

ALFA-ALUMINA SINTETIZADA POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO: ESTUDO DO TEMPO DE MOAGEM

N. L. Freitas^{1*}, A. G. B. Melo¹, E. G. Andrade¹, H. L. Lira¹, R. H. G. A. Kiminami², A. C. F. M. Costa¹

¹Universidade Federal de Campina Grande – UFCG - Av. Aprígio Veloso, 882 - cx postal – 10034 - Bairro - Bodocongó CEP - 58.109-970 - Campina Grande - PB

*normanda@dema.ufcg.edu.br

²Universidade Federal de São Carlos – UFSCar – Rod. Washington Luiz, CEP – 13.565-905 - São Carlos – SP.

RESUMO

Pós de alfa-alumina vem sendo desenvolvido por vários métodos de sínteses químicas visando sempre o controle da pureza, homogeneidade química, morfologia e redução do tamanho das partículas. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar o tempo de moagem sobre as características finais de pós de alfa-alumina previamente preparados via reação de combustão. A moagem foi realizada em moinho tipo SPEX com diferentes tempos de moagem de 15, 30 e 60 minutos. Os pós após a moagem foram caracterizados por: (DRX) para determinação das fases presentes e determinação do tamanho de cristalito e por distribuição granulométrica para determinação do tamanho mediano dos aglomerados de partículas. Os resultados mostraram que com o aumento do tempo de moagem causou uma redução no tamanho mediano dos aglomerados e uma maior uniformidade na distribuição dos aglomerados. Por difração de raios-X verificou-se uma diminuição do tamanho do cristalito com o aumento do tempo de moagem.

Palavras-chave: tempo de moagem, α -Al₂O₃, reação de combustão.

INTRODUÇÃO

Pós de alumina com distribuição de tamanho controlado são encontrados

atualmente em uma grande variedade de aplicações avançadas para engenharia de materiais. Em geral, eles são comercialmente produzidos pelo processo Bayer, o qual tem algumas limitações para obter partículas finas e puras.

Ultimamente, a atenção cresceu para o desenvolvimento de nanopartículas de alumina. Esses pós têm grande potencial para o uso de revestimento⁽¹⁾, abrasivos⁽²⁾, suportes catalíticos⁽³⁾, prevenção de poluentes⁽⁴⁾, auxiliares de sinterização para cerâmica⁽⁵⁾, materiais biocompatíveis para medicina e compósitos dentais^(6,7) entre outros. De fato, estes materiais oferecem características inovadoras em comparação com a cerâmica de alumina convencional, devido suas propriedades especiais como: alta dureza, alta força mecânica, boa resistência a choques térmicos, transparência etc.

Embora a alumina seja um material cerâmico clássico, a mesma continua a despertar interesse em vários pesquisadores⁽⁸⁾. Vários métodos químicos especiais vêm sendo desenvolvidos em laboratório para obtenção da α -Al₂O₃. Entre estes métodos pode-se citar o sol-gel^(9,10), precipitação⁽¹¹⁾, hidrotérmica⁽¹²⁾, microondas⁽¹³⁾ e a síntese por reação de combustão^(14, 15, 16). Este último tem sido empregado com sucesso para a obtenção de diversos tipos de materiais visto que possibilita a obtenção de pós com partículas nanométricas de elevada área superficial e também pode ser considerado mais vantajoso devido a sua simplicidade, pequeno tempo de duração para preparação, o produto final não precisa de etapas subseqüentes de calcinação e pelo baixo consumo de energia envolvida durante a síntese⁽¹⁴⁾. Além do mais o método não convencional de reação por combustão sintetiza pós com alta pureza, homogeneidade química e gera produtos com estruturas e composições desejadas devido à elevada homogeneidade favorecida pela solubilidade dos sais em água.

MATERIAIS E MÉTODOS

O processo de síntese por reação de combustão envolveu uma mistura contendo íons metálicos, como reagente oxidante (nitrato) e um combustível como agente redutor (uréia). Para essa mistura redox foram utilizados o nitrato de alumínio – Al(NO₃)₃ . 9H₂O (Synth) e uréia – CO(NH₂)₂ (Synth).

