

MOAGEM DE ALTA ENERGIA DE ALUMINA SINTETIZADA POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO UTILIZANDO MOINHO ATRITOR DE EIXO VERTICAL: INFLUÊNCIA DO TEMPO DE MOAGEM

M. C. da Silva¹; G. B. Costa²; N. C. O. Costa²; J. Dantas¹; A. C. F. M. Costa¹; N. L. de Freitas^{3*}

¹Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais.
Avenida Aprígio Veloso, 882, 58429-900. Campina Grande – PB.

²Universidade Federal de Campina Grande – Unidade Acadêmica de Engenharia Produção. Avenida Aprígio Veloso, 882, 58429-900. Campina Grande, PB.

³Universidade Federal de Campina Grande – Unidade Acadêmica de Tecnologia do Desenvolvimento.
Rua Luiz Grande, S/N - CEP 58540-000. Sumé – PB.

*normanda@ufcg.edu.br

RESUMO

Mediante o vasto campo de aplicações nas quais se enquadra a α -alumina, a literatura tem reportado pesquisas que buscam alcançar melhores características desses materiais variando a metodologia de obtenção e algumas técnicas pós obtenção. Dessa forma esse trabalho objetiva avaliar como diferentes tempos de moagem, 15, 30, 45 e 60 min, alteram a estrutura e morfologia de pós de α -alumina sintetizados por reação de combustão. Foi avaliado o tempo e temperatura da reação de combustão durante a síntese das aluminas. As amostras de alumina não moída e moídas foram caracterizadas por DRX e análise granulométrica. Os resultados mostraram que a temperatura máxima de reação atingida foi de 598°C. A variação no tempo de moagem não alterou a fase cristalina majoritária estável α - Al_2O_3 apresentada por todas as amostras. O diâmetro médio das partículas diminuiu de 23,3 para 10,5 μm quando comparadas as amostras não moídas e a amostra moída a 60s.

Palavras-chave: alumina, velocidade e tempo de moagem, moinho atritor.

INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos pertencem a uma classe tradicional dos materiais inorgânicos, e sua maior importância, nos tempos atuais, está ligada ao fato de permitir o desenvolvimento de estruturas micro e mesoporosas bastante variadas, assim como um bom controle de distribuição do tamanho dos poros, caracterizadas por resistências térmicas e químicas elevadas e baixa plasticidade. Estas propriedades se dão devido à natureza altamente cristalina destes materiais, onde predominam ligações interatômicas muito estáveis, principalmente iônicas e intermediárias entre iônicas e covalentes⁽¹⁾. Mesmo muitos estudos já tendo sido desenvolvidos, ainda há muito a se compreender sobre as propriedades físicas dos materiais cerâmicos⁽²⁾.

Um dos grandes materiais cerâmicos existente de destaque é o óxido de alumínio, também conhecido como alumina, é um óxido cerâmico comum e muito importante devido a sua grande versatilidade. Este material tem sido usado em diversos campos, que vão desde as aplicações elétricas até às áreas biomédicas, dependendo da sua pureza e cristalinidade^(3,4,5,6).

A alumina é obtida normalmente através de hidróxidos de alumínio presentes em minérios, especialmente na bauxita. Na obtenção de alumina, o método mais usado é o processo Bayer, que se refere basicamente à moagem da bauxita e digestão em solução de hidróxido de sódio, separando assim o hidróxido de alumínio na forma de aluminato de sódio⁽⁷⁾.

Apesar de a alumina produzida a partir da bauxita ser comercializada a baixo custo, a pureza e a morfologia das partículas não permitem muitas aplicações. Desta maneira, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas neste ponto visando à compreensão e o estabelecimento das diversas fases da alumina. Atualmente, acredita-se na existência de mais de quinze fases cristalográficas diferentes da alumina, que passam por várias transições até a formação da fase mais estável, a alumina-alfa^(8,9).

Dependendo do tipo de tratamento térmico e do tipo de material e da pureza deste, diferentes fases da alumina podem ser formadas de acordo com a temperatura de calcinação. Estando à temperatura ambiente, todas as aluminas de transição são reprodutíveis e estáveis. Porém, se tratarmos da diminuição da temperatura, a sequência de transformação não é reversível⁽¹⁰⁾.

A alumina de transição $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ destaca-se por apresentar propriedades características de alta área superficial e resistência mecânica, além de possuir potenciais aplicações como suporte catalítico^(11,12).

