

## AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO NA EXTRUSÃO DE PÓS DE ALUMINA COM FORMAÇÃO DE LIGANTE INORGÂNICO

M. B. Lima<sup>1,2</sup>, M. B. Tercini<sup>2</sup>, H. N. Yoshimura<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Escola SENAI Mário Amato; <sup>2</sup> Universidade Federal do ABC  
Av. José Odorizzi, 1555, São Bernardo do Campo, SP, 09861-000  
maurishei@ig.com.br; humberto.yoshimura@ufabc.edu.br

### RESUMO

*A extrusão é um processo usual de conformação para cerâmicas avançadas e permite obter peças com geometrias complexas. Neste processo, normalmente é utilizado um ligante orgânico, com desvantagens de introduzir impurezas e contaminações, além de causar emissões de gases poluidores durante a sinterização. Neste trabalho apresenta-se uma alternativa para a substituição ou redução do ligante orgânico por meio do uso da boehmita produzida nas faces dos grãos do pó de alumina por tratamento hidrotérmico, previamente moído em moinho de bolas para produzir fases hidratadas no pó de alumina. Os objetivos deste trabalho foram verificar o comportamento na extrusão deste pó de alumina com boehmita e verificar a possibilidade de redução do ligante orgânico na conformação por extrusão. Os pós de alumina moídos em pHs básicos (10,3 e 10,7) viabilizaram a redução do teor de ligante orgânico quando comparados com o pó sem a formação de boehmita.*

Palavras-chave: alumina, tratamento hidrotérmico, boehmita, extrusão.

### INTRODUÇÃO

A extrusão representa uma forma eficaz de conformação de produtos cerâmicos de alta alumina, pois permite obter peças com perfis de geometrias complexas. A qualidade da extrusão é altamente dependente das propriedades da pasta, tais como fluência, escoamento e plasticidade, e do equipamento para a extrusão (extrusora). A velocidade de extrusão, a geometria da câmara de extrusão, a boquilha, a formulação da pasta são as variáveis mais importantes que influenciam

a operação, e a compreensão destas tem sido objeto de pesquisa de inúmeros trabalhos sobre extrusão [1].

Baseado em testes laboratoriais de extrusão, e considerando os fatores citados acima, Bewbow e Bridgwater [1] demonstraram que a pressão de extrusão para extrudar uma pasta de partículas finas homogêneas em uma fase líquida, através de uma saída circular, pode ser descrita pela seguinte equação:

$$p = p_e + p_l = 2(\sigma_o + \alpha V^m) \ln [D_o/D] + 4(\tau_o + \beta V^n) [L/D] \quad (1)$$

onde:  $p$  é a pressão total de extrusão,  $p_e$  é a pressão de entrada,  $p_l$  é a pressão da saída,  $\alpha$  é o fator de velocidade na entrada,  $\beta$  é o fator de velocidade na saída,  $n$  e  $m$  são expoentes dependentes da velocidade,  $\sigma_o$  é a resistência à deformação da pasta,  $\tau_o$  é a tensão de cisalhamento inicial (característica da parede),  $D_o$  e  $D$  são respectivamente o diâmetro do cilindro e o diâmetro da saída,  $L$  é o comprimento na saída e  $V$  é a velocidade na saída do extrudado.

Para a conformação por extrusão de um corpo a partir do pó de alumina são utilizados aditivos orgânicos conhecidos genericamente como ligantes (*binders*) que, quando adicionados a uma composição ou pó sem plasticidade, 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 e inertes que são decompostos e eliminados do corpo cerâmico durante o aquecimento da etapa de sinterização, em geral na faixa de temperatura entre 300 e 700°C, com emissão de uma grande quantidade de gases, como dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) 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]. 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 [3].

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 [4,5].

Em trabalhos anteriores [6,7], 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). O objetivo do presente trabalho foi verificar o comportamento na extrusão dos pós tratados hidrotermicamente, e correlacionar a viabilidade da redução de ligante orgânico.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizado um pó de alumina  $\alpha$  de elevada pureza (Almatis, CL 2500) com área de superfície específica de  $\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$  (dado do fornecedor). O pó de alumina (100 g) foi submetido à moagem em moinho de bolas com esferas de zircônia a 90 rpm durante 10 h 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, modelo B474). Para a amostra 4 foi necessário a adição de HCl 1.1 durante a moagem para alcançar o pH 4,2 no final (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
4 (ácida)	4,0	4,2	HCl 1:1

Após a moagem, o pó foi submetido ao tratamento hidrotérmico em autoclave. Colocou-se em cápsulas de porcelana a proporção em massa de 2 de alumina para 1 de água. As amostras foram tratadas em autoclave (Fabbe Primar) por 3 h à pressão de 3 atm e temperatura de aproximadamente 150°C.

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 para caracterização das fases cristalinas: difratômetro de raios X (DRX, Panalytical, X-Pert Pro) e espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, Magna 550, Thermo Nicolet).