Preparação do pó da alumina

A amostra inicial da solução contendo o nitrato e a uréia foi baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores usando conceitos da química dos propelentes⁽¹⁷⁾. Carbono, hidrogênio e alumínio foram considerados como elementos redutores com as seguintes valências de 4^+ , 1^+ e 3^+ , respectivamente. O oxigênio foi considerado como elemento oxidante com valência de 2^- e a valência do nitrogênio foi considerada zero. A valência total calculada do nitrato por soma aritmética a partir das valências dos reagentes oxidantes e redutores foi de 30^- , o que significa que o nitrato foi fortemente oxidado. A valência calculada da uréia foi de 6^+ . A proporção da concentração de uréia com relação à amostra estequiométrica foi de 20% (B3) em redução (abaixo da amostra estequiométrica). A solução resultante foi aquecida inicialmente sobre uma placa de aquecimento à temperatura de aproximadamente 480°C em um becker Pyrex de 250ml, onde rapidamente entrou em ebulição e tornou-se viscosa. Com a continuação do aquecimento, a solução aumentou de volume tornando-se espumosa. Uma grande quantidade de gases começou a se desprender e foram liberados até ocorrer à auto-ignição (combustão)^(15,16). Quando a chama da combustão cessou, o produto da combustão foi transferido imediatamente para uma mufla pré-aquecida à 500°C , onde permaneceu por 10 minutos para eliminação de voláteis (advindos da deamostra da uréia e dos nitratos) que poderiam estar ainda presentes. O pó resultante para todas as composições, apresentou-se na forma de uma espuma porosa, volumosa e de coloração branca. As espumas foram desaglomeradas em almofariz de ágata e passadas em peneira # 325 (0,045mm) para posterior caracterização por difratometria de raios-X (DRX) e distribuição do tamanho de aglomerados.

Moagem utilizando moinho de alta energia tipo SPEX

Foi realizada a moagem do pó de α -alumina utilizando moinho de alta energia tipo SPEX, com capacidade de 10 g. Para a moagem foi necessária a preparação de uma dispersão (álcool etílico + α -alumina), levando em conta as proporções entre o solvente-soluto, ou seja, a dispersão deverá apresentar uma massa total de 25% o peso das bolas utilizadas no moinho. Foram usadas 5 bolas com peso total de

27,9g, tendo desta forma a massa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ igual a 4,987g e massa de álcool etílico 2g. A dispersão foi colocada no moinho e posteriormente submetida ao processo de moagem com uma velocidade constante e tempos determinados, no estudo foram utilizados os tempos de 15, 30 e 60 minutos, que receberam as seguintes denominações: BM15 (moída por 15 minutos), BM30 (moída por 30 minutos) e BM60 (moída por 60 minutos). Esses pós foram caracterizados por difratometria de raios-X (DRX) e distribuição granulométrica do tamanho de aglomerados.

Caracterização dos pós de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Os pós resultantes foram caracterizados por: i) difratometria de raios-X (difratômetro de raios-X - SHIMADZU modelo XRD 6000, radiação Cu K que opera com tubo de alvo de cobre a uma voltagem de 40 kV e 40 mA de corrente) para identificação das fase e determinação da cristalinidade e tamanho de cristalito. O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir do alargamento dos picos de difração (d_{113}), (d_{104}), (d_{116}), (d_{012}), (d_{300}), (d_{024}), (d_{110}) e (d_{214}) corrigido pelo alargamento instrumental obtido a partir de uma amostra de silício policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer⁽¹⁸⁾ ii) distribuição do tamanho de aglomerados por meio de um equipamento da marca CILAS 1064L.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios-X dos pós obtidos por reação de combustão utilizando nitrato de alumínio como fonte de cátions metálicos e a uréia como combustível, de acordo com as composições estudadas.

De acordo com a Figura 1, podemos observar a formação da fase cristalina estável $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ficha padrão JCPDF 10 – 0173) para todas as composições obtidas. A amostra B3 se apresenta monofásica, mas as amostras BM15, BM30 e BM30 observa-se a formação de novos picos não característicos desta fase, o que indica a presença de fase secundária, identificada como ferro (ficha padrão JCPDF 06 – 0696). A existência desta segunda fase ocorre devido a contaminação proveniente da moagem devido a jarra e as bolas do moinho serem de aço inox. Nos espectros

de difração do pó moído é evidente que quanto maior o tempo de moagem, maior a formação da fase espúria de ferro, comprovando a maior contaminação do material pelo meio de moagem.

Por meio dos difratogramas de raios-X verificamos também que para todas as amostras utilizadas as linhas dos espectros de difração apresentaram considerável alargamento, indicando a característica nanométrica dos pós preparados.

