

TRANSFORMAÇÃO SUPERFICIAL EM UM PÓ DE ALUMINA POR MEIO DE MOAGEM EM ATTRITOR E TRATAMENTO HIDROTÉRMICO

M. B. Tercini¹, M. B. Lima^{1,2}, H. N. Yoshimura¹

¹ Universidade Federal do ABC; ² Escola SENAI Mario Amato

Rua Santa Adélia, 166, Santo André, SP, 09210-170

marcela.tercini@yahoo.com.br; humberto.yoshimura@ufabc.edu.br

RESUMO

Verificou-se a possibilidade de formação de diferentes hidróxidos de alumínio na superfície de um pó de alumina por meio de moagem em moinho de alta energia, tipo attritor, em diferentes tempos de moagem e após tratamento hidrotérmico em autoclave. As amostras foram caracterizadas por meio de: espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise granulométrica. Observou-se que com o aumento do tempo de moagem ocorreu o aumento do pH da suspensão e diminuição do tamanho da partícula. Os resultados de FTIR mostraram que, durante a moagem em meio aquoso, formou-se principalmente a doyleita em baixos tempos e bayerita em altos tempos de moagem, cuja fração aumentou com o aumento do tempo de moagem. O tratamento hidrotérmico intensificou os picos de fases de tri-hidróxidos em pós moídos em curtos tempos e transformou parte da bayerita formada em longos tempos de moagem em boehmita.

Palavras-chave: cerâmica, ligante nanoestruturado, moagem, processamento.

INTRODUÇÃO

No processamento de cerâmica avançada são utilizados ligantes orgânicos que se decompõem no processo de sinterização emitindo uma grande quantidade de gases (CO₂ e hidrocarbonetos) que são nocivos aos seres humanos e ao meio ambiente [1]. Uma alternativa para reduzir significativamente as emissões destes gases é substituir ligantes orgânicos pelos inorgânicos, dentro do contexto de processamento eco-amigável [2]. Uma potencial candidata a ligante inorgânico é a

boehmita (γ -AlOOH), que apresenta estrutura cristalina ortorrômbica, com sequência de camadas duplas de octaedros de $Al(O,OH)_6$, ligadas entre si por ligações de hidrogênio e frequentemente apresenta cristalitos nanométricos com diferentes formas, como fibra, bastonete, ripa, placa e folha, dependendo das condições de síntese [3,4].

O uso de partículas de boehmita pode resultar em pastas de pós cerâmicos com bom comportamento de extrusão (boa plasticidade e boa capacidade de retenção de água, o que evita a migração e separação da água e diminuição da plasticidade) e boas características do corpo conformado (densidade e resistência à verde), similares às pastas preparadas com adições de argilas plásticas [5]. Uma das vantagens do emprego da boehmita é que ela gera no aquecimento somente óxido de alumínio, sendo possível utilizá-la tanto para cerâmicas predominantemente de alumina como para cerâmicas contendo alumina, como compósito alumina-titanato de alumínio [6].

Em trabalhos anteriores [7,8], observou-se que a moagem em moinho de bolas de um pó de alumina em meio aquoso em pH básico levou à formação de hidróxidos de alumínio (bayerita ou doyleita) e o tratamento hidrotérmico levou à formação de oxi-hidróxido de alumínio (boehmita). Os objetivos deste trabalho foram verificar os efeitos do tempo de moagem em moinho agitador (atritador) e o subsequente tratamento hidrotérmico na formação de hidróxidos de alumínio em um pó de alumina.

METODOLOGIA

Foi utilizado um pó de alumina de elevada pureza (CL 2500, Almatís). A Tabela 1 apresenta os resultados da análise química por espectrometria de fluorescência de raios X – FRX (XRF 1800 – Shimadzu) deste pó.

Tabela 1: Resultados da análise química (% em massa) por FRX do pó de alumina CL 2500 (Almatís).

Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅
99,69	0,04	0,05	0,07	0,04	0,07	0,03

Inicialmente, 150 g do pó de alumina foram misturados com ~180 mL de água destilada, ou seja com relação de massa de 1 de alumina para 1,2 de água. O pó foi

moído em um moinho agitador de alta energia, tipo attritor vertical (Szegevari Attritor), pertencente ao IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares), utilizando-se 700 g de esferas de alumina com diâmetro de 3 mm e rotação de 450 rpm. Foram preparadas cinco amostras variando-se o tempo de moagem em 15, 30, 60, 120 e 360 minutos. O pH das suspensões antes e após moagem das amostras moídas foram medidas com um pHmetro (mPA – 210 P, AAKER Solutions).

Todas as amostras moídas foram secas em estufa por aproximadamente 90°C por mais de um dia (~40 horas), para serem caracterizadas. Os pós moídos foram, então, tratados hidrotérmicamente em uma autoclave com água destilada durante 3 horas a 150°C e, em seguida, caracterizados.

Para a caracterização dos pós foram utilizadas as seguintes análises (equipamentos pertencentes ao SENAI Mario Amato):

- Análise granulométrica: utilizou-se um granulômetro (LS 100Q, Coulter Beckman) para determinação da distribuição de tamanho de partícula. As amostras foram dispersas em água. Esta análise foi realizada para verificar a eficiência da moagem, ou seja, quanto eficiente foi a moagem para diminuir o tamanho das partículas do pó; e
- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR): utilizou-se um espectrômetro (Magna 550, Thermo Nicolet) para identificação dos compostos presentes. As análises foram realizadas no modo de transmitância difusa na faixa de número de onda variando de 400 a 4000 cm^{-1} , com 49 ciclos de leitura por minuto. Para esta análise, 0,002 g aproximadamente de pó foram misturados com 0,2 g de pó de KBr usando um almofariz e, em seguida, a mistura foi prensada na forma de um disco de 13 mm de diâmetro com 10 toneladas de força.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A suspensão aquosa do pó de alumina, sem tratamento (moagem), apresentou pH de 8,92. Com o aumento do tempo de moagem, observou-se que o pH da suspensão tendeu a aumentar: pH 9,18 após moagem por 15 min; pH 9,21 após moagem por 30 min; e pH 9,55 após moagem por 1 h (Figura 1). Este resultado mostrou que o pó de alumina CL 2500 (Almatis) tem característica básica, sendo

que a fratura das partículas e a exposição de novas superfícies aumentou o pH da suspensão.

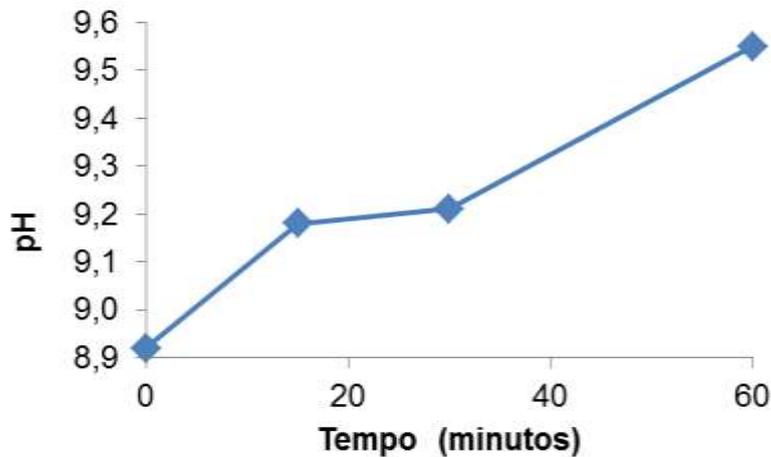


Fig. 1: Variação de pH da suspensão de alumina com o tempo de moagem.

A Figura 2 apresenta a distribuição granulométrica do pó de partida (CL 2500, Almatís). Este pó apresentou elevado tamanho médio de partícula de 84,5 μm . A moagem em attritor por apenas 15 minutos causou significativa redução do tamanho médio para 6,4 μm . Isto ocorreu porque o pó CL 2500 é calcinado e apresentou grandes aglomerados de partículas primárias [7] e a moagem causou o rompimento dos pescoços entre estas partículas.

