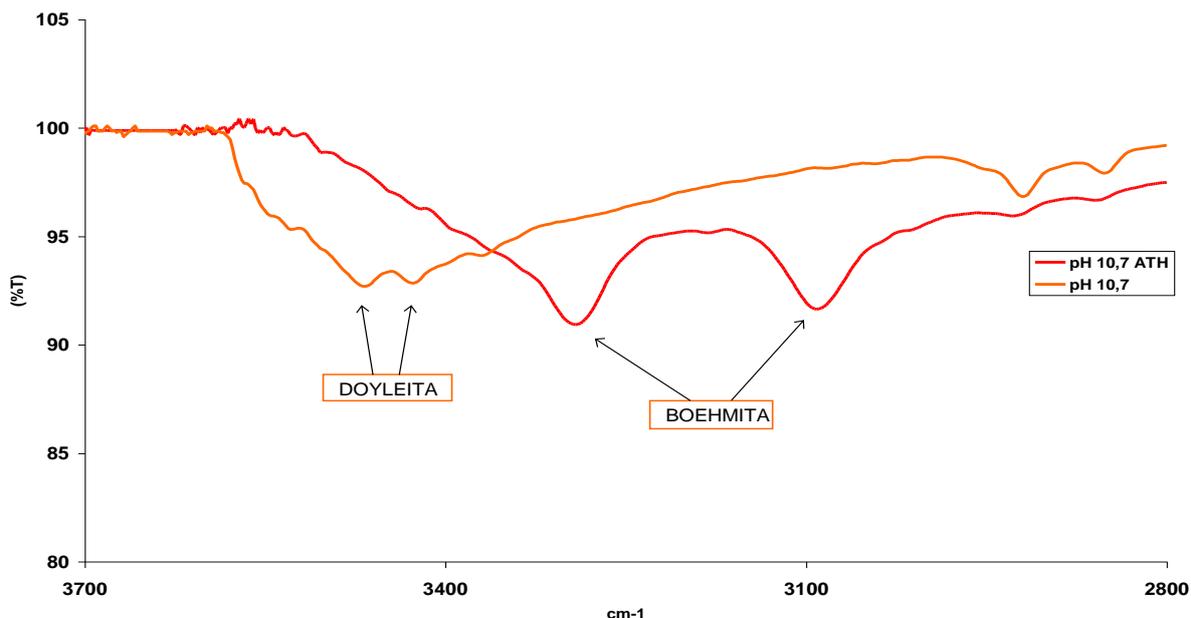


Fig. 6: Espectros de FTIR da amostra 3 (pH 10,7) após moagem (linha laranja) e após tratamento hidrotérmico – ATH (linha vermelha).

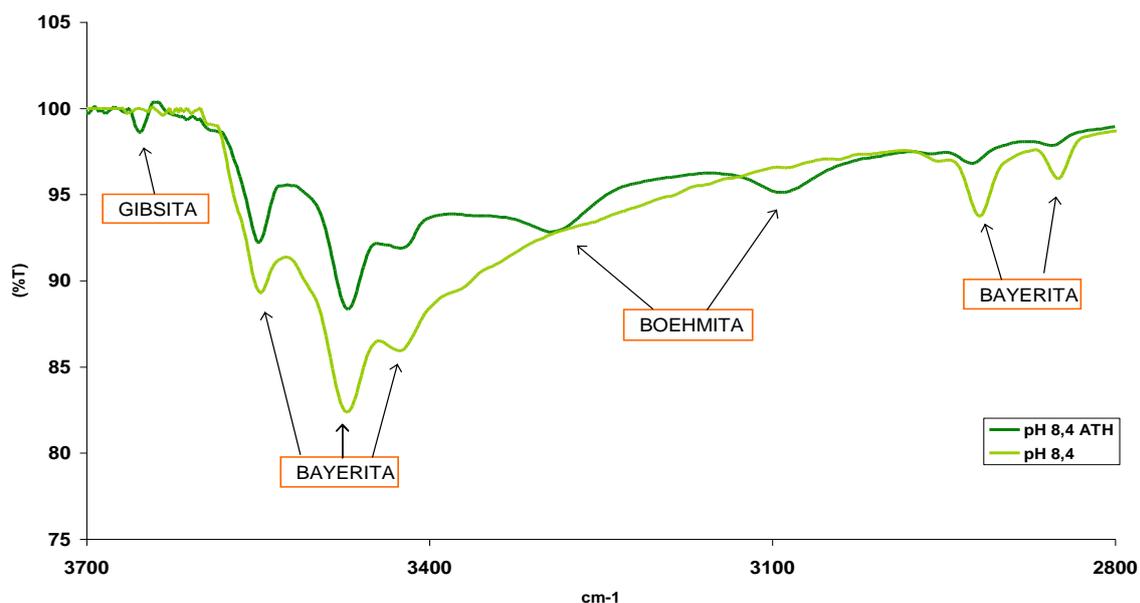


Fig. 7: Espectros de FTIR da amostra 2 (pH 8,4) após moagem (verde claro) e após tratamento hidrotérmico – ATH (verde escuro).

Os resultados mostraram que podem ocorrer mudanças significativas na superfície de partículas de alumina durante a moagem em diferentes pH básicos (8,4; 10,3 e 10,7), com formação de hidróxidos de alumínio (bayerita ou doyleita).