Foram realizados ensaios de extrusão comparativos com os pós de alumina com o ligante orgânico carboximetilcelulose (CMC Lamcol MM3<sup>®</sup>), doado pela Lamberti Brasil Produtos Químicos Ltda., em adições de 2,0, 1,5 e 1,0% em massa para cada amostra. Para a preparação da pasta, 10 g de pó de alumina foram homogeneizados manualmente com a adição de CMC a partir de uma solução aquosa a 10% de CMC e com complemento de água, de forma a se ter ~1,8 g de água destilada, e, então, mantidos em repouso (envelhecimento) por 48 h dentro de um saco plástico fechado. A pasta resultante foi testada em um dispositivo laboratorial de extrusão (Fig. 1), fabricado em aço inoxidável, acoplado em uma máquina universal de ensaios mecânicos (Instron). Foi empregada uma velocidade de deslocamento do punção de 5 mm/min e registrada a força aplicada em função do deslocamento do punção; a extrusão também foi monitorada visualmente. Após este ensaio, foram obtidas imagens das superfícies dos segmentos extrudados num estéreo-microscópio óptico (SZ61, Olympus).

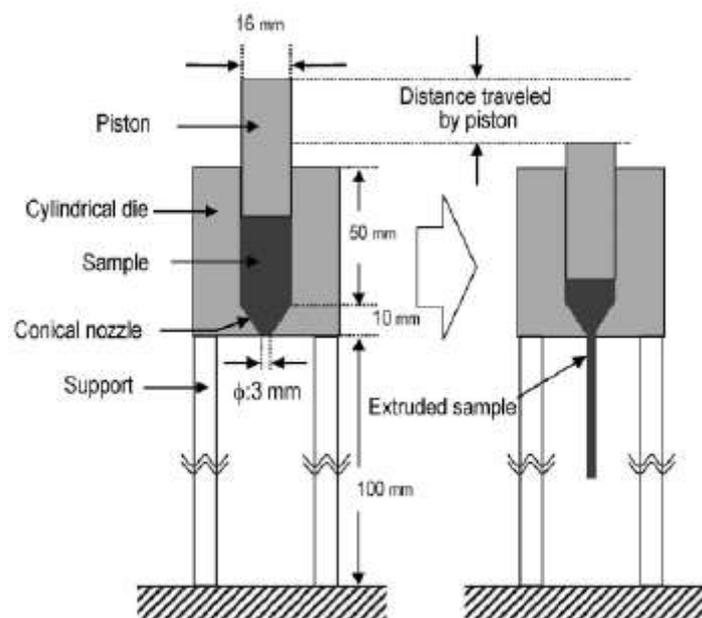


Fig. 1 - Esquema do dispositivo de extrusão [8].

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados da análise de DRX mostraram que o pó de alumina de partida (CL 2500), sem moagem, apresentou apenas fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . 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, predominância da fase

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e, também, uma pequena fração de fase bayerita [ $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>]. 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 [Al(OH)<sub>3</sub>], que é um raro polimorfo da gibbsita. A doyleita tem uma estrutura de bi-camadas similar à de outros polimorfos de Al(OH)<sub>3</sub>, 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 [9], as sucessivas camadas octaédricas são deslocadas por 1,95 angstroms (Å) ao longo do eixo b comparado com a estrutura cristalina da gibbsita. O espectro de infravermelho da doyleita apresenta bandas (picos) mais largas na faixa de 3300-3700 cm<sup>-1</sup> [10]. A estimativa das fases, utilizando o programa interno do difratômetro, apresentou 98% de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 2% de doyleita na amostra 3. A amostra 4 (moída na condição ácida, com pH final de 4,2) não levou à formação de hidróxidos de alumínio no pó de alumina, apresentou apenas a fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Após o tratamento hidrotérmico (ATH), as fases bayerita ou doyleita nas amostras 1 (pH = 10,3) e 3 (pH = 10,7), respectivamente, transformaram-se totalmente na fase boehmita ( $\gamma$ -AlOOH), enquanto a fase bayerita na amostra 2 (pH = 8,4), transformou-se em boehmita e gibbsita, conforme resultados da análise de DRX. A amostra 4 não apresentou fases da boehmita, e foi considerada para os testes de extrusão como sendo o pó de alumina sem fases hidratadas, porém disperso e sem aglomerados típicos de pós de alumina.

As Figs. 2 a 4 apresentam os resultados (espectros) obtidos na análise por FTIR. Observou-se que houve modificação 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 e a amostra 4 moída em pH 4,2 (Fig. 2). Também se observou a formação de boehmita nas amostras 1 a 3 após tratamento hidrotérmico (ATH). A formação de boehmita foi 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 Figs. 2 e 3, respectivamente. Na amostra 2 (condição ácida-básica), após o tratamento hidrotérmico as bandas de boehmita foram menos intensas do que as das outras

amostras, permanecendo as bandas de bayerita, que nas outras amostras reagiu completamente, além de ter aparecido a banda da gibbsita (Fig. 4).