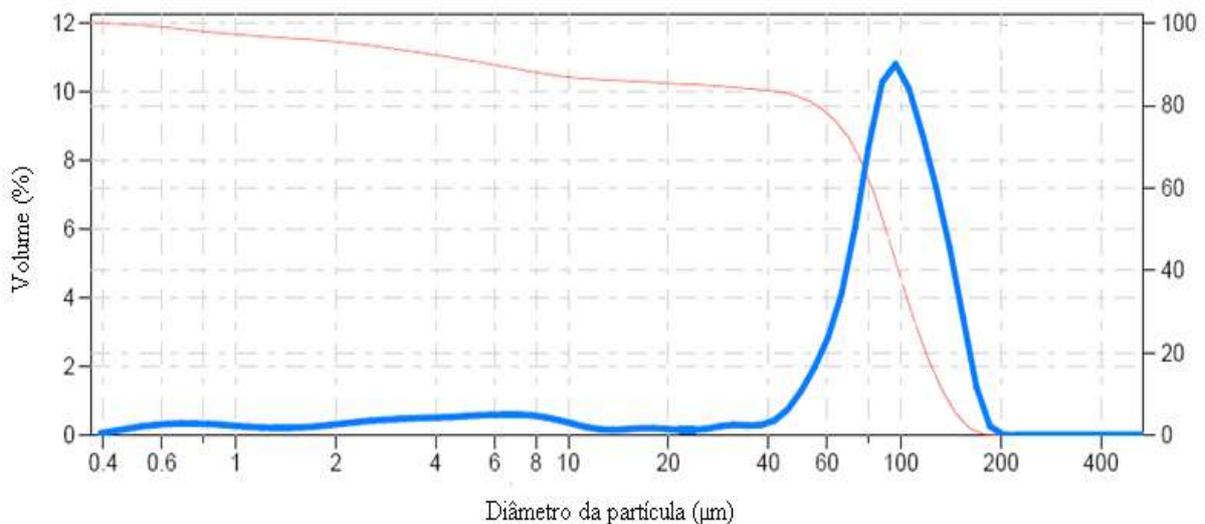


Fig. 2: Gráfico de distribuição de tamanhos de partículas do pó da alumina de partida (CL 2500, Almatís).

A Figura 3 apresenta as curvas de distribuição granulométrica dos pós moídos por diferentes tempos.

