RICARDO WILSON NASTARI DENIGRES FILHO

**SÍNTESE E EVOLUÇÃO TÉRMICA DE BOEMITAS COM DIVERSAS
MORFOLOGIAS**

**SÃO PAULO
2016**

RICARDO WILSON NASTARI DENIGRES FILHO

**SÍNTESE E EVOLUÇÃO TÉRMICA DE BOEMITAS COM DIVERSAS
MORFOLOGIAS**

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade
de São Paulo para a obtenção
do Título de Doutor em
Ciências.

**SÃO PAULO
2016**

RICARDO WILSON NASTARI DENIGRES FILHO

**SÍNTESE E EVOLUÇÃO TÉRMICA DE BOEMITAS COM DIVERSAS
MORFOLOGIAS**

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade
de São Paulo para a obtenção
do Título de Doutor em
Ciências.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de
Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Antonio Carlos Vieira
Coelho

**SÃO PAULO
2016**

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Denigres Filho, Ricardo Wilson Nastari

SÍNTESE E EVOLUÇÃO TÉRMICA DE BOEMITAS COM DIVERSAS MORFOLOGIAS / R. W. N. Denigres Filho -- versão corr. -- São Paulo, 2016. 149 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Síntese química 2.Nanotecnologia 3.Alumina I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

É com muita satisfação que agradeço à todos os quais direta ou indiretamente participaram de alguma forma na realização deste trabalho.

Ao meu Orientador, Prof. Dr. Antonio Carlos Vieira Coelho, pela transmissão do conhecimento, pela dedicação e pela imensa paciência disponibilizados durante a realização deste trabalho, e por toda a contribuição dada à este estudo, além da oportunidade que me foi dada ao me aceitar como seu orientado.

Agradeço também à Profª Drª Célia Regina Montes, pelo espaço cedido para a realização da parte experimental, pela caracterização dos materiais obtidos, e pelo auxílio na interpretação dos dados, assim como pela realização dos ensaios de MEV através do Núcleo de Pesquisa em Geoquímica e Geofísica da Litosfera – ESALQ - USP.

À pesquisadora Débora Ayumi Ishida por toda a ajuda e apoio na realização das diversas caracterizações envolvidas nesse trabalho.

À técnica do LPSS, Valquiria de Fátima Justo, pelo apoio técnico e por todo o auxílio durante o desenvolvimento da Tese.

Ao técnico do Laboratório de Microestrutura do Departamento de Engenharia Civil da Escola Politécnica da USP, Marcel Hark Maciel, pela realização das análises de BET presentes nesta tese.

Aos pessoal do NUPEGEL, por me receberem tão bem e me ajudarem em diversos momentos.

A todos os colegas e professores da pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, pelo convívio e aprendizado.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, pela oportunidade concedida para a realização do curso.

À Dra. Gisele de Araujo Rocha, minha companheira, por todo o apoio dado mesmo nos momentos mais difíceis, pelo incentivo e ajuda dada durante a realização deste trabalho e fundamentalmente por acreditar na minha capacidade.

Entre outros, os quais por uma razão ou outra não tenham sido citados.

RESUMO

Óxidos e hidróxidos de alumínio vêm sendo alvo de estudos no Laboratório de Matérias-Primas Particuladas Prof. Pérsio de Souza Santos (LPSS) nas últimas seis décadas. Várias rotas de síntese de mono- e tri-hidróxidos foram pesquisadas, bem como as transformações térmicas desses materiais em aluminas de transição e alumina-alfa. Mais recentemente, a síntese de boemita a partir do tratamento hidrotérmico de gibsita vem sendo o principal objeto dos estudos realizados no LPSS.

Nesta Tese, a síntese hidrotérmica de boemita a partir de uma gibsita Bayer comercial foi estudada. Os cristais produzidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), por análises térmicas (TGA e DTA) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Diferentes morfologias de cristais de boemita foram obtidas – cristais com dimensionalidade “3D” (cubos e paralelepípedos), “2D” (placas espessas, placas finas e placas alongadas) e “1D” (placas alongadas e ripas) por meio da variação da composição do meio reacional inicial. Reações conduzidas em meios com pH característico de suspensões de gibsita em água (pH alcalino) resultaram em cristais com morfologia “3D” ou “2D espessa”, enquanto reações conduzidas em meio acidificado (pH = 2,0) resultaram em cristais com morfologia “2D”. Reações conduzidas em meios acidificados contendo íon acetato levaram a cristais com morfologia “2D fina e alongada” ou morfologia “1D”, dependendo da relação molar [Al : acetato] inicial de íon acetato (morfologia “1D” necessita de uma relação molar de no mínimo 1mol Al : 1mol acetato). Os cristais com morfologia “1D” e “2D fina” apresentaram espessuras nanométricas.

A evolução térmica dos cristais de boemita produzidos foi estudada após aquecimentos entre 200°C e 1200°C. Todas as boemitas seguiram as transformações térmicas da chamada “série γ ”, independentemente da sua morfologia, ou seja:

A temperatura de transformação da boemita em alumina- γ é afetada pela morfologia dos cristais, ocorrendo em temperaturas mais baixas nos materiais com cristais de espessura nanométrica (morfologias “1D” e “2D fina”). Alumina- γ com diferentes morfologias e diferentes áreas específicas (determinadas pelo método BET aplicado a isotermas de adsorção de nitrogênio gasoso a 77K) foram obtidas: 136 m²/g para alumina- γ “1D”; 73,4 m²/g para alumina- γ “2D fina e alongada”; 40,3 m²/g para alumina- γ “3D”. Foi possível, portanto, obter aluminas de transição potencialmente interessantes para aplicações industriais dadas as elevadas áreas específicas observadas.

Palavras Chave – Boemita, Alumina, Síntese Química, Nanotecnologia

ABSTRACT

Aluminum oxides and hydroxides have been the subject of studies in Laboratório de Matérias-Primas Particuladas Prof. Pêrsio de Souza Santos (LPSS) in the last six decades. Several synthesis routes for mono- and tri-hydroxides were investigated as well as the thermal processing of these materials into transition aluminas and alpha-alumina. More recently, the synthesis of boehmite from the hydrothermal treatment of gibbsite has been the main object of studies in LPSS.

In this Thesis, the hydrothermal synthesis of boehmite from a commercial Bayer gibbsite was studied. The crystals produced were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (TGA and DTA) and scanning electron microscopy (SEM). Different boehmite crystal morphologies were obtained - crystals "3D" (cubes and parallelepipeds), "2D" (thick plates, thin and elongated plates) and "1D" (elongated plates and strips) by varying the composition the initial reaction medium. Reactions conducted in media with characteristic pH of gibbsite suspension in water (alkaline pH) resulted in crystals with morphologies "3D" or "thick 2D" while reactions carried out in acidic medium (pH = 2.0) resulted in crystals with morphology "2D".

Reactions carried out in acidic media containing acetate ion led to crystals with a "thin and elongated 2D" morphology or "1D" morphology, depending on the pristine [Al: acetate]. molar ratio ("1D" morphology requires a pristine molar ratio of at least 1mol Al: 1mol acetate). Crystals with "1D" or "2D thin" morphologies presented nanometric thickness.

The thermal evolution of boehmite crystals produced was studied after heating between 200°C and 1200°C. All boehmites following thermal "γ-series" transformation, regardless of their morphology, that is:

The transformation temperature of boehmite into α -alumina is affected by crystal morphology, occurring at lower temperatures in the materials with nanometer thick crystals ("1D" and "2D thin" morphologies). γ -alumina with different morphologies and different specific surface areas (determined by BET method applied to adsorption isotherms of gaseous nitrogen at 77K) were obtained: 136 m²/g for γ -alumina "1D"; 73.4 m²/g for γ -alumina "thin and elongated 2D"; 40.3 m²/g for γ -alumina "3D". It was therefore possible to obtain transition aluminas potentially interesting for industrial applications given the high specific surface areas observed.

Keywords – Boehmite, Alumina, Chemical Synthesis, Nanotechnology

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação de Materiais nanoestruturados pela dimensionalidade: (0D) dimensão 0; (1D) unidimensional; (2D) bidimensional; (3D) tridimensional.	5
Figura 2 - Porcentagem de átomos nos contornos de grão de um material nanoestruturado em função do diâmetro do grão, considerando espessura média de contorno de grão entre 0,5 e 1 nm, o correspondente a 2 a 4 planos atômicos.	6
Figura 3 - Representação esquemática de um material nanoestruturado, diferenciando os átomos do interior dos grãos (em preto) dos átomos que estão nos contornos de grão (em branco).	7
Figura 4 - Representação esquemática de uma partícula, mostrando as partículas primárias e secundárias.	8
Figura 5 – Curvas de DRX das aluminas de transição da série χ obtidas no LPSS	15
Figura 6 - Curvas de DRX das aluminas de transição da série γ e da alumina- η obtidas no LPSS	15
Figura 7 - Estrutura idealizada da gibsite vista na direção [010].	25
Figura 8 - Representação esquemática da estrutura cristalina da boemita	26
Figura 9– (a) Cristais de boemita obtidos a partir de síntese hidrotérmica (250°C; 6h) somente em presença de vapor d'água; (b) Cristais de boemita obtidos a partir de síntese hidrotérmica (140°C; 12h) somente em presença de vapor d'água	27
Figura 10 – Hidrólise-polimerização das espécies Al^{3+} de acordo com o modelo dos anéis hexâmeros	30
Figura 11 – Estrutura básica das unidades de hexâmetro modelo $Al_6(OH)_{12}(H_2O)_{12}^{6+}$	31
Figura 12- Proposta de Estrutura para o ion $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$. O cátion Al^{3+} central em coordenação tetraédrica é cercado por doze cátions Al^{3+} em coordenação octaédrica	32
Figura 13 - Estruturas propostas de possíveis espécies poliméricas de	33

Al³⁺ em solução aquosa.

Figura 14 – Representação esquemática da curva de solubilidade da gibsita em meio aquoso dependendo do pH 35

Figura 15 - Representação esquemática do mecanismo sugerido para a atuação do íon acetato, que justificaria a morfologia observada em cristais de boemita obtidos a partir de gibsita por síntese hidrotérmica. Esse mecanismo seria análogo ao observado no caso de síntese de fibrilas de pseudoboemita estudado em trabalhos anteriores do LPSS. 38

Figura 16 – Esquema do mecanismo proposto para o efeito da presença de grupos acetato no controle da morfologia dos cristais lamelares de boemita 39

Figura 17 – Imagens de MEV de boemitas obtidas após tratamentos hidrotérmicos de uma gibsita comercial, realizados em água destilada a 200°C e 220°C por 1h. 40

Figura 18 – Transformações térmicas dos hidróxidos e oxi-hidróxidos de alumínio e respectivas temperaturas de transformação das fases cristalinas 42

Figura 19. Representação esquemática para as transformações térmicas de hidróxidos de alumínio até alumina- α , apresentando as faixas de temperatura nas quais existem as diferentes aluminas de transição 43

Figura 20 – Representação esquemática da autoclave utilizada para as síntese. 48

Figura 21 – Comparativo de escala entre (A) autoclave utilizada no trabalho de Rocha (2013) e (B) autoclave utilizada no presente estudo. 49

Figura 22 – Seis principais tipos de isotermas de adsorção física de um adsorbato gasoso na superfície de sólidos. 54

Figura 23 - Classificação dos tipos de histerese segundo a IUPAC. 55

Figura 24 - Curvas de DRX de gibsita comercial (A) e dos pós das preparações autoclavadas por 168 horas: somente em água (B); em meio aquoso com presença de ácido acético (C); em meio aquoso com presença de acetato de potássio (D); em meio aquoso com adição de acetato de potássio em presença de ácido nítrico (E); em meio aquoso com presença de acetato de sódio (F); em meio aquoso com adição de acetato de sódio em presença de ácido nítrico (G); em meio aquoso com presença de ácido nítrico (H); em meio aquoso com presença de ácido clorídrico (I). 57

Figura 25 - Curvas de DRX de gipsita comercial (A) e dos pós das preparações autoclavadas por 72 horas: somente em água (B); em meio aquoso com presença de ácido acético (C); em meio aquoso com presença de acetato de potássio (D); em meio aquoso com adição de acetato de potássio em presença de ácido nítrico (E); em meio aquoso com presença de acetato de sódio (F); em meio aquoso com adição de acetato de sódio em presença de ácido nítrico (G); em meio aquoso com presença de ácido nítrico (H); em meio aquoso com presença de ácido clorídrico (I).	58
Figura 26 – Curva de DTA da gipsita Bayer comercial original.	60
Figura 27– Curvas de ATD de: (a) gipsita sintética; (b) gipsita natural; (c) boemita; (d) diásporo.	60
Figura 28 - Curvas de DTA de gipsita comercial (A) e dos pós resultantes das sínteses hidrotérmicas realizadas por 168h partindo de gipsita: somente em água (B); em meio aquoso com presença de ácido acético (C); em meio aquoso com presença de acetato de potássio (D); em meio aquoso com adição de acetato de potássio em presença de ácido nítrico (E) em meio aquoso com presença de acetato de sódio (F); em meio aquoso com adição de acetato de sódio em presença de ácido nítrico (G) e em meio aquoso com presença de ácido nítrico (H).	61
Figura 29 – Curvas de DTA de gipsita comercial (A) e dos pós resultantes das sínteses hidrotérmicas realizadas por 72h partindo de gipsita: somente em água (B); em meio aquoso com presença de ácido acético (C); em meio aquoso com presença de acetato de potássio (D); em meio aquoso com adição de acetato de potássio em presença de ácido nítrico (E) em meio aquoso com presença de acetato de sódio (F); em meio aquoso com adição de acetato de sódio em presença de ácido nítrico (G) e em meio aquoso com presença de ácido nítrico (H).	62
Figura 30– Espectro IR típico de uma gipsita	66
Figura 31– Espectros IR típicos de boemita.	66
Figura 32 – Espectros FTIR dos pós resultantes das sínteses hidrotérmicas realizadas 168h partindo de gipsita: somente em água (B); em meio aquoso com presença de ácido acético (C); em meio aquoso com presença de acetato de potássio (D); em meio aquoso com adição de acetato de potássio em presença de ácido nítrico (E); em meio aquoso com presença de acetato de sódio (F); em meio aquoso com adição de acetato de sódio em presença de ácido nítrico (G); em meio aquoso com presença de ácido nítrico (H).	69

Figura 33 – Espectros FTIR dos pós resultantes das sínteses hidrotérmicas realizadas 72h partindo de gibsita : somente em água (B); em meio aquoso com presença de ácido acético (C); em meio aquoso com presença de acetato de potássio (D); em meio aquoso com adição de acetato de potássio em presença de ácido nítrico (E); em meio aquoso com presença de acetato de sódio (F); em meio aquoso com adição de acetato de sódio em presença de ácido nítrico (G); em meio aquoso com presença de ácido nítrico (H).	70
Figura 34 – Imagens obtidas no MEV de partículas da gibsita Bayer comercial (material A) empregada nesta Tese	71
Figura 35 – Imagens obtidas no MEV de partículas da boemita produzidas a partir de gibsita após autoclavagem por 168h a 160°C apenas em meio aquoso (pH do meio reacional = 9,3) (material B)	72
Figura 36 – Imagens obtidas no MEV de partículas da boemita obtida a partir de gibsita após autoclavagem por 168h a 160°C em meio contendo água e ácido acético (relação 1 mol ácido acético : 1 mol Al; pH do meio reacional = 2,0) (material C).	73
Figura 37 – Imagens obtidas no MEV de partículas da boemita obtida a partir de gibsita após autoclavagem por 168h a 160°C em meio contendo água e acetato de potássio, com pH do meio igual a 2,0 (adição de ácido nítrico ; pH do meio reacional = 2,0) (relação 1 mol acetato : 1 mol Al) (material E).	74
Figura 38 – Imagens obtidas no MEV de partículas da boemita obtida a partir de gibsita após autoclavagem por 168h a 160°C em meio contendo água e acetato de sódio, em pH 2,0 (adição de ácido nítrico) (relação 1 mol acetato : 1 mol Al; pH do meio reacional = 2,0) (material G).	74
Figura 39 – Imagens obtidas no MEV de partículas da boemita obtida a partir de gibsita após autoclavagem por 168h a 160°C em meio contendo água e ácido nítrico (pH do meio reacional = 2,0) (material H).	75
Figura 40 – Imagem de MEV de partículas da boemita obtida a partir de gibsita após autoclavagem por 168h a 160°C em meio contendo água e ácido clorídrico (pH do meio reacional = 2,0) (material I).	72
Figura 41 – Imagens obtidas no MEV de partículas da boemita obtida a partir da gibsita após autoclavagem por 168h a 160°C em meio contendo água e acetato de potássio (relação 1 mol acetato : 1 mol Al; pH do meio reacional = 8,6) (material D).	77

Figura 42– Imagens obtidas no MEV de partículas da boemita obtida a partir da gibsita após autoclavagem por 168h a 160°C em meio contendo água e acetato de sódio (relação 1 mol acetato: 1 mol Al; pH do meio reacional= 8,05) (material F).	77
Figura 43 – Exemplos de imagens obtidas no MEV de diferentes sínteses hidrotérmicas a 160°C, mostrando processos de dissolução da gibsita: (a) e (b) em meio contendo água, acetato de potássio e ácido nítrico, 72h (relação 1 mol acetato: 1 mol Al; pH do meio reacional = 2,0) (material E); (c) em meio contendo água, acetato de sódio e ácido nítrico, 72h (relação 1 mol acetato : 1 mol Al ; pH do meio reacional = 2,0) (material G); (d) em meio contendo água e ácido nítrico, 72h (pH do meio reacional = 2,0) (material H); (e) reproduzido do trabalho de Rocha (2013), reação conduzida em meio contendo somente água destilada, 48h; (f) reproduzido do trabalho de Rocha (2013), reação conduzida em meio contendo água destilada e ácido acético, 48h.	78
Figura 44– Esquema simplificado do mecanismo proposto para a transformação hidrotérmica de gibsita em “boemita 3D” por um mecanismo de dissolução-reprecipitação. As chamadas “espécies Al” na figura são espécies químicas contendo alumínio, resultantes da dissolução da gibsita.	80
Figura 45 – Esquema simplificado do mecanismo proposto para a transformação hidrotérmica de gibsita em “boemita 1D/2D” por um mecanismo de dissolução-reprecipitação, em meio aquoso contendo ácido acético As chamadas “espécies Al” na figura são espécies químicas contendo alumínio, resultantes da dissolução da gibsita.	80
Figura 46 - Representação esquemática das alterações microestruturais que ocorrem durante o envelhecimento hidrotérmico de xerogéis produzidos em diferentes condições iniciais de pH.	82
Figura 47 - Representação esquemática das relações cristalográficas existente em diferentes morfologias de cristais de boemita.	82
Figura 48 – Curvas de DRX de gibsita comercial (a) e dos pós das sínteses hidrotérmicas: (b) em meio aquoso com presença de ácido acético em concentração reduzida proporção molar = 1 gib : 0,5 ácido acético : 50 água por 72h (C05-72h); (c) em meio aquoso com presença de ácido acético proporção molar = 1 gib : 1 ácido acético : 50 água por 72 horas (C-72h); (d) em meio aquoso com presença de ácido acético em concentração reduzida proporção molar = 1 gib : 0,5 ácido acético : 50 água por 168 horas (C05-168h) e (e) em meio aquoso com presença de ácido acético em concentração reduzida proporção molar = 1 gib : 1 ácido acético 50 água por 168 horas (C-168h).	87

Figura 49 - Curvas de DTA dos pós obtidos a partir de processo hidrotérmico por 72h e 168h em presença de ácido acético com concentração reduzida; reações conduzidas nas proporções molares 1 Al : 0,5 ácido acético : 50 água.	88
Figura 50 - Espectros FTIR dos pós das membranas moídas das preparações autoclavadas por 72 e 168 horas com gibsita em presença de ácido acético com concentração reduzida e água (proporção molar de 1:0,5:50).	90
Figura 51 – Imagens obtidas no MEV de diferentes sínteses hidrotérmicas a 160°C: (a) e (b) material C05, 72h (relação molar 1 Al : 0,5 ácido acético : 50 água; (c) e (d) material C05, 168h (relação molar 1 Al : 0,5 ácido acético : 50 água; (e) material H, 168h (água e ácido nítrico; pH do meio reacional = 2,0); (f) material C, 168h (relação molar 1 Al : 1 ácido acético : 50 água.	92
Figuras 52 A-C - Curvas de DRX de gibsita comercial (Hydrogard GP) após calcinação em atmosfera de ar, com tempos de calcinação de 3h a cada temperatura	98
Figura 53 A-C Curvas de DRX de amostras preparadas a partir da calcinação do material produzido por tratamento hidrotérmico de gibsita comercial (Hydrogard GP) a 160°C por 168h em meio de água deionizada (proporção molar gibsita: água de 1:50 – material B). Calcinações em atmosfera de ar, com tempos de calcinação de 3h a cada temperatura.	100
Figura 54 A-C Curvas de DRX de materiais preparados a partir da autoclavagem de gibsita comercial (Hydrogard GP) a 160°C por 168h em meio de água deionizada e ácido acético (proporção molar gibsita:água de 1 gib:1 ácido: 50 água – material C), calcinados em atmosfera de ar, com tempos de calcinação de 3h a cada temperatura.	103
Figura 55 A-C Curvas de DRX de materiais preparados a partir da autoclavagem de gibsita comercial (Hydrogard GP) a 160°C por 168h em meio de água deionizada e acetato de potássio (proporção molar de 1 gibsita: 1 acetato: 50 água – amostra D), calcinados em atmosfera de ar, com tempos de calcinação de 3h a cada temperatura.	106
Figura 56 A-C Curvas de DRX de materiais preparados a partir da autoclavagem de gibsita comercial (Hydrogard GP) a 160°C por 168h em água deionizada e acetato de potássio com PH acidificado (PH=2,0) com ácido nítrico (proporção molar de 1:gibsita: 1 acetato: 50 água – material E), calcinados em atmosfera de ar, com tempos de calcinação de 3h a cada temperatura.	109

Figura 57 A-C Curvas de DRX de materiais preparados a partir da autoclavagem de gibsita comercial (Hydrogard GP) a 160°C por 168h em água deionizada com PH acidificado (PH=2,0) com ácido nítrico (proporção molar de 1:gibsita: 50 água – material H), calcinados em atmosfera de ar, com tempos de calcinação de 3h a cada temperatura.	111
Figura 58 A-C Curvas de DRX de materiais preparados a partir da autoclavagem de gibsita comercial (Hydrogard GP) a 160°C por 168h em meio contendo ácido acético e água deionizada nas proporções molares de 1 gibsita : 0,5 ácido acético : 50 H ₂ O) (material C05-168h), calcinados em atmosfera de ar, com tempos de calcinação de 3h a cada temperatura.	114
Figura 59 - Representação gráfica da evolução das áreas específicas entre 200°C e 1200°C, determinadas a partir de dados de adsorção de nitrogênio a 77K (método BET multiponto), para os materiais B, C05 e C..	117
Figura 60 - Representação gráfica da evolução das áreas específicas e do volume total de poros para o material B.	118
Figura 61 – Isotermas de adsorção e dessorção após aquecimento a diversas temperaturas para material B.	120
Figura 62 - Representação gráfica da evolução das áreas específicas e do volume total de poros para o material C05.	121
Figura 63 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso a 77K para o material C05 após aquecimento a diferentes temperaturas.	122
Figura 64 - Representação gráfica da evolução das áreas específicas e do volume total de poros para o material C.	123
Figura 65 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso a 77K para o material C após aquecimento a diferentes temperaturas.	124
Figura 66 - Morfologias de cristais de boemita obtidas nesta Tese.	127

LISTA DE TABELAS

Tabela I – Produção Nacional de alumina pelo beneficiamento da bauxita.	10
Tabela II – Dados de difração de raios-X de hidróxidos de alumínio	12
Tabela III – Dados de difração de raios X de alumina-alfa e de aluminas de transição da série chi: aluminas chi e kappa (radiação Cu-K α).	13
Tabela IV – Dados de difração de raios X de alumina-alfa e de aluminas de transição da série gama: aluminas gama, eta, delta e teta (radiação Cu-K α).	14
Tabela V – Uso de aluminas em Catálise	19
Tabela VI – Propriedades estruturais dos hidróxidos de alumínio.	24
Tabela VII – Identificação das amostras e as respectivas condições de reação hidrotérmica.	50
Tabela VIII – Perda de massa das amostras em comparação com os valores da gibsita original.	63
Tabela IX– Posições de bandas com as respectivas interpretações utilizadas para a interpretação dos espectros IR apresentados nas figuras 32 e 33 (cm ⁻¹).	67
Tabela X - Perdas de massa dos materiais obtidos a partir de processos hidrotérmicos em meio contendo ácido acético, e estimativas de boemita formada a partir desses resultados. Os cálculos das estimativas foram feitos da forma já mencionada no item IV.1.2 desta Tese. Os materiais C05 são indicados na tabela por “gib+0,5Hac”, enquanto os materiais C são indicados por “gib+1Hac (C)”.	89
Tabela XI - Estimativas de dimensões de cristais lamelares de boemita encontrados nos materiais C05-168h e C-168h. Lx e Ly são as dimensões no plano xy, enquanto t é a dimensão da espessura dos cristais. Os valores são dados em nanômetros. Quarenta (40) cristais tiveram suas dimensões medidas diretamente a partir de imagens obtidas no MEV.	94
Tabela XII - Áreas específicas e volumes totais de poros determinados por adsorção de nitrogênio gasoso a 77K nos materiais B, C05 e C aquecidos entre 200°C e 1200°C. Áreas específicas determinadas a partir dos dados de adsorção pelo método BET multiponto.	117

Tabela XIII - Quadro resumo das condições para a obtenção de boemita nas diferentes morfologias observadas nesta Tese. 128

Tabela XIII - Quadro resumo das condições para a obtenção de boemita nas diferentes morfologias observadas nesta Tese. 128

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

2 θ	dois teta, parâmetro angular indicativo da posição de uma reflexão em uma curva de difração de raios X
ABAL	Associação Brasileira de Alumínio
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ALCOA	<i>Aluminum Company of America</i>
ALUNORTE	Alumina do Norte do Brasil S.A.
ATD	Análise Térmica Diferencial (sigla em inglês = DTA)
BET	Modelo para Determinação de Área Específica - sigla a partir das iniciais dos autores Brunauer, Emmett e Teller
CAD	Desenho Assistido por Computador (<i>Computer Aided Design</i>).
CTAB	Brometo de cetil trimetil amônio
CVD	Deposição de Vapor Químico (<i>Chemical Vapor Deposition</i>)
DRX	Difração de Raios-X
EPUSP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
IBRAM	Instituto Brasileiro de Mineração
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
IFUSP	Instituto de Física da Universidade de São Paulo
IR	Infravermelho (em inglês “ <i>infrared</i> ” ou IR)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards.</i>
LME	Laboratório de Microscopia Eletrônica
LMPSol	Laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos
LPSS	Laboratório de Matérias-Primas Particuladas Prof. Pêrsio de Souza Santos
mol	Aproximadamente $6,022 \times 10^{23}$ entidades (moléculas, átomos ou fórmulas unitárias)
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MRN	Mineração Rio Norte.
nm	Nanômetro = 10^{-9}m
NUPEGEL	Núcleo de Pesquisa em Geoquímica e Geofísica da Litosfera
PMT	Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
PTFE	Poli (tetra flúor etileno), Teflon®
RMN	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear
Ton.	toneladas (10^3 kg)
Å	Angstron = 10^{-8}cm = 10^{-10}m = 10nm ; não é uma unidade do S.I., mas é largamente empregada em estudos de difração de raios X e será empregada ao longo desta Tese
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Alumina-alfa
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Alumina-delta
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Alumina-gama
$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$	Alumina-chi
$\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$	Alumina-kapa
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Alumina-theta
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Alumina-eta
$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	Gibbsite
δ	Letra grega delta – frequência vibracional de deformação no infravermelho
μm	Micrômetro = 10^{-6}m
ν	Letra grega nu - frequência vibracional de estiramento no infravermelho

SUMÁRIO

I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
I.1 – Introdução	1
I .2 – Objetivos	3
II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
II.1 - Materiais Nanoestruturados	4
II.2 - Óxidos e hidróxidos de alumínio	8
II.2.1 - Informações Gerais	8
II.2.2 - Corindon	16
II.2.3 - Aluminas de Transição	18
II.2.3.1 - Estruturas Cristalinas das Aluminas de Transição	20
II.2.4 - Hidróxidos de Alumínio	23
II.2.4.1 – Gibsita	23
II.2.4.2 – Boemita	24
II.2.5 – Síntese hidrotérmica de boemita a partir de gibsita	27
II.2.6 - Hidróxidos de Alumínio e suas evoluções térmicas	41
II.2.6.1 - Evolução térmica da Gibsita	43
II.2.6.2 - Evolução térmica da Boemita	45
III - MATERIAIS E MÉTODOS	46
III.1 – Materiais	46
III.2 – Métodos	46
III.3 - Caracterização	51
III.3.1 - Difração de Raios-X (DRX)	51
III.3.2 - Análises Térmicas (Gravimétrica e Diferencial - ATD/DTA)	51
III.3.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52

III.3.4 - Determinação de Área Específica e Porosidade	53
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
IV.1 – Resultados: Caracterização dos pós Sintetizados	56
IV.1.1 - Difração de Raios-X (DRX) dos Pós Sintetizados	56
IV.1.2 - Análises Térmicas (Gravimétrica e Diferencial - ATD/DTA) dos Pós Sintetizados	59
IV.1.3 - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) dos Pós Sintetizados	64
IV.1.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos Pós Sintetizados	71
IV.2 Síntese de materiais adicionais: Contribuição para o entendimento do efeito da concentração do íon acetato no meio reacional na morfologia dos cristais formados	85
IV.2.1 - Difração de Raios-X (DRX) dos materiais produzidos com concentração reduzida de ácido acético	85
IV.2.2 - Análises Térmicas (Gravimétrica – TGA, e Diferencial - DTA) dos materiais produzidos com concentração reduzida de ácido acético.	86
IV.2.3 - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) dos materiais produzidos com concentração reduzida de ácido acético	89
IV.2.4 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais produzidos com concentração reduzida de ácido acético	91
IV.3 – Evolução Térmica dos Materiais Produzidos	95
IV.3.1 - Difração de Raios-X (DRX) dos Materiais Sintetizados - Evolução Térmica	95
IV.4 - Evolução térmica dos materiais produzidos com concentração reduzida de ácido acético	112
IV.4.1- Difração de Raios-X (DRX)	112
V. - DETERMINAÇÃO DE ÁREA ESPECÍFICA DE BOEMITAS COM AS MORFOLOGIAS TÍPICAS “3D”, “2D” E “1D”	116
VI – SUMÁRIO DAS MORFOLOGIAS OBTIDAS NESTA TESE	125

VII. – CONCLUSÕES	129
VII.1 – Conclusões a respeito das morfologias obtidas	129
VII.2 – Conclusões sobre morfologia afetando a evolução térmica	130
VIII- REFERENCIAS	131

I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

I.1 – Introdução

Uma das áreas mais atraentes e promissoras da Engenharia de Materiais refere-se ao estudo de materiais nanoestruturados, uma vez que, em geral, materiais nanoestruturados exibem propriedades diferenciadas com relação aos mesmos materiais na macroescala, possibilitando à Engenharia de Materiais obter características especialmente projetadas em materiais já existentes (GLEITER, 2000). O efeito do tamanho de partícula em uma mistura e os resultados na macroescala são alvo de curiosidade científica desde o século XIX, quando Faraday mostrou que a cor de partículas coloidais de ouro pode ser modificada em função do tamanho destas (FARADAY, 1857), porém, mesmo com o grande tempo desde a primeira menção científica sobre este assunto, a maior parte dos estudos envolvendo nanopartículas foram desenvolvidas no período dos últimos 25 anos. Mesmo os estudos envolvendo nanomateriais e nanoestruturas sendo relativamente recentes na Engenharia de Materiais, já é possível encontrar muitas referências em periódicos, que em geral tem apresentado um aumento gradativo na quantidade de trabalhos focados em nanopartículas, nanocristais, nanofibras, nanotubos e nanocompósitos, trabalhos estes motivados pela habilidade adquirida pela Engenharia de Materiais nos últimos anos relacionada à capacidade de controlar na escala nanométrica as propriedades dos materiais. (MACIEL, LONGO e LEITE, 2003).