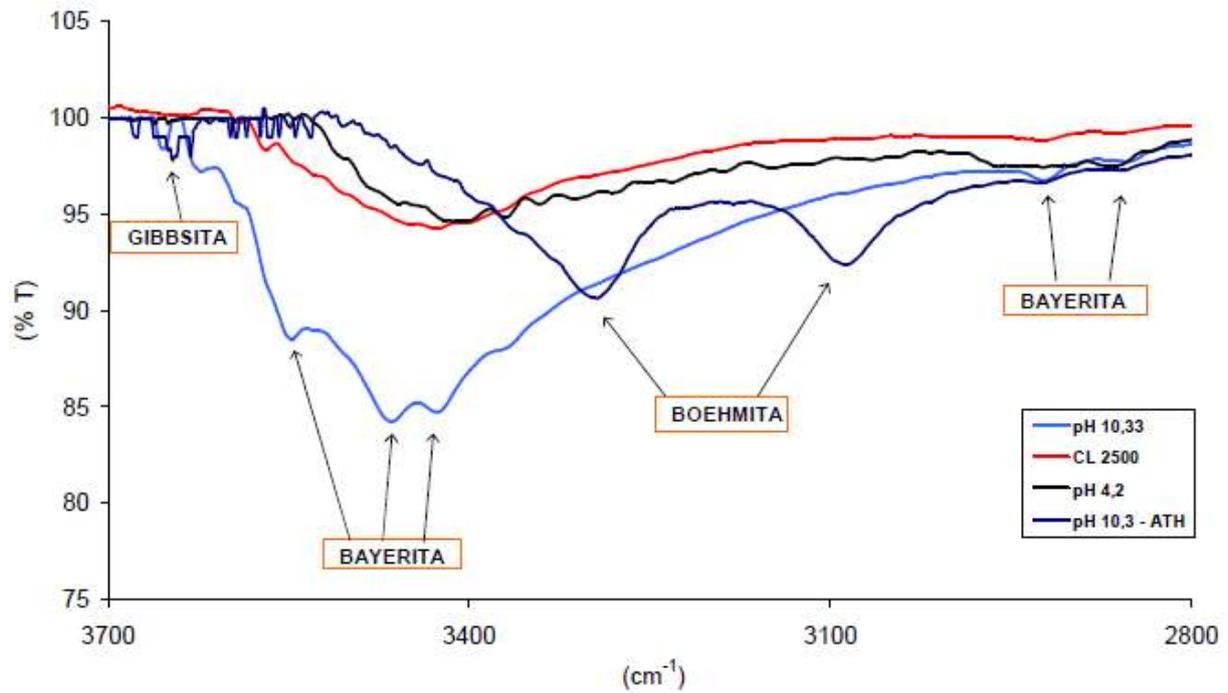


Fig. 2: Espectros de FTIR da amostra 1 (pH 10,3) após moagem (azul claro) e após tratamento hidrotérmico – ATH (azul escuro), e da amostra 4 após moagem e do pó de partida – CL 2500.

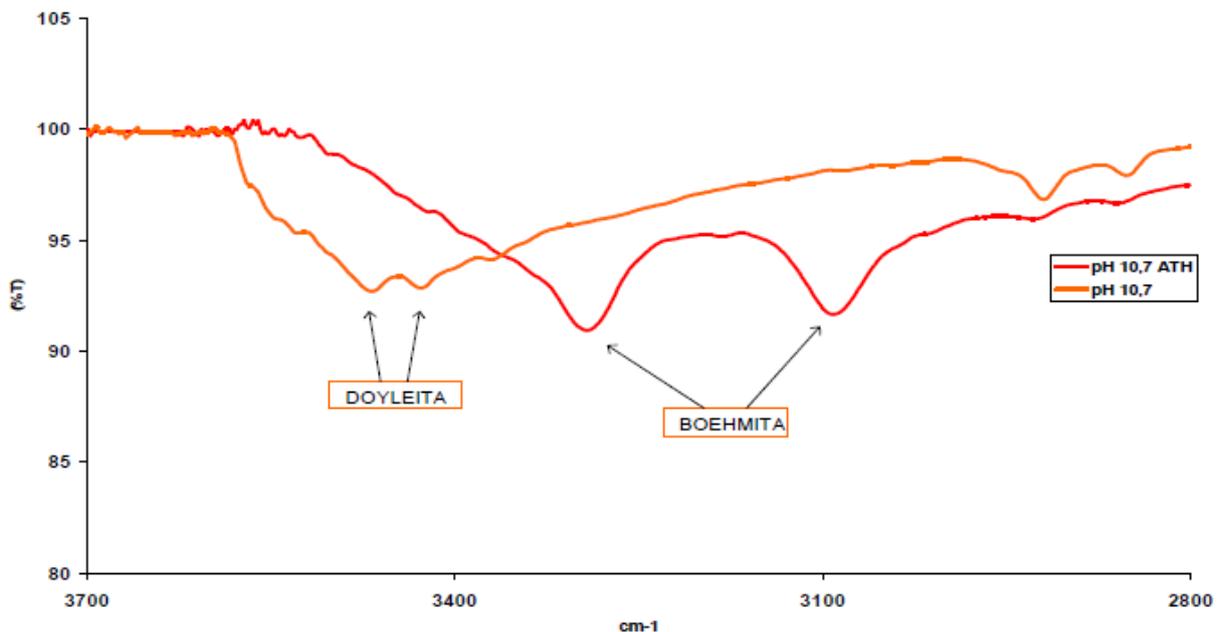


Fig. 3: Espectros de FTIR da amostra 3 (pH 10,7) após moagem (linha laranja) e após tratamento hidrotérmico – ATH (linha vermelha).