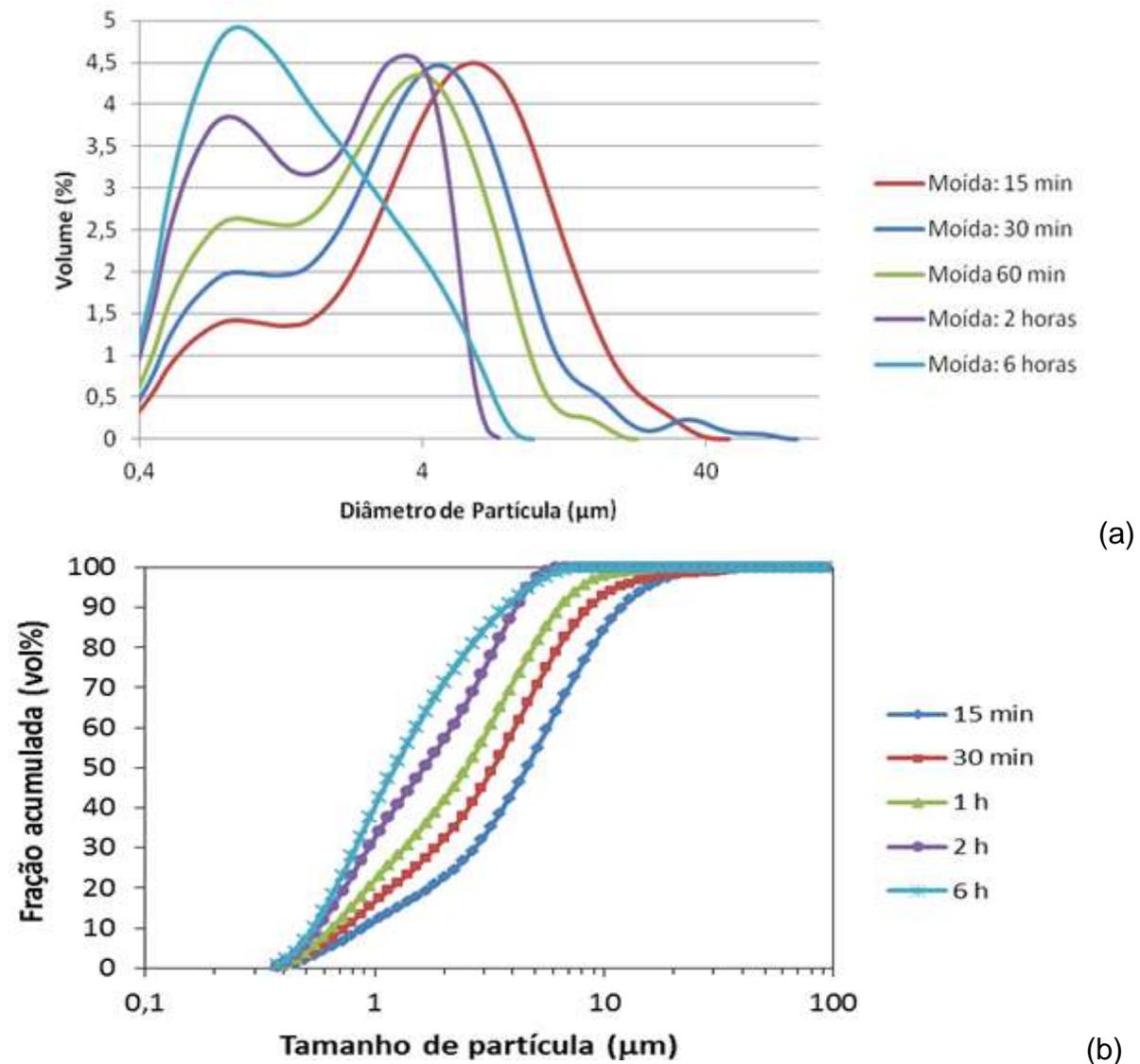


Fig. 3: Distribuições granulométricas (a) e curvas acumulativas (b) dos pós moídos por diferentes tempos.

Observou-se que os pós moídos apresentaram distribuição bimodal de tamanhos de partícula (Fig. 3a). A moda de partículas mais grossas foi reduzida com o aumento do tempo de moagem, passando de 5,6 μm para 3,2 μm , com tempos de moagem de 15 e 120 min, respectivamente. Por outro lado, a moda de partículas mais finas praticamente não teve alteração com o tempo de moagem, permanecendo ao redor de 0,8 μm , mas a fração das partículas finas aumentou como o aumento do tempo de moagem.

O aumento do tempo de moagem causou diminuição gradativa do tamanho médio, que alcançou valor de 1,9 μm após moagem por 360 min (Tabela 2).

Tabela 2 – Resultados de análise granulométrica do pó de alumina moído por diferentes tempos. Os valores de D_{10} , D_{50} e D_{90} são, respectivamente, os tamanhos de partículas em 10%, 50% e 90% na curva acumulativa e \emptyset médio é o diâmetro médio da partícula.

Tempo de moagem (min)	\emptyset médio (μm)	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
0 (pó de partida)	84,52	5,88	90,07	135,2
15	6,4	1,0	5,0	13,1
30	5,0	0,8	3,6	9,4
60	3,4	0,7	2,7	7,1
120	2,2	0,6	1,8	4,5
360	1,9	0,6	1,3	4,1

A evolução dos tamanhos de partículas em 10%, 50% e 90% na curva acumulativa (D_{10} , D_{50} e D_{90} , respectivamente) com o tempo de moagem é apresentada na Figura 4. Observou-se que os tamanhos D_{50} e D_{90} diminuíram mais rapidamente do que o tamanho D_{10} , mostrando que a moagem foi mais efetiva para reduzir o tamanho dos aglomerados de partículas.