Para KUIRY *et al.*,(2005), os materiais nanométricos, especialmente os nanomateriais unidimensionais tais como as nanofibras, nanofios, nanotubos e nanobastões apresentam grande potencial para aplicações em nanodispositivos. Ainda segundo os mesmo autores, os materiais nanométricos também apresentam grandes áreas específicas em comparação com o seu micro e macro homólogos trazendo grandes oportunidades para diversas aplicações tais como adsorventes e catalisadores. Graças à diversos estudos realizados nas últimas décadas estão sendo desenvolvidos métodos e processos de preparo de materiais nanométricos de modo a atender estas necessidades. (GODBOLE, *et al.* 2006; SUN *et al.* 2003; YU, *et al.*, 2007; JU *et al.* 2008; LEE *et al.*, 2008; BUCHOLD e FELDMANN, 2007; FADLALLA *et al.*, 2008).

A crescente habilidade de sintetizar cristalitos na escala nanométrica, com tamanho e composição controlados de maneira cada vez mais precisa, com propriedades e funções únicas, já começa a promover e deverá impulsionar ainda mais uma revolução em todos os segmentos e aplicações de materiais (ROCO *et al.*, 1999). Dentre alguns dos benefícios que as nanoestruturas podem trazer, incluem-se: materiais mais leves; mais resistentes; materiais com funções programáveis; vantagens na redução de custos envolvendo manutenções e reparos durante o ciclo de vida (menores taxas de falha); criação de dispositivos inovadores baseados em novos princípios e arquiteturas; uso de fabricação molecular e atômica na qual será proporcionada a montagem vantajosa a nível quase atômico para dado projeto (ROCO *et al.*, 2000).

A possibilidade de síntese de materiais apresentando morfologia controlada em escala nanométrica, tem contribuído fortemente no ramo da Ciência de Materiais, possibilitando a exploração de características de uma grande quantidade de materiais estruturados com uma ou mais dimensões na escala nanométrica. Um exemplo recente de aplicação é descrito no trabalho de MAZALOV *et al.* (2015), onde são testadas aplicações de boemitas nanoestruturadas em lubrificantes para redução do desgaste de motores. As possibilidades de síntese desse material direcionado à sua futura utilização são inúmeras, beneficiando em diversos ramos da atividade industrial que se utilizam desse tipo de material em adsorventes, catalisadores, suportes de catalisadores, componentes na formulação de tintas e vernizes e abrasivos. Alinhados com esta tendência, pesquisadores ligados ao Laboratório de Matérias-Primas Particuladas Prof. Pérsio de Souza Santos (LPSS) (antigo Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos - LMPSol) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP vem desenvolvendo durante as últimas seis décadas métodos de síntese de materiais inorgânicos (em especial hidróxidos e óxidos de alumínio), sendo um dos trabalhos mais recentes direcionado para o estudo de métodos de síntese de boemita com morfologias distintas, algumas delas apresentando dimensões nanométricas (ROCHA, 2013). O método aplicado no referido estudo foi a síntese hidrotérmica, de onde se pode obter pós cerâmicos em partículas com a morfologia controlada por meio de soluções aquosas homogêneas ou suspensões de precursores submetidas a

tratamentos térmicos sob pressão autógena - normalmente por meio de reações de transformação ou de dissolução-reprecipitação em que os pós cristalinos são obtidos no próprio tratamento hidrotérmico (ROCHA, 2013).

Segundo MACLAREN e PONTON (1998), as sínteses em condições hidrotérmicas oferecem algumas vantagens significativas sobre outras técnicas de síntese química. Em primeiro lugar seria possível controlar o tamanho de partícula e a morfologia através da variação das condições de síntese; em segundo lugar, muitos materiais podem ser sintetizados diretamente na fase cristalina pretendida em baixa temperatura, frequentemente a partir de sais mais simples e mais baratos (tais como nitratos e acetatos), ao invés de sais mais caros, como alcóxidos, demandados normalmente pelos métodos sol-gel; por último, o sol resultante pode ser utilizado diretamente na produção de corpos verdes através de filtração sob pressão ou extrusão. Estas características melhorariam a sinterabilidade de pós cerâmicos ultrafinos a temperaturas mais baixas e também produziriam uma fina microestrutura de sinterizado, granulação uniforme e levariam melhores propriedades do produto acabado (por exemplo, propriedades mecânicas ou elétricas).

I.2 – Objetivos

Apesar dos avanços apresentados até o momento pelos pesquisadores do LPSS no que se refere à síntese de boemita, algumas respostas ainda não foram encontradas e resultados ainda podem ser obtidos no sentido de entender melhor os mecanismos de formação da boemita com morfologias controladas a partir do tratamento hidrotérmico da gibbsita e de entender como os processos de síntese poderiam ser manipulados com o objetivo de controlar a morfologia dos cristais formados. Além disso, até o momento não aconteceu um estudo a respeito de como as boemitas com diferentes morfologias se comportam durante a evolução térmica até a alumina- α .

Assim sendo, a presente Tese tem como objetivos obter boemitas com diferentes morfologias e observar a evolução térmica das mesmas. Iremos focar na obtenção de boemitas diferenciadas por suas morfologias assim como na obtenção de aluminas provenientes da evolução térmica de cada uma destas

boemitas, obtendo aluminas de transição e alumina- α de elevada área específica, potencialmente interessantes para diversas aplicações industriais, por conta das distintas morfologias de partícula possíveis em cada tratamento.

II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir será apresentada uma revisão bibliográfica relevante para o estudo realizado no âmbito da presente Tese, incluindo dados sobre os hidróxidos de alumínio e seus precursores, em especial quanto às rotas de obtenção da boemita desenvolvidas pelos pesquisadores do LPSS e do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME), do Departamento de Física Geral do IFUSP.

II.1 – Materiais Nanoestruturados

Materiais nanoestruturados são materiais que apresentam tamanhos menores (de três ou mais ordens de magnitude) em relação aos metais e cerâmicas tradicionais. Esses materiais passaram a ser estudados em detalhe somente a partir do final dos anos 1980, quando técnicas foram desenvolvidas para sintetizar pós ultrafinos (AIFANTIS, HACKNEY e MILLIGAN, 1995). Os materiais convencionais possuem grãos de tamanho variável, desde centenas de micrômetros até centímetros. Nanomateriais, às vezes chamados de pós nanométricos quando não são comprimidos, possuem grãos com tamanhos na ordem de 1 a 100 nm, sendo identificados conforme suas dimensões (WILSON *et al.*, 2002).

As investigações desses materiais têm mostrado grandes potencialidades na obtenção de novas e melhores propriedades estruturais e funcionais. Por exemplo, nas propriedades funcionais, o maior valor da área superficial e a grande quantidade de defeitos nos materiais nanoestruturados resultam em propriedades catalíticas melhores; nas propriedades estruturais, o pequeno tamanho dos grãos e a alta densidade de contornos de grãos resultam em alta

dureza e também superplasticidade quando em temperaturas altas (MAYO, HAGUE e CHEN, 1993; CHAIM, 1992).

Os materiais nanoestruturados são modulados em escalas de comprimento de zero até três dimensões, podendo ser montados com dimensionalidade zero (agrupamentos de átomos); unidimensional (filamentos); bidimensional (revestimentos ou camadas ultra-finas); ou tridimensional (fases nanométricas) como mostrado na Figura 1.

Figura 1 - Classificação de Materiais nanoestruturados pela dimensionalidade (0D) dimensão 0, (1D) unidimensional, (2D) bidimensional, (3D) tridimensional (adaptada de SIEGEL, 1993).

Todos os materiais nanoestruturados compartilham das seguintes características comuns: possuem domínios atômicos (grãos, camadas ou fases) espacialmente confinados e são menores do que 100 nm em pelo menos uma dimensão (SIEGEL, 1993).

A ciência dos materiais nanoestruturados ainda se faz necessária, uma vez que muitos aspectos referentes à estrutura do material e as relações entre a estrutura e suas propriedades ainda não são completamente compreendidas, assim como os mecanismos relacionados com a síntese e produção de nanopartículas. Por outro lado, a existência de materiais nanoestruturados não pode ser considerada novidade. O negro de fumo é um exemplo de material nanoestruturado que é usado como aditivo em borrachas para aumentar a vida útil de pneus e conferir a eles a cor negra. Este material foi empregado pela primeira vez no começo do século XIX. (SIEGEL, 1994).

Em materiais nanoestruturados típicos, parte significativa dos átomos está localizada na superfície das partículas, uma vez que essas partículas apresentam

reduzido tamanho, enquanto que nos materiais convencionais a maior parte dos átomos se localiza no interior dos grãos (Figura 2).

Figura 2 - Porcentagem de átomos nos contornos de grão de um material nanoestruturado em função do diâmetro do grão, considerando espessura média de contorno de grão entre 0,5 e 1 nm, o correspondente a 2 a 4 planos atômicos (EDELSTEIN e CAMMARATA, 1996).

A Figura 3 exemplifica um modelo físico de um material nanoestruturado, diferenciando os átomos do interior dos grãos (preto) dos átomos nos contornos de grão (branco). Esses mesmos “tipos” de átomos estão presentes em materiais convencionais, mas somente quando o tamanho de grão se aproxima de 100 nm é que a fração de átomos na superfície se torna apreciável. Nesta dimensão, dependendo da espessura assumida da região do contorno de grão, se pode estimar que a fração de átomos nos contornos de grão é similar àquela existente no interior dos grãos. Na verdade, os contornos de grãos são mais abertos e desordenados; assim, a organização dos átomos pode ser vista consistindo de duas “fases”, a do contorno e a do interior dos grãos (AIFANTIS, HACKNEY e MILLIGAN, 1995).

Conforme as dimensões das nanopartículas são reduzidas, especialmente no intervalo de 1 a 15 nm, os efeitos do tamanho e de superfície são cada vez mais notáveis. Entre estes efeitos, destaca-se o confinamento de elétrons, observado em nanopartículas metálicas e semicondutoras, observando os efeitos quânticos no material, notados através das propriedades magnéticas, Óticas e de

condução eletrônica, bem como algumas propriedades termodinâmicas, como a capacidade térmica (BOROVITSKAYA, 2002).

Figura 3 - Representação esquemática de um material nanoestruturado, diferenciando os átomos do interior dos grãos (em preto) dos átomos que estão nos contornos de grão (em branco) (AIFANTIS, HACKNEY e MILLIGAN, 1995).

O tamanho do pó refere-se à dimensão da partícula, como pode ser observado por diferentes técnicas de imagem, tais como a microscopia eletrônica de varredura (MEV), a microscopia eletrônica de transmissão (MET). Pode-se ter também uma informação indireta a respeito do tamanho de partículas por meio da área específica do material. Para a caracterização de materiais nanoestruturados, especificamente no que se refere à determinação da área específica de pós cerâmicos, metálicos ou poliméricos, normalmente utiliza-se método BET, método que leva este nome em homenagem aos seus idealizadores, Brunauer, Emmet e Teller. O método BET utiliza dados da absorção física de um gás a baixa temperatura, sendo que a amostra deve passar primeiramente por um processo de secagem para posteriormente realizar-se o ensaio de adsorção. Em geral o gás utilizado é o nitrogênio, e a adsorção se dá no seu ponto de ebulição (77,4 K) (BRUNAUER, EMMET e TELLER 1938).

A partícula a ser analisada pode ser uma simples unidade, por exemplo, um único cristal, ou pode ser formada de sub-unidades. As pequenas sub-unidades são definidas como partículas primárias e os agregados dessas partículas são frequentemente chamados de partículas secundárias (EDELSTEIN e CAMMARATA, 1996), conforme mostrado na Figura 4.

Figura 4 - Representação esquemática de uma partícula, mostrando as partículas primárias e secundárias. (EDELSTEIN e CAMMARATA, 1996)

A medição do tamanho de partícula via MEV determina somente o tamanho das partículas secundárias devido às dificuldades associadas com a resolução permitida pela técnica. Para os materiais cristalinos, o tamanho das nanopartículas primárias pode ser estimado através do alargamento do pico de difração de raios X ou eventualmente determinado por MET. Esta última técnica (MET) é a mais direta para a determinação e, em relação à anterior, é menos afetada pelos erros experimentais e/ou propriedades das partículas, como, por exemplo, a deformação de rede (EDELSTEIN e CAMMARATA, 1996). No entanto, como o preparo adequado das amostras normalmente é difícil, seu uso é restrito para o caso onde essa determinação seja estritamente necessária.

II.2 – Óxidos e hidróxidos de alumínio

II.2.1 – Informações Gerais

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante da crosta terrestre, depois do oxigênio e do silício. Esse metal apresenta atualmente uma produção que supera a soma de todos os outros metais não ferrosos, como cobre, chumbo, estanho e níquel. O alumínio não é encontrado na forma metálica na natureza, mas em forma de óxido (alumina Al_2O_3), ou hidróxidos ($\text{Al}(\text{OH})_3$ ou AlOOH), os

quais são os principais componentes químicos de interesse das bauxitas. Segundo o último levantamento publicado em 2016 pelo United States Geological Survey (contendo dados de 2015), o Brasil é o terceiro maior produtor mundial de bauxita com a produção estimada em 34,8 milhões de toneladas (Mton), o que significa algo em torno de 14% da produção mundial. A Austrália é líder em produção, com 78,6 Mton (aproximadamente 32% da produção global), seguida da China com 55 Mton (aproximadamente 22% da produção global) . Já quanto às reservas mundiais de bauxita, elas somam valores em torno de 28 bilhões de toneladas. A Guiné possui a maior reserva, 26,4% do total mundial, seguido pela Austrália (22,1%) e pelo Brasil (9,3%) (USGS, 2016). No Brasil, as principais reservas de bauxita encontram-se no Estado do Pará. De acordo com a Associação Brasileira de Alumínio – ABAL , a MRN – Mineração Rio do Norte (Porto de Trombetas) é a líder na produção de bauxita. No mesmo Estado está localizada a Alumina do Norte do Brasil S.A. – ALUNORTE que beneficia a bauxita extraída pela MRN, sendo a principal produtora de alumínio, detendo grande parte da produção nacional (Tabela I) (ABAL, 2016).

A bauxita é uma rocha de coloração geralmente avermelhada, rica em alumínio, com mais de 40% de alumina (Al_2O_3). A proporção dos óxidos de ferro determina a coloração da rocha. Assim, a bauxita branca contém de 2 a 4% de óxidos de ferro, ao passo que na bauxita vermelha essa proporção atinge 25%. O nome “bauxita” vem da cidade de Le Baux, na França, onde a rocha foi identificada primeiramente em 1821 pelo geólogo Pierre Berthier. Os métodos empregados para a extração da bauxita (lavra) variam de acordo com a natureza dos corpos mineralizados. Em geral a lavra destes minérios é realizada segundo o método, a céu aberto, por tiras ou “*strip mining*” (SAMPAIO, ANDRADE E DUTRA, 2005). Devem ser consideradas três etapas sequenciais na lavra da bauxita por este método: a primeira delas consiste na retirada e armazenamento da vegetação e do solo vegetal, a segunda é o decapeamento, ou seja, a retirada das camadas de solo que cobrem a bauxita e a terceira é a extração da bauxita, previamente descoberta. Fazem-se cortes paralelos no solo seguindo essas três etapas, sendo que as camadas de solo removidas servirão de preenchimento para o corte previamente minerado (SOUZA, 2001).

Tabela I. Produção Nacional de alumina pelo beneficiamento da bauxita (ABAL, 2016).

Composição	2012	2013	2014
Suprimento	35.104,0	33.856,4	35.415,1
Produção	34.987,8	33.848,7	35.409,9
Alcoa Alumínio S.A.	5.315,2	5.506,1	5.273,8
Poços de Caldas (MG)	1.015,2	1.065,4	499,9
Juruti (PA)	4.300,0	4.440,7	4.773,9
MRN - Mineração Rio do Norte S.A. - Oriximiná (PA)	17.132,0	17.274,0	17.280,2
Norsk Hydro Brasil Ltda – Mineração Paragominas S.A.	9.221,4	7.567,2	9.480,8
Votorantim Metais - CBA Itamarati, Cataguases e Mirai (MG)	2.399,2	2.905,2	1.752,9
Outros ¹	920,0	596,2	1.622,2
Importações	116,2	7,7	5,2
Consumo doméstico	24.720,8	23.857,2	20.473,6
Usos metálicos	24.016,7	22.485,3	19.139,4
Outros usos	704,1	1.371,9	1.334,2
Exportações	6.860,7	8.422,2	8.352,9

Unidade: = 1000 toneladas

A bauxita foi identificada pela primeira vez em 1821, como sendo uma rocha sedimentar constituída em sua maior parte por hidróxidos e óxi-hidróxidos de alumínio, especialmente a gibsita $\{\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3\}$ e os polimorfos boemita $\{\gamma\text{-AlO}(\text{OH})\}$ e diásporo $\{\alpha\text{-AlO}(\text{OH})\}$, em proporções que dependem da localização geográfica do minério. As bauxitas encontradas no Brasil, por serem geologicamente recentes, são predominantemente constituídas por gibsita (HUDSON, MISRA e WEFERS, 1998).

O beneficiamento ou processamento da bauxita tem como produto final a alumina, que pode posteriormente sofrer um processo de redução para a obtenção do alumínio metálico. No entanto, a própria alumina já é um material de grande importância para a Engenharia, sendo um dos materiais cerâmicos mais interessantes que existem, tanto por suas inúmeras aplicações, quanto pelas variadas propriedades físicas. A cerâmica à base de alumina é um material de extrema importância tecnológica, sendo empregada em diversos segmentos. A fase cristalina alfa é a estável termicamente. Nos últimos anos, um aumento do foco no desenvolvimento de pós de alumina nanométrica tem recebido expressiva atenção, uma vez que tais materiais têm grande potencial para uso como

revestimentos (HE e SCHOENUNG, 2002), abrasivos (MIMANI, 2000), suportes de catalisadores (BREEN, BURCH e COLEMAN, 2002), isoladores térmicos (EASTMAN *et al.*, 1998), prevenção à poluição (KHALEEL, KAPOOR e KLABUNDE, 1999) , agentes de sinterização de cerâmicos (HELLMIG , CASTAGNET e FERKEL, 1999), materiais biocompatíveis para compósitos em aplicações médicas e dentárias (SIEGEL e WEBSTER, 1999; GUTWEIN e WEBSTER, 2004) e nanocompósitos para aplicações estruturais (ZHANG e SINGH ,2004; ARUNA e RAJAM, 2004) e para aplicações elétricas (LEE, HA e KIM, 2001; LI, GAO e GUO, 2003).

Esta variedade de aplicações da alumina também é resultado da particularidade da mesma poder existir em uma grande variedade de estruturas metaestáveis, chamadas de aluminas de transição (as chamadas aluminas χ , κ , γ , δ , η e θ) bem como na fase estável α -Al₂O₃. Este polimorfismo pode ser classificado pela estrutura da sub-rede de oxigênio e também por como se dá a distribuição de íons de alumínio na sub-rede, se a mesma acontece em sítios intersticiais tetraédricos ou octaédricos (LEJUS, 1964). Assim, na α -Al₂O₃, a sub-rede de oxigênio é hexagonal compacta (HC), estruturada com $2/3$ dos sítios octaédricos ocupados com cátions, enquanto as aluminas de transição (γ , δ , η e θ) tem um arranjo cúbico de face centrada (CFC) dos átomos de oxigênio e cátions presentes em várias proporções em posições tanto octaédricas quanto tetraédricas.

Dados relativos às curvas de difração de raio X características das diferentes aluminas (de transição e alfa) e dos hidróxidos de alumínio são apresentados nas Tabelas II - IV. Curvas de difração obtidas a partir de aluminas de transição de referência da ALCOA obtidas no LPSS são apresentadas nas Figuras 5 e 6.

Tabela II – Dados de difração de raios-X de hidróxidos de alumínio.

Baierita $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ ICDD 20-0011				Gibbsite $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ ICDD 33-0018				Nordstrandita Al(OH)_3 ICDD 24-0006				Diásporo $\alpha\text{-AlOOH}$ ICDD 05-0355				Boemita $\gamma\text{-AlOOH}$ ICDD 21-1307			
d	2 θ	I _{rel}	hkl	d	2 θ	I _{rel}	hkl	d	2 θ	I _{rel}	hkl	d	2 θ	I _{rel}	hkl	d	2 θ	I _{rel}	hkl
4,710	18,840	90	001	4,859	18,283	100	002	4,790	18,523	100	010	4,710	18,824	13	020	6,110	14,485	100	020
4,350	20,416	70	020	4,371	20,300	70	110	4,320	20,559	25	001	3,990	22,261	100	110	3,164	28,181	65	120
4,140	21,463	2	011	4,319	20,549	50	200	4,210	21,102	18	10 $\bar{1}$	3,214	27,732	10	120	2,346	38,336	55	031
3,290	27,103	2	120	3,359	26,515	17	20 $\bar{2}$	4,160	21,359	12	100	2,558	35,049	30	130	1,980	45,788	6	131
3,200	27,880	30	111	3,312	26,896	30	11 $\bar{2}$	3,890	22,861	12	110	2,434	36,897	3	021	1,860	48,929	30	051
2,699	33,192	4	121	3,183	28,011	25	112	3,610	24,660	8	$\bar{1}$ $\bar{1}$ 1	2,386	37,667	5	101	1,850	49,211	25	200
2,531	35,466	2	200	3,105	28,725	13	10 $\bar{3}$	3,430	25,977	6	011	2,356	38,165	8	040	1,770	51,594	6	220
2,510	35,73	2	130	2,466	36,407	25	31 $\bar{1}$	3,030	29,479	4	0 $\bar{1}$ 1	2,317	38,833	56	111	1,662	55,222	14	151
2,464	36,464	2	031	2,452	36,616	40	021	2,848	31,410	4	$\bar{1}$ 11	2,131	42,379	52	121	1,527	60,588	6	080
2,430	36,993	2	210	2,422	37,083	15	004	2,710	33,054	2	$\bar{1}$ 10	2,077	43,536	49	140	1,453	64,029	16	231
2,356	38,199	4	002	2,385	37,684	55	311	2,501	35,906	2	$\bar{2}$ $\bar{1}$ 1	1,901	47,805	3	131	1,434	64,980	10	002
2,274	39,663	2	012	2,347	38,318	4	121	2,480	36,221	12	111	1,815	50,223	8	041	1,412	66,121	2	180
2,222	40,601	100	201	2,290	39,314	15	31 $\bar{2}$	2,455	36,602	8	101	1,733	52,778	3	150	1,396	66,978	2	022
2,186	41,299	2	220	2,246	40,108	20	022	2,393	37,586	24	$\bar{2}$ 01	1,712	53,476	15	211	1,383	67,692	6	171
1,168	41,658	2	040	2,192	41,140	2	12 $\bar{2}$	2,333	38,590	6	$\bar{1}$ 21	1,678	54,649	3	141	1,369	68,480	2	260
2,164	41,739	2	$\bar{2}$ 11	2,165	41,691	27	312	2,271	39,687	30	$\bar{1}$ $\bar{1}$ 2	1,633	56,287	43	221	1,312	71,904	16	251
2,156	41,901	2	211	2,085	43,374	4	114	2,217	40,696	4	210	1,608	57,242	12	240	1,303	72,479	4	122
2,073	43,663	2	112	2,049	44,167	40	31 $\bar{3}$	2,146	42,105	4	$\bar{1}$ 12	1,570	58,761	4	060	1,224	77,999	2	142
1,993	45,512	2	140	2,023	44,754	3	22 $\bar{2}$	2,113	42,795	2	$\bar{2}$ $\bar{1}$ 2	1,522	60,806	6	231	1,209	79,155	2	320
1,983	45,754	4	221	1,994	45,440	28	023	2,074	43,641	4	$\bar{2}$ 21	1,480	62,723	20	151	1,178	81,671	4	280
1,969	46,098	2	041	1,964	46,192	6	12 $\bar{3}$	2,016	44,964	25	121	1,431	65,131	7	250	1,171	82,256	< 2	062
1,917	47,424	2	122	1,964	46,192	6	222	1,991	45,560	2	0 21	1,423	65,542	12	002	1,161	83,138	4	1100
1,904	47,768	2	$\bar{2}$ 30	1,920	47,306	15	123	1,975	45,950	2	1 $\bar{1}$ 1	1,400	66,759	6	241	1,134	85,600	6	202
1,835	49,683	2	141	1,804	50,548	30	32 $\bar{2}$	1,945	46,700	6	220	1,376	68,080	16	061	1,115	87,373	2	222
1,826	49,945	2	032	1,752	52,175	30	024	1,902	47,821	20	211	1,340	70,173	5	112	1,092	89,753	< 2	331
1,765	51,796	2	231	1,737	52,667	4	12 $\bar{4}$	1,877	48,499	2	0 $\bar{1}$ 2	1,329	70,841	6	330	1,046	94,864	2	082
1,723	53,156	40	202	1,697	53,997	4	124	1,821	50,091	2	$\bar{1}$ 20	1,304	72,411	3	301	1,028	97,047	2	351
1,695	54,105	40	212	1,685	54,424	30	314	1,804	50,596	4	$\bar{2}$ $\bar{2}$ 2	1,289	73,390	6	311	,9903	102,124	< 2	262
1,688	54,348	2	212	1,658	55,383	9	130	1,784	51,204	14	$\bar{1}$ 20	1,279	74,059	1	251	,9818	103,360	< 2	1120
1,656	55,488	2	310	1,658	55,383	9	22 $\bar{4}$	1,715	53,424	2	022	1,256	75,651	4	321	,9506	108,252	2	371
1,646	55,854	2	$\bar{2}$ 40	1,593	57,851	7	41 $\bar{4}$	1,704	53,796	2	$\bar{2}$ 10	1,243	76,584	5	132	,9310	111,659	2	033
1,641	56,039	2	150	1,587	58,095	7	31 $\bar{5}$	1,668	55,054	4	122	1,218	78,453	2	042	,9247	112,817	2	400
1,628	56,527	2	051	1,574	58,605	8	50 $\bar{3}$	1,653	55,597	4	$\bar{3}$ $\bar{1}$ 2	1,204	79,545	4	331	,9105	115,558	2	282
1,600	57,608	2	222	1,574	58,605	8	230	1,632	56,376	2	103	1,178	81,642	1	080	,9023	117,230	2	1102
1,572	58,733	10	320	1,553	59,494	3	20 $\bar{6}$	1,616	56,985	2	203	1,174	82,013	7	142	,8937	119,061	2	0131
1,554	59,481	2	241	1,485	62,512	4	21 $\bar{6}$	1,598	57,687	6	$\bar{2}$ $\bar{1}$ 3	1,141	84,937	3	341	,8907	119,720	2	053
1,523	60,818	8	142	1,485	62,512	4	232	1,572	58,733	4	302	1,100	88,860	1	152	,8660	125,613	< 2	153
1,520	60,951	2	142	1,458	63,800	30	324	1,560	59,230	2	031	1,092	89,686	3	410	,8607	127,003	2	431
1,492	62,221	2	321	1,458	63,800	30	330	1,547	59,778	6	$\bar{1}$ $\bar{1}$ 3					,8316	135,719	2	233
1,484	62,594	2	232	1,441	64,653	18	41 $\bar{5}$	1,517	61,085	7	0 $\bar{2}$ 2					,8286	136,750	4	451
1,478	62,877	2	232	1,412	66,149	19	33 $\bar{2}$	1,479	62,830	6	310					,8180	140,665	2	173
1,457	63,889	2	330	1,402	66,650	13	31 $\bar{6}$	1,465	63,500	2	221					,8026	147,370	2	253
1,445	64,484	12	060	1,381	67,817	6	332	1,441	64,685	14	320								
1,431	65,192	8	250	1,362	68,883	10	02 $\bar{6}$	1,430	65,244	5	013								
1,420	65,761	2	$\bar{1}$ 23	1,331	70,718	7	126	1,404	66,607	3	$\bar{3}$ 03								
1,416	65,970	2	123	1,325	71,111	4	22 $\bar{6}$	1,388	67,477	2	$\bar{1}$ 31								
1,397	66,985	2	052	1,300	72,681	3	41 $\bar{6}$	1,370	68,486	1	312								
1,392	67,257	2	331	1,232	77,430	3	62 $\bar{2}$	1,365	68,772	< 1	032								
1,381	67,865	6	061	1,227	77,797	2	334												
1,370	68,486	2	251	1,216	78,613	6	425												
1,368	68,600	2	251	1,216	78,613	6	240												
1,358	69,176	2	312	1,212	78,954	7	142												
1,348	69,763	2	242	1,179	81,581	4	11 $\bar{8}$												
1,333	70,665	2	133	1,145	84,541	4	62 $\bar{4}$												
1,320	71,467	18	213	1,093	89,589	3	440												
1,311	72,034	2	322	1,083	90,719	4	63 $\bar{2}$												
1,305	72,417	2	322																
1,227	74,268	2	223																
1,265	75,093	2	400																
1,254	75,868	2	260																
1,242	76,733	2	332																
1,237	77,101	2	332																
1,235	77,249	2	143																
1,233	77,397	2	143																
1,232	77,472	2	062																
1,223	78,150	2	401																
1,212	78,997	8	261																
1,199	80,025	2	071																
1,170	82,430	6	351																
1,161	83,211	2	342																
1,159	83,387	2	430																
1,137	85,377	2	024																

Tabela III – Dados de difração de raios X de alumina-alfa e de aluminas de transição da série chi: aluminas chi e kappa (radiação Cu-K α).