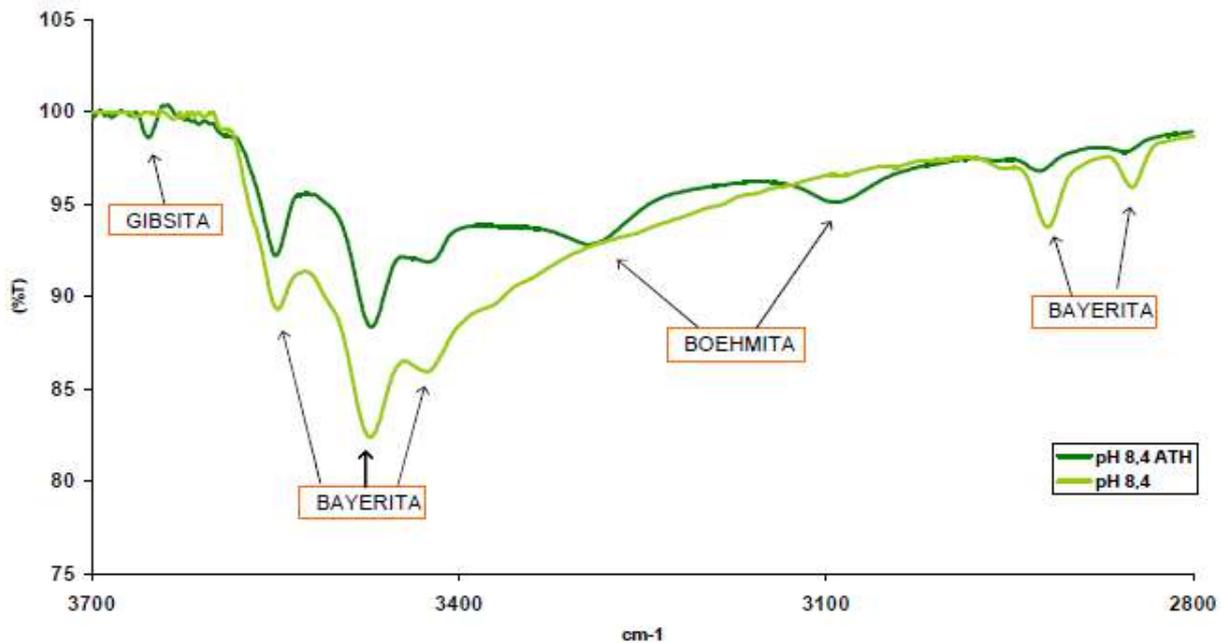


Fig. 4: Espectros de FTIR da amostra 2 (pH 8,4) após moagem (verde claro) e após tratamento hidrotérmico – ATH (verde escuro).

As Figs. 5 a 9 apresentam os resultados (gráficos) da extrusão dos quatro pós de alumina com as adições de 1,0, 1,5 e 2,0% de CMC e as respectivas imagens dos segmentos extrudados. A amostra 1 (moída sem adição, pH 10,3) apresentou excelente comportamento de extrusão para as adições de 1,0 e 1,5% de CMC e razoável comportamento para a adição de 2,0% de CMC; observou-se que os segmentos extrudados apresentaram poucas imperfeições nas adições de 1,0 e 1,5% de CMC (Fig. 5). Provavelmente a fração de boehmita formada contribuiu para o bom comportamento na extrusão das amostras com redução de ligante orgânico (CMC), e não apresentou um bom comportamento na adição de 2,0% de CMC, pois aumentou a força no final da extrusão e observou-se uma pequena migração de água da amostra com conseqüente perda de plasticidade e redução da capacidade de extrusão. A amostra 2 (moída na condição ácido-básica, pH 8,4), apresentou um comportamento razoável na extrusão com adição de 2,0% de CMC e foi observado um excelente aspecto visual do segmento, conforme demonstrado na Fig. 6. Já a amostra 3 (moída na condição básica, pH 10,7), apresentou uma excelente capacidade de extrusão na adição de 1,0% CMC e um segmento sem imperfeições, mas não apresentou uma boa extrusão nas adições de 1,5 e 2,0% de CMC com muitos defeitos nos segmentos extrudados, conforme mostrado na Fig. 7.