A síntese realizada em óxidos cerâmicos por combustão vem ganhando espaço nas pesquisas por ser um processo bastante eficiente e rápido quando se busca obter pós homogêneos, finos, cristalinos e não aglomerado. Outros processos de síntese de pós também são capazes de obter estas propriedades, porém estes necessitam de etapas intermediárias de decomposição ou de calcinação para que estas características sejam obtidas com sucesso⁽¹³⁾. Ou seja, a grande vantagem desta técnica está em necessitar de um tempo pequeno de processamento, além do que, requer menos energia que os processos convencionais. Também é importante destacar que a alta temperatura da chama de combustão tem capacidade de expelir algumas impurezas voláteis, aumentando o grau de pureza a um baixo custo⁽¹⁴⁾.

Em meio a todas as vantagens que a reação por combustão apresenta, dependendo da aplicação a que se destina o material sintetizado, ainda se faz necessário a redução do diâmetro atingindo pelas partículas. Uma das formas de alcançar essa redução é por meio da utilização de moinhos. A principal função de um moinho está na aplicação de forças mecânicas aos materiais, provocando assim a quebra das partículas. Estas partículas são submetidas a algum esforço, ou combinações destes esforços⁽¹⁵⁾.

Neste contexto, é de grande importância que se possa combinar técnicas simples e eficientes, visando analisar o impacto que estas podem causar na busca da otimização das propriedades da alumina. Assim, a proposta deste estudo é avaliar o efeito exercido sobre a alumina sintetizada através de uma reação de combustão, mediante as variações de parâmetros, sendo eles velocidade de rotação do moinho de atrito e o tempo decorrido de moagem. Estes efeitos serão avaliados a partir de caracterizações realizadas nas amostras de alumina não moídas e moídas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese da alumina foi utilizado o reagente oxidante o nitrato de alumínio nonahidratado e como o reagente redutor a ureia. Para a realização da reação de combustão, a proporção da mistura inicial de cada reagente foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos estabelecida pela estequiometria de

acordo com os conceitos da química dos propelentes e explosivos⁽¹⁶⁾. Os reagentes foram pesados e misturados em um recipiente de aço inox, com capacidade de produção em batelada de 10 g, onde foram submetidos ao aquecimento em uma resistência (600°C) embutida em uma base cerâmica para ocorrência da combustão. Em todas as reações foram realizadas aferição da temperatura da reação de combustão utilizando-se um pirômetro de infravermelho (Raytek, modelo RAYR31 ± 2°C). O início da medição da temperatura da reação foi efetuado após a dissolução total dos reagentes e o final a medição da temperatura de reação foi medido 5 segundos após atingir a temperatura máxima da chama de combustão. Os pós resultante da combustão foram desaglomerados em um almofariz e peneirados em peneira 325 mesh (44 µm) para posteriores caracterizações.

Para moagem da alumina foi feito a preparação de uma solução onde os materiais necessários foram: poliacrilato de amônio, usado como defloculante e álcool polivinílico usado como ligante. O volume total da jarra onde foi realizada a moagem é de 225 mL. Foi estabelecida a utilização de aproximadamente 40% desde volume total, distribuídos da seguinte maneira: 8% de pó de alumina, equivalente a 18 g; 16% de líquido, equivalente a 36 mL (1:2 – uma medida de pó de alumina para duas medidas de líquido); 18% de bolas de alumina para o moinho, equivalente a 40,5g; 0,089% de defloculante, equivalente a aproximadas 0,2g; e 0,44% de ligante, equivalente a aproximados 1g. A dispersão foi colocada no moinho atritor e posteriormente submetida ao processo de moagem, seguindo dois diferentes processos de variação dos parâmetros. Mantinha-se a velocidade de rotação do moinho constante, a 400 RPM e variavam-se os tempos de duração da moagem (15, 30, 45 e 60) minutos, para que a influência da duração da moagem pudesse ser avaliada.

Posteriormente, as soluções foram levada para estufa, a uma temperatura de cerca de 100°C, para que o líquido utilizado pudesse evaporar. Por fim, cada uma das amostras de alumina moída foram desaglomeradas novamente em peneira ABNT n° 325 (44 µm) e submetidas mais uma vez à caracterização.