Coríndon α - Al ₂ O ₃ ICDD 43-1484				Aluminas da série χ – empacotamento hc dos oxigênios															
				Alumina-chi χ - Al ₂ O ₃ ICDD 04-0880				Alumina-chi χ - Al ₂ O ₃ ICDD 13-0373				Alumina-kappa κ - Al ₂ O ₃ ICDD 16-0394				Alumina-kappa ' κ' - Al ₂ O ₃ ICDD 26-0031			
d	2 θ	I _{rel}	hkl	d	2 θ	I _{rel}	hkl	d	2 θ	I _{rel}	hkl	d	2 θ	I _{rel}	hkl	d	2 θ	I _{rel}	hkl
3,4800	25,576	72	012					4,800	18,484	15	100	6,20	14,274	30		4,230	20,984	7	101
2,5510	35,150	98	104					2,880	31,052	25	003	4,50	19,712	20		3,280	27,165	25	102
2,3800	37,767	44	110					2,410	37,311	50	200	4,20	21,136	10		2,546	35,221	35	103
2,1650	41,683	1	006									3,04	29,355	40		2,399	37,457	12	200
2,0860	43,340	100	113					2,120	42,647	50	202	2,79	32,054	60		2,360	38,100	30	112
								1,960	46,322	35	104								
1,9643	46,175	2	202									2,70	33,152	20		2,255	39,947	6	004
1,7401	52,548	48	024					1,395	67,093	100	214	2,57	34,882	80		2,188	42,653	100	202
1,6015	57,498	96	116									2,41	37,280	30		1,876	48,485	60	203
1,5467	59,738	3	211									2,32	38,783	40		1,683	54,475	8	212
1,5149	61,124	4	122									2,26	39,855	10		1,643	55,916	30	204
1,5109	61,303	9	018									2,16	41,784	10		1,553	59,471	14	213
1,4046	66,514	38	214									2,11	42,823	80		1,507	61,479	7	302
1,3739	68,202	57	300									2,06	43,915	30		1,442	64,576	75	205
1,3361	70,411	1	125									1,99	45,545	40		1,386	67,526	70	220
1,2755	74,300	1	208									1,95	46,534	20		1,274	74,402	11	206
1,2391	76,873	17	1010									1,87	48,650	60		1,245	76,442	6	107
1,2342	77,234	10	119									1,82	50,077	30		1,218	78,457	7	313
1,1932	80,415	1	217									1,74	52,551	20		1,200	79,867	2	400
1,1898	80,692	7	220									1,64	56,027	60		1,160	83,217	4	402
1,1601	83,208	1	306									1,54	60,024	10		1,128	86,137	5	008
1,1473	74,348	5	223									1,49	62,258	30		1,115	87,392	5	403
1,1387	85,135	< 1	131									1,45	64,177	30		1,060	93,217	4	404
1,1258	86,347	4	312									1,43	65,185	80		1,051	94,261	5	217
1,1242	86,500	4	128									1,39	67,306	100		1,021	97,952	4	208
1,0990	88,997	8	0210									1,34	70,176	30		0,999	100,897	17	405
																		6	
1,0827	90,705	2	0012													0,889	120,099		326
1,0783	91,179	10	134													0,875	123,362	14	228
1,0463	94,816	< 1	315													0,869	124,848	9	423
1,0428	95,236	19	226													0,845	131,448	16	2010
1,0177	98,380	2	042													0,842	132,361	16	424
0,9978	101,064	14	2110													0,811	143,533	40	425
0,9855	102,817	< 1	1112													0,800	148,667	25	600
0,9822	103,301	3	404																
0,9733	104,635	< 1	137																
0,9431	109,522	1	321																
0,9412	109,850	< 1	1211																
0,9357	110,815	< 1	232																
0,9348	110,976	4	318																
0,9181	114,068	3	229																
0,9079	116,080	13	324																
0,9053	116,610	10	0114																
0,8994	117,838	8	410																

Tabela IV – Dados de difração de raios X de alumina-alfa e de aluminas de transição da série gama: aluminas gama, eta, delta e teta (radiação Cu-K α).

Coríndon α - Al ₂ O ₃ ICDD 43-1484				Aluminas da série γ – empacotamento cfc dos oxigênios															
				Alumina-gama γ - Al ₂ O ₃ ICDD 10-0425				Alumina-eta η - Al ₂ O ₃ ICDD 04-0875				Alumina-delta δ - Al ₂ O ₃ ICDD 16-0394				Alumina-teta θ - Al ₂ O ₃ ICDD 10-0425			
d	2 θ	I _{rel}	hkl	d	2 θ	I _{rel}	hkl	d	2 θ	I _{rel}	hkl	d	2 θ	I _{rel}	hkl	d	2 θ	I _{rel}	hkl
3,4800	25,576	72	012	4,560	19,466	40	111	4,60	19,279	40	111	7,600	11,644	4	101	5,7000	15,546	2	200
2,5510	35,150	98	104	2,800	31,962	20	220	2,80	31,936	20	220	6,400	13,837	4	102	5,4500	16,263	10	001
2,3800	37,767	44	110	2,390	37,635	80	311	2,40	37,441	60	311	5,530	16,027	4	103	4,5400	19,553	18	201
2,1650	41,683	1	006	2,280	39,524	50	222	2,27	39,672	30	222	5,100	17,388	8	112	2,8370	31,353	880	401
2,0860	43,340	100	113	1,977	45,901	100	400	1,97	46,034	80	400	4,570	19,423	12	113	2,7300	32,805	65	002
1,9643	46,175	2	202	1,520	60,951	30	511	1,52	60,897	20	333	4,070	21,837	12	114	2,5660	34,967	14	111
1,7401	52,548	48	024	1,395	67,093	100	440	1,40	66,761	100	440	3,610	24,660	4	115	2,4440	36,773	60	111
1,6015	57,498	96	116	1,140	85,099	20	444	1,21	79,077	10	533	3,230	27,616	4	213	2,3150	38,902	45	401
1,5467	59,738	3	211	1,027	97,290	10	731	1,14	85,015	20	444	3,050	29,281	4	214	2,2570	39,944	35	202
1,5149	61,124	4	122	0,989	102,425	10	800	1,03	96,808	10	553	2,881	31,041	8	117	2,0190	44,893	45	112
1,5109	61,303	9	018	0,884	121,398	10	840					2,728	32,829	30	222	1,9544	46,463	8	601
1,4046	66,514	38	214	0,806	146,058	20	844					2,601	34,481	25	118	1,9094	47,624	30	600
1,3739	68,202	57	300									2,460	36,525	60	312	1,7998	50,723	14	510
1,3361	70,411	1	125									2,402	37,440	16	225	1,7765	51,436	6	602
1,2755	74,300	1	208									2,315	38,902	8	314	1,7376	52,675	4	403
1,2391	76,873	17	1010									2,279	39,542	40	226	1,6807	54,604	2	601
1,2342	77,234	10	119									2,160	41,820	4	322	1,6216	56,770	6	203
1,1932	80,415	1	217									1,986	45,681	75	400	1,5715	58,754	2	113
1,1898	80,692	7	220									1,953	46,498	40	402	1,5426	59,966	25	313
1,1601	83,208	1	306									1,914	47,503	12	229	1,5120	61,308	6	603
1,1473	74,348	5	223									1,827	49,915	4	405	1,4883	62,393	25	113
1,1387	85,135	< 1	131									1,810	50,417	8	319	1,4526	64,106	25	020
1,1258	86,347	4	312									1,628	56,527	8	3111	1,4264	65,429	10	710
1,1242	86,500	4	128									1,604	57,451	4	2212	1,3883	67,461	100	403
1,0990	88,997	8	0210									1,538	60,164	8	1015				
1,0827	90,705	2	0012									1,517	61,085	16	4010				
1,0783	91,179	10	134									1,456	63,939	8	2015				
1,0463	94,816	< 1	315									1,407	66,447	50	525				
1,0428	95,236	19	226									1,396	67,039	100	3114				
1,0177	98,380	2	042																
0,9978	101,064	14	2110																
0,9855	102,817	< 1	1112																
0,9822	103,301	3	404																
0,9733	104,635	< 1	137																
0,9431	109,522	1	321																
0,9412	109,850	< 1	1211																
0,9357	110,815	< 1	232																
0,9348	110,976	4	318																
0,9181	114,068	3	229																
0,9079	116,080	13	324																
0,9053	116,610	10	0114																
0,8994	117,838	8	410																

Fichas JCPDS – ICDD – International Centre for Diffraction Data © 1995

Figura 5 - Curvas de DRX das aluminas de transição da série χ obtidas no LPSS (reproduzidas do trabalho de Vieira Coelho, 2008).

Figura 6 Curvas de DRX das aluminas de transição da série γ e da alumina- η obtidas no LPSS (reproduzidas do trabalho de Vieira Coelho, 2008).

O método mais utilizado comercialmente para a obtenção de alumina é o processo Bayer, que consiste na moagem da bauxita e na sua digestão em solução de hidróxido de sódio, o que permite a separação do aluminato de sódio, que é solúvel nessa solução aquosa a quente, segundo a equação a seguir:

Os demais componentes da bauxita são, então, separados por sedimentação, obtendo-se o rejeito denominado lama vermelha. Após a digestão e separação da lama vermelha, a solução saturada com aluminato de sódio é adicionada com grãos (“sementes”) de hidróxido de alumínio Al(OH)_3 , o que faz com que todo o aluminato se precipite na forma deste hidróxido. O tamanho das sementes, além das condições de precipitação, é fundamental na obtenção de uma distribuição ótima de tamanho de partículas do hidróxido de alumínio. O material precipitado é então separado, lavado para eliminação de sódio, e calcinado para obtenção do óxido de alumínio com pureza de cerca de 99%. A calcinação da alumina para utilização como matéria-prima cerâmica ocorre a cerca de 1200°C, o que também ajuda na redução do teor de Na_2O do material. Na verdade, a temperatura de calcinação da alumina pode ser reduzida pela utilização de mineralizadores (principalmente fluoretos), que permitem a transformação do hidróxido de alumínio em alumina- α em temperaturas mais baixas. Entretanto, a adição de mineralizadores durante a etapa de calcinação pode comprometer características do material após sinterização, como densidade e tamanho de grão (REED, 1995).

II.2.2 – Corindon

O corindon, de nome provavelmente derivado do sânscrito “kuruvinda”, ou seja, “rubi” (WEBMINERAL, 2013), se refere ao óxido de alumínio puro, termodinamicamente estável, existente na natureza, conhecido também como alumina-alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), corindo ou corundum. Este material, por ser a fase mais comum, é muitas vezes referenciada apenas como alumina. Destaca-se pelas elevadas resistências ao calor e corrosão combinadas com elevada resistência mecânica, características muito desejáveis em aplicações estruturais. Ele

cristaliza na forma de célula unitária hexagonal com simetria trigonal, e a sua estrutura é referência em cristalografia para muitos outros compostos que apresentam estrutura cristalina similar (CHIANG; BIRNIE E KINGERY, 1997). A alumina- α pode também ser sintetizada através do tratamento térmico de hidróxidos e de outros compostos de alumínio em temperaturas normalmente superiores a 1000°C-1100°C, sendo que a conversão do composto de partida para alumina- α depende não somente da natureza química, do teor das impurezas presentes em sua composição e da estrutura (cristalina ou não), mas também do tamanho e morfologia de suas partículas e de variáveis do processo de calcinação (velocidade de aquecimento, temperatura final atingida, tempo de residência ou patamar de queima e atmosfera sob a qual se dá a reação).

Pós de alumina- α podem ser sinterizados para a fabricação de produtos cerâmicos policristalinos, que possuem um mercado de expressiva importância, tanto em termos de valor comercial, quanto em termos de diversidade técnica das aplicações dos produtos. Este processo gera uma gama de materiais de grande importância em diversas aplicações tais como: isolantes elétricos e placas de suportes de circuitos eletrônicos, guias para fios em máquinas têxteis, aplicações médicas (implantes dentários e ósseos), e aplicações em coletes à prova de balas e blindagens de veículos militares (HART, 1990; DÖRRE e HÜBNER, 1984).

Além disto, os pós de alumina com tamanhos de partículas na escala nanométrica tem despertado interesse dentro da Engenharia dos Materiais pois estes pós atendem às solicitações do mercado em expansão das cerâmicas porosas para membranas de ultrafiltração e suportes de catalisadores. Nestas aplicações, a α -Al₂O₃ é a preferida, uma vez que este material é quimicamente muito mais resistente do que as aluminas de transição (BAGWELL e MESSING, 1996).

II.2.3 – Aluminas de Transição

A desidroxilação térmica de hidróxidos de alumínio produz aluminas (óxidos de alumínio) cristalinas denominadas “aluminas de transição”. Existem cinco hidróxidos de alumínio cristalinos: três de fórmulas $\text{Al}(\text{OH})_3$, cujos nomes são gibbsite, baierita e nordstrandita (SOUZA SANTOS, 1985a), e dois de fórmula AlOOH – boemita e diásporo (SOUZA SANTOS, 1985b). Estes cinco hidróxidos cristalinos podem ser naturais ou sintéticos. Mais detalhes a respeito dos hidróxidos de alumínio serão mencionados mais adiante neste texto.

Algumas dessas aluminas de transição, por sua vez, transformam-se, pelo aquecimento, em outras aluminas de transição. Acima de 1000°C , todas elas se transformam na alumina- α , que tem a estrutura cristalina do mineral corindon (SOUZA SANTOS, 1984). São encontrados diferentes caminhos, fases e propriedades no processo de obtenção de alumina- α . As aluminas que apresentam formas de transição até a cristalização da alumina- α , recebem o nome de aluminas de transição e são designadas pelas letras gregas: gama (γ), delta (δ), teta (θ), chi (χ) e kapa (κ), que estão associadas principalmente à temperatura de calcinação, atmosfera presente durante a calcinação, tipo e granulometria do hidróxido de partida (DARRAGH, 1982; RUAN *et al.*, 2002). As aluminas de transição não existem na natureza, sendo somente obtidas a partir da decomposição por aquecimento dos hidróxidos e de outros compostos tais como cloreto, nitrato e sulfatos de alumínio; alúmen de amônio; formato e hidroxiacetato de alumínio (SOUZA SANTOS, P., SOUZA SANTOS, H. e TOLEDO, 2000).

O grupo de óxidos e hidróxidos de alumínio tem uma variedade de propriedades, as quais lhes conferem ampla aplicação industrial. Esses materiais apresentam pequenos tamanhos de partícula e consequente elevada área específica. Além disso, a natureza físico-química das superfícies das aluminas de transição faz com que esses materiais sejam muito adequados para uso na indústria como adsorventes, catalisadores e suportes de catalisadores, componentes na formulação de tintas e vernizes e como abrasivos suaves. Existem centenas de aplicações em catálise que podem utilizar ou que realmente

utilizam essas aluminas como catalisadores, como suportes ou ligantes de catalisadores, ou como adsorventes. A Tabela IV , adaptada do trabalho de OBERLANDER (1984), lista as categorias mais importantes de aplicações de catalisadores onde as aluminas demonstraram serem materiais adequados.

Tabela V – Uso de aluminas em Catálise (adaptada do trabalho de Oberlander, pág.71,1984).

APLICAÇÃO	FUNÇÃO DA ALUMINA	EXEMPLO
Alquilação	Catalisador	Fenol
Desidratação	Catalisador	Ácido Fórmico
Desidrogenação	Suporte	Hidrocarbonetos
Isomerização	Catalisador	I-Metilciclohexano
	Suporte	Isoftalatonitrila
Hidrogenação	Catalisador	Etileno
	Suporte	Benzeno
Hidrodessulfurização	Suporte	Refino de Petróleo
Hidrodenitrogenação	Suporte	Refino de Petróleo
Reforma e ciclização	Catalisador	Fenolhidrozona
	Suporte	Ciclohexano
Craqueamento	Catalisador	Hidrocarbonetos
	Suporte	Nafta
Hidratação	Catalisador	Etil Éter
	Suporte	Álcoois Insaturados
Polimerização	Catalisador	Ciclo-olefinas
	Suporte	Óxido de Etileno
Oxidação parcial	Suporte	Óxido de Etileno
Diversos		
Catalisador processo Claus	Catalisador	Enxofre
Catalisadores p/automóveis	Suporte	Platina
Síntese de metanol	Suporte	CuO-ZnO
Redução c/ gás d'água (" Water gas shift ")	Suporte	CuO-ZnO
Oxi-cloração	Suporte	<u>CuCl₂</u>

II.2.3.1 – Estruturas Cristalinas das Aluminas de Transição

A alumina apresenta fases cristalinas diferentes, que são variantes estruturais, chamadas de aluminas de transição. Dependendo do método de preparação, os óxidos e hidróxidos de alumínio podem formar desde partículas discretas (com tamanhos na escala nanométrica até micrométrica) até redes “poliméricas” tridimensionais (CHAIM,1992).

As estruturas cristalinas das aluminas de transição são definidas, em primeiro lugar, pelo tipo de empacotamento compacto dos ânions oxigênio, que pode ser cúbico de face centrada (CFC) ou hexagonal compacto (HC).

O seguinte texto, que explica as características das aluminas de transição, constitui um resumo da revisão a respeito do tema “aluminas de transição” apresentado no trabalho de VIEIRA COELHO (2008).

As aluminas **gama** (γ) e **eta** (η) são descritas na literatura como apresentando uma estrutura similar à do espinélio, porém defeituosa. A estrutura ideal de um espinélio AB_2O_4 é representada por um arranjo CFC de ânions oxigênio, no qual os cátions A ocupam algumas das posições tetraédricas disponíveis (8 em 64), e os cátions B ocupam algumas das posições octaédricas disponíveis (16 de 32). O modelo estrutural mais aceito para as aluminas gama e eta é relacionado ao modelo cúbico do espinélio ideal (parâmetros de rede $a=b=c$; ângulos da célula unitária $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$), porém apresentando alguma distorção tetragonal (sistema tetragonal: $a=b\neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$). Os ânions oxigênio (32 por cela unitária) estão situados aproximadamente num arranjo CFC compacto, que não é perfeito devido à presença de uma certa quantidade de hidroxilas; SOLED (1983) postula mesmo que a presença de hidroxilas é importante para a estabilidade da estrutura dessas aluminas, sendo que o seu número seria igual aos das lacunas catiônicas. Os cátions de alumínio ($21\frac{1}{3}$ para respeitar a estequiometria Al_2O_3) estão distribuídos em posições octaédricas e tetraédricas.

É citado também no referido trabalho que na alumina- γ e também na alumina- η o reticulado dos cátions alumínio ocupando posições octaédricas e

tetraédricas apresenta lacunas: essas lacunas de alumínio estariam distribuídas de forma aleatória somente em posições tetraédricas, e dessa forma o arranjo dos cátions alumínio seria desordenado em relação ao mesmo arranjo em um espinélio ideal. A diferença entre as aluminas gama e eta seria a de que o arranjo de ânions oxigênio na alumina- γ , segundo determinado por difração eletrônica de área selecionada (DEAS) por LIPPENS e DE BOER (1964), é mais ordenado do que o mesmo arranjo na alumina- η .

Ainda no texto de VIEIRA COELHO (2008), é citado que uma das estruturas da alumina- δ mencionadas na literatura é relacionada com a estrutura da alumina- γ (a de cela unitária tetragonal); a sua ordem a longa distância é maior, de modo que a cela unitária pode ser descrita como sendo um bloco triplo de espinélio, no qual as lacunas catiônicas estariam ordenadas . (LIPPENS, 1961; LIPPENS e DE BOER, 1964; WEFERS e MISRA, 1987). Essa estrutura é observada quando a alumina- δ é originada a partir da transformação térmica de alumina- γ , originada por sua vez de transformação térmica de boemita ou de pseudoboemita.

A alumina- θ apresenta a simetria monoclínica ($a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma \neq 90^\circ$), sendo um isomorfo estrutural do β - Ga_2O_3 . Sua estrutura pode ser considerada como sendo intermediária entre aquela de empacotamento compacto CFC das aluminas de transição da sua série e a estrutura da alumina- α , que apresenta simetria hexagonal (WEFERS; MISRA, 1987); os cátions de alumínio são igualmente distribuídos entre posições octaédricas e tetraédricas (LEVIN; BRANDON, 1998). Ainda segundo esses autores, existem três outras aluminas de transição, monoclínicas como a alumina- θ , que são as aluminas θ'' , λ e θ' ; a alumina- λ foi observada em Al_2O_3 depositada por plasma e em alumínio metálico oxidado termicamente; a alumina- θ' foi observada em filmes de Al_2O_3 obtidos por deposição anódica recozidos e a alumina θ'' foi identificada também em filmes depositados por plasma. Baseados nesses resultados, todas essas quatro fases monoclínicas (θ , λ , θ' e θ'') foram assumidas como sendo originárias da alumina- γ , por meio do aumento da ordenação das posições dos Al^{3+} . uma vez que a estrutura dos ânions oxigênio é praticamente a mesma tanto na alumina- γ , quanto nessas outras quatro aluminas LEVIN e BRANDON (1998) .

Segundo BRINDLEY e CHOE (1961), a estrutura da alumina- χ (χ), a primeira das três estruturas de aluminas de transição baseadas no empacotamento HC dos ânions oxigênio, é considerada como possuindo camadas, com um arranjo de ânions oxigênio herdado do arranjo de hidroxilas da gibsita. Os cátions Al^{3+} ocupam somente sítios octaédricos entre as camadas de oxigênio, e o empilhamento das camadas ao longo do eixo cristalográfico c é bastante desordenado.

Segundo OKUMIYA *et al.* (1971), a estrutura da alumina- κ é descrita em termos de um arranjo hexagonal compacto de ânions oxigênio (herdado da tohdita), no qual os cátions Al^{3+} estão dispostos de forma aleatória tanto em posições octaédricas, quanto em posições tetraédricas. LEVIN e BRANDON (1998) mencionam que a estrutura da alumina- κ , que tem considerável importância quando se trata da tecnologia de deposição de filmes de alumina a partir de fase vapor (CVD – “*Chemical Vapor Deposition*”), foi considerada por muitos anos como sendo hexagonal tal como descrito por BRINDLEY e CHOE (1961) E OKUMIYA *et al.*, (1971). No entanto, é apontado também nesse trabalho que Liu e Skogsmo (1991) mostraram que na verdade a simetria da estrutura dessa fase é ortorrômbica; a simetria pseudo-hexagonal dessa fase resulta da coexistência de três variantes ortorrômbicas relacionadas através de maclas (“*twins*”), rotacionadas de 120° umas em relação às outras.

A revisão feita por VIEIRA COELHO (2008) aponta que uma alumina de transição com estrutura bastante desordenada também pode ser obtida através do aquecimento muito rápido de hidróxidos de alumínio também conhecido como “*flash calcination*” (aquecimento em leito fluidizado, em temperaturas maiores que 800°C) ou então através do aquecimento sob vácuo de gibsita na faixa de 300°C - 450°C : este material é denominado por WEFERS e MISRA (1987) de alumina- ρ , a qual sob aquecimento transforma-se na alumina- η .

II.2.4 – Hidróxidos de Alumínio

Os hidróxidos de alumínio podem existir em diferentes formas cristalinas, além de sua fase amorfa. As condições nas quais a precipitação do hidróxido de alumínio ocorre são de grande importância na determinação do tipo de hidróxido de alumínio (tipo de polimorfo) a ser formado. Os hidróxidos de alumínio cristalinos subdividem-se em duas classes, os tri-hidróxidos de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, e os oxi-hidróxidos de alumínio, $\text{AlO}(\text{OH})$. Os tri-hidróxidos de alumínio são a baierita, a gibbsite e a nordstrandita, enquanto os oxi-hidróxidos são a boemita e o diásporo (WEFFERS; MISRA, 1987).

Além desses cinco, existe a tohdita ($5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), que é uma alumina hidratada descrita por Yamaguchi e colaboradores, que a sintetizaram em condições hidrotérmicas na década de 1960 (YAMAGUCHI, YANAGIDA e ONO 1964; 1966). Um mineral similar à tohdita foi identificado nos bauxitos de Weipa, no nordeste da Austrália, por Tilley e Eggleton (1996).

Além desses materiais cristalinos, há também um hidróxido de alumínio amorfo à difração de raios X, porém cristalino à difração de elétrons denominado pseudoboemita; este material somente é obtido por síntese. (SOUZA SANTOS *et al.*, 2000).

Uma revisão a respeito das posições ocupadas pelos cátions Al^{3+} nas estruturas cristalinas dos hidróxidos e oxi-hidróxidos foi publicada por Ramos-Gallardo e Vegas (1996). As propriedades estruturais dos hidróxidos de alumínio são apresentadas na Tabela VI e os seus dados de difração de raios-X estão na Tabela II.

II.2.4.1 – Gibbsite

A gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$, cujo nome foi escolhido em homenagem à George Gibbs (1776-1833), um colecionador de minerais americano, muitas vezes também designada como $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, ou como $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ ou ainda como hidrargilita (GREENWOOD e EARNSHAW, 1997), é um tri-hidróxido que se

destaca dentre os precursores de alumina pois permite a obtenção de muitas aluminas de transição diferentes.

Tabela VI – Propriedades estruturais dos hidróxidos de alumínio (reproduzido da compilação existente em WEFERS; MISRA, 1987).