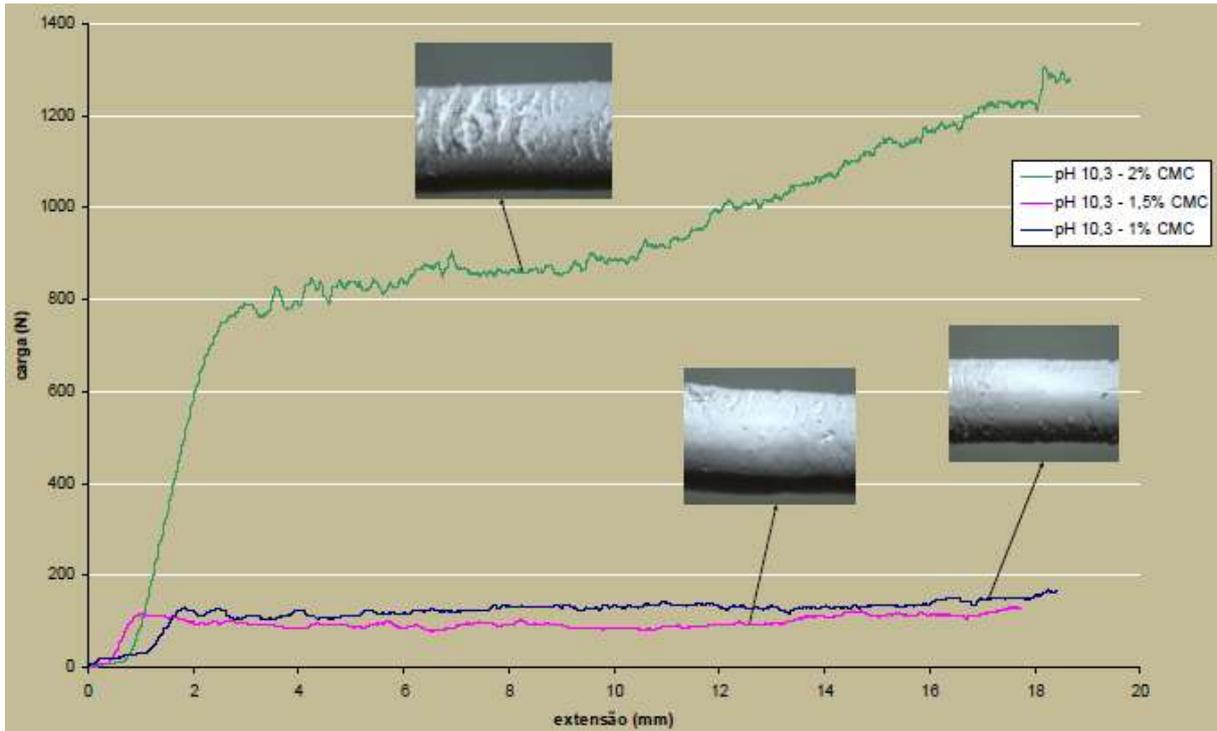


Fig. 5 – Comportamento na extrusão do pó de pH 10,3 ATH com adições de ligante CMC e visualização dos segmentos extrudados.