Todas as amostras foram submetidas a difração de raios X utilizando um difratômetro de raios X SHIMADZU (modelo XRD 6000, radiação Cu K). A determinação das fases presentes, o grau de cristalização e do tamanho de cristalito das amostras de alumina preparadas foram determinadas a partir dos dados de difração O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da linha de alargamento

de raios X através da deconvolução da linha de difração secundária do silício policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer⁽¹⁷⁾. A cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico referente à fase cristalina e a área referente à fração amorfa. A análise granulométrica foi efetuada em um granulômetro da marca Malvern modelo Mastersize 2000.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 encontra-se ilustrada a variação da temperatura em função do tempo da reação de combustão para as amostras de alumina.

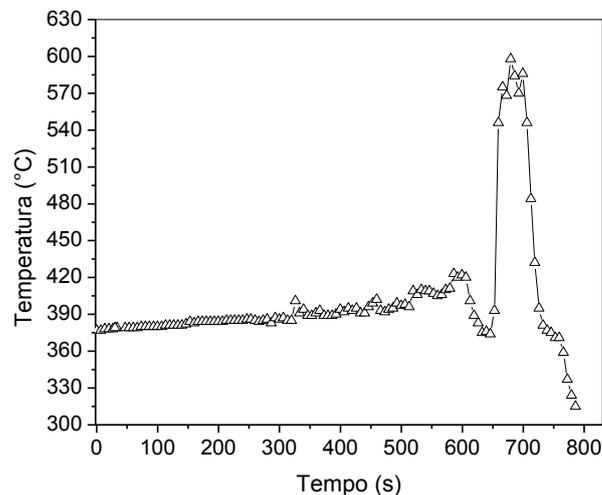


Figura 1- Variação da Temperatura da reação em função do tempo de reação.

O tempo e a temperatura de chama da combustão são parâmetros importantes que controlam a transformação de reagentes a produtos durante o processo de síntese por reação de combustão. Assim, a temperatura da chama varia de material para material. Deste modo, o tipo de reagente, a pureza e a quantidade utilizada afetará a cinética da reação e conseqüentemente a temperatura e o tempo de chama de combustão, o que determinará a característica estrutural e morfológica do produto obtido.

A curva ilustrada na Figura 1 mostra um momento sem muita alteração de temperatura entre o instante de início até, aproximadamente, 320 s, onde o aumento de temperatura é de apenas um 1°C a cada 40 s. Depois disto, observa-se um

pequeno aumento das variações de temperatura, chegando a 420°C e então decaindo para cerca de 370°C. Imediatamente depois, o momento de chama se inicia e dura cerca de 60 s, onde a temperatura chega a 598°C, temperatura máxima da reação. Por fim, a temperatura volta a cair, finalizando a reação. O tempo total de reação médio de aproximadamente 13 min, sendo aproximadamente 1 min o tempo de chama médio.

A amostra representada com o código Al.NM é a amostra não moída. A Tabela 1 apresenta os códigos das amostras, relacionando as amostras moídas e seus respectivos tempos.

Tabela 1 - Relação de amostras de alumina não moída e moídas.

Códigos das amostras	Tempo de Moagem (minutos)
Al.NM	-
Al.01	15
Al.02	30
Al.03	45
Al.04	60

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras obtidas (moídas e não moídas).

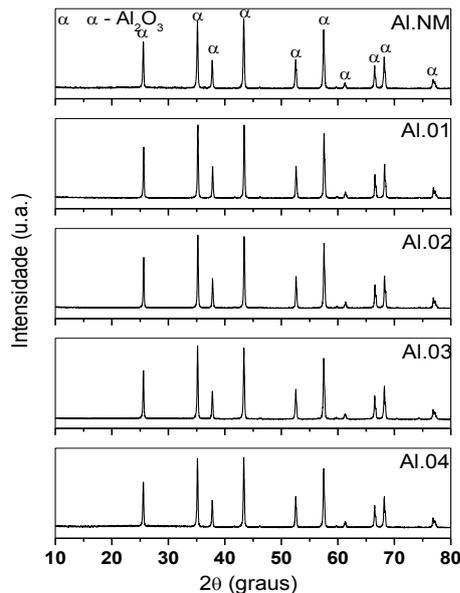


Figura 2 – Difratogramas de raios X das amostras de α -Al₂O₃ não moída (NM) e moídas (Al.01, Al.02, Al.03, Al.04).