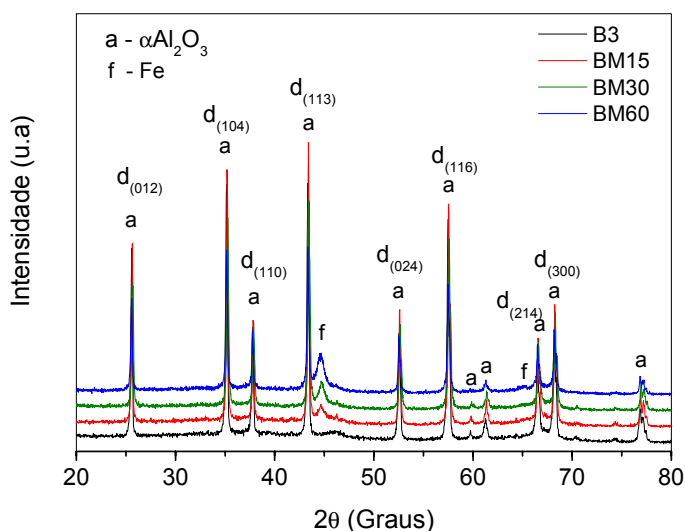


Figura 1 - Difratogramas de raios-X dos pós de α - Al_2O_3 obtidos por reação de combustão para as amostras estudadas.

Por meio dos difratogramas de raios-X verificamos também que para todas as amostras utilizadas as linhas dos espectros de difração apresentaram considerável alargamento, indicando a característica nanométrica dos pós preparados.

A Tabela I mostra os resultados do tamanho médio do cristalito, microdeformação média e do diâmetro mediano de aglomerados dos pós resultantes da reação por combustão referente a cada amostra estudada.

Por meio da Tabela I observa-se que de uma forma geral ocorreu uma diminuição do tamanho médio de cristalito quando houve um aumento no tempo de moagem. Comparando as amostras moídas (BM15, BM30 e BM60) com a não moída (B3) observa-se uma pequena elevação do tamanho médio do cristalito e uma redução da microdeformação, isso é uma consequência do efeito do processo de moagem. Durante os primeiros 15 minutos de moagem, a elevação da energia térmica proveniente do atrito entre o meio de moagem e o pó de alumina, provavelmente induz ao crescimento dos cristais, os quais com o aumento do tempo

de moagem tende a reduzir e depois novamente a crescer, tendendo assim um efeito senoidal.

Tabela I – Características dos pós de α -Al₂O₃ sintetizados por reação de combustão para as composições estudadas.

COMPOSIÇÕES	B3	BM15	BM30	BM60
Tamanho médio do cristalito* (nm)	52	73	61	67
Microdeformação média (%)	0,0018	0,00141	0,00172	0,0015
Diâmetro mediano de aglomerados (μ m)	24,99	4,63	4,11	2,77

* calculado a partir da equação de Scherrer⁽¹⁸⁾

A Figura 2 apresenta os resultados dos diâmetros esféricos equivalentes em função da massa cumulativa, para os pós de α -Al₂O₃ dos sistemas B3, BM15, BM30 e BM60, obtidos por meio do método de síntese de combustão.

Por meio da Figura 2, observamos que com o aumento do tempo de moagem, de 15 (BM15) para 60 minutos (BM60) houve uma pequena alteração no comportamento das curvas, ou seja, para os três tempos de moagem (BM15, BM30 e BM60), a distribuição de tamanho de aglomerados foi estreita, com apenas uma pequena diminuição no tamanho mediano de aglomerados. Observa-se também que, comparando as amostras moídas com a amostra não moída, houve uma alteração pronunciada no comportamento das curvas, apresentando uma distribuição de tamanho de aglomerados mais larga na amostra não moída (B3).

Por meio da Figura 2 e da Tabela I, observamos também uma redução do tamanho mediano dos aglomerados com a influência do aumento do tempo de moagem, ocorrendo assim a formação de uma faixa bem mais estreita de aglomerados com diâmetro mediano reduzido. Os valores de diâmetros medianos encontrados para as amostras estudadas sugerem a formação de aglomerados moles de nanopartículas e que os mesmos diminuem com o aumento do tempo de moagem.