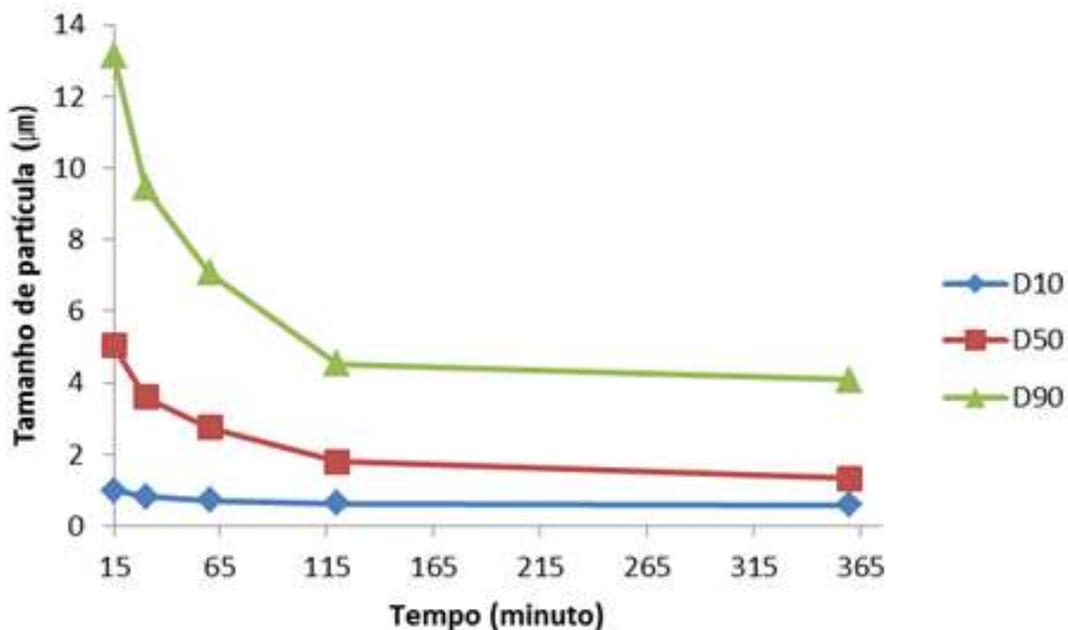


Fig. 4: Valores de D_{10} , D_{50} e D_{90} em função do tempo de moagem.

A Figura 5 apresenta o resultado de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do pó de partida.