De acordo com a Figura 2, podemos observar a formação da fase cristalina majoritária estável $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ficha padrão JCPDS 89-7717), sem presença de fases secundárias indicando que o recipiente utilizado na síntese foi adequado para a preparação deste material, isto foi observado para todas as amostras estudadas. Por meio dos difratogramas de raios X verificou-se, também, que para todas as amostras obtidas, as linhas dos espectros de difração apresentaram considerável alargamento, indicando a característica nanométrica dos pós preparados. Cordeiro⁽¹⁸⁾, quando estudaram a influência de diferentes tipos de aquecimento externo na obtenção de alumina por reação de combustão, semelhantemente obtiveram a formação da fase única e cristalina α -alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

A Tabela 2 apresenta os resultados referentes aos dados de dimensões dos cristalitos e do grau de cristalinidade das amostras obtidas.

Tabela 2 - Tamanho médio de cristalito e cristalinidade das amostras de alumina não moída e moídas.

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)	Cristalinidade (%)
Al.NM	61,3	86,6
Al.01	51,0	89,6
Al.02	68,5	89,9
Al.03	58,1	84,6
Al.04	61,2	88,2

Observa-se uma diminuição do tamanho médio do cristalito de 16,83% para a amostra Al.01, 7,18% para a amostra Al.03. As demais não apresentaram diminuição. Ainda assim, pode-se notar que das amostras que foram submetidas a moagem com um velocidade fixada em 400 rpm e diferentes tempos de moagem, a metade apresentou diminuição do tamanho médio de cristalito.

Na Figura 3 encontra-se ilustrado as curvas dos valores de diâmetro esférico equivalente de aglomerados em função da massa cumulativa de uma das amostras não moídas, tomada como exemplo nas comparações entre amostras não moídas e moídas.

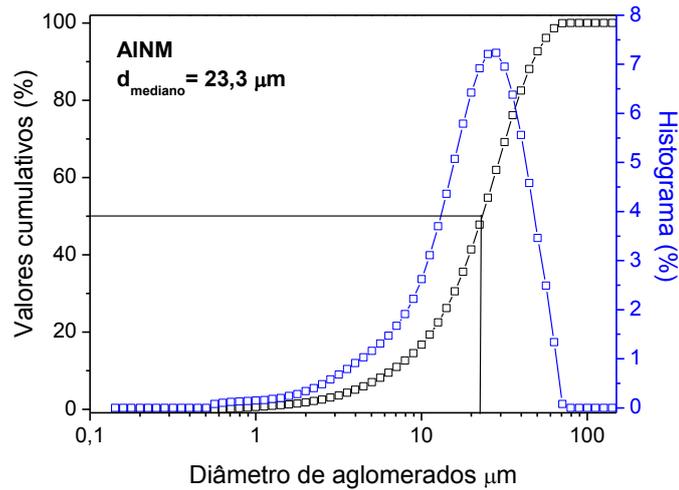


Figura 3 - Distribuição de tamanho de aglomerados para a amostra de alumina não moída Al.NM.

Na Figura 4 encontra-se ilustrado as curvas dos valores de diâmetro esférico equivalente de aglomerados em função da massa cumulativa de todas as amostras que foram moídas, para os diferentes tempos de moagem.