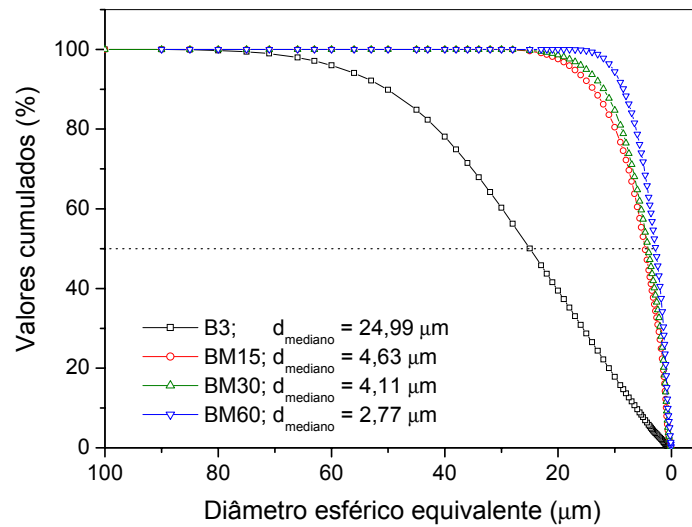


Figura 2 - Distribuição de tamanho de aglomerados de pós de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtidos por reação de combustão para as amostras estudadas.

A partir destas curvas observou-se que os pós preparados pelas amostras B3, BM15, BM30 e BM60, resultam em aglomerados com diâmetro mediano de 24,99; 4,63; 4,11 e 2,77 μm respectivamente.

A Figura 3 apresenta o diâmetro mediano de aglomerados em função do tempo de moagem.

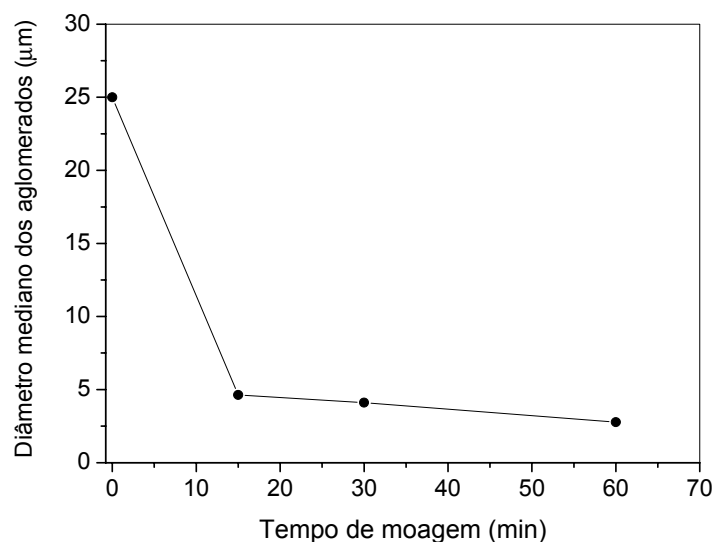


Figura 3 - Diâmetro mediano de aglomerados em função do tempo de moagem

Por meio da Figura 3 observa-se uma diminuição gradativa do diâmetro

mediano dos aglomerados que inicialmente foi de 24,99 μm (amostra B3) para 2,77 μm (amostra BM60) com o tempo de 60 minutos de moagem. Comparando estes valores ocorreu uma redução de 88,92 % do diâmetro mediano dos aglomerados. Apesar desta acentuada redução observada no diâmetro mediano dos aglomerados para a amostra BM60, a mesma apresentou uma maior contaminação com ferro devido um maior tempo de moagem quando comparada com as outras amostras moídas em tempos menores. Desta forma para a preparação das membranas cerâmicas torna-se mais viável a utilização do pó moído por 30 minutos (BM30), visto que o mesmo apresentou menor tamanho de cristalito, uma boa redução do tamanho de aglomerados e uma menor contaminação com ferro quando comparados com a amostra BM60. A contaminação com ferro é uma etapa que será totalmente eliminada no processo de lixiviação posterior.

CONCLUSÕES

- A síntese por reação de combustão é um processo favorável para a obtenção da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ cristalina como única fase com partículas nanométricas em temperaturas abaixo de 1000°C, usando a uréia como combustível e o nitrato de alumínio como precursor;
- o aumento do tempo de moagem ocasionou um aumento do tamanho médio do cristalito quando comparado ao não moído;
- o tempo de moagem de 30 minutos forneceu o menor tamanho de cristalito entre as amostras moídas;
- o aumento do tempo de moagem ocasionou uma diminuição de 88,92% no tamanho mediano dos aglomerados;
- de uma forma geral, a amostra (BM30) é ideal para a preparação das membranas, visto fornecer um tamanho de cristalito mais próximo da amostra B3 (não moída), apresentando uma menor contaminação com ferro quando comparado a tempos de moagem maiores utilizados, e um tamanho de aglomerado de 83,55% quando comparado com a amostra B3 (não moída).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro do CNPq/FAPESQ-PB e ao CNPq.