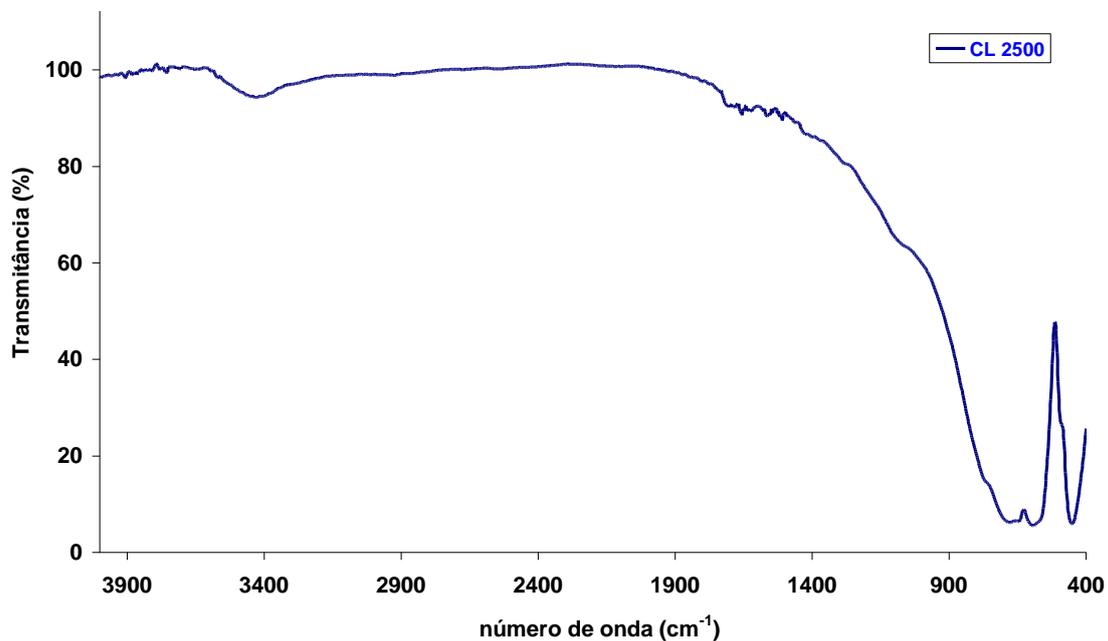


Fig. 5: Espectro de FTIR da alumina de partida CL 2500.

A Figura 6 apresenta os espectros de FTIR dos pós moídos. Diversas bandas (picos) adicionais, em relação ao espectro do pó de partida (Fig. 5), foram observadas principalmente entre os números de onda de 2800 e 3800 cm^{-1} (Fig. 6). Estas bandas estão relacionadas às fases de tri-hidróxidos de alumínio, principalmente doyleita [$\text{Al}(\text{OH})_3$, triclínica] ou bayerita [$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$, monoclínica]. Observou-se que a intensidade destas bandas aumentou com o aumento do tempo de moagem (Fig. 6). Assim, os resultados da espectroscopia por FTIR mostrou que a moagem do pó de alumina em meio aquoso em moinho attritor também gera fases de tri-hidróxidos de alumínio, como observado em moagem em moinho de bolas [7].

A Figura 7 apresenta os espectros de FTIR de todos os pós moídos e tratados hidrotérmicamente. Observou-se que nos tempos de moagem de 15 e 30 min, as bandas das fases doyleita e bayerita formadas durante a moagem foram intensificadas durante o tratamento hidrotérmico (Fig. 6 e 7). Comportamento similar foi observado no tempo de moagem de 60 min, mas foi identificada principalmente a fase bayerita após moagem e o tratamento hidrotérmico aumentou significativamente a intensidade das bandas desta fase (Fig. 6 e 7). Já no tempo de moagem de 120 e 360 min, observou-se que o tri-hidróxido de alumínio – bayerita formado na moagem foi parcialmente transformado em oxi-hidróxido de alumínio –

boehmita (γ -AlOOH, ortorrômbica). Notou-se também a formação de uma pequena fração de gibbsita [γ -Al(OH)₃, monoclinica] principalmente nos pós moídos a partir do tempo de moagem de 60 min (Fig. 6 e 7).