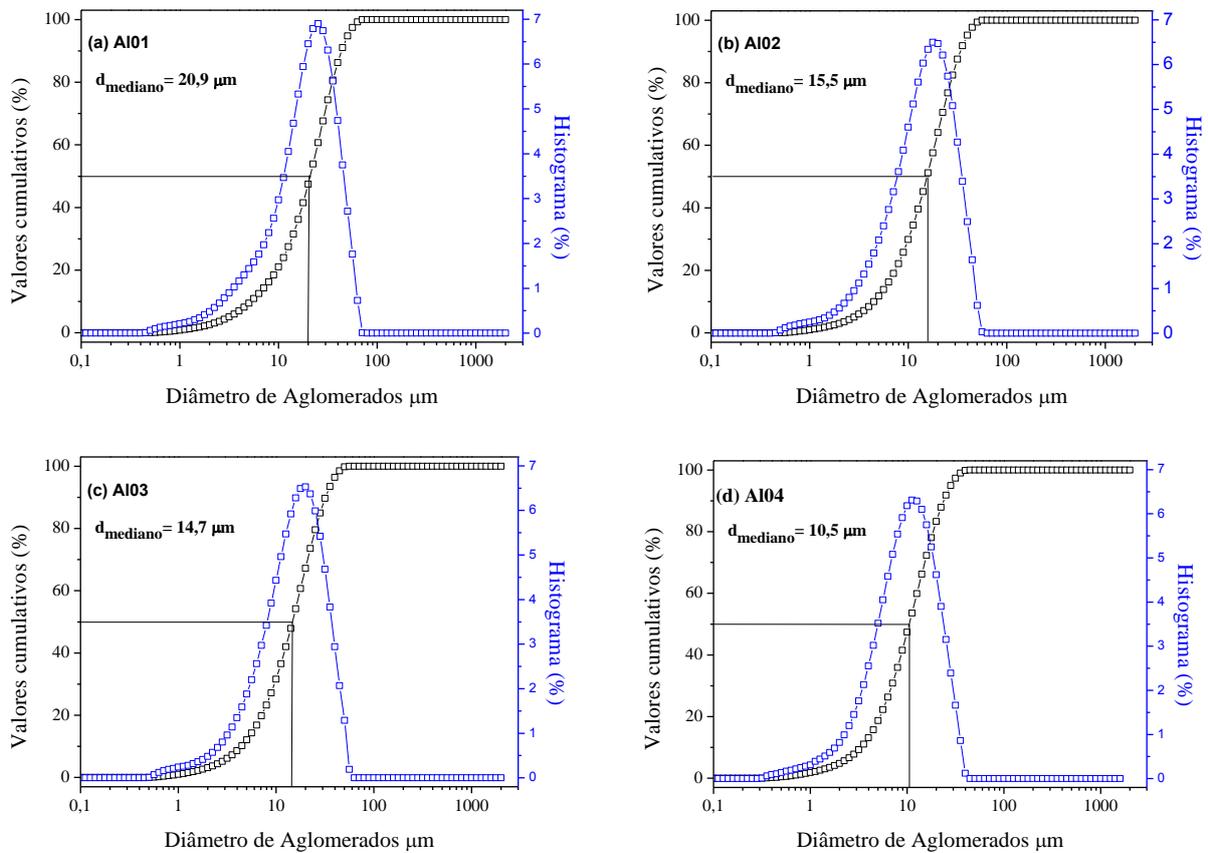


Figura 4 - Distribuição de tamanho de aglomerados para as amostras de alumina moídas (a) Al01, (b) Al02, (c) Al03 e (d) Al04

Comparando a Figura 3 com a Figura 4 (a, b, c e d) é possível observar que os pós obtidos para as amostras moídas, apresentam distribuições de tamanho de aglomerados mais estreitas que a apresentada pela amostra Al.NM, não moída. Os valores de diâmetro mediano encontrados para as amostras estudadas, estão descritos na Tabela 3 que sugerem a formação de aglomerados moles nanopartículas e que os mesmos diminuem com o tempo de moagem e se tornam mais uniformes.

Tabela 3 – Diâmetros medianos das amostras de alumina relacionados com os tempos de moagem (velocidade constante de 400 rpm).

Código da Amostra	Diâmetro mediano (μm)	Tempo de Moagem (min)
Al.NM	23,3	-
Al.01	20,9	15
Al.02	15,5	30
Al.03	14,7	45
Al.04	10,5	60

Confrontando os valores da Tabela 3, observa-se uma redução no diâmetro mediano de aglomerado de 10,3% para a amostra Al.01, 33,5% para a amostra Al.02, 36,9% para a amostra Al.03 e 54,9% para a amostra Al.04, quando fixado um velocidade de rotação de 400 rpm e diferentes tempos de moagem.

Dessa maneira, observa-se que o tempo de moagem é diretamente proporcional a redução no diâmetro mediano de aglomerado da alumina, ou seja, à medida que se aumenta o tempo de duração da moagem cresce também a porcentagem de redução do diâmetro mediano.

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados na presente pesquisa, conclui-se que a reprodução de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como única fase com partículas nanométricas por síntese de reação de combustão foi favorável. A moagem com tempo de duração 60 min obteve a redução mais significativa de 16,8% no tamanho médio do cristalito com relação as demais amostras estudadas acarretando também na diminuição mais significativa, de 54,9%, no tamanho mediano de aglomerado com relação as

demais amostras estudadas. Desta maneira, podemos concluir que os parâmetros de moagem estudados influenciam sim nas características da alumina.