Fase	Fórmula	Sistema Cristalino	Moléculas por Cella Unitária	Parâmetros de Rede (nm)			Densidade (g/cm ³)
				a	b	c	
Baierita	α -Al(OH) ₃	monoclínico	2	0,5062	0,8671	0,4713	2,53
Gibbsite	γ -Al(OH) ₃	monoclínico	4	0,8684	0,5078	0,9136	2,42
Gibbsite	γ -Al(OH) ₃	triclínico	16	1,7330	1,0080	0,9730	-----
Nordstrandita	Al(OH) ₃	triclínico	2	0,5114	0,5082	0,5127	-----
Diásporo	AlOOH	ortorrômbico	2	0,4396	0,9426	0,2844	3,44
Boemita	AlOOH	ortorrômbico	2	0,2868	1,2230	0,3692	3,01
Tohdita	5Al ₂ O ₃ .H ₂ O	hexagonal	1	0,5576		0,8768	3,72

Este material é o principal constituinte da bauxita de regiões tropicais, sendo também encontrada em alguns depósitos norte-americanos e europeus. Essa forma cristalina é a principal forma de hidróxido de alumínio obtida durante a etapa de precipitação no processo Bayer. MEGAW (1934) descreve que a gibbsite possui estrutura monoclínica e hábito pseudo-hexagonal tabular. A estrutura da gibbsite se apresenta na forma de camadas de oxigênio com empacotamento HC, com empacotamento aberto entre camadas sucessivas (ver Figura 7). Na extensão lateral das camadas do hexagonal compacto cada um dos cátions Al³⁺ é octaédricamente coordenado por 6 grupos OH, e cada grupo de hidroxila é coordenado por dois cátions Al³⁺ com um sítio octaédrico vago. Os grupos OH de uma camada são dispostos sobre os grupos OH da camada adjacente formando uma estrutura do tipo AB-BA-AB-BA (WEFFERS e MISRA, 1987).

II.2.4.2 – Boemita

A boemita, cujo nome foi escolhido em homenagem ao geólogo e paleontólogo alemão J. Bohm (1857-1938) (WEBMINERAL, 2013), é um dos oxi-hidróxidos de alumínio (AlOOH) mais estáveis à altas temperaturas quando

comparado com os tri-hidróxidos $\text{Al}(\text{OH})_3$, tanto que a gibsita se transforma em boemita por tratamento hidrotérmico. Este mono-hidróxido de alumínio pode ocorrer na Natureza, como constituinte de bauxitos, no entanto, isso não acontece no Brasil, onde os bauxitos são gibsíticos.

Figura 7 - Estrutura idealizada da gibsita vista na direção $[010]$, segundo apresentada por Megaw(1934) (figura adaptada do trabalho de Schroeder e Melear (1999))

A boemita cristaliza em células ortorrômbicas e é formada pelo empilhamento de folhas octaédricas de $\text{AlO}(\text{OH})$ com os íons de oxigênio localizados nas folhas (OI) ou na suas superfícies (OII). Os íons de alumínio localizado no centro de octaedros estão rodeadas por quatro (OI) e dois (OII). Uma representação esquemática da estrutura da boemita é dada na Figura 8.

Os cristais têm forma de fitas ou ripas com perfil hexagonal, têm dimensões micrométricas e é comum somente poderem ser observados por microscopia eletrônica de transmissão. São caracterizados por difração de raios-X através da reflexão basal característica $d(020) = 6,12\text{\AA} = 0,612\text{nm}$ (WEFERS e MISRA, 1987).

Boemita pode ser sintetizada por meio de uma reação química no estado sólido, quando cristais de gibsita são aquecidos entre 100°C e 300°C . A velocidade de aquecimento e os cristais de gibsita devem ser suficientemente grandes para manter pressões de vapor d'água localizadas elevadas, envolvendo os cristais de gibsita em transformação (BROWN, CLARK e ELLIOT, 1953). Se o

vapor d'água for retirado do sistema e os cristais de gibsita forem micrométricos, forma-se a alumina de transição χ (WEFERS e MISRA, 1987). A boemita “bem cristalizada” preparada por esse método, de desidroxilação térmica, segundo Oberlander (1984, pág. 68), não leva a aluminas- γ com áreas específicas elevadas. O método usual de preparação de “boemita bem cristalizada” é o de síntese hidrotérmica: aquecimento entre 170°C e 230°C, em meio aquoso, de cristais de gibsita Bayer (MISRA, 1986).

Figura 8 - Representação esquemática da estrutura cristalina da boemita (reproduzida de Klein e Hurlbut (1993)).

Na literatura encontram-se diversos estudos relatando síntese apenas na presença de vapor d'água, por exemplo: YAMAGUCHI e SAKAMOTO (1959) relatam a transformação hidrotérmica de gibsita em boemita na presença de vapor d'água a 218°C; MEHTA e KALSOTRA (1991) relatam que na presença de vapor d'água a gibsita começa a se transformar em boemita a 190°C e é completamente transformada em boemita a 250°C; YANAGISAWA *et al.* (2007) relatam que boemita pode ser obtida partir de gibsita com tratamento hidrotérmico à temperatura de 250°C por 6h na presença de vapor d'água somente; JING, QINA e ZHEN (2011) descrevem a formação de boemita a partir de gibsita por meio de tratamento hidrotérmico em água por 12h a 140°C; WINGATE *et al.* (2012) relatam a transformação hidrotérmica da gibsita em boemita em água por meio de um tratamento conduzido a 200°C por 30 minutos. As morfologias típicas das boemitas obtidas por meio desses processos são apresentadas na Figura 9.

Figura 9– (a) Cristais de boemita obtidos a partir de síntese hidrotérmica (250°C; 6h) somente em presença de vapor d’água (YANAGISAWA *et al.*, 2007) ; **(b)** Cristais de boemita obtidos a partir de síntese hidrotérmica (140°C; 12h) somente em presença de vapor d’água (JING, QINA e ZHEN, 2011).

Uma vez que a boemita pode ser preparada a partir da fase líquida por precipitação e/ou por métodos hidrotérmicos, condições experimentais tais como a fonte de alumínio, a natureza do agente precipitante, o pH da solução, a temperatura, as condições de envelhecimento e de secagem devem influenciar no tamanho do cristalito da boemita produzida (OKADA *et al.*, 2002) e também na sua morfologia.

II.2.5 – Síntese hidrotérmica de boemita a partir de gibsit

A síntese de hidróxidos de alumínio e seus produtos de desidroxilação tem sido foco de pesquisas a mais de seis décadas na Escola Politécnica, tendo início no Grupo de Química Industrial do Departamento de Engenharia Química, que deu origem ao Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos (LMPSol), atualmente Laboratório de Matérias-Primas Particuladas Prof. Pêrsio de Souza Santos (LPSS) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP. Alguns desses estudos foram conduzidos em parceria com o Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Física Geral do IFUSP. Um resumo comentado do histórico desses trabalhos pode ser encontrado no trabalho de Vieira Coelho (VIEIRA COELHO, 2008).

Dentre os trabalhos realizados nesse longo tempo dedicado ao estudo dos hidróxidos e óxidos de alumínio, mais recentemente o foco vem sendo colocado

em rotas de síntese hidrotérmica a partir de gibsita comercial produzida pelo processo Bayer.

A síntese hidrotérmica refere-se ao processo de síntese de um composto em solução sob o efeito da temperatura ($> 100^{\circ}\text{C}$) e de pressões superiores a 1 atm. Através deste método, sóis são produzidos por reações químicas em uma solução aquosa ou organo-aquosa sob a aplicação simultânea de calor e pressão (ATAIE, HARRIS e PONTON, 1995; HIRANO e SOMIYA, 1976; COLLINS e SLAMOVIC, 2000).

Yamaguchi e Sakamoto (1959) e Yanagisawa e colaboradores (YANAGISAWA *et al.*, 2007) mencionam que a transformação hidrotérmica gibsita $\rightarrow$ boemita seria favorecida quando esta ocorre em meio alcalino. Segundo Kaya e colaboradores (KAYA *et al.*, 2002), o pH tem uma influência preponderante, pois quando o pH inicial da suspensão na autoclavagem varia de valores baixos (ácido) para altos (alcalino), a morfologia das partículas de boemita muda: as partículas de boemita sintetizadas sob condições ácidas (pH = 2) são alongadas, tendo uma seção transversal com dimensões de cerca de 50 nm, mudando a morfologia das partículas, de fibrilas para plaquetas hexagonais alongadas (com uma dimensão máxima da face com cerca de 40 nm e uma espessura de aproximadamente 5 nm), quando o pH é elevado para valores acima de 8. Ainda segundo esses autores, a temperatura de síntese e tempo em comparação com o valor inicial de pH tem pouco efeito aparente sobre o tamanho das partículas da boemita produzida.

A literatura indica que o grau de cristalização, o tamanho da partícula e a composição química do material sintetizado são fortemente influenciados pela temperatura, tempo de transformação, pH, força iônica da solução, concentração da solução de partida e o tempo de síntese (BRINKER e SCHERER, 1990).

A necessidade da existência do meio ácido para o crescimento do cristal somente em duas dimensões está possivelmente relacionada à hidrólise do alumínio. Em solução aquosa, o cátion Al^{3+} apresenta uma forte tendência para a hidrólise devido ao seu pequeno raio iônico (0,5 Å) e sua elevada carga. Assim, em solução aquosa, o Al^{3+} é rodeado por seis moléculas de água que são

polarizadas por sua carga. As hidroxilas das ligações de água são, por conseguinte, enfraquecidas, permitindo o desprendimento do próton e o início do processo de hidrólise. O cátion Al^{3+} é hidrolisado em valores de pH acima de 3,0, e pode, como muitos outros cátions, ser hidrolisado para altos valores de R ($R \geq 2,5$; R = relação molar $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$), e ainda formar espécies estáveis em solução (BAES e MESMER, 1976).

O primeiro composto a ser formado na hidrólise de uma molécula de água de coordenação na espécie unitária $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ é a espécie monomérica $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$. Esta reação, denominada por AKITT e ELDERS (1985) de "*self-reaction*" ou "auto-reação", normalmente ocorre em soluções contendo cátions Al^{3+} sem que seja exigida a introdução de uma base.

Se o pH é aumentado pela adição de uma base, mesmo que fraca, (Akitt e Elders chamaram esse processo de "processo de hidrólise forçada"), novas espécies monoméricas como $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ irão aparecer. A natureza destas formas monoméricas é dependente do pH da solução. Assim, é possível encontrar uma série de espécies que vão desde o cátion hexahidratado de alumínio $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, em coordenação octaédrica, até o ânion tetracoordenado $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Todas as espécies monoméricas são descritas na literatura como tendo um processo de formação rápido e reversível (BAES e MESMER, 1976). Com a continuação do aumento do pH, pode haver a formação de espécies oligoméricas ou mesmo poliméricas. A velocidade de formação de espécies polinucleares pequenas e com uma certa estabilidade, como $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ e $[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$, no entanto, é um pouco mais lenta do que a das espécies monoméricas parcialmente hidrolisadas. As espécies poliméricas de maior exposição (formações cristalinas mais alongadas), como pode ser esperado, tem uma cinética de formação ainda mais lenta.

Em geral, dois mecanismos são fornecidos para explicar o processo de polimerização. O primeiro é relativo à formação da estrutura da fase sólida (hidróxido de alumínio) que precipitaria por hidrólise de impulso, o que significa que em altos valores de pH a polimerização seria a partir de espécies catiônicas, de acordo com o mecanismo "*core-links*" inicialmente proposto por SILLEN (1954) e posteriormente complementado por HSU e BATES (1964) e por STOL,

VAN HELDEN e DE BRUYN, (1976), os quais introduziram e melhoraram um modelo denominado “*gibbsite-fragment*” ou “esquema de anéis hexâmeros”.

O modelo “*core-links*” de SILLEN e o modelo “*gibbsite-fragment*”, desenvolvidos juntos, originaram o atual modelo “*core-links*”. Ele dá uma distribuição das espécies de Al alteradas continuamente pelo processo de hidrólise-polimerização, considerando que, por meio da hidroxila do Al, ocorre mudança do monômero ao polímero de acordo com o modelo dos anéis hexâmeros.

No estado sol, o processo de polimerização pode ocorrer até a espécie $\text{Al}_{54}(\text{OH})_{144}^{18+}$, ocorrendo então a precipitação do gel $[\text{Al}(\text{OH})_3]_n$ como gibsite ou baierita (Figura 10), ou seja, a estrutura do polímero do Al-OH na solução é a mesma que a do $\text{Al}(\text{OH})_3$ (HUANG, 1991; HSU, 1986), cujas as unidades básicas são $\text{Al}_6(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{6+}$ (anel hexâmero simples) ou $\text{Al}_{10}(\text{OH})_{22}(\text{H}_2\text{O})_{16}^{8+}$ (anel hexâmero duplo) (SCHUTZ *et al.*, 1987; HSU, DIXON e WEED 1988). (Figura 11). Este modelo não só pode interpretar as várias espécies poliméricas do Al, mas explicar também como o Al monomérico e o Al polimérico são convertidos no gel $[\text{Al}(\text{OH})_3]_n$.

Figura 10 – Hidrólise-polimerização das espécies Al^{3+} de acordo com o modelo dos anéis hexâmeros (“Core-links”) - (HUANG, 1991)

Figura 11 – Estrutura básica das unidades de hexâmetro modelo $\text{Al}_6(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{6+}$ (SCHUTZ *et al.*, 1987; HSU, DIXON e WEED 1988)

O modelo “*core-links*”, não é o único modelo utilizado para descrever o mecanismo de hidrólise-polimerização. Ainda há necessidade de evidências diretas de que o mecanismo proposto no modelo “*core-links*” seria o caminho preferencial de polimerização das espécies Al^{3+} . De qualquer maneira, o modelo “*core-links*” permanece como um modelo bastante aceito para explicar este fenômeno até o momento, especialmente no campo da geoquímica, já que esse modelo está de acordo com a cristalografia da gibsit (LETTERMAN e ASOLEKAR, 1990).

Um outro modelo proposto para a hidrólise é o modelo “*cage-like*” de JOHANSSON (1960, 1962). Nesse modelo, uma pequena quantidade de polímeros de baixo peso molecular seria formada em sequência, ao lado de um polímero predominante; no presente caso seria $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24} + (\text{H}_2\text{O})_n]^{7+}$ também chamado de “ Al_{13} ”. A análise estrutural mostrou que este tridecâmero pode ser visualizado como tendo um núcleo $[\text{AlO}_4]$ tetraédrico central, cercado por 12 unidades $[\text{AlO}_6]$ octaédricas, formando uma espécie de “gaiola” em volta deste núcleo (Figura 12). Esta estrutura é observada em sulfato e selenato de alumínio precipitado a partir de soluções de AlCl_3 hidrolisado (JOHANSSON, 1960). Soluções contendo espécies de alumínio parcialmente hidrolisado são objeto de vários estudos (AKITT e ELDERS, 1985; CHANGUI, 1988; BERTSCH, ANDERSON e LAYTON, 1989; CHANGUI, STONE e VIELVOYE 1990).

Figura 12- Proposta de Estrutura para o íon $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$. O cátion Al^{3+} central em coordenação tetraédrica é cercado por doze cátions Al^{3+} em coordenação octaédrica (BAES e MESMER 1976).

O modelo “*cage-like*” considera que na solução contendo Al^{3+} há somente monômeros, dímeros e polímeros, e segundo este modelo, estas espécies podem ser transformadas uma na outra diretamente (AKITT *et al.*, 1972; BOTTERO *et al.*, 1980; BOTTERO *et al.*, 1987). Visto que a espécie polinuclear de Al^{3+} no modelo “*cage-like*” pôde ser identificada instrumentalmente, este modelo teve grande aceitação como referência no estudo da química dos floculantes (BOTTERO *et al.*, 1987; AKITT e FARTHING, 1981; ALLOUCHE *et al.*, 2000). Entretanto, o referido modelo pôde identificar somente quatro espécies altamente simétricas.

Lu e colaboradores (LU, CHEN e YANG, 1999) identificaram que uma série de produtos da hidrólise dos monômeros e dos polímeros são formadas com variação de “n” ou do pH nas solução de Al^{3+} . Estas espécies são coincidentes com o modelo “*core-links*”. Assim, cada tipo de espécie polimérica transitória do Al (Figura 13) poderia existir sob determinadas circunstâncias.

Figura 13 - Estruturas propostas de possíveis espécies poliméricas de Al^{3+} em solução aquosa. (adaptado de LU, CHEN e YANG 1999)

No trabalho de Rocha (2013), realizado no LPSS, foi iniciado o estudo de uma rota hidrotérmica que resultou em uma boemita bem cristalizada, cujas partículas apresentaram morfologia de ripas. No referido estudo constam dados sobre a transformação hidrotérmica da gibsita em boemita, a 160°C, ao longo do tempo (tempos variando entre 24h e 168h) em três situações distintas:

- em meio reacional constituído somente por água destilada;
- em meio reacional constituído por uma solução aquosa de ácido acético;
- em meio reacional constituído por solução aquosa de ácido nítrico (para observar o efeito de um meio ácido sem a presença de íon acetato).

Segundo DE BOER, FORTUIN e STEGGERDA (1954a;1954b), existem duas formas de transformação da gibsita em boemita na presença de vapor d'água. Na primeira das formas, o vapor de água pode estar presente na atmosfera que envolve as partículas em transformação. Na segunda das formas, o vapor de água pode ser gerado no interior das partículas de gibsita em transformação por desidroxilação térmica; se as partículas forem suficientemente grandes para dificultar a perda de água para o meio no qual se encontram, cria-

se um ambiente hidrotérmico no interior das mesmas, ambiente esse favorável para a formação da boemita. No entanto, se as partículas forem pequenas a ponto de permitir o escape da água formada na desidroxilação, o processo de transformação térmica da gibsita ocorre como se não houvesse vapor de água presente, e o que se forma é a alumina- χ . Em ambas as formas, a transformação térmica ocorre, seja levando à boemita, seja levando à alumina- χ , sem que seja observada mudança na morfologia dos cristais.

Porém, no estudo realizado por Rocha (2013) (que é ponto de partida para a presente Tese), tal não foi observado: quando o processo hidrotérmico foi realizado somente em meio de água destilada, os cristais de boemita produzidos apresentaram morfologia distinta daquela dos cristais da gibsita original, além de que também foram observados indícios de dissolução em cristais de gibsita não completamente transformados no processo hidrotérmico. Dessa forma, foi proposto pela autora que a transformação se daria por um processo de dissolução-reprecipitação, ou seja, ao longo do processo hidrotérmico, a gibsita seria solubilizada, e espécies contendo alumínio seriam disponibilizadas ao meio reacional, e essas espécies reprecipitariam na forma de boemita.

A solubilidade da gibsita em meio aquoso é de grande importância tecnológica tanto para estudos geoquímicos relacionados com a mobilidade do Al^{3+} em solos quanto para a sua processabilidade via dissolução de bauxitos gibsíticos em meio aquoso alcalino (processo Bayer). Esta solubilidade é favorecida com o aumento da temperatura e também em ambientes com valores de pH mais elevados (alcalinos) ou mais baixos (ácidos) (WEFERS e MISRA, 1987). Vitorino e colaboradores (VITORINO *et. al.*, 2016) também concluíram que a aplicabilidade e as morfologias das boemitas resultantes da síntese hidrotérmica são fortemente afetadas pelo pH, força iônica da solução e presença de defeitos superficiais no material de partida. O comportamento de solubilidade da gibsita em relação ao pH é esquematizado na Figura 14.

Como no estudo realizado por Rocha (2013) os cristais originais de gibsita eram razoavelmente grandes, seria correto afirmar que a transformação poderia apresentar uma formação de boemita em paralelo à solubilização da gibsita, transformação esta possível de ocorrer no seio dos cristais de gibsita. Essa

boemita, na continuação do tratamento hidrotérmico, poderia inclusive agir como “semente” para a precipitação de boemita a partir das espécies contendo alumínio presentes em solução. Esse processo continuaria até que toda a gibsita fosse alterada na forma de boemita; os roteiros possíveis de evolução serão apresentados mais adiante nesta Tese (ver Figura 19).

Figura 14 – Representação esquemática da curva de solubilidade da gibsita em meio aquoso dependendo do pH.(reproduzido de Wefers e Misra, 1987)

A segunda situação estudada por Rocha descreve a transformação da gibsita em meio reacional constituído por uma solução aquosa de ácido nítrico e na qual é possível perceber as transformações gibsita-boemita em um tempo inferior àquele em que a transformação ocorre quando a o tratamento hidrotérmico se dá em presença somente de água. O mecanismo da transformação gibsita-boemita seria exatamente o mesmo. Rocha (2013) relata ainda que a presença do íon nitrato aparentemente não teria nenhum efeito em relação ao mecanismo de transformação por ela proposto, uma vez a boemita obtida apresentava a mesma morfologia observada no caso da síntese realizada em água destilada. Essa observação, no entanto, não foi confirmada ao se realizar o mesmo tratamento no presente trabalho. A reação hidrotérmica em meio de solução aquosa de ácido nítrico, tal como será apresentado nos tópicos posteriores,

resultou na formação de cristais com morfologia de placas finas; segundo a literatura, este comportamento estaria relacionado mais com o pH do que com a presença do íon nitrato.

A terceira situação estudada por Rocha envolveu transformações em processo hidrotérmico onde o meio reacional era constituído por uma solução aquosa de ácido acético. A morfologia dos cristais de boemita obtidos nesse caso não foi a mesma daquela encontrada nos dois casos que acabaram de ser discutidos: a, morfologia foi descrita como lamelar, ou seja, os cristais tinham apenas uma dimensão, a espessura, nanométrica, enquanto as outras duas dimensões eram micrométricas. O mecanismo de dissolução da gibsita provavelmente seria similar, mas a presença do ânion acetato controlaria a morfologia da boemita reprecipitada. Em outras palavras: para a obtenção da morfologia lamelar da boemita seria necessária a presença do íon acetato no meio reacional. Um efeito da presença do íon acetato no meio reacional na morfologia de hidróxidos de alumínio sintetizados foi observado anteriormente em trabalhos realizados no LPSS. A síntese hidrotérmica de pseudoboemita fibrilar tendo como produto uma boemita com morfologia de cristais lamelares hexagonais alongados foi observada por Souza Santos e colaboradores (NEVES *et al.*, 1992; SOUZA SANTOS, P., NEVES e SOUZA SANTOS, H., 1993). Souza Santos e colaboradores reportaram também a preparação de cristais de boemita bem cristalizada a partir de tratamento hidrotérmico de outros precursores, tendo sido obtidas distintas morfologias dependendo do precursor e das condições de síntese (SOUZA SANTOS, P., SOUZA SANTOS, H. e KIYOHARA, P.K., 1997; SOUZA SANTOS, P. *et al.*, 2009).

A atuação do íon acetato como “agente controlador” da morfologia dos cristais de boemita seria similar àquela discutida em trabalhos anteriores realizados no LPSS que tratavam da síntese de pseudoboemita fibrilar (NEVES, 1986; 1991; NEVES, SOUZA SANTOS, H. e SOUZA SANTOS, P., 1991). Espécies contendo alumínio produzidas a partir da dissolução da gibsita (representadas na Figura 15 como espécies monoméricas) reagiriam no meio contendo ácido acético, como em uma reação de esterificação, com a formação de “monômeros” contendo o íon acetato. A coordenação do íon acetato com o octaedro que envolve o cátion Al^{3+} ocorreria através da substituição de uma

molécula de água, o que é mencionado na literatura por Thomas e colaboradores por meio de resultados de RMN (THOMAS *et al.*, 1991). Esses “monômeros” reagiriam entre si perdendo água, segundo uma polimerização linear por olação (condensação) esquematizada na mesma Figura; dados de RMN que corroboram um mecanismo como o descrito foram apresentados na literatura por Akitt e Elders (AKITT e ELDERS, 1985). O crescimento das cadeias lineares seria, portanto, direcionado pela presença dos grupos acetato ligados aos cátions Al^{3+} . Reações subsequentes de condensação entre hidroxilas laterais de cadeias lineares levaria à formação de cristais com a morfologia bidimensional (morfologia de placas).

Segundo esse mecanismo proposto, o íon acetato apresentaria um comportamento similar ao encontrado por LIU *et al.* (2008) em trabalho envolvendo reagentes diferentes dos que são utilizados nesta tese (no caso, o CTAB, brometo de cetil-trimetil amônio, um tensoativo) resultando em uma morfologia lamelar; o CTAB formaria complexos com as espécies contendo alumínio e com isso impediria o crescimento tridimensional dos cristais de boemita, favorecendo o crescimento ao longo de uma direção apenas ou ao longo de um plano cristalino específico (Figura 16).

FORMAÇÃO DO MONOACETATO

REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

Figura 15 - Representação esquemática do mecanismo sugerido para a atuação do íon acetato, que justificaria a morfologia observada em cristais de boemita obtidos a partir de gibsita por síntese hidrotérmica. Esse mecanismo seria análogo ao observado no caso de síntese de fibrilas de pseudoboemita estudado em trabalhos anteriores do LPSS. (adaptada de NEVES, 1991)

Figura 16 – Esquema do mecanismo proposto para o efeito da presença de grupos acetato no controle da morfologia dos cristais lamelares de boemita (adaptada do trabalho original de Liu *et al.*, 2008).

Já segundo JING, QINA & ZHEN (2011) quando o meio reacional é a água, com a condição de alta temperatura e alta pressão, observa-se uma queda na viscosidade da água, e consequentemente o seu grau de dissociação aumenta, e a reação química mostrada na equação a seguir pode acontecer:

Enquanto isso, sua polaridade e tamanho molecular menor fazem com que a água tenha um papel pequeno na ligação de hidrogênio entre as camadas de hidróxido de alumínio quando na presença de acetato. Portanto, ainda segundo JING, QINA & ZHEN (2011), devido à ação fraca de ambos, a formação do cristal ocorreria ao longo camadas em uma estrutura na forma de placas finas.

Um trabalho interessante que trata da obtenção de boemita a partir de tratamento hidrotérmico de uma gibsita comercial em meio aquoso (água destilada, sem adição de nenhum aditivo) é o de Oh e colaboradores (OH *et al.*, 2013), onde é discutido o papel da temperatura, do tempo de tratamento e do tamanho dos cristais de gibsita na conversão de gibsita em boemita. Segundo os autores, partículas de gibsita com menores diâmetros médios favoreceriam a conversão para boemita, o mesmo se dando com o aumento da temperatura dentro da faixa estudada (160°C a 220°C). Cristais de boemita bem formados,

com morfologia similar aos que foram obtidos por Yanagisawa e colaboradores (ver Figura 9) foram obtidos por esses autores após tratamentos de no mínimo 1h em temperaturas iguais ou superiores a 200°C (ver Figura 17).

Figura 17 – Imagens de MEV de boemitas obtidas após tratamentos hidrotérmicos de uma gibsita comercial, realizados em água destilada a 200°C e 220°C por 1h (adaptada do trabalho original de Oh *et al.*, 2013).

Na maioria dos estudos que tratam a síntese em fase líquida de micro ou nanoboemitas, as fontes de alumínio são sais inorgânicos (os mais comuns são nitrato e cloreto), ou compostos orgânicos, tais como alcóxidos. Como mencionado na literatura (CHEN, HUH, e LEE, 2007; PARDO, CALATAYUD e ALARCÓN, 2014; JOLIVET *et.al*, 2011; XU *et.al.*, 2014; ZANGANEH *et.al.*, 2010; SONG *et.al.*, 2013; ZANGANEH *et.al.*, 2013), o pH pode afetar significativamente a morfologia dos cristais de boemita obtidos, com formas alongadas (morfologias 1D) sendo favorecidas em sínteses realizadas em meio ácido. O aumento de pH (meios neutros ou alcalinos) favorece a formação de cristais com a morfologia lamelar (2D) ou 3D com morfologias próximas às cúbicas ou esféricas. Além disso, Jolivet e colaboradores (2011) afirmam que a adsorção de espécies iônicas e moléculas orgânicas como polióis e ácidos carboxílicos podem influenciar a morfologia dos cristais de boemita.

Além dos citados, alguns outros métodos de obtenção de boemita com ou sem o controle da morfologia envolvendo inúmeras rotas que podem ser encontrado na literatura: ativação por micro-ondas (KRIVORUCHKO *et.al.*, 2014); processo solvotérmico simples sem surfactante (LI *et.al.*, 2010); vapor térmico (LUKIC *et.al.*, 2015); ativação por ultrassom (SHAYTURA *et al.*, 2010); oxidação hidrotérmica de pó fino de alumínio (SHKOLNIKOV, SHAITURA e VLASKIN, 2013); neutralização de solução ácida de sal de alumínio através a adição direta de bases (WANG, LI e SHIH, 2011). Um trabalho recente (LOZHKOMOEV *et.al.*, 2015) mostra também a síntese de AIOOH com morfologia controlada, onde o resultado obtido é uma esfera oca cuja espessura da parede encontra-se na escala nanométrica, o que se aplicaria no grupo 2D, mesmo que a estrutura fina (esfera oca) tenha três dimensões. Há inclusive uma patente registrada nos Estados Unidos englobando rotas de processos hidrotérmicos para a preparação de boemita “quase” cristalina (AMSTELVEEN *et. al.*, 2012).

Porém, apesar destes trabalhos mostrarem rotas de obtenção de boemitas de morfologias distintas, o trabalho de Rocha (2013) foi escolhido como base para o presente trabalho pois aborda a questão de se obter a boemita diretamente a partir de gibsit comercial como fonte de alumínio e levanta o papel do acetato como controlador de morfologia, possibilitando definir rotas de síntese de boemita de modo a controlar a morfologia dos cristais obtidos variando apenas o meio reacional. No entanto, no referido trabalho ainda persistiam algumas questões e a busca do esclarecimento destas questões é o que motiva a presente Tese.