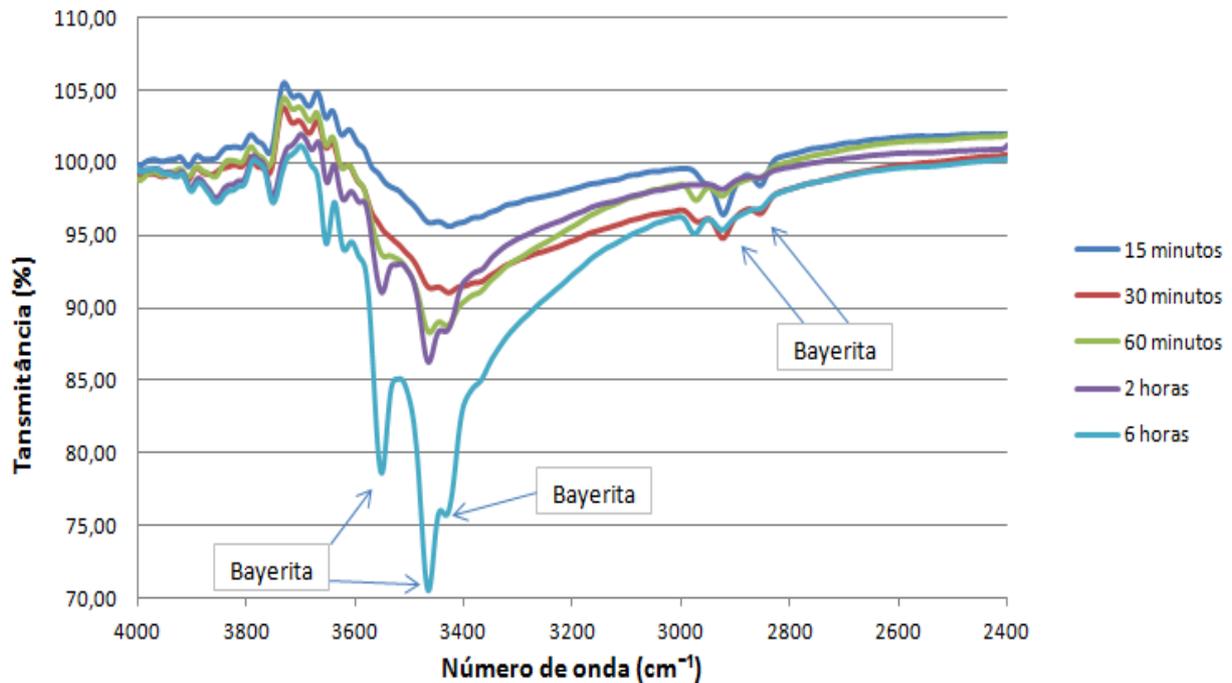


Fig. 6: Espectro de FTIR dos pós moídos por diferentes tempos.

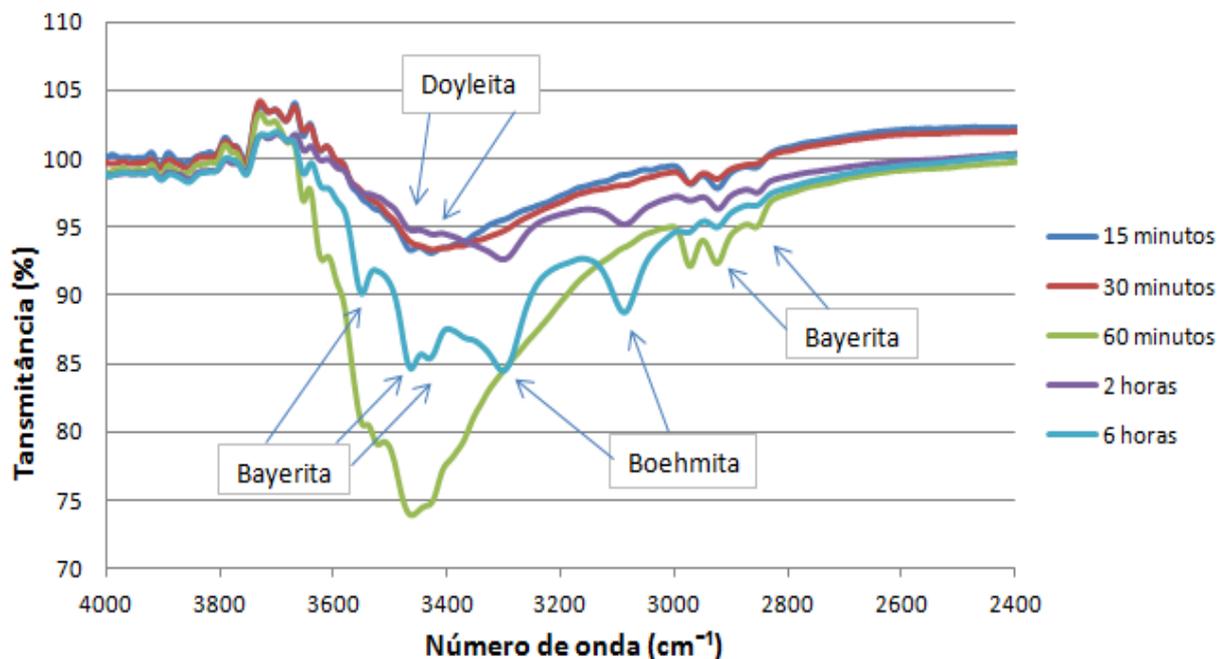


Fig. 7: Espectros de FTIR dos pós moídos após tratamento hidrotérmico.