REFERÊNCIAS

- [1] HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Processos de Separação com Membranas. Série Escola Piloto de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Ed. E-papers. 2006.
- [2] YOSHIMURA, H.N. et al. Efeito da Porosidade nas Propriedades Mecânicas de uma Alumina de Elevada Pureza. São Paulo. 2005.
- [3] PANG, Y.; BAO, X. Aluminium oxide nanoparticles prepared by water-in-oil microemulsions. J. Mater. Chem., v. 12, p. 3699-3704, 2002.
- [4] PATI, R. K.; RAY, J. C.; PRAMANIK, P. A novel chemical route for the synthesis of nanocrystalline $\text{-Al}_2\text{O}_3$. Mater. Lett., v. 44, p. 299-303, 2000.
- [5] LI, J. G.; SUN, X. Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline - alumina powder. Acta Mater., v. 48, p. 3103–3112, 2000.
- [6] TARTAJ, P.; TARTAJ, J. Microstructural evolution of iron-oxide-doped alumina nanoparticles synthesized from microemulsions. Mater. Chem., v. 14, p. 536- 541, 2002.
- [7] TONIOLO, J. C. Síntese de Pós de Alumina Nanocristalina por Combustão em Solução. UFRGS. Escola de Engenharia - PPGEM. Porto Alegre. 2004.
- [8] DAS, R. N.; BANDYOPADHYAY, A.; BOSE, S. Nanocrystalline $\text{-Al}_2\text{O}_3$ using sucrose. J. Am. Ceram. Soc., v. 84, p. 2421–2423, 2001.
- [9] LEVIN, I.; BRANDON, D. Metastable alumina polymorphs: crystal structure and transition sequences. J. Am. Ceram. Soc., v. 81, p. 1995-2012, 1998.
- [10] AL'MYASHEVA, O. V.; KORYTKOVA, E. N.; MASLOV, A.V.; GUSAROV, V.V. Preparation of Nanocrystalline alumina under hydrothermal conditions. Inorg. Mater., v. 41, p. 460-467, 2005.
- [11] ZHU, H. Y.; GAO, X. P.; SONG, D. Y.; RINGER, S. P.; XI, Y. X.; FROST, R. L. Manipulating the size and morphology of aluminum hydrous oxide nanoparticles by softchemistry approaches. Micropor. Mesopor. Mat., v. 85, p. 226-233, 2005.
- [12] TSENG, T.; CHU, H.; HSU, H. Characterization of α -alumina-supported manganese oxide as an incineration catalyst for trichloroethylene. Environ. Sci. Technol., v. 37, 171-176, 2003.
- [13] GRECA, Maria Conceição et al. Influência do Processamento sob o efeito de aditivos no comportamento de sinterização de aluminas. In: CBECIMAT –

Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciencia dos Materiais. Curitiba. 1998. p. 3159-68.

[14] FUMO, D. A.; MORELLI, M. R.; SEGADÃES, A. M. Combustion synthesis of calcium aluminates. Mater. Res. Bull., v. 31, n. 10, p. 1243-1255, 1996.

[15] WELLENKAMP, Franz-Josef, Moagens fina e ultrafina de minerais industriais: uma revisão. Série Tecnologia Mineral, 75, Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 1999.

[16] JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; VERNEKER, P. A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture. Comb. Flame, v. 40, p. 71-79, 1981.

[17] KLUNG, H.; ALEXANDER, L. X-ray diffraction procedures, New York: Wiley, 1962.

[18] CORDEIRO, V. V.; FREITAS, N. L.; VIANA, K. M. S.; DIAS, G.; COSTA, A. C. F. M.; LIRA, H. L. Influence of the external heating type in the morphological and structural characteristics of alumina powder prepared by combustion reaction. Mater. Sci. Forum, vols. 660-661, p. 58-62, 2010.

HIGH ENERGY MILLING OF ALUMINA SYNTHESIZED BY COMBUSTION REACTION USING ATTRITOR MILL VERTICAL AXIS: INFLUENCE OF TIME MILLING

ABSTRACT

Through the wide field of applications in which fits the α -alumina, the literature has reported studies that seek reach the best characteristics of these materials varying the method of obtaining and getting some post techniques. Thus this work aims to evaluate how different milling times, 15, 30, 45 and 60 min, would change the structure and morphology of α -alumina powders synthesized by combustion reaction. Time and temperature of the combustion reaction has been reported for the synthesis of aluminas. The samples of unmilled and milled alumina were characterized by XRD and particle size analysis. The results showed that the maximum reaction is reached temperatira was 598 ° C. The variation in the time of grinding did not change the majority α -Al₂O₃ crystal phase stable by all samples. The average particle size decreased from 23.3 to 10.5 μ m as compared to the unmilled sample and the sample milled 60s.

Keywords: alumina, velocity and time of milling, attritor mill.