REFERÊNCIAS

1. HE, J.; SCHOENUNG, J. M. Nanostructured coatings. **Materials Science and Engineering A**, v, 336, p. 274–319, 2002.
2. MIMANI, T. Fire synthesis: preparation of alumina related products. **Resonance**, v. 5, p. 50-57, 2000.
3. BREEN, J.P.; BURCH, R.; COLEMAN, H. M. Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, p. 65–74, 2002.
4. KHALEEL, A.; KAPOOR, P. N.; KLABUNDE, K. J. Nanocrystalline metal oxides as new adsorbents for air purification. **NanoStructured Material**, v. 11, n. 4, 459-468, 1999.
5. HELLMIG, R. J.; CASTAGNET, J. F.; FERKEL, H. Stability of alumina ceramics bonded with nanoscaled alumina powder. **NanoStructured Materials**, v. 12, p. 1041-1044, 1999.
6. WEBSTER, T. J.; SIEGEL, R. W.; BIZIOS, R. Design and evaluation of nanophase alumina for orthopaedic / dental applications. **NanoStructured Materials**, v. 12, p. 983-986, 1999.
7. GUTWEIN, L. G.; WEBSTER, T. J. Increased viable osteoblast density in the presence of nanophase compared to conventional alumina and titania particles. **Biomaterials**, v. 25, n. 18, p. 4175–4183, 2004.
8. BLENDEL, J. E.; BOWEN, H. K.; COBLE, R. L. Controlled precipitation of high purity alumina precursors. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 63, n. 6, p. 797-802, 1984.
9. LI, J.; PAN, Y.; XIANG, C.; GE, Q.; GUO, J. Low temperature synthesis of ultrafine α -Al₂O₃ powder by a simple aqueous sol–gel process. *Ceramics International*, v. 32, p. 587–591, 2006.
10. ZENG, W.M.; GAO, L.; GUO, J.K. A new sol-gel route using inorganic salt for synthesizing ai,o, nanopowders. *NanoStructured Materials*, v. 10, n. 4, p. 543-550, 1998.
11. LI, J. G.; SUN, X. Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline α -alumina powder. *Acta Materialia*, v. 48, n. 12, p. 3103-3112, 2000.
12. FANELLI, A. J.; BURLEW, J. V. Preparation of fine alumina powder in alcohol. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 69, n. 8, p. c-174-c-175, 1986.

13. KIMINAMI, R. H. G. A.; MORELLI, M. R.; FOLZ, D. C.; CLARK, D. E. Microwave synthesis of alumina powders, *The American Ceramic Society Bulletin*, v.70, n.3, p. 63-67, 2000.

14. COSTA, A. C. F. M. Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn. 2002. 221 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais). Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

15. FREITAS, N. L.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Obtenção e caracterização da α -Al₂O₃ por síntese de reação de combustão em diferentes composições. In: 49º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, **Anais Congresso Brasileiro de Cerâmica**. São Pedro – SP: ABC, 2005a,.

16. FREITAS, N. L.; FAGURY-NETO, E.; LIRA, H. L.; GAMA, L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Combustion synthesis of α -Al₂O₃ powders. In: FIFTH INTERNATIONAL LATIN-AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY. **Anais Fifth International Latin-american Conference on Powder Technology**. Costa do Sauípe – BA, 2005b.

17. JAIN, S. R.; ADIGA, K.C.; PAI VERNEKER, V. A new approach to thermochemical calculation of condensed fuel-oxider mixture, **Combustion and Flame**, v. 40, p. 71-79, 1981.

18. KLUNG, H.; ALEXANDER, L. **X-ray diffraction procedures**. New York: John Wiley & Sons, 1962.

ALPHA-ALUMINA SYNTHESIZED BY COMBUSTION REACTION: STUDY OF MILLING TIME

ABSTRACT

Alpha-alumina powder has been prepared by several methods of chemical synthesis with the aim to control the purity, chemical homogeneity, morphology and reduction of particles size. In this way, the aim of this work is to evaluate the milling time on the final characteristics of the alpha-alumina powder from the combustion reaction preparation. The milling was done with a SPEX mill with different milling time (15, 30,

and 60 minutes). After that the powder was characterized by: x-ray diffraction to identify the phases and to measure the crystallites size and size distribution to the average size of the agglomerates. The results showed a reduction of the crystallite size with the increase of the milling time.

Key-words: milling time, alpha-alumina, combustion reaction