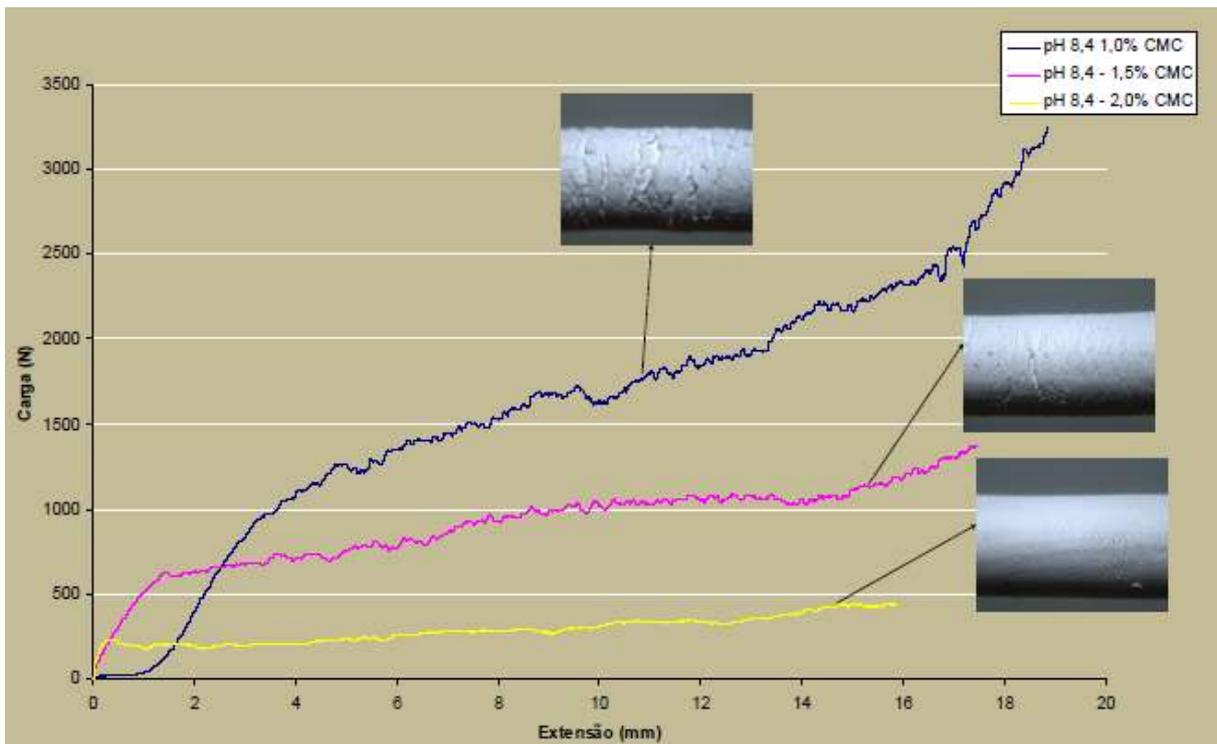


Fig. 6 – Comportamento na extrusão do pó de pH 8,4 ATH com as adições de ligante CMC e visualização dos segmentos extrudados.

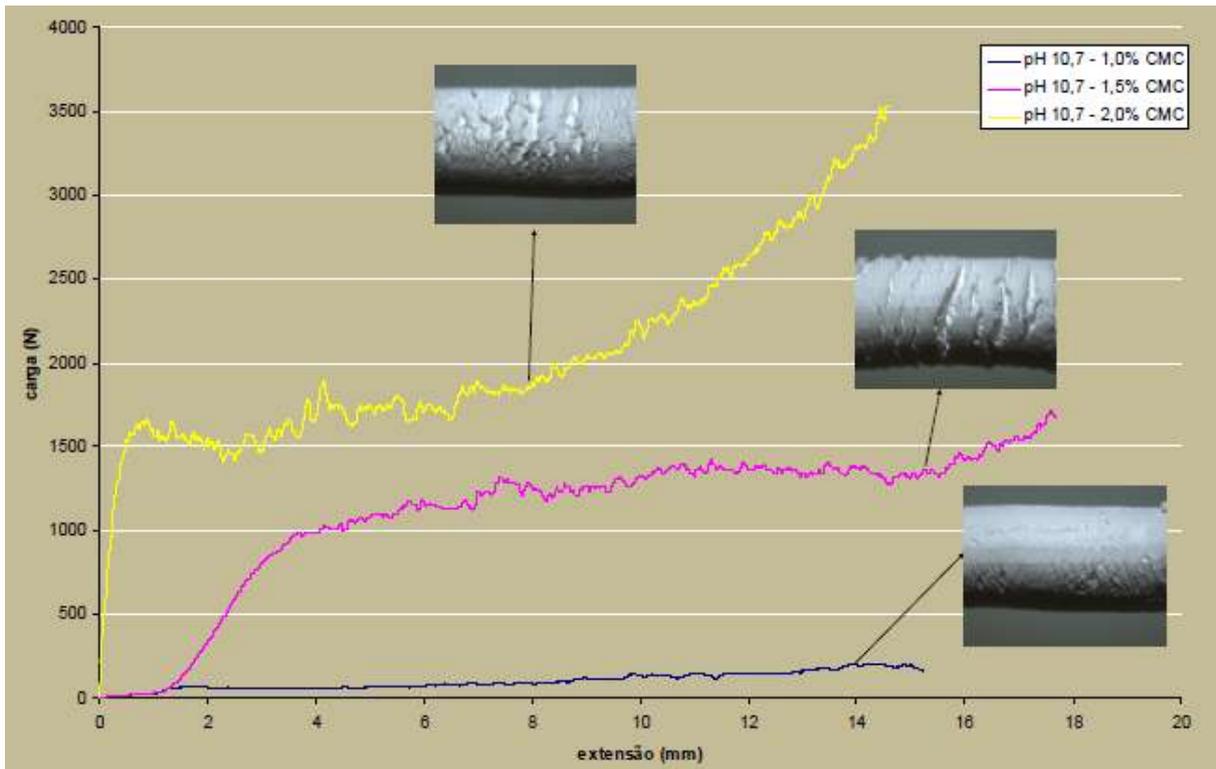


Fig. 7 – Comportamento na extrusão do pó de pH 10,7 ATH com as adições de ligante CMC e visualização dos segmentos extrudados.