II.2.6 – Hidróxidos de Alumínio e suas evoluções térmicas

O estudo da evolução térmica dos hidróxidos de alumínio não é uma novidade, sendo possível encontrar referências na bibliografia tais como BROWN, J.F.; CLARK, D.; ELLIOTT (1953) e MITSUI *et al.* (2009), sendo boa parte destes trabalhos muito similares, mesmo que o material de partida e suas morfologias sejam distintos.

A literatura aponta que a alumina- α é o produto final do aquecimento (ou seja, o produto de aquecimento a temperaturas elevadas) de hidróxidos, de oxi-hidróxidos e de aluminas de transição. Além da α - Al_2O_3 , as aluminas de transição podem ser obtidas meta-estavelmente em laboratório e na indústria pela desidratação de tri-hidratos $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsita e bayerita) e mono-hidratos AlOOH (boemita e diásporo) (WEFERS e MISRA, 1987).

As transformações térmicas 1 a 6 apresentadas na Figura 18 apresentam as temperaturas de transformação dos hidróxidos e dos oxi-hidróxidos de alumínio e as respectivas temperaturas de transformação das fases cristalinas da alumina (BAGWELL e MESSING, 1996; DENG, FUKUSAWA e ANDO, 2001).

$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ (gibbsita)	$\xrightarrow{280^\circ\text{C}}$	$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\xrightarrow{800^\circ\text{C}}$	$\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\xrightarrow{1000^\circ\text{C}}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	(Eq. 1)
$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ (bayerita)	$\xrightarrow{280^\circ\text{C}}$	$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\xrightarrow{830^\circ\text{C}}$	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\xrightarrow{1000^\circ\text{C}}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	(Eq. 2)
$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ (boemita grossa)	$\xrightarrow{450^\circ\text{C}}$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tetragonal	$\xrightarrow{800^\circ\text{C}}$	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\xrightarrow{920^\circ\text{C}}$	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{1000^\circ\text{C}} \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	(Eq. 3)
$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ (boemita fina)	$\xrightarrow{400^\circ\text{C}}$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cúbica	$\xrightarrow{920^\circ\text{C}}$	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\xrightarrow{1050^\circ\text{C}}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	(Eq. 4)
$\text{Al}(\text{OH})_3 / \text{AlO}(\text{OH})$ (gibbsita/bayerita/boemita)	$\xrightarrow{250^\circ\text{C}}$	$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ cúbica	$\xrightarrow{830^\circ\text{C}}$	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\xrightarrow{1000^\circ\text{C}}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	(Eq. 5)
$\text{AlO}(\text{OH})$ (diásporo)	$\xrightarrow{500^\circ\text{C}}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$					(Eq. 6)

Figura 18 –Transformações térmicas dos hidróxidos e oxi-hidróxidos de alumínio e respectivas temperaturas de transformação das fases cristalinas (adaptado de BAGWELL e MESSING, 1996; DENG e FUKUSAWA, 2001).

Estas sequências de transformações de estruturas cristalinas podem variar em função da fase precursora, do tamanho de partículas do material original, da presença de impurezas, da história e das condições do aquecimento (velocidade de aquecimento, temperatura máxima e tempo nessa temperatura) que afetam notadamente a temperatura na qual ocorre cada transformação, o estado de aglomeração e/ou agregação das partículas e os tamanhos destas (nano, meso

ou micropartículas) (ROSS e BENNETT, 1967; GITZEN,1970; BAGWELL e MESSING, 1996; HERNÁNDEZ, BAUTISTA e MARTÍN, 2005),

WEFERS e MISRA (1987) e LEVIN e BRANDON (1998) resumiram em seus trabalhos o roteiro das transformações na forma de um gráfico (Figura 19), o que ajuda a visualizar as sequências de transformações possíveis e as faixas de temperatura em que ocorrem.

Figura 19. Representação esquemática para as transformações térmicas de hidróxidos de alumínio até alumina-α, apresentando as faixas de temperatura nas quais existem as diferentes aluminas de transição (adaptado de WEFERS e MISRA, 1987).

II.2.6.1 – Evolução térmica da Gibbsita

A decomposição térmica de cristais de gibbsita na pressão atmosférica pode seguir dois caminhos diferentes conforme esquematizado na Figura 19. Um destes caminhos resulta em alumina-χ, e o outro resulta em alumina-γ (ou boemita) (BROWN, CLARK e ELLIOT,1953); ambas aluminas de transição em temperaturas abaixo de 1000°C, e ambas aluminas de transição formam alumina-α acima de 1000°C. A gibbsita, quando aquecida em presença de vapor d'água,

resulta em boemita. Se os cristais forem suficientemente pequenos para permitir a saída da água produzida durante a reação, pode ser produzida a alumina- χ a partir da gibsita; porém, se os mesmos forem grandes, a água gerada pela decomposição térmica cria condições hidrotermais no interior dos cristais, e ao invés da formação de alumina- χ , pode-se ter a formação de boemita ou de uma mistura de alumina - χ e boemita (DE BOER, FORTUIN E STEGGERDA, 1954a; 1954b).

Durante o processo de desidroxilação acontece formação de porosidade e aumento de área específica, viabilizando a obtenção de pós de aluminas de transição com área específica elevada a partir de gibsitas. Com o aumento da temperatura do tratamento térmico, tanto a área específica quanto a porosidade diminuem, e por sua vez a densidade aumenta. Como a fase estável em altas temperaturas é a alumina- α , a diminuição de área específica, diminuição de porosidade e aumento de densidade podem ser associadas ao seu surgimento (WEFERS e BELL, 1972; WEFERS e MISRA, 1987).

No intervalo de 650°C-750°C, faixa de temperatura diretamente dependente da história térmica do material e da existência de impurezas tais como íons de metais alcalinos, a alumina- χ se transforma em alumina- κ (WEFERS; MISRA, 1987).

Quando a gibsita é aquecida muito rapidamente (por exemplo, durante alguns segundos por gases de combustão num leito fluidizado, num processo denominado "*flash calcination*"), ou então quando a gibsita é aquecida em alto vácuo, pode ser formada uma fase com desordem estrutural chamada alumina- ρ . Essa fase, muito reativa por causa de sua elevada energia livre superficial (devida à desordem estrutural e área específica elevada), por aquecimento produz a alumina- η que, por aquecimento posterior a maiores temperaturas, produz alumina- θ e, em temperaturas mais elevadas, alumina- α .

II.2.6.2 – Evolução térmica da Boemita

A evolução térmica da boemita é descrita por Wefers e Misra (WEFERS e MISRA, 1987), seguindo a sequência de transformações:

Ainda segundo esses autores, a transformação térmica da boemita para alumina- γ , quando a boemita é bem cristalizada, é pseudomórfica, e é acompanhada por um aumento significativo de área específica e porosidade, enquanto que na boemita “gelatinosa” há uma transformação térmica similar àquela apresentada pela baierita. Esses autores citam também trabalhos de ABRAMS e LOW (1969) e CLARK e LANUTTI (1983) para explicar a constituição desta boemita fibrosa, a qual segundo estes trabalhos, seria constituída por uma parcela de boemita bem cristalizada e uma parcela de boemita gelatinosa, sendo que a boemita bem cristalizada se transformaria na sequência alumina- γ , alumina- θ e, finalmente, em alumina- α , enquanto a boemita gelatinosa se transformaria em alumina- η , a seguir em alumina- θ e finalmente em alumina- α .

Apesar do conhecimento acumulado em diversos estudos anteriores envolvendo a produção da boemita e das formas obtidas pela sua desidroxilação (aluminas de transição e alumina- α), sintetizar estes materiais com morfologia e cristalinidade controladas apresenta um grau de dificuldade elevado, o que faz com que relatos na literatura discorrendo sobre nanoestruturas de hidróxidos de alumínio e de alumina com morfologia lamelar bem resolvida sejam limitados (CABRERA *et al.*, 1999).

III – MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 – Materiais

A gipsita comercial empregada para a síntese de boemita foi a Hydrogard-GP, fornecida pela ALCOA com a seguinte composição química: 65,2% Al_2O_3 ; 0,017% SiO_2 ; 0,013% Fe_2O_3 ; 0,34% Na_2O ; 34% LOI (1000°C). O pó da gipsita consiste de agregados de plaquetas possuindo peso específico 2,42 g/cm³ (ALCOA, 2016).

Todos os outros reagentes empregados foram reagentes comerciais (acetato de potássio, acetato de sódio anidro e ácido clorídrico p.a., LabSynth Produtos para Laboratórios Ltda.; ácido acético glacial, F.Maia Ind. e Com.Ltda.; ácido nítrico com 65% de pureza, Sigma Aldrich). Todos os materiais foram utilizados como fornecidos.

As escolhas dos reagentes utilizados nas sínteses se deram por conta dos resultados do trabalho de Rocha (2013), onde com a utilização de alguns destes reagentes foram obtidas morfologias diferenciadas de boemitas e pseudoboemitas.

III.2 – Métodos

Foram empregadas nove diferentes metodologias de síntese, todas baseadas em tratamento hidrotérmico em autoclave.

As nove metodologias diferenciam-se pela quantidade e pelo tipo de materiais adicionados à gipsita de partida, em proporções que estão relacionadas a seguir.

Material	Descrição
A	Material de partida sem tratamento (gibbsita comercial “Hydrogard”;
B	Síntese somente em água (relação molar 1Al:50H ₂ O);
C	Síntese em meio aquoso com presença de ácido acético (relação molar de 1Al: 1 ácido : 50H ₂ O);
D	Síntese em meio aquoso com adição de acetato de potássio (relação molar de 1Al: 1 acetato : 50H ₂ O);
E	Síntese em meio aquoso ácido em presença de acetato de potássio (relação molar de 1Al: 1 acetato : 50H ₂ O, ambas com pH=2,0 , ajustado com o emprego de ácido nítrico);
F	Síntese em meio aquoso com adição de acetato de sódio (relação molar de 1Al: 1 acetato : 50H ₂ O);
G	Síntese em meio aquoso ácido em presença de acetato de sódio (relação molar de 1Al: 1 acetato : 50H ₂ O, ambas com pH=2,0 , ajustado com o emprego de ácido nítrico);
H	Síntese em meio aquoso com presença de ácido nítrico (relação molar 1Al:50H ₂ O; pH=2,0);
I	Síntese em meio aquoso com presença de ácido clorídrico (relação molar 1Al:50H ₂ O; pH=2,0).

Todas as sínteses foram realizadas por períodos variando entre 72h e 168h , períodos estes selecionados do trabalho anterior de Rocha (2013), onde observou-se que dos tempos de síntese apresentados, estes dois seriam adequados para a obtenção dos materiais em transformação parcial (72h) e completa (168h).

Para as sínteses foram utilizadas autoclaves cujo princípio de funcionamento é o mesmo daquelas utilizadas no trabalho de Rocha (2013) (pressão autógena), fabricadas em aço com revestimento interno de PTFE. O material de revestimento disponível foi o limitante da temperatura máxima de síntese em 160°C, uma vez que apresentou deformação significativa a temperaturas superiores. A autoclave deste trabalho foi fabricada com uma capacidade máxima de 350 mL (Figura 20), apresentando com um aumento em escala da ordem de 10x em relação ao dispositivo de referência do trabalho de

Rocha (2013) devido à necessidade de maiores volumes de síntese para o estudo da evolução térmica de cada uma das diferentes morfologias obtidas. O aumento de escala também serviu para comprovar a reprodutibilidade dos resultados em maiores volumes de material. Uma foto que permite uma comparação da escala dos equipamentos é mostrada na Figura 21.

Figura 20 – Representação esquemática da autoclave utilizada para as síntese (dimensões indicadas em mm).

Figura 21 – Comparativo de escala entre (A) autoclave utilizada no trabalho de Rocha (2013) e (B) autoclave utilizada no presente estudo.

O resfriamento da autoclave após cada um dos tratamentos hidrotérmicos se deu de forma natural até a temperatura ambiente. Em todos os casos as amostras foram retiradas das autoclaves e secas ao ar, com exceção das amostras contendo acetato de potássio, que devido ao caráter higroscópico do acetato de potássio precisaram ser centrifugadas para a retirada do líquido residual (água + acetato) antes da secagem ao ar. Nestes casos o procedimento foi realizado com a troca do líquido segregado pela centrífuga por água deionizada por três vezes antes do material ser colocado para secar ao ar.

Após síntese, resfriamento e secagem, foram realizados os tratamentos térmicos dos pós secos em forno elétrico para estudo da evolução térmica do material resultante. Os tratamentos térmicos ocorreram com temperaturas variando de 100 em 100 graus para cada tratamento, da temperatura de 200°C até a temperatura de 1200°C, todos em atmosfera oxidante (ar), mantidos por

períodos de 3 h após alcançada a temperatura final de cada tratamento. O aquecimento aconteceu a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min; o posterior resfriamento do forno ocorreu naturalmente antes da retirada das amostras. Todos os processos tiveram o pH determinado antes de serem autoclavados. Um resumo da proporção molar e pH inicial de cada tratamento realizado é apresentado na Tabela VII

Tabela VII - Identificação das amostras e as respectivas condições de reação hidrotérmica.

AMOSTRA	TEMPO DE SÍNTESE	PROPORÇÃO MOLAR ^(*)				PH
		(H ₂ O) ÁGUA	(H) ÁCIDO ACÉTICO	(K) ACETATO DE POTÁSSIO	(Na) ACETATO DE SÓDIO	
A	0	50				8,2
B	72	50	-	-	-	9,3
	168	50	-	-	-	
C	72	50	1	-	-	2,0
	168	50	1	-	-	
	72	50	0,5	-	-	3,1
	168	50	0,5	-	-	
D	72	50	-	1	-	8,6
	168	50	-	1	-	
E	72	50	-	1	-	2,0- (C/ ADIÇÃO DE NHO ₃)
	168	50	-	1	-	
	72	50	-	0,5	-	
	168	50	-	0,5	-	
F	72	50	-	-	1	8,05
	168	50	-	-	1	
G	72	50	-	-	1	2,0- (C/ ADIÇÃO DE NHO ₃)
	168	50	-	-	1	
H	72	50	-	-	-	2,0- (C/ ADIÇÃO DE NHO ₃)
	168	50	-	-	-	
I	72	50	-	-	-	2,0- (C/ ADIÇÃO DE HCL)
	168	50	-	-	-

= Series adicionais para comparação / análises adicionais - não serão caracterizadas por todos os métodos

Vale ressaltar que a preparação realizada em presença de ácido clorídrico (I) foi realizada somente para confirmação de resultados obtidos na síntese em presença de ácido nítrico (H), assim como duas outras preparações (C e E 72/168 horas) foram realizadas com concentração reduzida de acetato ou de ácido acético (relações molares 1 mol gibsita: 0,5 mol acetato ou ácido: 50 moles H₂O) para análise da influência da concentração dos mesmos na morfologia final

das amostras. Somente uma destas amostras (C) com concentração reduzida foi posteriormente submetida a todas as análises, inclusive a de evolução térmica; as demais somente passaram pelas análises nas quais um comparativo era necessário (DRX e MEV). As demais análises foram consideradas desnecessárias pois a amostra I apresentou-se similar à amostra H e a amostra E similar à amostra C, sendo que os resultados a princípio devem ser semelhantes.

III.3 – Caracterização

III.3.1 – Difração de Raios-X (DRX)

As amostras foram analisadas na forma de pós secos ao ar passados em peneira ABNT #140. Dois equipamentos foram empregados nas análises:

- difratômetro de raios-X Philips PW 1877 pertencente ao Núcleo de Pesquisa em Geoquímica e Geofísica da Litosfera (NUPEGEL-USP), equipado com uma fonte de Cu (radiação $K\alpha$, $\lambda=1,54186 \text{ \AA}$), operado em 40 kV e 40 mA, com varredura de passo $0,02^\circ(2\theta)$ e tempo de acumulação de 1s por passo, entre $3^\circ(2\theta)$ e $90^\circ(2\theta)$;
- difratômetro de raios-X Philips X'PERT MPD, pertencente ao LPSS/EPUSP, igualmente equipado com uma fonte de Cu e operado nas mesmas condições, com velocidade de varredura de $0,02^\circ(2\theta)/s$, operando entre $1^\circ(2\theta)$ e $90^\circ(2\theta)$.

III.3.2 – Análises Térmicas (Gravimétrica e Diferencial - ATD/DTA)

As análises foram conduzidas em um equipamento Shimadzu DTG-60H – Simultaneous DTA-TG, operado em ciclo de aquecimento e resfriamento a partir da temperatura ambiente até 800°C (algumas análises foram conduzidas até 1100°C), com velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e uso de atmosfera de N_2 . O equipamento pertence ao NUPEGEL-USP.

III.3.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises ao MEV foram realizadas em dois equipamentos: um modelo JSN 5600 LV, acoplado a um sistema de microanálise por raios-X por espectroscopia de energia dispersiva (NORAN) (pertencente ao NUPEGEL-USP) e um modelo FEI Inspect F50 operando a 5 kV (pertencente ao PMT-EPUSP). No caso das imagens obtidas no equipamento JEOL, amostras de pó foram dispersas em água deionizada, utilizando um dispositivo de ultrassom, secando-se diretamente em suportes de metal posteriormente coberto com ouro. Para as imagens de MEV no equipamento FEI, pós secos foram depositados em suportes metálicos cobertos com uma fita adesiva de dupla face de carbono, recebendo depois um revestimento de ouro.

III.3.4 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Dois equipamentos foram empregados nas análises de FTIR, sendo empregado o método transmissão nos dois casos. Os dados dos dois equipamentos usados são os seguintes:

- Espectrômetro 1 - Modelo Nicolet 6700 da Thermo Fischer Scientific Ind., pertencente ao PMT/EPUSP, com capacidade de varredura de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} ;
- Espectrômetro 2 - Modelo Shimadzu IR Prestige-21, pertencente ao NUPEGEL-USP, com capacidade de varredura de 400 cm^{-1} a 4600 cm^{-1} e resolução de 2 cm^{-1} .

Os materiais (partículas passantes em peneira ABNT #140), foram dispersos em brometo de potássio, na proporção de 0,5 mg de amostra para 300 mg de KBr. As misturas foram posteriormente prensadas no formato de pastilhas e submetidas à análise.

III.3.5 – Determinação de Área Específica e Porosidade

Algumas amostras em pó foram submetidas a análises para determinação de área específica e porosidade. As amostras foram previamente aquecidas por uma noite a 100°C à pressão atmosférica e por pelo menos duas horas de pré-tratamento sob vácuo no equipamento para eliminação de umidade (até ser atingida a pressão inferior a 0,1 mmHg no porta - amostras). As isotermas de adsorção foram realizadas empregando nitrogênio gasoso (pureza 99,999%, Air Liquide) a 77K. As análises foram conduzidas em dois equipamentos: em um equipamento Micromeritics ASAP 2010, pertencente ao LPSS-PMT-EPUSP, e um equipamento Microtrac modelo Belsorp-Max pertencente ao Laboratório de Microestruturas do Departamento de Engenharia Civil da Escola Politécnica da USP (referenciado no restante do texto como LME-EPUSP).

O cálculo da área específica (em m²/g) foi feito a partir dos dados das isotermas por meio do método BET multiponto. O volume total de poros foi também determinado a partir dos dados das isotermas, tomando-se como sendo o volume de poros o volume total de nitrogênio adsorvido à pressão parcial p/p_0 aproximadamente igual a 0,99 (*“single point total pore volume”*, expresso em cm³/g) (GREGG e SING, 1982; WEBB e ORR, 1997).

A análise das formas das isotermas de adsorção e de dessorção de nitrogênio a 77K, permite uma avaliação de características texturais dos materiais sintetizados. Nesta Tese, essa avaliação foi feita tomando por base a classificação atualmente aceita pela IUPAC (ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J. e SING, 1999; SING *et al.*, 1985).

Segundo essa classificação, os seis principais tipos de isotermas de adsorção podem ser classificadas da forma apresentada na Figura 22. Resumidamente, essas seis isotermas são representativas de materiais:

- Tipo I : materiais eminentemente microporosos, onde a superfície do sólido tem afinidade com o adsorbato (no caso, o gás utilizado no ensaio);
- Tipo II: materiais podendo conter tanto microporos, quanto mesoporos; o ponto B na figura apresenta o valor de pressão parcial que poderia

ser empregado para a determinação do valor de área específica BET “single point”;

- Tipo III : materiais cuja superfície tem pouca afinidade com o adsorbante(no caso, o gás utilizado no ensaio);
- Tipo IV : materiais podendo conter tanto microporos, quanto mesoporos; a geometria dos mesoporos é tal que ocorre o fenômeno de condensação capilar – relacionada com a histerese observada na figura – e a forma da histerese pode ser utilizada para a obtenção de informações a respeito da geometria dos mesoporos;
- Tipo V : situação análoga à dos materiais do tipo IV, porém a superfície do sólido analisado tem pouca afinidade com o adsorbato (no caso, o gás utilizado no ensaio);
- Tipo VI : isoterma relativamente rara (“*stepped isotherm*”), relacionada a uma adsorção camada-por-camada (“*layer-by-layer*”) do adsorbato em um sólido com superfície uniforme.

Figura 22 – Seis principais tipos de isotermas de adsorção física de um adsorbato gasoso na superfície de sólidos (figura reproduzida de ROUQUEROL *et al.* (1999)).

Muitos tipos de histerese são observados nas curvas de adsorção obtidas a partir dos mais diversos tipos de materiais. Os tipos mais comuns de histerese observados são atualmente classificadas pela IUPAC de acordo com o apresentado na Figura 23. Resumidamente, esses quatro tipos de histerese são representativos de materiais:

- Tipo H1 : materiais adsorventes com uma distribuição relativamente estreita de poros uniformes (por exemplo: poros cilíndrico, abertos dos dois lados, com diâmetro bastante uniforme);
- Tipo H2: materiais adsorventes com uma rede de poros interconectados com diferentes tamanhos e geometrias;
- Tipo H3 : materiais adsorventes constituídos por agregados de partículas lamelares ou contendo poros em forma de fenda;
- Tipo H4 : também aparece em materiais adsorventes contendo poros em forma de fenda, mas nesse caso a distribuição de poros ocorre essencialmente na faixa dos microporos

Figura 23 - Classificação dos tipos de histerese segundo a IUPAC (*figura reproduzida de SING et al. ,1985*).

IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

O trabalho de SOUZA SANTOS *et al.* (2009) sobre síntese hidrotérmica de cristais bem cristalizados de boemita de vários formatos, serviu de guia na compreensão dos resultados encontrados nas análises de microscopia eletrônica de varredura, sendo uma orientação tanto para a metodologia de síntese, quanto no que se refere à morfologia das partículas obtidas.

A temperatura utilizada para os processos hidrotérmicos empregados no estudo atual, a exemplo do ocorrido em trabalho anterior desenvolvido por ROCHA (2013), teve também de ser alterada para 160°C, um valor inferior ao utilizado no trabalho de SOUZA SANTOS *et al.* (2009), que era de 200°C. Esta redução de temperatura se fez necessária devido às limitações técnicas do revestimento polimérico o qual neste trabalho foi usinado a partir de tarugo de PTFE comum, material que em testes preliminares apresentou forte tendência de deformação quando submetido às temperaturas superiores a 170°C. Não conseguimos reproduzir a mesma temperatura de ensaio pois não se tem informações das características do PTFE utilizado no trabalho de referência, possivelmente proveniente de outra fonte.

IV.1 – Resultados: Caracterização dos Pós Sintetizados

Após a realização das sínteses em autoclave conforme descrito no tópico III.2, os materiais obtidos foram caracterizados tal como descrito a seguir.

IV.1.1 – Difração de Raios-X (DRX) dos Pós Sintetizados

Os resultados das análises realizadas por DRX são apresentados na Figura 24, onde as curvas de difração das amostras das diferentes sínteses demonstram a obtenção de boemita em todos os casos. No entanto, nas amostras produzidas em condição de pH ácido obtido com o uso de ácidos fortes (amostras G e H: ácido nítrico; amostra I: ácido clorídrico) ainda são observados

picos residuais intensos da gibsita, indicando que o tempo de reação hidrotérmica nesses casos não foi suficiente para que fosse atingida a conversão total da gibsita em boemita. Também nesses casos as intensidades dos picos da boemita foram menores, o que poderia ocorrer devido à menor velocidade de dissolução, ou devido à menor velocidade de reprecipitação, ou ambos efeitos combinados. Um resumo do efeito de cada reagente no crescimento em cada direção cristalina será discutido posteriormente.

Os resultados referentes às amostras adicionais para confirmação de efeito da concentração do ácido ou do acetato (gibsita + ácido acético ou acetato + água em proporção molar = 1 Al : 0,5 acetato : 50 água) não são apresentados neste momento pois serão discutidos em outro tópico deste trabalho.

Figura 24 - Curvas de DRX de gibsita comercial (**A**) e dos pós das preparações autoclavadas por 168 horas: somente em água (**B**); em meio aquoso com presença de ácido acético (**C**); em meio aquoso com presença de acetato de potássio (**D**); em meio aquoso com adição de acetato de potássio em presença de ácido nítrico (**E**); em meio aquoso com presença de acetato de sódio (**F**); em meio aquoso com adição de acetato de sódio em presença de ácido nítrico (**G**); em meio aquoso com presença de ácido nítrico (**H**); em meio aquoso com presença de ácido clorídrico (**I**); As linhas tracejadas indicam que a parte superior da curva de XRD foi omitida, afim de melhorar a observação de picos de menor intensidade. Os picos de boemita foram identificados e marcados com a letra “b” e os picos de gibsita foram identificados e marcados com a letra “g”.

Para efeitos de comparação foram realizadas também autoclavagens com tempos de síntese de 72h ao invés de 168h para observar a transformação parcial da gibsita em boemita e eventualmente indicar quais os casos em que a

transformação ocorre com mais dificuldade. Os dados de DRX da gibsita original e das boemitas obtidas nessas condições (nas quais as gibsitas estão parcialmente transformadas) são apresentados na Figura 25.

Figura 25- Curvas de DRX de gibsita comercial (**A**) e dos pós das preparações autoclavadas por 72 horas: somente em água (**B**); em meio aquoso com presença de ácido acético (**C**); em meio aquoso com presença de acetato de potássio (**D**); em meio aquoso com adição de acetato de potássio em presença de ácido nítrico (**E**); em meio aquoso com presença de acetato de sódio (**F**); em meio aquoso com adição de acetato de sódio em presença de ácido nítrico (**G**); em meio aquoso com presença de ácido nítrico (**H**); em meio aquoso com presença de ácido clorídrico (**I**). As linhas tracejadas indicam que a parte superior da curva de XRD foi omitida, a fim de melhorar a observação de picos de menor intensidade. Os picos de boemita foram identificados e marcados com a letra “b” e os picos de gibsita foram identificados e marcados com a letra “g”.

Em todos os pós produzidos foi identificada a presença de boemita, porém a reação hidrotérmica a 160°C por 72h foi insuficiente para a conversão completa da gibsita em boemita, com exceção dos materiais produzidos em solução aquosa contendo acetato, tanto de potássio (D) como de sódio (F). Não há explicação clara para essa observação com os dados disponíveis neste momento. A literatura (PARDO, CALATAUD e ALARCÓN, 2014) relata que a formação de boemita em processos hidrotérmicos partindo de gibsita aumenta a partir de pH igual a 5,0, devido ao aumento de velocidade dos processos de dissolução-reprecipitação. Isso poderia explicar a completa transformação de gibsita em boemita observado na amostra D, já que o pH inicial desta preparação foi de 8,6 (ver Tabela VII; tempo de reação 72h contendo acetato de potássio e

água deionizada pura). No entanto, se a transformação completa fosse devida apenas ao pH alcalino da suspensão de partida, o mesmo deveria ser observado para a amostra B, que tinha um pH inicial de 9,3, o que não ocorreu (tempo de reação 72h em meio reacional com água deionizada pura).

IV.1.2 – Análises Térmicas (Gravimétrica–TGA, e Diferencial-DTA) dos Pós Sintetizados

Sob aquecimento, a boemita decompõe-se em uma alumina de transição (alumina- γ) e água:

O intervalo de temperaturas na qual a desidroxilação da boemita pode ocorrer inicia em 480°C e vai até 580°C (dependendo das condições de aquecimento e o tamanho das partículas da boemita). A perda de massa teórica de desidroxilação de boemita (AlOOH) é de 15% (TODOR, 1976).

As técnicas de análise térmica – análise termogravimétrica e análise térmica diferencial – são importantes para estimar a quantidade de gibsita residual após a transformação em boemita via síntese hidrotérmica.

As amostras adicionais para observar o efeito da utilização do ácido clorídrico (I) ao invés do ácido nítrico, e da amostra para verificar o efeito da concentração de acetato (E – proporção molar 1 Al : 0,5 acetato : 50 água) não participaram da análise de DTA; as amostras adicionais para análise do efeito da concentração de ácido acético terão os resultados de DTA apresentados em tópico posterior.