O estudo demonstrou que, durante o tratamento hidrotérmico, as fases bayerita ou doyleita, nas amostras 1 (pH = 10,3) e 3 (pH = 10,7), respectivamente, transformaram-se totalmente na fase boehmita (γ -AlOOH), enquanto a fase bayerita na amostra 2 (pH = 8,4) transformou-se parcialmente em boehmita e gibbsita. Em função das bandas largas dos pós tratados hidrotérmicamente, pode ter sido formado a pseudo-boehmita (cristais nanométricos com elevada capacidade de retenção de moléculas de água na estrutura).

Os resultados sugerem que há uma correlação entre a formação de hidróxidos de alumínio (bayerita ou doyleita) com o pH da suspensão aquosa durante a moagem, e que mais fatores influenciam a formação das fases hidróxidos e, portanto, são variáveis passíveis de estudo e controle. Estudos anteriores [5,11,12] indicam que o tipo e o tempo de moagem tem ação direta na formação das fases hidróxidos no pó de alumina e que o tempo, a pressão e a temperatura do tratamento hidrotérmico influem na formação da fase boehmita.

CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que é possível transformar as fases de tri-hidróxidos de alumínio (bayerita e doyleita) formadas durante a moagem a úmido de um pó de alumina por meio de tratamento hidrotérmico para a fase boehmita. Esta transformação, entretanto, foi completa apenas nos pós moídos em condições totalmente básicas (sem adição ou com adição de NaOH), enquanto na moagem com adição de HCl, que iniciou ácida e terminou básica, a bayerita transformou-se parcialmente em boehmita e gibbsita, o que mostrou a importância do controle do pH da suspensão durante a moagem para se atingir conversão total dos tri-hidróxidos em boehmita.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Senai Mário Amato pelo uso da infraestrutura e laboratórios, MBT agradece à UFABC e ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica (programa PIC-PIBIC) e HNY agradece ao CNPq pelo financiamento e pela bolsa de Produtividade em Pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BARSOUM, M.W. **Fundamentals of ceramics**. Bristol: Institute of Physics Publishing, 2003.
2. NAGAOKA, T.; TSUGOSHI, T.; HOTTA, Y.; YASUOKA, M.; WATARI, K. Forming and sintering of porous calcium-hexaaluminate ceramics with hydraulic alumina. **Journal of Materials Science**, v.41, p.7401–7405, 2006.
3. REED, J.S. **Principles of ceramics processing**. 2. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1995.
4. ANANTHAKUMAR, S.; MENON, A.R.R.; PRABHAKARAN, K.; WARRIER, K.G.K. Rheology and packing characteristics of alumina extrusion using boehmite gel as a binder. **Ceramics International**, v.27, p.231-237, 2001.
5. MUSIĆ, S.; DRAGČEVIĆ, Đ.; POPOVIĆ, S.; VDOVIĆ, N. Microstructural properties of boehmite formed under hydrothermal conditions. **Materials Science and Engineering B**, v.52, p.145–153, 1998.
6. MISHRA, D.; ANAND, S.; PANDA R.K.; DAS, R.P. Hydrothermal preparation and characterization of boehmites. **Materials Letters**, v.42, p.38–45, 2000.
7. TETTENHORST, R.; HOFMANN, D.A. Crystal chemistry of boehmite. **Clays and Clay Minerals**, v.28, n.5, p.373-380, 1980.
8. LIMA, M.B.; TERCINI, M.B.; YOSHIMURA, H.N. Efeito do pH na eficiência de moagem e formação de fases em um pó de alumina. In: 55° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Porto de Galinhas, PE, 2011. **Anais...** São Paulo, ABC, 2011, p. 758-769. Ref. 02-089.
9. CLARK, G.R.; RODGERS, K.A.; HENDERSON, G.S. The crystal chemistry of doyleite, $\text{Al}(\text{OH})_3$. **Zeitschrift für Kristallographie**, v.213, p.96-100, 1998.
10. CHAO, G. Y., BAKER, J., SABINA, A. P., ROBERTS, A. C. Doyleite, a new polymorph of $\text{Al}(\text{OH})_3$, and its relationship to bayerite, gibbsite and nordstrandite. **Canadian Mineralogist**, v.23, p.21-28, 1985.
11. STENGER, F.; MENDE, S.; SCHWEDES, J.; PEUKERT, W. The influence of suspension properties on the grinding behavior of alumina particles in the submicron size range in stirred media mills. **Powder Technology**, v.156, p.103-110, 2005.

- 12.HOTTA, Y.; SHIRAI, T.; SATO, K.; YILMAZ, H.; WATARI, K. Hydrodynamic interaction of particles in Al₂O₃ slurries prepared by different milling methods. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.92, n.6, p.1198–1202, 2009.

SYNTHESIS OF BOEHMITE BY HYDROTHERMAL TREATMENT USED AS INORGANIC BINDER FOR ALUMINA POWDER

ABSTRACT

Presently, due to the concerns with the environment, it has been developed studies to replace the organic binder by an inorganic binder for forming of ceramic powders, in order to avoiding the generation of polluting gases during sintering (firing). A potential alternative is the use of boehmite, produced by hydrothermal treatment on the surfaces of the alumina powder, previously ground in a ball mill using zirconia milling media to produce hydrated phases on alumina powder which are converted to boehmite. In the treated alumina powders, it was observed the formation of boehmite phase by X-ray diffraction analysis and Fourier transformed infrared (FTIR) spectroscopy, demonstrating the efficiency of boehmite formation during the hydrothermal treatment at 150°C for 3 hours.

Key-words: processing, alumina, hydrothermal treatment, boehmite.