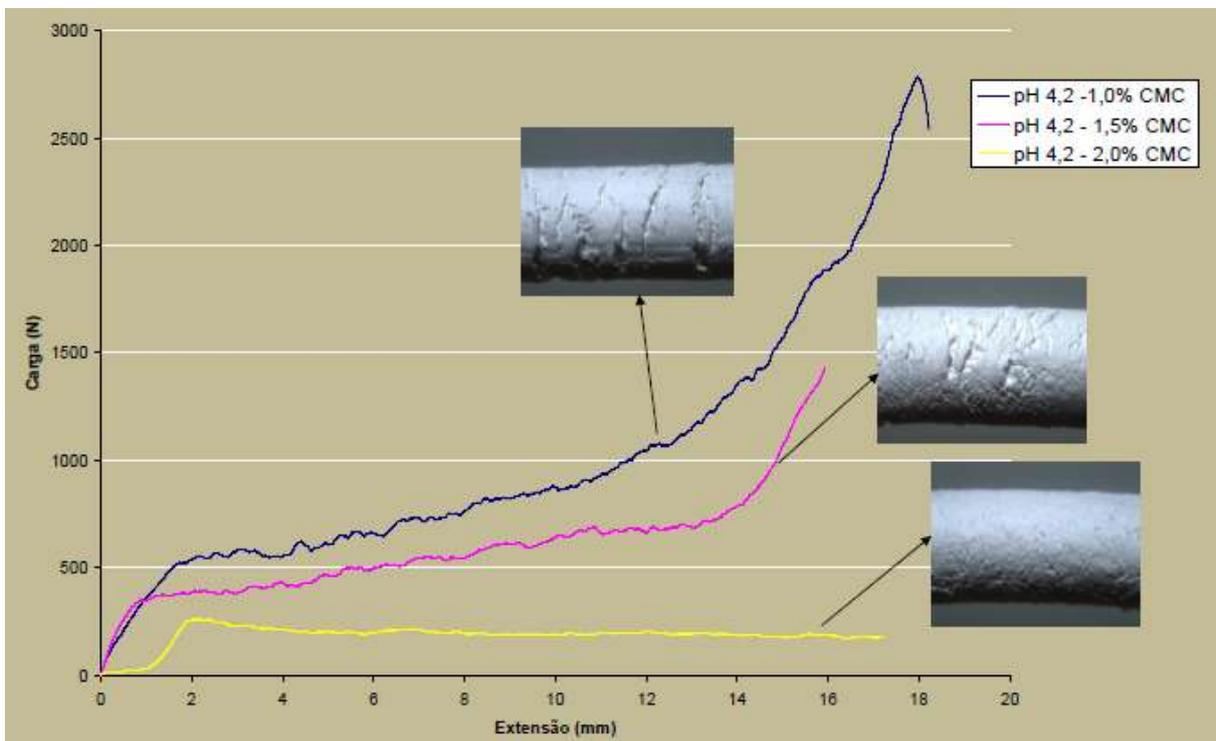


Fig. 8 – Comportamento na extrusão do pó de pH 4,2 ATH com adições de ligante CMC e visualização dos segmentos extrudados.

A amostra 4 (condição ácida, pH 4,2) que não desenvolveu as fases hidratadas na moagem e no tratamento hidrotérmico, apresentou comportamentos típicos na

extrusão dos pós de alumina com ligantes orgânicos, ou seja, com o aumento do teor de ligante (CMC) foi observada a diminuição na força e melhoria do aspecto do segmento extrudado, conforme Fig. 8. Foi observada maior migração de água no final da extrusão para a adição de 1,0% de CMC quando comparado às outras amostras, o que aumentou substancialmente a força e interrompeu a extrusão. Também se observou que o segmento extrudado apresentou imperfeições típicas de falta de homogeneização do pó com a solução de CMC a 10% e a água.