A Figura 26 mostra a curva de DTA da gibsita original, a qual é consistente com o que é apresentado na literatura (Figura 27) por Klopogge, Ruan e Frost (2002): a curva apresenta uma intensa endoterma por volta de 300°C, o que corresponde à transformação da gibsita em boemita, e uma segunda endoterma, menos intensa, ligeiramente acima de 500°C, correspondente à desidroxilação da boemita.

Figura 26 – Curva de DTA da gipsita Bayer comercial original.

Figura 27– Curvas de DTA de: (a) gipsita sintética; (b) gipsita natural; (c) boemita; (d) diásporo (reproduzido do trabalho de Kloprogge, Ruan e Frost., 2002).

A Figura 28 é referente aos materiais produzidos a partir da gipsita por meio de tratamentos hidrotérmicos a 160°C por 168h nos diferentes meios reacionais, enquanto a Figura 29 se refere aos materiais obtidos nos mesmos meios reacionais porém com tempos de tratamento hidrotérmico de 72h.

Figura 28 – Curvas de DTA de gipsita comercial (**A**) e dos pós resultantes das sínteses hidrotérmicas realizadas por 168h partindo de gipsita: somente em água (**B**); em meio aquoso com presença de ácido acético (**C**); em meio aquoso com presença de acetato de potássio (**D**); em meio aquoso com adição de acetato de potássio em presença de ácido nítrico (**E**) em meio aquoso com presença de acetato de sódio (**F**); em meio aquoso com adição de acetato de sódio em presença de ácido nítrico (**G**) e em meio aquoso com presença de ácido nítrico (**H**).

Na comparação das curvas de DTA pode-se observar o mesmo já mostrado nas curvas de DRX: algumas preparações ainda apresentam gipsita residual não transformada, o que é o caso especialmente nas amostras autoclavadas contendo ácido na solução de partida, sendo mais notório no caso das sínteses com tempo de reação de 72h (Figura 29).

A Tabela VIII mostra as perdas de massa dos materiais produzidos em comparação com os valores da gipsita original. A perda de massa teórica da boemita (AlOOH) é de 15% e a da gipsita é 34,62%. Na análise termogravimétrica da gipsita original, o resultado de perda de massa foi de 35,14%, próximo do valor teórico. A diferença entre os valores teórico e experimental pode ser atribuída à umidade presente no material analisado, sendo que é provável que umidade também possa estar presente nas amostras sintetizadas neste trabalho. As amostras das preparações de 168h mostraram uma perda de massa próxima de 15% para as sínteses em meio que não continham ácido, confirmando uma conversão da maior parte da gipsita em boemita. As amostras produzidas em meio ácido, mesmo nas preparações

autoclavadas por 168h, apresentaram perdas de massa superiores, o que indica a presença de gipsita residual e confirma os resultados obtidos por outras técnicas experimentais (DRX, DTA e, como se verá a seguir, FTIR).

Figura 29 – Curvas de DTA de gipsita comercial (A) e dos pós resultantes das sínteses hidrotérmicas realizadas por 72h partindo de gipsita: somente em água (B); em meio aquoso com presença de ácido acético (C); em meio aquoso com presença de acetato de potássio (D); em meio aquoso com adição de acetato de potássio em presença de ácido nítrico (E) em meio aquoso com presença de acetato de sódio (F); em meio aquoso com adição de acetato de sódio em presença de ácido nítrico (G) e em meio aquoso com presença de ácido nítrico (H).

Foram feitas estimativas das porcentagens de boemita e gipsita em cada material produzido usando como base a perda teórica de massa destas duas fases e assumindo-se que apenas essas duas fases estejam presentes em todos os materiais produzidos; a eventual umidade nas amostras não foi considerada para o cálculo das estimativas. Os resultados desses cálculos também são mostrados na Tabela VIII.

Nos materiais em que as reflexões intensas da gipsita foram observadas por DRX (amostras B, C, E, G, H e I – 72h e a amostra H – 168h), a perda de massa é significativa abaixo de 400°C, o que é consistente com a existência de quantidades significativas de gipsita residual, não transformada hidrotérmicamente, nestas amostras. Também nestes mesmos materiais a primeira endoterma (que corresponde à decomposição térmica da gipsita) foi sempre observada a temperaturas ao redor de 15°C mais baixas do que a

temperatura da mesma endoterma da gipsita original. Como discutido mais adiante no texto (na apresentação e discussão dos resultados de MEV), a gipsita sofre uma dissolução durante o processo hidrotérmico, o que poderia aumentar a reatividade das suas partículas residuais, resultando em uma diminuição da temperatura de transformação térmica.

Tabela VIII Perda de massa das amostras em comparação com os valores da gipsita original.

AMOSTRA	tempo de Síntese	Primeira Endoterma (°C)	Segunda Endoterma (°C)	Perda de massa < 400°C	Perda de massa > 400°C	Perda de massa total	% gipsita (estimada)	% boemita (estimada)
A	-	312	520	29,60%	5,50%	35,20%	100,00%	0,00%
B	72	297	536	17,20%	9,20%	26,40%	58,20%	41,90%
B	168	n.o.	541	0,40%	15,20%	15,60%	3,06%	96,90%
C	72	296	488	16,20%	10,30%	26,60%	59,20%	40,90%
C	168	279	492	4,70%	14,10%	18,80%	19,40%	80,60%
D	72	n.o.	543	0,10%	15,70%	15,80%	4,08%	95,90%
D	168	n.o.	542	0,20%	14,80%	15,00%	0,00%	100,00%
E	72	296	490	17,80%	8,40%	26,20%	57,10%	42,90%
E	168	n.o.	493	4,30%	12,30%	16,60%	8,16%	91,80%
F	72	334	456	9,50%	24,80%	34,30%	98,47%	1,63%
F	168	336	559	12,10%	14,30%	26,40%	58,16%	41,90%
G	72	302	484	18,30%	1,81%	20,11%	26,07%	73,96%
G	168	310	494	6,10%	19,60%	25,70%	54,59%	45,46%
H	72	305	520	21,00%	6,90%	27,90%	65,82%	34,25%
H	168	291	521	7,60%	16,22%	23,82%	45,00%	55,05%

n.o. - endoterma não observada na curva de DTA.

Em dois materiais (amostra C – 168h e amostra E – 168h), onde a existência de gipsita residual não foi claramente observada por DRX e DTA, os valores parciais de perda de massa abaixo de 400°C poderiam ser um indicativo da presença de uma pequena quantidade de gipsita não transformada.

Nas demais amostras os valores parciais de perda de massa abaixo de 400°C são muito pequenos, sendo os valores de perda de massa muito próximos do valor teórico de desidroxilação de boemita. Estes resultados confirmam os resultados de DRX e DTA: nestes materiais a transformação de gipsita em boemita estava praticamente completa.

Quanto à temperatura da segunda endoterma (relacionada com a desidroxilação de boemita), os materiais produzidos podem ser divididos em dois grupos. O primeiro grupo, compreendendo as amostras B, D e H – 72h e as

amostras B, D, F e H – 168h, as quais têm a temperatura desta endoterma próxima de 540°C, (valor em torno da temperatura observada na gibsita inicial, que é 520°C) e um segundo grupo contendo as amostras C, E, F e G – 72h e as amostras C, E e G – 168h, cujas segundas endotermas são observadas ao redor de 490°C. Como será visto a seguir nas imagens obtidas por MEV, esta diferença pode estar relacionada com a morfologia dos cristais de boemita: neste segundo grupo de amostras, os cristais de boemita apresentam morfologia alongada dos cristais ("1D"). Dessa forma, a transformação térmica de boemita em alumina- γ poderia ter sido favorecida nos materiais com partículas com essa morfologia.

IV.1.3 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) dos Pós Sintetizados

À luz da literatura podemos observar cada valor de número de onda das vibrações (cm^{-1}) observadas em materiais de referência e relacionar os mesmos com as vibrações observadas nos materiais sintetizados. Como apresentado na revisão bibliográfica, a gibsita possui estrutura monoclinica e hábito pseudo-hexagonal tabular e estrutura cristalina em duplas camadas de grupos OH, com íons alumínio ocupando dois terços dos sítios octaédricos entre as camadas. Segundo RYSKIN (1974), são quatro as vibrações para alongamento destes grupos de hidroxilas no espectro IR: 3617 cm^{-1} , 3520 cm^{-1} , 3428 cm^{-1} e 3380 cm^{-1} , e mais quatro vibrações de flexão do grupo OH que são observadas à 914 cm^{-1} , 969 cm^{-1} , 1020 cm^{-1} e 1060 cm^{-1} , que segundo Takamura e Koezura (TAKAMURA e KOEZUKA, 1965) seriam correspondentes a seis conjuntos independentes de hidroxilas na estrutura da gibsita.

Já a boemita como apresentado na revisão bibliográfica é ortorrômbica e é formada pelo empilhamento de folhas de $\text{AlO}(\text{OH})$ com os íons de oxigênio localizados em folhas (OI) ou na superfície (OII). Os íons alumínio localizados no centro de octaedros estão rodeadas por quatro oxigênios (OI) e dois oxigênios (OII). O espectro IR da boemita tem uma banda de estiramento OH característico,

com dois picos a 3295 cm^{-1} e 3088 cm^{-1} , conforme Russel e colaboradores (RUSSEL, FARMER e LEWIS, 1978). Porém, Van der Marel e Beutelspacher (1974) observaram um pico muito forte em torno de $3280 - 3287\text{ cm}^{-1}$ e outro pico também forte a 3090 cm^{-1} . A diferença seria atribuída à presença de uma ligação direta entre as hidroxilas equivalentes e à alta regularidade estrutural. As vibrações de flexão do grupo OH da boemita englobam duas vibrações, uma em 1160 cm^{-1} e outra em 1080 cm^{-1} . A vibração a 755 cm^{-1} envolve as vibrações hidrogênio, de acordo com Fripiat e colaboradores (FRIPIAT, BOSMANS e ROUXHET, (1967) enquanto Van der Marel e Beutelspacher (1974) relatam uma vibração adicional a 636 cm^{-1} .

Havia o interesse em verificar se seria possível observar vibrações relacionadas ao íon acetato, que poderia estar adsorvido à superfície dos materiais produzidos em sua presença. Ito e Bernstein (1955) relacionam em seu trabalho a existência de duas vibrações de CH_3 para o ácido acético em 1020 cm^{-1} e em 1052 cm^{-1} , duas vibrações de COO em 471 cm^{-1} e em 62 cm^{-1} , uma banda de alongamento C—C em 926 cm^{-1} , três bandas de alongamento C—H em 2981 cm^{-1} , em 2935 cm^{-1} e em 2982 cm^{-1} , duas bandas de alongamento C—O em 1556 cm^{-1} e em 1413 cm^{-1} , três bandas de deformação CH_3 em 1344 cm^{-1} , em 1429 cm^{-1} e em 1456 cm^{-1} e uma banda de deformação COO em 650 cm^{-1} .

A Figura 30 apresenta um espectro IR da gibbsite (reproduzida de trabalho FAVARO *et al.*, 2010), enquanto as Figuras 31a-b apresentam espectros IR de boemita (adaptadas de RUSSEL, FARMER e LEWIS (1978) e BOUMAZA *et al.*, 2009). A Tabela IX apresenta as bandas que foram identificadas nas curvas apresentadas nas Figuras 32 e 33, referentes aos materiais produzidos em sínteses de 168h e 72h, e as relaciona com as interpretações correspondentes apresentadas por KOLESOVA e RYSKIN (1962); FRIPIAT, BOSMANS E ROUXHET (1967); VAN DER MAREL e BEUTELSPACHER (1974); RUSSEL, FARMER E LEWIS (1978); TETTENHORST e HOFMANN (1980); SATO, IKOMA e OZAWA (1984); AYRAL e DROGUET (1989); MORTERRA *et al.* (1992); PRIYA *et al.* (1997); FROST *et al.* (1999); MISHRA *et al.* (2000); YANG e FROST (2008).

Figura 30 – Espectro IR típico de uma gibsitita (reproduzido de FAVARO et al., 2010).

Figura 31 – Espectros IR típicos de boemita: (a) adaptados de RUSSEL, FARMER E LEWIS, 1978; (b) adaptado de BOUMAZA et al., 2009.

Tabela IX– Posições de bandas com as respectivas interpretações utilizadas para a interpretação dos espectros IR apresentados nas figuras 32 e 33 (cm^{-1}).

Nº DE ONDA (cm^{-1})	INTERPRETAÇÃO:
480	-Vibrações estruturais (“translations”) do O^{2-} em boemita (RUSSELL, FARMER e LEWIS, 1978) -Banda próxima à presente em espectro da boemita (TETTENHORST e HOFMANN, 1980);
570	- (provavelmente) Banda devida a deformações no octaedro AlO_6 (FRIPIAT FRIPIAT, BOSMANS e ROUXHET, 1967)
660	-Vibrações estruturais (“translations”) do O^{2-} em boemita (RUSSELL, FARMER e LEWIS, 1978) -Banda próxima à presente em espectro da boemita (TETTENHORST e HOFMANN, 1980) -Banda (provavelmente) devida a deformações no octaedro AlO_6 (FRIPIAT, BOSMANS e ROUXHET, 1967) -Banda próxima à presente em espectro da boemita (VAN DER MAREL & BEUTELSPACHER 1974)
750	- Vibrações estruturais (“translations”) do O^{2-} em boemita (RUSSELL, FARMER e LEWIS, 1978) - Banda referente ao alongamento n Al-O no octaedro AlO_6 da boemita (MISHRA <i>et al.</i> , 2000)
840	- Vibrações de deformação de hidroxilas p/ nanofibras de boemita (YANG e FROST, 2008) - Vibrações AlO_4 (“stretching mode”) (PRIYA <i>et al.</i> , 1997) - Vibrações Al-O em monoaluminatos (KOLESOVA e RYSKIN, 1962)
914	- Banda de deformação do grupo OH da gibsita (RYSKIN, 1974)
969	- Banda de deformação do grupo OH da gibsita (RYSKIN, 1974)
978	- Banda referente a vibração do grupo O–H (“O–H bending vibration”) (SATO <i>et al.</i> , 1984)
1020	- Banda de deformação do grupo OH da gibsita (RYSKIN, 1974)
1060	- Banda de deformação do grupo OH da gibsita (RYSKIN, 1974)
1070	-Vibrações $\delta(\text{OH})$ -Al da boemita (RUSSELL, FARMER e LEWIS, 1978) -Banda próxima à presente em espectro da boemita (TETTENHORST e HOFMANN, 1980) -Vibrações $\delta(\text{OH})$ em OH estruturais (“bulk hydroxyls”) da boemita (MORTERRA <i>et al.</i> , 1992) -Banda referente ao grupo OH (“OH bending mode band”) (FRIPIAT, BOSMANS e ROUXHET, 1967) -Banda referente a deformação O–H (“O–H bending vibration”) (MISHRA <i>et al.</i> , 2000)
1430	-Banda de estiramento simétrico <i>nsym</i> referente ao grupo COO ligado a um Al no arranjo “bidentate bridging” (AYRAL e DROGUET, 1989)
1480	-Banda de estiramento simétrico <i>nsym</i> referente ao grupo COO ligado a um Al no arranjo “bidentate chelating” (AYRAL e DROGUET, 1989)
1580	-Banda de estiramento simétrico <i>nsym</i> referente ao grupo COO ligado a um Al no arranjo “bidentate chelating” (AYRAL e DROGUET, 1989)
2120	-Banda próxima à presente em espectro da boemita (RUSSELL <i>et al.</i> , 1978) ; (TETTENHORST e HOFMANN, 1980);
3120	-Banda referente ao grupo OH (“low frequency OH stretching band”) (FRIPIAT, BOSMANS e ROUXHET, 1967) -Banda referente a alongamento O–H (“O–H stretching vibration”) (MISHRA <i>et al.</i> , 2000); (YANG e FROST, 2008)
3320	-Banda próxima à presente em espectro da boemita (RUSSELL <i>et al.</i> , 1978); -Banda referente ao grupo OH (“high frequency OH stretching band”) (FRIPIAT, BOSMANS e ROUXHET, 1967) -Banda referente a alongamento O–H (“O–H stretching vibration”) (MISHRA <i>et al.</i> , 2000); (YANG e FROST, 2008)
3380	- Banda de alongamento da gibsita (RYSKIN, 1974)
3428	- Banda de alongamento da gibsita (RYSKIN, 1974)
3450	- Banda próxima à presente em espectro da boemita (RUSSELL, FARMER e LEWIS, 1978)
3520	- Banda de alongamento da gibsita (RYSKIN, 1974)
3617	- Banda de alongamento da gibsita (RYSKIN, 1974)
3700	- Banda ref. a alongamento O–H (“hydroxyl stretching vibration”) (YANG e FROST, 2008)

Os resultados de FTIR são apresentados nas Figuras 32 e 33, que apresentam espectros na região do infravermelho (4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}) dos

materiais sintetizados. Os resultados foram divididos em dois grupos, separados de acordo com os tempos de tratamento hidrotérmico (168h e 72h). Vale ressaltar que a amostra preparada para confirmação de efeito do pH ácido (com utilização de ácido clorídrico ao invés de ácido nítrico - amostra I) não foi caracterizada por FTIR. Os resultados da caracterização por FTIR das amostras adicionais preparadas para análise do efeito da concentração de ácido acético serão apresentados em item posterior desta Tese.

Ao se comparar os resultados experimentais com a literatura podemos confirmar o que já foi identificado nas análises de DRX e DTA: em todos os materiais produzidos observa-se a presença de boemita. Os resultados de FTIR também sugerem a presença de gibsita residual não transformada nas seguintes amostras autoclavadas por 168h (a gibsita sendo indicada por um “ombro” na faixa de 3450 cm^{-1} a 3650 cm^{-1}): amostras B, E, F, G e H. Esses resultados estão em concordância parcial com os resultados de DRX e DTA, que indicaram a presença de gibsita residual nas amostras F, G e H. Já nos espectros das amostras autoclavadas por 72h a presença de gibsita não transformada só não é observada de forma clara, por meio de vibrações na faixa de 3450 cm^{-1} a 3650 cm^{-1} na amostra D, o que é consistente com os resultados das técnicas cujos resultados foram apresentados anteriormente (DRX e DTA), que também não identificaram a presença de gibsita na amostra D.

Com relação à possibilidade de identificação bandas características de acetato residual nos espectros de IR, a qual era um importante resultado esperado deste método de caracterização, apesar de serem observados picos na região de 1400 cm^{-1} – 1600 cm^{-1} nos espectros de vários dos materiais produzidos, a saber os materiais B, E, F, G e H autoclavados por 168h e os materiais B, D, E, F e G autoclavados por 72h, a interpretação desses picos ao íon acetato adsorvido não é inequívoca, uma vez que em alguns desses materiais – sínteses B e H – não há adição de acetato no processo de síntese, e em outros materiais nos quais há adição de íon acetato – preparo C nos dois tempos de síntese, e preparo D com 168h de síntese – não se observam picos nessa região. Uma tentativa de explicação para essa observação poderia tomar por base o trabalho de PHAMBU (2002), que menciona para que a adsorção do íon acetato na superfície dos materiais produzidos fosse observada seria

necessário que os mesmos tivessem uma área específica elevada (...*"a large global specific surface is needed, with a significant proportion of lateral OH groups so that adsorption can be observed."*), superior a 30m²/g segundo esse autor. Como se verá mais adiante nesta Tese (ver item V), dois dos materiais contendo acetato em seu processo de síntese tiveram suas áreas específicas determinadas, e os valores observados foram da ordem da metade desse valor. Assim sendo, talvez o íon acetato adsorvido não seja observado por não serem as melhores as condições para a sua adsorção na superfície dos materiais produzidos.

Fig. 32 - Espectros FTIR dos pós resultantes das sínteses hidrotérmicas realizadas 168h partindo de gibsit: somente em água (**B**); em meio aquoso com presença de ácido acético (**C**); em meio aquoso com presença de acetato de potássio (**D**); em meio aquoso com adição de acetato de potássio em presença de ácido nítrico (**E**); em meio aquoso com presença de acetato de sódio (**F**); em meio aquoso com adição de acetato de sódio em presença de ácido nítrico (**G**); em meio aquoso com presença de ácido nítrico (**H**).

Fig. 33 - Espectros FTIR dos pós resultantes das sínteses hidrotérmicas realizadas 72h partindo de gibsita : somente em água (**B**); em meio aquoso com presença de ácido acético (**C**); em meio aquoso com presença de acetato de potássio (**D**); em meio aquoso com adição de acetato de potássio em presença de ácido nítrico (**E**); em meio aquoso com presença de acetato de sódio (**F**); em meio aquoso com adição de acetato de sódio em presença de ácido nítrico (**G**); em meio aquoso com presença de ácido nítrico (**H**).

IV.1.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos Pós Sintetizados

Um dos principais pontos de interesse desta Tese é a obtenção de diferentes morfologias para materiais que são constituídos de uma mesma fase cristalina – no caso, a boemita. As Figuras 34 a 42 apresentam imagens obtidas por MEV em partículas dos diferentes processos de síntese empregados, juntamente com a morfologia típica das partículas da gibsita de partida, apresentada na Figura 34. É importante frisar que as morfologias de todas as boemitas obtidas são diferentes da morfologia das partículas de gibsita de partida.

Figura 34 – Imagens obtidas no MEV de partículas da gibsita Bayer comercial (material A) empregada nesta Tese (imagens obtidas no NUPEGEL e no PMT-EPUSP).

As morfologias das boemitas obtidas a partir dos diferentes processos hidrotérmicos variaram de acordo com os meios nos quais as sínteses foram realizadas. No material proveniente da síntese hidrotérmica realizada somente em água (Figura 35, material **B**), observa-se partículas com morfologia de paralelepípedos e/ou cubos, que será chamada a partir de agora de morfologia “3D”.

Figura 35 – Imagens obtidas no MEV de partículas da boemita produzidas a partir de gibbsite após autoclavagem por 168h a 160°C apenas em meio aquoso (pH do meio reacional = 9,3) (material **B**) (imagens obtidas no NUPEGEL e no PMT-EPUSP).

Já nas sínteses realizadas na presença de ácido acético na relação [1 mol alumínio : 1 mol ácido acético : 50 moles água] é observada uma morfologia distinta. As partículas apresentam-se na forma de placas finas e alongadas em

uma das duas dimensões de sua superfície, com dimensões micrométricas ao longo do plano das placas (ab) e dimensão na espessura da ordem de dezena-centena de nanômetros (Figura 36, material **C**). Chamaremos esse tipo de morfologia de “morfologia 1D”.

Figura 36 – Imagens obtidas no MEV de partículas da boemita produzidas a partir de gibbsite após autoclavagem por 168h a 160°C em meio contendo água e ácido acético (relação 1 mol ácido acético : 1 mol Al; pH do meio reacional = 2,0) (material **C**) (imagens obtidas no PMT-EPUSP).

Partículas de boemita apresentando “morfologia 1D” (com forma similar à da boemita no material **C**) foram observadas nas amostras sintetizadas por meio de processos hidrotérmicos conduzidos em pH ácido com a presença do íon acetato na relação molar [1mol Al : 1mol acetato] : ou seja, placas finas e alongadas de boemita foram obtidas nas sínteses em meio aquoso acidificado

com ácido nítrico com adição de acetato de potássio (Figura 37, material **E**), e com adição de acetato de sódio (Figura 38, material **G**).

Figura 37 – Imagens obtidas no MEV de partículas da boemita produzida a partir de gibsita após autoclavagem por 168h a 160°C em meio contendo água e acetato de potássio, com pH do meio igual a 2,0 (adição de ácido nítrico; pH do meio reacional = 2,0) (relação 1 mol acetato : 1 mol Al) (material **E**) (imagens obtidas no NUPEGEL).

Figura 38 – Imagens obtidas no MEV de partículas da boemita produzida a partir de gibsita após autoclavagem por 168h a 160°C em meio contendo água e acetato de sódio, em pH 2,0 (adição de ácido nítrico) (relação 1 mol acetato : 1 mol Al; pH do meio reacional = 2,0) (material **G**) (imagens obtidas no NUPEGEL).

Partículas com forma de placas finas porém não alongadas – placas com dimensões micrométricas similares nas duas dimensões da sua superfície e com

espessura muito menor, nanométrica, que chamaremos de “morfologia 2D” – foram observadas nas amostras sintetizadas por meio de processos hidrotérmicos conduzidos em meio aquoso em pH ácido sem a presença de íon acetato: ou seja, placas “2D” com perfis hexagonais bem definidos foram obtidas em meio aquoso acidificado com ácido nítrico (Figura 39, material **H**). Por conta dessa observação foi realizada uma síntese adicional, porém com ajuste de pH feito por meio da adição de ácido clorídrico ao invés de ácido nítrico (Figura 40, material **I**). A imagem mostrada na Figura 40 mostra que o tratamento hidrotérmico da gibsita a 160°C somente em meio ácido com pH igual a 2,0 (aparentemente não tendo importância fundamental o tipo de ácido empregado) leva a partículas de boemita com “dimensionalidade” menor que três: placas – “morfologia 2D”, como no caso dos ácidos nítrico e clorídrico, ou placas alongadas – “morfologia 1D” como no caso do ácido acético. Esse resultado é coerente com a literatura, uma vez que a produção de boemita com “morfologia 2D” por meio de reações conduzidas em meio ácido vem sendo relatada nos últimos anos (CHICHE *et al.*, 2006; PARDO, CALATAYUD e ALARCÓN, 2014; PARDO *et al.*, 2015).

Figura 39 – Imagens obtidas no MEV de partículas da boemita produzida a partir de gibsita após autoclavagem por 168h a 160°C em meio contendo água e ácido nítrico (pH do meio reacional = 2,0) (material **H**) (imagens obtidas no PMT-EPUSP).

Figura 40 – Imagem obtidas no MEV de partículas da boemita produzida a partir de gibsita após autoclavagem por 168h a 160°C em meio contendo água e ácido clorídrico (pH do meio reacional = 2,0) (material **I**) (imagem obtida no NUPEGEL).

Nas amostras provenientes das sínteses realizadas apenas em meio aquoso (e que ocorrem em pH alcalino – ver Tabela VII) e na presença do íon acetato, ou seja nas amostras sintetizadas em meio aquoso com adição de acetato de potássio (Figura 41, material **D**) e com adição de acetato de sódio (Figura 42, material **F**), as partículas apresentaram morfologia distinta das mostradas até o momento neste texto, não podendo ser classificadas nem como “3D”, nem como “2D”. Esses materiais tem partículas que lembram placas como as dos materiais com “morfologia 2D”, só que mais espessas, podendo ser classificados como fazendo parte de uma categoria “intermediária” entre a “2D” e a “3D”, que chamaremos de “morfologia 2D espessa”.

As imagens obtidas no MEV obtidas nas sínteses hidrotérmicas por tempos de 72h (tanto em meios alcalinos, quanto em meios ácidos, com ou sem a presença do íon acetato) mostraram a gibsita passando por processo de dissolução (Figura 43). Dessa forma, um ponto básico do(s) mecanismo(s) que serão a seguir propostos para a transformação hidrotérmica da gibsita em boemita é o processo de dissolução-precipitação, tal como sugerido por EGOROVA, MUKHAMED'YAROVA E LAMBEDOV (2015).

Figura 41 – Imagens obtidas no MEV de partículas da boemita obtida a partir de gibsita após autoclavagem por 168h a 160°C em meio contendo água e acetato de potássio (relação 1 mol acetato : 1 mol Al; pH do meio reacional = 8,6) (material **D**) (imagens obtidas no NUPEGEL).

Figura 42 – Imagens obtidas no MEV de partículas da boemita obtida a partir de gibsita após autoclavagem por 168h a 160°C em meio contendo água e acetato de sódio (relação 1 mol acetato : 1 mol Al; pH do meio reacional = 8,05) (material **F**) (imagens obtidas no NUPEGEL).

(a) material E

(b) material E

(c) material G

(d) material H

(e) imagem reproduzida do trabalho de ROCHA (2013)

(f) imagem reproduzida do trabalho de ROCHA (2013)

Figura 43 – Exemplos de imagens obtidas no MEV de diferentes sínteses hidrotérmicas a 160°C, mostrando a dissolução da gipsita: (a) e (b) em meio contendo água, acetato de potássio e ácido nítrico, 72h (relação molar 1 mol acetato : 1 mol Al; pH do meio = 2,0) (material **E**); (c) em meio contendo água, acetato de sódio e ácido nítrico, 72h (relação molar 1 mol acetato : 1 mol Al; pH do meio = 2,0) (material **G**); (d) em meio contendo água e ácido nítrico, 72h (pH do meio = 2,0) (material **H**); (e) imagem reproduzida do trabalho de Rocha (2013), reação conduzida em meio contendo somente água destilada, 48h; (f) imagem reproduzida do trabalho de Rocha (2013), reação conduzida em meio contendo água destilada e ácido acético, 48h. (imagens obtidas no NUPEGEL).

A seguir serão propostos, de forma qualitativa, os mecanismos de formação de boemita a partir de síntese hidrotérmica com as diferentes morfologias observadas.

A Figura 44 apresenta, de forma esquemática, o mecanismo proposto para obtenção de boemita com “morfologia 3D”. Essa morfologia foi encontrada nas partículas produzidas pela síntese em meio de água destilada.