Os resultados de espectroscopia por FTIR mostraram que em tempos curtos de moagem (até 30 min) forma-se principalmente a doyleita e em tempos maiores

forma-se bayerita. Além disso, também mostraram que a bayerita apresentou-se mais favorável à transformação para boehmita, principalmente após moagem por tempos acima de 60 min. Estes comportamentos parecem estar relacionados com a evolução do pH da suspensão, que aumentou com o aumento do tempo de moagem (Fig. 1). Esta interpretação está em acordo com resultados de trabalho anterior [8], no qual se observou que a moagem em moinho de bolas do mesmo pó de alumina em pHs básicos resultou em hidróxidos de alumínio que se transformaram com mais facilidade para boehmita em tratamento hidrotérmico.

CONCLUSÕES

Os experimentos realizados possibilitaram constatar que:

- a) Houve aumento no pH da suspensão diretamente relacionado ao aumento no tempo de moagem;
- b) Com a espectroscopia por FTIR, pode-se constatar que foram formadas fases de tri-hidróxidos de alumínio durante a moagem em meio aquoso no pó de alumina em attritor (moinho agitador), principalmente doyleita em baixos tempos e bayerita em altos tempos de moagem, cuja fração aumentou com o aumento do tempo de moagem; e
- c) O tratamento hidrotérmico intensificou os picos de fases de tri-hidróxidos em pós moídos em curtos tempos e transformou parte da bayerite ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$) formada em longos tempos de moagem em boehmita ($\gamma\text{-AlOOH}$).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro e ao IPEN e Senai Mario Amato pelo uso da infraestrutura e laboratórios. MBT agradece ao Programa UFABC/CNPq pela bolsa de Iniciação Científica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. 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.

2. NAGAOKA, T.; TSUGOSHI, T.; HOTTA, Y.; SATO, K.; WATARI, K. Fabrication of porous alumina ceramics by new eco-friendly process. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v.113, n.1, p.87-91, 2005.
3. RUSSELL, J.D.; FARMER, V.C.; LEWIS, D.G. Lattice vibrations of boehmite (γ -AlOOH): evidence for a C_{2v} rather than a D_{3h} space group. *Spectrochimica Acta*, v.34A, p.1151-1153, 1978.
4. LEE, H.-W.; PARK, B.-K.; TIAN, M.-Y.; LEE, J.-M. Relationship between properties of pseudo-boehmite and its synthetic conditions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.12, n.2, p.295-300, 2006.
5. CHEN, A.Y.; CAWLEY, J.D. Extrusion of α -Al₂O₃-boehmite mixtures. *Journal of the American Ceramic Society*, v.75, n.3, p.575-579, 1992.
6. ANANTHAKUMAR, S.; WARRIER, K.G.K. Extrusion characteristics of alumina-aluminium titanate composite using boehmite as a reactive binder. *Journal of the European Ceramic Society*, v.21, p.71-78, 2001.
7. 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.
8. LIMA, M.B., TERCINI, M.B., YOSHIMURA, H.N. Síntese de boehmita por tratamento hidrotérmico usada como ligante inorgânico para pó de alumina. 56° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, PR, 2012. Anais... São Paulo, ABC, 2012, p.696-707. Ref. 02-071.

SURFACE TRANSFORMATION IN AN ALUMINUM OXIDE POWDER BY MILLING IN ATTRITOR AND HYDROTHERMAL TREATMENT

ABSTRACT

The possibility of formation of different aluminum hydroxides on the surface of an alumina powder by milling in a high energy mill (attritor) with different milling times and after hydrothermal treatment in an autoclave was investigated. The samples were characterized by: Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) and particle size analysis. It was observed that with the increase of milling time, the pH of suspension increased and the particle size reduced. The results of FTIR showed

that, during milling in aqueous medium, doyleite was mainly formed at low milling times and bayerite at high milling times, whose fraction increased with the increase of milling time. The hydrothermal treatment intensified the phase peaks of tri-hydroxides in powders milled in short times and transformed part of the bayerite formed in long milling times in boehmite.

Key-words: ceramic, nanostructured binder, milling, processing.