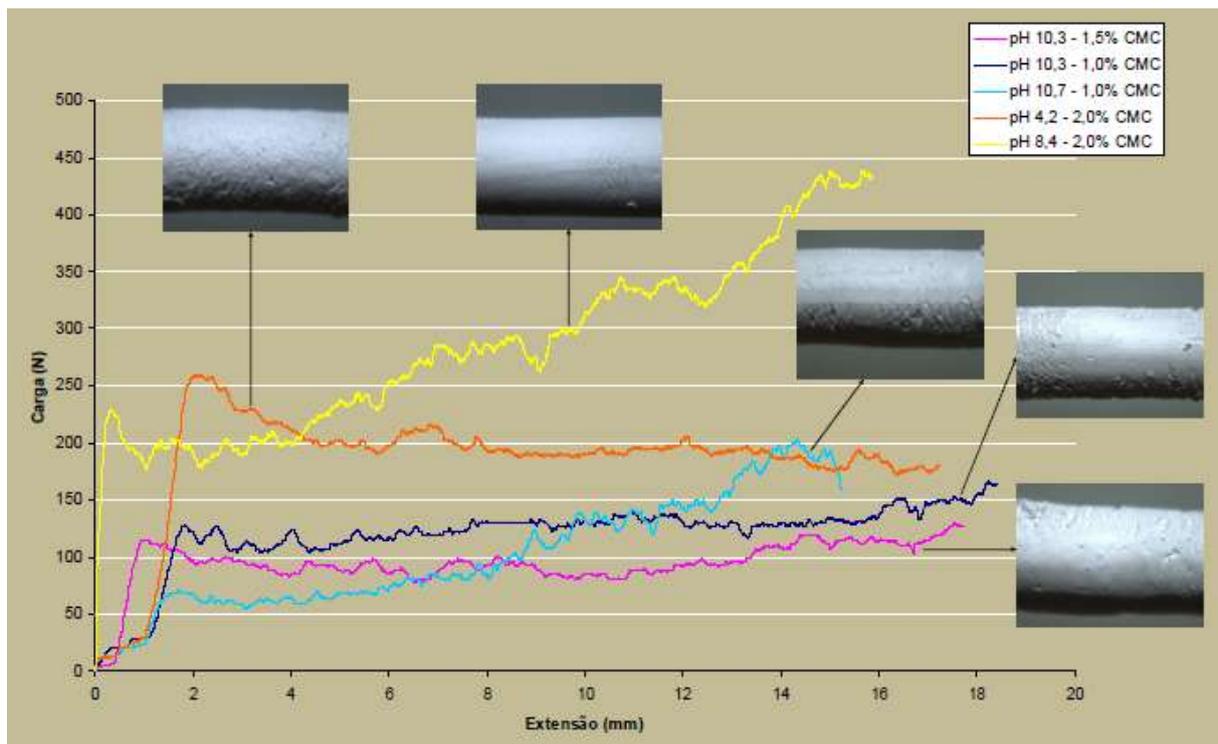


Fig. 9 – Comparativo do desempenho na extrusão dos pós de aluminas com adições de ligante CMC e visualização dos segmentos extrudados.

A comparação das amostras que apresentaram os melhores desempenhos na extrusão é observada na Fig. 9. A amostra 1 (pH 10,3) apresentou o melhor desempenho na extrusão utilizando menos ligante orgânico (1,0 e 1,5% CMC) quando comparado com a amostra 4 (pH 4,2). A amostra 2 (pH 8,4) não apresentou um comportamento esperado de redução de teor de ligante orgânico, apesar da formação de boehmita no tratamento hidrotérmico, mas apresentou um comportamento semelhante à amostra 4 e com um excelente acabamento superficial observado nas imagens no microscópio óptico; na amostra 2 parece não ter ocorrido uma ativação da fase boehmita formada no tratamento hidrotérmico. A amostra 3 (pH 10,7) apresentou bom comportamento na extrusão com baixo teor de ligante

(1,0% de CMC), pois também ocorreu a formação de boehmita na amostra após tratamento hidrotérmico. Observou-se que nas amostras 1 e 3, com melhor formação de boehmita no tratamento hidrotérmico, não conduziu a um bom comportamento de extrusão com o teor de 2,0% de CMC, onde o esperado seria um excelente desempenho pela conjugação dos ligantes orgânico e inorgânico.

## CONCLUSÕES

Os resultados de extrusão das amostras em que ocorreram a formação do ligante inorgânico por meio do tratamento hidrotérmico mostraram que é viável a conformação de pós de aluminas com a redução de 50% do ligante orgânico da composição e obter o mesmo comportamento na extrusão, isto provavelmente devido às finas partículas de boehmita formadas nas faces dos grãos do pó de alumina, após a moagem em pHs básicos (10,3 e 10,7).

## AGRADECIMENTOS

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

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BENBOW, J.J.; OXLEY, E.W.; BRIDGWATER, J. The extrusion mechanics of pastes - the influence of paste formulation on extrusion parameters. *Chemical Engineering Science*, v.42, p.2151-2162, 1987.
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. 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.
4. MISHRA, D.; ANAND, S.; PANDA R.K.; DAS, R.P. Hydrothermal preparation and characterization of boehmites. *Materials Letters*, v.42, p.38–45, 2000.
5. TETTENHORST, R.; HOFMANN, D.A. Crystal chemistry of boehmite. *Clays and Clay Minerals*, v.28, n.5, p.373-380, 1980.
6. 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: 55º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Porto de Galinhas, PE, 2011. Anais... São Paulo,

ABC, 2011, p.758-769. Ref. 02-089.

7. LIMA, M.B., TERCINI, M.B., YOSHIMURA, H.N. Síntese de boehmita por tratamento hidrotérmico usada como ligante inorgânico para pó de alumina. 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, PR, 2012. Anais... São Paulo, ABC, 2012, p.696-707. Ref. 02-071.
8. NAGAOKA, T.; SATO, K.; HOTTA, Y.; TSUGOSHI, T.; WATARI, K. Extrusion of alumina ceramics with hydraulic alumina without organic additives. Journal of the Ceramic Society of Japan, v.115, n.3, p.191-194, 2007.
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.

## EVALUATION OF THE EXTRUSION BEHAVIOR OF ALUMINA POWDERS WITH FORMATION OF INORGANIC BINDER

### ABSTRACT

The extrusion is a usual forming process for advanced ceramics and allows obtaining products with complex geometries. In this process, typically an organic binder is used, with the disadvantages of introducing impurities and contaminants, besides causing emissions of polluting gases during the sintering. In this work an alternative for the replacement or reduction of organic binder through the use of boehmite produced on the faces of the grains of alumina powder by hydrothermal treatment, previously milled in a ball mill to produce hydrated phases in alumina powder. The objectives of this study were to verify the extrusion behavior of this alumina powder with boehmite and to verify the possibility of reducing the organic binder in the extrusion forming. The alumina powders milled in basic pHs (10.3 and 10.7) enabled the reduction of organic binder content compared to the powder without the formation of boehmite.

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