A gibsita sofre um processo de solubilização ao longo do tratamento hidrotérmico (como pode ser visto na Figura 43). Dessa forma, cátions alumínio (mais precisamente, espécies monoméricas hexahidratadas $[Al(H_2O)_6]^{3+}$) seriam disponibilizadas no meio reacional. Como o pH do meio é alcalino, a formação de espécies hidrolisadas como $[Al(OH)_2(H_2O)_4]^+$ mencionadas na literatura por AKITT e ELDERS (1985) pode ocorrer, e com o decorrer da reação espécies polinucleares (oligoméricas ou até mesmo poliméricas) se formam; essas espécies, nas condições hidrotermais da reação gerariam espécies ainda mais condensadas, levando à “precipitação” da boemita¹. Esse processo de dissolução-reprecipitação continua até que toda a gibsita seja dissolvida e todo o alumínio disponibilizado seja precipitado na forma de boemita.

Analisemos agora o efeito da presença de íon acetato no meio reacional. Conforme já mencionado na revisão bibliográfica quando da descrição do mecanismo proposto nas pesquisas anteriores realizadas no LPSS, espécies $[Al(OH)_2(H_2O)_4]^+$ reagiriam no meio contendo ácido acético, como em uma reação de esterificação, com a formação de “monômeros” contendo o íon acetato. A coordenação do íon acetato com o octaedro de águas e hidroxilas que envolve o cátion Al^{3+} ocorre através da substituição de uma molécula de água; algo similar é mencionado na literatura por Thomas e colaboradores, fenômeno identificado por meio de resultados de RMN (THOMAS *et al.*, 1991). Esses “monômeros” reagiriam entre si perdendo água, segundo uma polimerização linear por olação (condensação) esquematizada na Figura 15 (ver item II.2.5). O crescimento das cadeias lineares seria, portanto, direcionado pela presença dos grupos acetato

¹ O acompanhamento da natureza das espécies formadas (que não pôde ser realizado no âmbito desta Tese por falta de disponibilidade de equipamento) poderia ser feito por meio de ressonância magnética nuclear (RMN) do ^{27}Al das espécies solúveis presentes na solução reacional, interrompendo-se a reação em tempos pré-determinados e recuperando essa solução.

ligados aos cátions Al^{3+} . Reações subsequentes de condensação entre hidroxilas laterais de cadeias lineares levaria à formação de cristais com a morfologia bidimensional (morfologia de placas), conforme esquematizado na Figura 45.

O crescimento de cristais bidimensionais alongados (com a “morfologia 1D”) observados no material **C** (síntese com ácido acético na relação [1 mol Al : 1 mol ácido acético] seguiria esse mesmo mecanismo esquematizado na Figura 45; o íon acetato teria um comportamento similar ao do tensoativo CTAB empregado por Liu e colaboradores (LIU *et al.*, 2008) para a obtenção de boemita com morfologia lamelar: ele impediria o crescimento tridimensional dos cristais de boemita, dificultando o crescimento em uma (ou mais) direção(ões) e, com isso, favorecendo o crescimento ao longo de uma direção apenas ou ao longo de um plano.

Figura 44 – Esquema simplificado do mecanismo proposto para a transformação hidrotérmica de gibsita em “boemita 3D” por um mecanismo de dissolução-reprecipitação. As chamadas “espécies Al” na figura são espécies químicas contendo alumínio, resultantes da dissolução da gibsita (*adaptado de ROCHA, 2013*).

Figura 45 – Esquema simplificado do mecanismo proposto para a transformação hidrotérmica de gibsita em “boemita 1D/2D” por um mecanismo de dissolução-reprecipitação, em meio aquoso contendo ácido acético. As chamadas “espécies Al” na figura são espécies químicas contendo alumínio, resultantes da dissolução da gibsita (*adaptado de ROCHA, 2013*).

Caso a influência do acetato no direcionamento da morfologia dos cristais de boemita fosse devida somente à sua presença no meio reacional, deveria se esperar que a mesma morfologia de cristais de boemita encontrada na síntese do material **C** (síntese com ácido acético) fosse encontrada em materiais produzidos a partir sínteses hidrotérmicas com a presença desse íon (materiais **D** e **F**, respectivamente sínteses com adição de acetato de potássio e acetato de sódio) – e esse não foi o caso. Nas sínteses conduzidas com a adição desses dois acetatos no meio reacional foram obtidos cristais de boemita com “morfologia 2D espessa” (cristais na forma de placas espessas, uma morfologia intermediária entre a “morfologia 2D” e a “morfologia 3D”). Isso indica que, apesar de ter algum efeito no direcionamento da morfologia, somente a presença do íon acetato não é capaz de levar à formação de placas finas e alongadas de boemita.

No entanto, se nesses meios reacionais contendo acetato de potássio ou de sódio (que apresentam pHs originalmente alcalinos) for adicionado um ácido, levando o pH a 2,0, a “morfologia 1D” volta a ser obtida. Assim, fica evidenciado que não é apenas a presença do íon acetato que consegue controlar a morfologia da boemita – é a presença desse íon e um pH ácido no meio reacional de partida que produz cristais lamelares e alongados (“morfologia 1D”) de boemita.

Essas observações são coerentes com aquelas relatadas por Pardo e colaboradores (PARDO, CALATAYUD e ALARCÓN, 2014; PARDO, MONTOYA e ALARCÓN, 2015; PARDO *et. al.*, 2015), cujos trabalhos relatam a obtenção de boemita a partir de xerogéis tratados por processos hidrotérmicos². Partículas alongadas são obtidas em processos realizados em ambiente aquoso e pH = 5,0, enquanto que os processos realizados em meio aquoso e pH alcalino (pH = 10) levam a partículas com morfologia de “plaquetas 2D”. Os mecanismos propostos por Pardo e colaboradores são representados esquematicamente na Figura 46, reproduzida de um de seus trabalhos.

² É importante frisar que esses trabalhos de Pardo e colaboradores não tratam de sínteses hidrotérmicas partindo de gibsita comercial, e sim de xerogéis sintéticos, que apresentam, no meio reacional inicial, partículas extremamente pequenas precipitadas a partir de soluções aquosas.

Figura 46 - Representação esquemática das alterações microestruturais que ocorrem durante o envelhecimento hidrotérmico de xerogéis produzidos em diferentes condições iniciais de pH (PARDO, MONTOYA e ALARCÓN, 2015).

Haveria(m) alguma(s) direção(ões) cristalográfica(s) na(s) qual(ais) o crescimento seria privilegiado ou prejudicado segundo as condições do meio reacional? Souza Santos e colaboradores (2009) apresentam as direções cristalográficas relacionadas às morfologias dos cristais de boemita em uma figura bastante explicativa, que a seguir é reproduzida, de forma adaptada, na Figura 47.

Observando-se com atenção a Figura 35, relativa ao material **B** (síntese somente em água destilada), pode-se notar que muitos cristais “3D” tem uma face (a base do paralelogramo) com formato “*diamond-like*” – isso sugere (qualitativamente) que haveria favorecimento de crescimento de cristal na direção $[010]$ e um crescimento menor do cristal na família de direções $\langle 101 \rangle$, o que resulta nos paralelogramos/cubos observados.

Figura 47. Representação esquemática das relações cristalográficas existente em diferentes morfologias de cristais de boemita. (adaptada de Souza Santos *et al.*, 2009).

Nos materiais com morfologia “2D espessa” – material **D** : gibsita + acetato de potássio + água; material **F** : gibsita + acetato de sódio + água – ocorreria algo análogo ao que acaba de ser descrito, mas com crescimento menos favorecido na direção [010], o que resultaria cristais com as morfologias de placas espessas observados nas Figuras 41 e 42.

Já no caso dos materiais com “morfologia 2D” (material **H** : gibsita + ácido nítrico + água; material **I** : gibsita + ácido clorídrico + água,), haveria crescimento dificultado na direção [010] e crescimentos maiores, similares entre si, na direção [100] e na família de direções $\langle 101 \rangle$, o que resulta na morfologia de cristais finos, mais ou menos euédricos no plano ab e com perfis hexagonais, claramente observados na Figura 39 e inferidos na Figura 40.

No caso dos materiais com “morfologia 1D” (material **C** : gibsita + ácido acético + água; material **E** : gibsita + acetato de potássio + ácido nítrico + água; material **G** : gibsita + acetato de sódio + ácido nítrico + água), haveria crescimento dificultado na direção [010], crescimento na família de direções $\langle 101 \rangle$, e crescimento privilegiado na direção [100], o que resulta na morfologia de cristais finos e alongados observados nas Figuras 41 a 43.

Pode-se sugerir uma explicação para essa observação, baseada na presença de ácido acético. Jolivet e colaboradores (2011) afirmam que a adsorção de ácidos carboxílicos na superfície partículas de óxidos e oxihidróxidos cristalizados a partir de soluções aquosas podem influenciar as suas formas. Além disso, a literatura recente refere que as faces do cristal de boemita tem pontos isoelétricos (*“point of zero charge”*) específicos para cada uma delas (PARDO, MONTOYA e ALARCÓN, 2015), o que poderia permitir adsorções também específicas do íon acetato em cada face. O mesmo grupo de Pardo e colaboradores recentemente propôs a possibilidade de controle da morfologia dos cristais de boemita por meio da adsorção seletiva de compostos orgânicos como ácido tartárico e maltitol (PARDO, CALATAYUD e ALARCÓN, 2014). Dessa forma, não seria absurdo sugerir que o íon acetato poderia se adsorver preferencialmente em alguma(s) face(s) dos cristais de boemita em crescimento. Assim, esse íon (proveniente do ácido acético ou do acetato de potássio ou de sódio no meio acidificado) poderia ser adsorvido no plano (010) dos cristais de

boemita em formação, favorecendo a formação de placas finas (pequeno crescimento na direção [010], e também e também nos planos {101}, “dificultando” o crescimento nas direções $\langle 101 \rangle$; os cristais resultantes seriam finos, alongados, e com crescimento privilegiado na direção [100], cristais com a morfologia observada na boemita presente nos materiais **C**, **E** e **G**.

Resumindo, as morfologias dos cristais de boemita formados tem relação com as condições iniciais da síntese hidrotérmica. “Famílias” de morfologias foram observadas de acordo com o pH da suspensão inicial do processo hidrotérmico e de acordo com a presença ou ausência de acetato no meio reacional:

- processo com pH inicial alcalino e sem a presença de acetato no meio reacional (gibbsita + água, material **B**) resulta em cristais de boemita com “morfologia 3D”;
- processos com pH inicial alcalino e sem a presença de acetato no meio reacional (gibbsita + acetato de potássio + água, material **D**; gibbsita + acetato de sódio + água, material **F**) resultam em cristais de boemita com “morfologia 2D espessa” (“intermediários” entre “2D” e “3D”);
- processos com pH inicial ácido e sem a presença de acetato no meio reacional (gibbsita + ácido nítrico + água, material **H**; gibbsita + ácido clorídrico + água, material **I**) resultam em cristais de boemita com “morfologia 2D”;
- processos com pH inicial ácido e com a presença de acetato no meio reacional (gibbsita + ácido acético + água, material **C**; gibbsita + acetato de potássio + ácido nítrico + água, material **E**; gibbsita + acetato de sódio + ácido nítrico + água, material **G**) resultam em cristais de boemita com “morfologia 1D”.

Os resultados apresentados geraram perguntas, como por exemplo, se a influência do ácido acético ou do acetato seriam ou não afetadas pela sua concentração. Para tentar responder esta questão, um material adicional com concentração reduzida de ácido acético foi produzido. Os resultados relativos a

essa amostra adicional (gibbsite + ácido acético + água em proporções molares de 1 Al : 0,5 ácido acético : 50 água) serão apresentadas a seguir.

IV.2 Síntese de materiais adicionais: Contribuição para o entendimento do efeito da concentração do íon acetato no meio reacional na morfologia dos cristais formados

Como já mencionado anteriormente, os resultados obtidos nesta Tese geraram muitas perguntas (como deve ser em toda pesquisa científica...). A primeira delas, que procuramos tentar responder ainda no âmbito desta Tese, é se a concentração do íon acetato em meio ácido (cuja influência, conjunta – do íon e do pH ácido – foi estabelecida como sendo necessária para a obtenção de boemita com “morfologia 1D”) também é um fator importante para controle da morfologia da boemita. Para tanto, materiais adicionais com concentração reduzida de ácido acético foram produzidos. Os resultados da caracterização desses materiais, obtidos a partir de síntese hidrotérmica de (gibbsite + ácido acético + água) em proporções molares [1 Al : 0,5 acetato : 50 água] por tempos de 72h e 168h serão apresentadas no presente tópico da Tese. Esses materiais produzidos a partir de processos de síntese com concentração reduzida em ácido acético serão chamados a seguir de “material **C05**”, para diferenciá-los dos materiais produzidos a partir de síntese hidrotérmica de (gibbsite + ácido acético + água) em proporções molares [1 Al : 1 acetato : 50 água], chamados anteriormente de material **C**.

IV.2.1 - Difração de Raios-X (DRX) dos materiais produzidos com concentração reduzida de ácido acético

Os resultados das análises de DRX para os materiais **C05** autoclavados por 72h e 168h são apresentados na Figura 48. Esses resultados indicam que a principal fase cristalina presente depois da síntese hidrotérmica por 72h ainda é a

gibbsite, embora já apareçam as reflexões da boemita. Depois de 168h de tratamento hidrotérmico a principal fase observada é a boemita, mas ainda resta gibbsite não transformada.

Em comparação com os materiais **C**, por DRX a conversão da gibbsite nos materiais **C05** produzidos nos dois tempos de reação aparentemente é menor, uma vez que os picos da gibbsite são mais intensos (Figura 48)

IV.2.2 – Análises Térmicas (Gravimétrica – TGA, e Diferencial - DTA) dos materiais produzidos com concentração reduzida de ácido acético

A Figura 49 mostra as curvas de DTA obtidas a partir dos dois materiais **C05** (72h e 168h de reação). Essas curvas mostram que após 72h a quantidade de gibbsite ainda é majoritária, e que existe gibbsite residual não transformada mesmo depois de 168h de reação. Esses resultados são coerentes com os resultados de DRX.

Figura 48 – Curvas de DRX de gibsita comercial (a) e dos pós das sínteses hidrotérmicas: (b) em meio aquoso com presença de ácido acético em concentração reduzida proporção molar = 1 gib : 0,5 ácido acético : 50 água por 72h (**C05-72h**); (c) em meio aquoso com presença de ácido acético proporção molar = 1 gib : 1 ácido acético : 50 água por 72 horas (**C-72h**); (d) em meio aquoso com presença de ácido acético em concentração reduzida proporção molar = 1 gib : 0,5 ácido acético : 50 água por 168 horas (**C05-168h**) e (e) em meio aquoso com presença de ácido acético em concentração reduzida proporção molar = 1 gib : 1 ácido acético 50 água por 168 horas (**C-168h**). As linhas pontilhadas indicam que picos mais intensos foram c"ortados" para permitir melhor definição dos picos menos intensos.

Figura 49 - Curvas de DTA dos pós obtidos a partir de processo hidrotérmico por 72h e 168h em presença de ácido acético com concentração reduzida; reações conduzidas nas proporções molares 1 Al : 0,5 ácido acético : 50 água.

A Tabela X mostra as perdas de massa nos materiais **C05** para uma comparação com os valores das amostras da série inicial (materiais **C**, reproduzidos da Tabela VIII). O material C05 sintetizado por 72h apresentou uma estimativa de porcentagem de boemita formada de 12%, inferior àquela do material **C** produzido no mesmo tempo de reação. Esse resultado confirma qualitativamente o observado por DRX: há mais gibsita no material C-72h do que no material C05-72h. A estimativa da porcentagem de boemita no material C05-168h, no entanto, é maior do que a observada no material C-168h, o que não é consistente com os resultados de DRX, onde a intensidade dos picos de gibsita não transformada são mais intensas na curva do material **C05** do que na curva do material **C**. No entanto, como estamos tratando de estimativas, que são fortemente influenciadas pela presença de umidade nas amostras analisadas por TGA, é provável que o valor de porcentagem de estimado no caso do material C

esteja subestimado (ou o de gibsite superestimado) por causa de umidade não adequadamente eliminada na amostra do material C que foi analisada.

Tabela X - Perdas de massa dos materiais obtidos a partir de processos hidrotérmicos em meio contendo ácido acético, e estimativas de boemita formada a partir desses resultados. Os cálculos das estimativas foram feitos da forma já mencionada no item IV.1.2 desta Tese. Os materiais C05 são indicados na tabela por “gib+0,5Hac”, enquanto os materiais C são indicados por “gib+1Hac (C)”.

AMOSTRA	tempo de Síntese	Primeira Endoterma (°C)	Segunda Endoterma (°C)	Perda de massa < 400°C	Perda de massa > 400°C	Perda de massa total	% gibsite (estimada)	% boemita (estimada)
A	-	312	520	29,60%	5,50%	35,20%	100,00%	0,00%
gib+0,5 Hac	72	289	486	29,87%	2,31%	32,18%	88%	12%
gib+0,5 Hac	168	275	515	12,08%	4,84%	16,92%	10%	90%
gib+1 Hac (C)	72	296	488	16,20%	10,30%	26,60%	59,20%	40,90%
gib+1 Hac (C)	168	279	492	4,70%	14,10%	18,80%	19,40%	80,60%

Quanto à temperatura da segunda endoterma, relacionada com a desidroxilação de boemita e que, como vimos anteriormente, pode ser relacionada com a morfologia das partículas, é observada uma diferença no caso dos materiais produzidos após 168h de reação hidrotérmica: a temperatura da segunda endoterma no material C-168h (492°C) é quase 20°C inferior àquela do material C05-168h (515°C). Como ver-se-á a seguir quando as imagens obtidas no MEV forem apresentadas, isso está relacionado à morfologia das partículas da boemita nos materiais C05, que tem “dimensão 2D”. É interessante mencionar que a temperatura de 515°C é próxima da temperatura da segunda endoterma observada (521°C) no material H-168h (água + ácido nítrico), que tem “morfologia 2D”.

IV.2.3 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) dos materiais produzidos com concentração reduzida de ácido acético

Os resultados de FTIR são apresentados na Figura 50, que contém espectros na região do infravermelho (4000cm^{-1} a 400cm^{-1}) dos materiais sintetizados com concentração reduzida de ácido acético (proporção molar = 1gibsite : 0,5 ácido acético : 50 H₂O) à 160°C por períodos de 72h e 168h.

Figura 50 - Espectros FTIR dos pós das membranas moídas das preparações autoclavadas por 72 e 168 horas com gipsita em presença de ácido acético com concentração reduzida e água (proporção molar de 1:0,5:50).

A Tabela IX usada para comparação dos materiais da série de sínteses original serve para explicar as características destas amostras, indicando mais bandas características de boemita no material autoclavado por 168 h do que no material autoclavado por 72 h, apresentando este último mais bandas características do material original (gipsita) . Esta observação é coerente com os resultados resultados obtidos por DTA e por DRX.

Em nenhum dos espectros IR apresentados na Figura 50 foram observadas vibrações que pudessem ser relacionadas com a presença do íon acetato adsorvido nos materiais **C05** produzidos.

IV.2.4 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais produzidos com concentração reduzida de ácido acético

A Figura 51 apresenta imagens obtidas no MEV de partículas dos processos de síntese resultaram nos materiais **C05** (72h e 168h), **C-168h** e **H-168h**, estes últimos para comparação; a morfologia típica das partículas da gibsita de partida é apresentada na Figura 34. Novamente, é importante frisar que as morfologias dessas boemitas são diferentes da morfologia das partículas da gibsita de partida

No material **C05** sintetizado por 72h são observadas partículas da gibsita original mostrando sinais do processo de dissolução (Figura 51-b). Conforme já mencionado anteriormente, a morfologia das partículas de boemita já visíveis no material **C05-72h** é diferente daquela presente no material **C** (Figura 36): elas tem característica de placa finas, ligeiramente alongadas, com perfil pseudo-hexagonal (Figura 51 a-b). No material **C05-168h** essa “morfologia 2D alongada” das partículas aparece mais claramente (Figura 51 c-d); pode-se notar que elas tem perfil hexagonal nas pontas das placas, que lembra o observado no material **H-168h** (Figura 51e), mas são mais longas do que as desse material, lembrando, por seu comprimento, as partículas observadas no material **C-168h** (Figura 51f).

O perfil pseudo-hexagonal dos cristais de boemita no material **C05-168h** sugere que o crescimento dificultado na direção $[010]$ permanece (o que resulta na pequena espessura das placas), que haveria crescimento dos cristais na família de direções $\langle 101 \rangle$ (o que responderia pelas extremidades dos cristais com perfil hexagonal) mas que o crescimento na direção $[100]$ seria maior do que o crescimento nas direções $\langle 101 \rangle$, o que resultaria no alongamento dos cristais.

(a) – material C05-72h

(b) – material C05-72h

(c) – material C05-168h

(d) – material C05-168h

(e) – material H-168h

(f) – material C-168h

Figura 51 – Imagens obtidas no MEV de diferentes sínteses hidrotérmicas a 160°C: (a) e (b) material **C05**, 72h (relação molar 1 Al : 0,5 ácido acético : 50 água; (c) e (d) material **C05**, 168h (relação molar 1 Al : 0,5 ácido acético : 50 água; (e) material **H**, 168h (água e ácido nítrico; pH do meio reacional = 2,0); (f) material **C**, 168h (relação molar 1 Al : 1 ácido acético : 50 água; (imagens obtidas no NUPEGEL e no PMT-EPUSP).

Pode-se sugerir uma explicação para essa observação, baseada na diferença de concentração de ácido acético nas preparações C05 e C. Como já discutido anteriormente, o íon acetato poderia se adsorver preferencialmente em alguma(s) face(s) dos cristais de boemita em crescimento. Assim, a menor relação molar entre ácido acético e gibsite no material **C05-168h** forneceria ao meio reacional íons acetato suficientes para “adsorver/saturar” o plano (010) dos cristais de boemita em formação, favorecendo a formação de placas finas, mas não haveriam íons suficientes para “dificultar” o crescimento nas direções $\langle 101 \rangle$, e os cristais resultantes seriam finos, alongados, e com perfil pseudohexagonal. Com o aumento da concentração de ácido acético, haveria íons acetato suficientes para adsorver no plano (010) e também nos planos $\{101\}$, inibindo o crescimento nas direções [010] e $\langle 101 \rangle$, o que levaria a um crescimento privilegiado na direção [100] e a cristais com a morfologia observada na boemita presente do material **C-168h**.

Mas essa é uma afirmação que dificilmente poderia ser comprovada em processos partindo de gibsite como fonte de alumínio. Para buscar comprovar essa sugestão seria necessária a realização de estudos como os de Pardo e colaboradores (PARDO, CALATAYUD e ALARCÓN, 2014; PARDO, MONTOYA e ALARCÓN, 2015; PARDO *et. al.* 2015), que partem de soluções de sais de alumínio, o que elimina algumas dificuldades inerentes ao processo utilizado nesta Tese como, por exemplo, o efeito da adsorção (possível) do íon acetato na superfície das grandes partículas de gibsite presentes no meio reacional (adsorção essa que, ocorrendo, tanto poderia dificultar a dissolução da gibsite, quanto diminuiria a disponibilidade de íons acetato em solução), além de permitir maior flexibilidade na variação de condições de reação.

Uma análise adicional foi feita a partir das imagens obtidas no MEV obtidas a partir das boemitas nos materiais C05-168h e C-168h. Como apresentado na revisão bibliográfica, a Engenharia de Materiais tem grande interesse no estudo de materiais de dimensões nanométricas. Os dois materiais acima tem cristais de boemita que não poderiam ser consideradas nanométricas no plano ab (que também pode ser chamado de plano xy), mas será que poderia ser dito que as espessuras desses cristais são nanométricas?

Para buscar embasar essa afirmação, nas imagens obtidas por MEV foram tomadas medidas de comprimento (Lx), largura (Ly) e espessura (t) de vários cristais, cotando as dimensões diretamente da imagem de cada cristal com o auxílio de um programa de CAD (ver a Figura 1 da revisão bibliográfica, para uma representação gráfica dessas dimensões Lx, Ly e t). A média e o desvio padrão dessas medidas são apresentados na Tabela XI. Vale ressaltar que o método de medida disponível (evidentemente) não é muito preciso: as partículas são tridimensionais e encontram-se em sua maioria agrupadas, o que implica numa distorção das imagens, e a quantidade de cristais que tiveram as suas dimensões tomadas (40) não é muito expressiva, de modo que os valores apresentados são apenas indicativos para dar alguma base a uma afirmação de que as dimensões das espessuras estariam realmente na escala nanométrica.

Tabela XI - Estimativas de dimensões de cristais lamelares de boemita encontrados nos materiais C05-168h e C-168h. Lx e Ly são as dimensões no plano xy, enquanto t é a dimensão da espessura dos cristais. Os valores são dados em nanômetros. Quarenta (40) cristais tiveram suas dimensões medidas diretamente a partir de imagens obtidas no MEV.

	Material C05-168h			Material C-168h		
	Lx	Ly	t	Lx	Ly	t
Tamanho médio (nm)	2529	798	86	2536	548	106
Desvio Padrão (nm)	743	178	13	495	206	18

Considerando os resultados apresentados na Tabela XI como sendo representativos de uma primeira estimativa razoável, pode-se dizer que a boemita nos materiais C05-168h e C-168h apresenta-se na forma de cristais alongados com espessura nanométrica.

IV.3 – Evolução Térmica dos Materiais Produzidos

IV.3.1 - Difração de Raios-X (DRX) dos Materiais Sintetizados - Evolução Térmica

A determinação das curvas de DRX dos materiais produzidos a partir de vários dos diferentes processos hidrotérmicos estudados nesta Tese foi feita após aquecimento em mufla em temperaturas de 100°C a 1200°C, com intervalos de 100°C, com o objetivo de estudar as transformações térmicas da boemita em cada uma das morfologias até a obtenção da fase estável – a alumina- α . Os resultados das sequências de evolução térmica são apresentadas a seguir. Materiais provenientes de algumas sínteses não tiveram sua evolução térmica analisada, porque foi considerado que esse estudo seria redundante (é o caso do material adicional produzido com concentração reduzida de acetato de potássio, dos materiais produzidos na presença de acetato de sódio e do material produzido em meio contendo ácido clorídrico). Também não são apresentados neste item os resultados da evolução térmica do material adicional produzido com concentração reduzida de ácido acético, que terá sua evolução térmica apresentada em um tópico específico deste trabalho.

Para efeito de comparação com os dados de evolução térmica dos materiais sintetizados, foi realizada também a mesma sequência de tratamentos em mufla para a gibsita de partida (Hydrogard–GP), cujos dados de pode ser visto nas Figuras 52 A-C . Apesar do fato de que as fases formadas ao longo da evolução térmica da gibsita já foram estudadas (uma revisão pode ser encontrada no trabalho de VIEIRA COELHO (2008)), tal estudo para a gibsita empregada nesta Tese ainda merece atenção, uma vez que as transformações térmicas dependem de muitos fatores, tanto relacionados à gibsita de partida (como, por exemplo, a distribuição do tamanho de partículas e, conseqüentemente, a área específica; a morfologia; a existência de contaminantes presentes, seja na massa do material, seja na sua superfície), quanto relacionados ao processo de aquecimento (como, por exemplo, a atmosfera do forno e a velocidade de aquecimento).

Conforme pode ser visto na Figura 19, a gibsita pode seguir duas rotas de transformação térmica, as chamadas “série χ ” (primeira alumina de transição formada é a alumina- χ) e “série γ ” (primeiro ocorre a transformação da gibsita em boemita, e a seguir, a boemita se transforma inicialmente em alumina- γ). Deve-se ressaltar que a identificação precisa das aluminas de transição formadas não é uma tarefa que possa ser feita facilmente, dado que essas aluminas apresentam curvas de DRX muito similares, conforme pode ser visto nas Figuras 5 e 6 (apresentadas anteriormente nesta Tese).

Para a gibsita não calcinada somente as reflexões dessa fase cristalina são visíveis na curva de DRX. Já na amostra aquecida a 200°C é possível observar a presença de boemita juntamente com a gibsita (Figura 52 A). Essa observação provavelmente é devida ao fato de que a gibsita empregada possui partículas grandes, e poderia, com o aquecimento, desenvolver condições propícias à formação de boemita por um processo análogo a um processo hidrotérmico no interior de suas partículas (conforme já mencionado na revisão bibliográfica, por serem grandes, as partículas de gibsita poderiam “aprisionar” vapor de água no seu interior ao iniciarem a sua desidroxilação, criando dessa forma condições “hidrotérmicas” favoráveis à formação da boemita). A observação da formação de boemita observada por DRX é coerente com os resultados de DTA mostrados na Figura 28.

A evolução térmica aparentemente seguiu os dois “caminhos” indicados na Figura 19. A gibsita presente a 200°C aparentemente seguiu a transformação pela “série χ ” : a 300°C vê-se uma alumina de transição que tem curva DRX muito similar à da alumina- χ ; com os aquecimentos subsequentes pode ser notada a formação de uma outra alumina de transição (alumina- κ) a partir de 800°C, com a alumina- α começando a se formar a 900°C e sendo a fase predominante a partir de 1100°C (Figuras 52 A-C). A boemita formada a 200°C seguiria sua transformação pela “série γ ”, mas devido à pequena quantidade formada (pelo que depreende a partir da curva de DRX), as aluminas de transição γ , δ e θ , mesmo podendo existir, não foram identificadas de forma clara nas curvas de DRX das amostras calcinadas.

Figuras 52 A-C - Curvas de DRX de gibsita comercial (Hydrogard GP) após calcinação em atmosfera de ar, com tempos de calcinação de 3h a cada temperatura.

Os resultados de DRX da evolução térmica da gibsita são coerentes com os dados de DTA desse material (ver Figura 28 e Tabela VIII, material **A**). A curva de DTA apresenta duas endotermas, uma característica da transformação da gibsita a 312°C, e uma segunda a 520°C, menos intensa, que corresponderia à transformação da boemita formada no interior dos cristais da gibsita.

O estudo da evolução térmica do material obtido por meio do tratamento hidrotérmico realizado por 168h em meio reacional contendo apenas gibsita e água na proporção molar de 1:50 (material **B**) apresentou os resultados de DRX mostrados nas Figuras 53 A-C.

Figura 53 A-C Curvas de DRX de amostras preparadas a partir da calcinação do material produzido por tratamento hidrotérmico de gibsita comercial (Hydrogard GP) a 160°C por 168h em meio de água deionizada (proporção molar gibsita: água de 1:50 – material **B**). Calcinações em atmosfera de ar, com tempos de calcinação de 3h a cada temperatura.

Para a amostra inicial, indicada como “temperatura ambiente” (não calcinada) praticamente só se observam na curva de DRX os picos característicos da boemita, o que se repete até a amostra calcinada a 400°C, porém com os picos apresentando intensidade relativas mais fracas, o que indica que a boemita já está sofrendo alguma transformação (Figura 53 A).

Na amostra calcinada a 500°C (Figura 53 A), os picos característicos da boemita não são mais observados, estando presentes somente aqueles de uma alumina de transição, identificada como sendo a alumina- γ . Essa mesma alumina também é encontrada nas amostras submetidas a tratamentos nas temperaturas de 600°C e 700°C (Figura 53 B)

No material submetido a tratamento térmico a 800°C (Figura 53 B) é observado o início do aparecimento de novas reflexões, características da alumina- δ e/ou da alumina- θ (as curvas de DRX de ambas são muito parecidas).

Após aquecimento a 900°C e a 1000°C podem coexistir as aluminas δ e θ . Após aquecimento a 1100°C, coexistem na amostra a alumina- α (que começa a se formar nessa temperatura) e uma alumina de transição, presente até 1000°C – provavelmente a alumina- θ que é mais estável termicamente que a alumina- δ . Na amostra calcinada a 1200°C a fase alfa é a predominante mas ainda é possível identificar picos residuais de alumina de transição (Figura 53 C).

Esses resultados de DRX são coerentes com os dados de DTA desse material (ver Figura 28 e Tabela VIII, material **B**, 168h). A curva de DTA apresenta uma única endoterma a 541°C, característica da desidroxilação da boemita (que não ocorre antes de 500°C); não é observada endoterma que indicasse presença de gibsita.

O estudo da evolução térmica do material obtido por meio do tratamento hidrotérmico realizado por 168h em meio reacional contendo gibsita, ácido acético e água (material **C**) na proporção de 1 Al : 1 ácido acético : 50 água apresentou os resultados de DRX mostrados nas Figuras 54 A-C.

Assim como no material produzido pelo tratamento hidrotérmico conduzido apenas com gibsita e água, na curva de DRX da amostra inicial desta preparação indicada como “temperatura ambiente” (sem calcinação) também só se observam os picos característicos da boemita, o mesmo ocorrendo nas amostras aquecidas a 200°C e 300°C (Figura 54 A).

Figura 54 A-C Curvas de DRX de materiais preparados a partir da autoclavagem de gibsita comercial (Hydrogard GP) a 160°C por 168h em meio de água deionizada e ácido acético (proporção molar gibsita:água de 1 gib:1 ácido: 50 água – material **C**), calcinados em atmosfera de ar, com tempos de calcinação de 3h a cada temperatura.

No material após tratamento a 400°C (Figura 54 A)., não se observam mais na curva de DRX as reflexões características da boemita, estando presentes somente as reflexões relativas a uma alumina de transição, provavelmente a alumina- γ . Essa observação – a transformação térmica dessa boemita, obtida por tratamento hidrotérmico da gibsita em presença de ácido acético (material **C**), em temperatura inferior àquela observada no material produzido pelo tratamento hidrotérmico apenas em água destilada (material **B**) – é coerente com os dados de DTA, uma vez que, como pode ser visto na Figura 28 e na Tabela VIII, a endoterma característica da boemita no material **C** é observada a 492°C, uma temperatura da ordem de 50°C inferior àquela do material **B**. Como foi mostrado anteriormente, o material **C** tem partículas com diferente morfologia (“morfologia 1D”) em relação à morfologia do material **B** (“3D”), o que pode explicar a transformação ocorrendo em temperatura inferior. Além disso, deve-se considerar que o ensaio de DTA é dinâmico e os

aquecimentos realizados no estudo de evolução térmica apresentam um patamar de queima de 3h, o que faz com que fosse esperado que a transformação da boemita presente no material **C** em uma alumina de transição se desse em temperatura inferior no caso da amostra calcinada para DRX.

Continuando a analisar a evolução térmica do material **C**, essa mesma alumina de transição também é encontrada nas amostras submetidas a tratamentos nas temperaturas de 500°C, 600°C e 700°C (Figura 54 B).

Na amostra aquecida a 800°C é observado o início do aparecimento de reflexões que correspondem a uma nova alumina de transição (δ ou θ). Nas amostras aquecidas a 900°C e 1000°C (Figuras 54 B-C) é observada claramente a formação de uma outra alumina de transição, que pode ser tanto a alumina δ , quanto a alumina- θ (é bastante difícil distingui-las; quanto mais elevada a temperatura, mais provável é a existência de alumina- θ , mais estável termicamente). A 1100°C, a alumina de transição presente é provavelmente a alumina- θ , e a alumina- α que começa a ser formada (Figura 54 C).

No material calcinado a 1200°C é possível identificar picos indicando a presença de alumina- θ ainda não transformada, porém dada a intensidade de suas reflexões pode-se dizer que a maior parte do material da amostra é constituída por alumina- α (Figura 54 C).

O estudo da evolução térmica do material obtido por meio do tratamento hidrotérmico realizado por 168h em meio reacional contendo gibsit, acetato de potássio e água na proporção de 1:1:50 (material **D**) na proporção de 1:1:50 tem seus os resultados de DRX mostrados nas Figuras 55 A-C.

As amostras na temperatura ambiente e aquelas aquecidas nas temperaturas de 200°C, 300°C e 400°C mostram apenas as reflexões características da boemita, sendo que as intensidades dessas reflexões vão se tornando menores com o aumento da temperatura, indicando que a temperatura está causando alguma desorganização na estrutura cristalina do material (Figura 55 A).

Figura 55 A-C Curvas de DRX de materiais preparados a partir da autoclavagem de gibsita comercial (Hydrogard GP) a 160°C por 168h em meio de água deionizada e acetato de potássio (proporção molar de 1 gibsita: 1 acetato: 50 água – amostra **D**), calcinados em atmosfera de ar, com tempos de calcinação de 3h a cada temperatura.

Na amostra aquecida a 500°C (Figura 55 A) não se observam mais as reflexões características da boemita, estando presentes somente as reflexões de uma alumina de transição, provavelmente a alumina- γ . Essa mesma alumina de transição é encontrada nas amostras aquecidas a 600°C, 700°C e 800°C (Figura 55 B); na amostra aquecida a 800°C pode ser observado o início da formação de uma nova alumina de transição (δ ou θ).

Nas amostras aquecidas a 900°C e 1000°C (Figura 55 C), são observadas as reflexões características de uma alumina de transição estável a temperatura mais elevada - alumina- δ e/ou θ , sendo muito difícil a distinção entre elas.

Na amostra aquecida a 1200°C a fase predominante é a alumina- α , sendo ainda possível identificar a presença de uma alumina de transição (provavelmente alumina- θ) (Figura 55 C).

Os resultados de DRX da evolução térmica desse material são coerentes com os dados de DTA (ver Figura 28 e Tabela VIII, material **D**, 168h). A curva de

DTA apresenta uma única endoterma a 542°C, característica da desidroxilação da boemita, ocorrendo a uma temperatura similar àquela observada no material **B** e aproximadamente 50°C superior àquela observada no material **C**. Como foi mostrado anteriormente, esse material tem partículas com morfologia com característica 2D/3D (“morfologia 2D espessa”), distinta em relação à morfologia do material **C** (“morfologia 1D”), o que pode explicar a transformação ocorrendo em temperatura superior.

O estudo da evolução térmica do material obtido por meio do tratamento hidrotérmico realizado por 168h em meio reacional contendo gibsita, acetato de potássio e água na proporção de 1:1:50, com pH ajustado em 2,0 com a adição de ácido nítrico (material **E**) tem seus os resultados de DRX mostrados nas Figuras 56 A-C.

As amostras na temperatura ambiente e aquelas aquecidas nas temperaturas de 200°C e 300°C mostram apenas as reflexões características da boemita (Figura 56 A).

Figura 56 A-C Curvas de DRX de materiais preparados a partir da autoclavagem de gibsita comercial (Hydrogard GP) a 160°C por 168h em água deionizada e acetato de potássio com PH acidificado (PH=2,0) com ácido nítrico (proporção molar de 1:gibsita: 1 acetato: 50 água – material **E**), calcinados em atmosfera de ar, com tempos de calcinação de 3h a cada temperatura.

Na amostra após aquecimento a 400°C (Figura 56 A) não se observam mais as reflexões características da boemita. A curva de DRX apresenta poucas reflexões pouco intensas, indicando que o material apresenta pouca ordem

cristalina – nessa temperatura o material poderia ser definido como sendo uma alumina- ρ (que é muito pouco ordenada, segundo Wefers e Misra (1997)) ou uma alumina- γ com domínio cristalino muito pequeno. A alumina- γ é observada após aquecimento a 500°C, assim como a 600°C, 700°C e 800°C (Figura 56 B); nessa última temperatura também se observa o início da formação de uma outra alumina de transição (provavelmente δ , mas θ não pode ser excluída a partir dos dados de DRX).

Nas amostras aquecidas a 900°C e a 1000°C (Figuras 56 B-C), são observadas as reflexões características de uma ou mais alumina(s) de transição seguinte(s) da série γ , alumina- δ e θ , sendo difícil distingui-las. A 1100°C coexistem alumina(s) de transição (provavelmente θ predominando, pois é a mais estável termicamente) e alumina- α , sendo que a 1200°C a única fase cristalina que pode ser observada é a alumina- α (Figura 56 C).

Os resultados de DRX da evolução térmica desse material são coerentes com os dados de DTA (ver Figura 28 e Tabela VIII, material **E**, 168h). A curva de DTA apresenta uma única endoterma a 493°C, característica da desidroxilação da boemita. Novamente a explicação dessa temperatura de transformação da boemita deve estar relacionada à morfologia, uma vez que as partículas observadas no material **E** são similares às observadas no material **C**.

O estudo da evolução térmica do material obtido por meio do tratamento hidrotérmico realizado por 168h em meio reacional contendo gibsite e água na proporção de 1:50, com pH ajustado em 2,0 com a adição de ácido nítrico (material **H**) tem seus os resultados de DRX mostrados nas Figuras 57 A-C.

Para a amostra inicial, indicada como “temperatura ambiente” (não calcinada) são observados na curva de DRX os picos característicos da boemita (fase majoritária) e da gibsite. A partir de 200°C e até 400°C somente as reflexões da boemita são observadas, porém com os picos apresentando menores intensidades com o aumento da temperatura, o que indica que a boemita já está sofrendo alguma transformação (Figura 57 A).

2θ

Figura 57 A-C Curvas de DRX de materiais preparados a partir da autoclavagem de gibsita comercial (Hydrogard GP) a 160°C por 168h em água deionizada com PH acidificado (PH=2,0) com ácido nítrico (proporção molar de 1:gibsita: 50 água – material **H**), calcinados em atmosfera de ar, com tempos de calcinação de 3h a cada temperatura.

Na amostra calcinada a 500°C (Figura 57 A), os picos característicos da boemita não são mais observados, estando presentes somente aqueles uma alumina de transição, identificada como sendo a alumina- γ . Essa mesma alumina também é encontrada nas amostras submetidas a tratamentos nas temperaturas de 600°C e 700°C (Figura 57 B)

No material submetido a tratamento térmico a 800°C (Figura 57 B) é observado o início do aparecimento de novas reflexões, características da alumina- δ e/ou da alumina- θ (as curvas de DRX de ambas são muito parecidas).

Após aquecimento a 900°C e a 1000°C podem coexistir as aluminas δ e θ . A alumina- α começa a aparecer a 1000°C, coexistindo com a(s) alumina(s) de transição presente(s) e majoritária(s) nessa temperatura. Na amostra transformada a 1100°C coexistem a alumina- α e provavelmente a alumina- θ , que é mais estável termicamente que a alumina- δ . Na amostra calcinada a 1200°C a fase alfa é a predominante mas ainda é possível identificar picos residuais de alumina de transição (Figura 57 C).

Os resultados de DRX são coerentes com os dados de DTA desse material (ver Figura 28 e Tabela VIII, material **H**, 168h). A curva de DTA apresenta uma endoterma a 521°C, característica da desidroxilação da boemita, que não ocorre portanto antes de 500°C. A temperatura de transformação da boemita no material **H**, que tem partículas com morfologia com características “2D”, é intermediária entre as temperaturas dos materiais que tem morfologia com característica “1D” (em torno de 490°C) e as dos materiais que tem morfologia com características “3D” (em torno de 540°C). É também observada uma endoterma a 291°C que indica a presença de gibsita original não transformada.

IV.4 - Evolução térmica dos materiais produzidos com concentração reduzida de ácido acético

Assim como nos materiais da serie original serão mostrados a seguir os resultados das análises por DRX do material C05-168h após aquecimento em mufla em temperaturas de 100°C a 1200°C, com intervalos de 100°C, com o objetivo de também estudar as transformações térmicas da boemita resultante e comparar essa evolução com a boemita no material C.

IV.4.1- Difração de Raios-X (DRX)

As Figuras 58 A-C apresentam as curvas de DRX representativas da evolução térmica da boemita proveniente de autoclavagem da gibsita com ácido acético em proporção reduzida e água (relações molares 1 Al : 0,5 ácido acético : 50 água) por 168 h (material **C05**-168h).

Para a amostra inicial (Figura 58-A), indicada como “temperatura ambiente” (não calcinada), na curva de DRX são observados os picos característicos da boemita e da gibsita (esta, em menor quantidade), indicando que com a concentração reduzida de ácido acético não é conseguida a

transformação total da gibsita em boemita. Esse resultado é coerente com os resultados de análise térmica (DTA) apresentados anteriormente. (Figura 49).

Figura 58 A-C Curvas de DRX de materiais preparados a partir da autoclavagem de gibsita comercial (Hydrogard GP) a 160°C por 168h em meio contendo ácido acético e água deionizada nas proporções molares de 1 gibsita : 0,5 ácido acético : 50 H₂O) (material **C05**-168h), calcinados em atmosfera de ar, com tempos de calcinação de 3h a cada temperatura.

Após aquecimento a 200°C ainda se observam reflexões da gibsita, que desaparecem depois de calcinação a 300°C – na curva de DRX obtida depois de calcinação nessa temperatura somente as reflexões da boemita são observadas, indicando que a gibsita presente foi convertida em boemita. Como a gibsita está sendo aquecida em uma atmosfera que contém vapor d’água (originado da própria decomposição da gibsita presente), ela está se transformando em boemita pelo aquecimento e, dessa forma, a evolução térmica dessa gibsita está ocorrendo seguindo o início da chamada “série gama” : gibsita → boemita (Figura 58 A).

Já na curva do material calcinado a 400°C reflexões indicando a presença de uma alumina de transição aparecem (Figura 58 A), mas as reflexões da boemita são predominantes. Essa é uma diferença em relação à curva do material **C** (sintetizado com maior quantidade de ácido acético) calcinado a

400°C: no caso do material **C** (ver Figura 56A), a 400°C somente são observadas as reflexões de uma alumina de transição (provavelmente a alumina- γ).

Na amostra calcinada a 500°C (Figura 58 A), os picos característicos da boemita não são mais observados, estando presentes somente aqueles de uma alumina de transição (identificada como sendo a alumina- γ). Essa mesma alumina também é encontrada nas amostras submetidas a tratamentos na temperatura de 600°C (Figura 58 B). É a continuação da transformação seguindo a chamada “série gama” : gibsita $\rightarrow$ boemita $\rightarrow$ alumina- γ . Essa evolução é análoga à apresentada pelo material **C**.

Na amostra aquecida a 700°C já aparecem sinais de formação da alumina de transição seguinte da série (δ ou θ). Essa é uma outra diferença em relação à evolução térmica do material **C**, que apresenta o início de formação da alumina seguinte da série somente na curva da amostra aquecida a 800°C (ver Figura 56 B).

Nas amostras aquecidas a 800°C e 900°C temos apenas as reflexões de alumina de transição (δ ou θ , ou ambas) (Figura 58 C). Na amostra calcinada a 1000°C aparecem claramente reflexões da alumina- α , e aqui outra diferença em relação ao material **C**, no qual as reflexões da alumina- α somente começam a aparecer claramente depois de calcinação a 1100°C (ver Figura 56 C).

Depois de calcinada a 1200°C, a amostra apresenta apenas reflexões da alumina- α (Figura 58 C), e aqui novamente é observada uma diferença em relação ao material **C**, no qual as reflexões da alumina- α coexistem com reflexões de alumina de transição depois de calcinação a 1200°C (ver Figura 56 C).

V. - DETERMINAÇÃO DE ÁREA ESPECÍFICA DE BOEMITAS COM AS MORFOLOGIAS TÍPICAS “3D”, “2D” E “1D”

Materiais representativos das três morfologias principais – material **B**, representativo da “morfologia 3D”, material **C05**, representativo da “morfologia

2D” e material **C**, representativo da “morfologia 1D” – tiveram o conjunto das amostras preparadas para o estudo da evolução térmica analisado por adsorção/dessorção de nitrogênio: as isotermas a 77K foram obtidas visando a determinação de características das texturais dos materiais sintetizados (área específica (AE), volume total de poros (VP) e forma das isotermas de adsorção e dessorção).

Os resultados de área específica são apresentados na Tabela XII. Esses resultados são apresentados de forma gráfica na Figura 59.

Tabela XII - Áreas específicas e volumes totais de poros determinados por adsorção de nitrogênio gasoso a 77K nos materiais B, C05 e C aquecidos entre 200°C e 1200°C. Áreas específicas determinadas a partir dos dados de adsorção pelo método BET multiponto.

Temperatura (°C)	Material B		Material C05		Material C	
	AE (m ² /g)	VT _{poros} (cm ³ /g)	AE (m ² /g)	VT _{poros} (cm ³ /g)	AE (m ² /g)	VT _{poros} (cm ³ /g)
200	1,24	0,00554	17,0	0,136	17,5	0,128
300	1,22	0,00605	19,7	0,132	19,6	0,138
400	8,49	0,0174	60,5	0,177	136	0,374
500	40,3	0,0487	73,4	0,189	138	0,215
600	25,4	0,0450	54,2	0,183	94,6	0,178
700	17,8	0,0439	43,3	0,187	79,4	0,146
800	11,3	0,0414	42,9	0,198	60,7	0,149
900	8,72	0,0415	33,6	0,193	42,9	0,185
1000	7,34	0,0413	27,0	0,175	27,4	0,160
1100	5,78	0,0411	16,6	0,129	19,8	0,133
1200	3,51	0,0406	7,30	0,0596	10,3	0,0591

Figura 59 - Representação gráfica da evolução das áreas específicas entre 200°C e 1200°C, determinadas a partir de dados de adsorção de nitrogênio a 77K (método BET multiponto), para os materiais **B**, **C05** e **C**.

A evolução da área específica está ligada às transformações de fase experimentadas pelos materiais e caracterizadas por DRX. Em todos os materiais, o principal aumento da AE foi observado quando acontece a transformação da boemita em alumina- γ , o que ocorre em torno de 500°C para o material **B** (toda a boemita se transforma em alumina- γ a 500°C, não sendo observada transformação a 400°C), em torno de 400°C para o material **C05** (sem que aconteça a transformação total de boemita), e também em torno de 400°C para o material **C** (temperatura na qual se observa a transformação total de boemita em alumina- γ). Para o material **C05** é observado um aumento adicional de AE depois do aquecimento a 500°C.

Os materiais que tem características “2D” e “1D” apresentam maiores valores de AE, e o material “1D” tem maior AE do que o material “2D”, conforme o que seria esperado.

É interessante ressaltar o aumento de AE que ocorre no material **B** com a formação da alumina de transição: a AE passa de 1,24 m²/g a para 40,3 m²/g

com o aquecimento a 500°C, o que representa um aumento de mais de 30 vezes. Esse aumento é devido essencialmente à geração de poros como pode ser visto na Figura 60. Também interessante é ressaltar que os valores tanto de AE, quanto de VP na temperatura final do estudo de evolução térmica são bastante superiores ao valor apresentado pelo material **B** não aquecido (3,51 m²/g contra 1,24 m²/g para AE, e 0,0406 cm³/g contra 0,00544 cm³/g para VP).

Figura 60 - Representação gráfica da evolução das áreas específicas e do volume total de poros para o material **B**.

O valor de VP (uma vez gerados os poros a partir de 400°C mas principalmente a 500°C) permanece elevado mesmo até a formação de alumina- α a 1200°C. Como interpretar, essa observação em conjunto com o fato de que a AE cai com o aumento da temperatura (mesmo caindo em relação ao valor máximo de AE observado a 500°C, a 1200°C o valor da AE é mais do dobro do valor da AE inicial)? O que deve estar ocorrendo é que os poros estão ficando maiores, mas o volume total está sendo mantido: um volume compreendendo menos poros, maiores, tem menos área específica do que o mesmo volume

repartido em mais poros menores. As isotermas de adsorção e dessorção do material **B** aquecido a diferentes temperaturas mostradas na Figura 59 corroboram essa interpretação. A 200°C, a amostra apresenta-se essencialmente isenta de poros. Depois do aquecimento a 500°C, o material apresenta uma isoterma do tipo IV, com histerese tipo H2, indicando que o material possui uma rede de poros interconectados com diferentes tamanhos e geometrias. Uma rede com essas mesmas características permanece até praticamente a 1000°C; depois dessa temperatura e até 1200°C a isoterma permanece do tipo IV, mas a histerese passa a ser classificada como do tipo H3.

A Figura 62 mostra que no caso do material **C05**, a AE também aumenta de forma expressiva com a transformação da boemita em alumina- γ (a AE inicial é 17,0 m²/g, passando para 73,4 m²/g a 500°C). No entanto, o mesmo não ocorre com o VP, que tem um aumento inferior a 40% nesse mesmo processo de transformação (passa de 0,136 cm³/g a 0,189 cm³/g). Aparentemente, poros são criados na transformação boemita – alumina- γ , mas esse novo volume poroso criado é um volume criado na forma de poros pequenos, o que levaria a um aumento de AE sem um aumento expressivo no VP. O VP continua praticamente inalterado com a temperatura até 1000°C, mas a AE cai – a mesma explicação sugerida anteriormente para o caso do material **B** vale para o caso do material **C05**. A partir de 1100°C o volume de poros cai bastante, fenômeno já observado anteriormente e que pode ser interpretado como sendo ligado à formação da alumina- α , acompanhado pelo colapso dos poros pequenos (como pode ser visto na revisão feita por VIEIRA COELHO, 2008).

Figura 61 - Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso a 77K para o material **B** após aquecimento a diferentes temperaturas.

As isothermas de adsorção e dessorção do material **C05** aquecido a diferentes temperaturas mostradas na Figura 63 corroboram essas

interpretações. A 200°C, a amostra apresenta isoterma tipo IV, com histerese do tipo H3, característica de materiais constituídos por agregados de partículas lamelares ou contendo poros em forma de fenda. Ou seja, já a 200°C, o material C05 tem poros (provavelmente entre os cristais lamelares que formam os agregados observados por MEV). Com a formação da alumina de transição a partir da boemita (amostra aquecida a 500°C), a característica da histerese altera-se um pouco, sendo observada a formação de mesoporos (indicada pelo aumento da área interna da histerese). As isotermas mantêm esse formato até as amostras aquecidas a 1000°C. A partir de 1100°C, as isotermas apresentam-se com características de sólidos não-porosos.

Figura 62 - Representação gráfica da evolução das áreas específicas e do volume total de poros para o material **C05**.

Figura 63 - Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso a 77K para o material **C05** após aquecimento a diferentes temperaturas.

A Figura 64 mostra que no caso do material **C**, a AE aumenta de forma expressiva com a transformação a boemita em alumina- γ (a AE inicial é 17,5 m²/g, passando a 136 m²/g a 400°C), o mesmo ocorrendo com o volume total de poros, que praticamente dobra (passa de 0,128 cm³/g a 0,374 cm³/g). esse aumento no VP é devido à geração de microporos, como pode ser visto nas isothermas apresentadas na Figura 63 o volume adsorvido em baixos valores de p/p_0 para a amostra calcinada a 400°C é bastante elevado, o que configura a presença de microporos que se “enchem” de nitrogênio condensado em baixas pressões parciais. As isothermas observadas a 400°C permitem a classificação da amostra como sendo essencialmente do tipo H3, com histerese do tipo H4 (característica de sólidos com microporos).

Com o aumento da temperatura, a AE cai, o mesmo ocorrendo com o VP. A 500°C as isotermas são similares às isotermas de 400°C, mas a 600°C a forma das isotermas se altera, apresentando-se similar à das isotermas de 700°C características do tipo H2 (de sólidos apresentando mesoporosidade); as amostras aquecidas a 600°C, 700°C e 800°C tem isotermas similares. A 900°C a textura da amostra se altera, indicando que mesoporos menores (que se “enchem” por condensação capilar a valores de p/p_0 menores) começam a deixar de existir, provavelmente se “juntando” em poros maiores: a forma da isoterma de adsorção se altera, deixando de apresentar adsorção significativa na sua região intermediária. Esse comportamento continua com o aumento da temperatura, com a AE e o VP caindo até atingir seu valor mínimo a 1200°C, quando tanto os valores de AE, quanto de VP são inferiores aos observados na temperatura de 200°C. Como já mencionado anteriormente, esse fato é devido à formação da alumina- α , que, ao ocorrer, acarreta uma grande diminuição na AE e um colapso nos poros pequenos (VIEIRA COELHO, 2008).

Figura 64 - Representação gráfica da evolução das áreas específicas e do volume total de poros para o material **C**.

(a) isothermas a 200°C

(b) isothermas a 400°C

(c) isothermas a 700°C

(d) isothermas a 900°C

(e) isothermas a 1000°C

(f) isothermas a 1200°C

Figura 65 - Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso a 77K para o material **C** após aquecimento a diferentes temperaturas.

Concluindo este tópico, podemos dizer que o que foi observado a partir dos resultados de adsorção de nitrogênio é coerente como o que foi observado anteriormente por meio das outras técnicas de caracterização empregadas nesta Tese.

VI – SUMÁRIO DAS MORFOLOGIAS OBTIDAS NESTA TESE

Boemitas com morfologias “3D”, “2D” e “1D” podem ser obtidas variando características do meio reacional – pH inicial e presença ou ausência do íon acetato. As diferentes morfologias são apresentadas na Figura 66 Um quadro-resumo das condições dos meios reacionais relacionadas com as diferentes morfologias é apresentado na Tabela XIII; nessa mesma tabela são apresentadas as temperaturas da endoterma característica da transformação de fase da boemita em alumina de transição (obtida a partir da análise térmica) para cada um dos materiais produzidos.

"3D"	<p><i>PARALELEPÍPEDOS – CUBOS</i></p> <p><i>AMOSTRA B</i></p>
"2D"	<p><i>PLACAS "2D" ESPESSAS</i></p> <p><i>AMOSTRAS D e F</i></p>
	<p><i>PLACAS "2D" FINAS E ALONGADAS, COM PONTAS HEXAGONAIS</i></p> <p><i>AMOSTRA C05</i></p>
	<p><i>PLACAS "2D" EUÉDRICAS</i></p> <p><i>AMOSTRA H</i></p>
	<p><i>PLACAS "2D" EUÉDRICAS</i></p> <p><i>AMOSTRA I</i></p>

Figura 66 - Morfologias de cristais de boemita obtidas nesta Tese.

Tabela XIII - Quadro resumo das condições para a obtenção de boemita nas diferentes morfologias observadas nesta Tese e temperaturas de transformação da boemita em alumina de transição para cada material (obtidas a partir das curvas de DTA).

MORFOLOGIA	MATERIAL	CONDIÇÕES	TEMP. (°C)
“3D”	B	pH alcalino <u>sem</u> adição de acetato	541
“2D espessa”	D	pH alcalino <u>com</u> adição de acetato	542
	F		559
“2D fina” euédrica	H	pH ácido (pH = 2,0) <u>sem</u> adição de acetato	521
	I		<i>não determinada</i>
2D fina e alongada” – placa pseudo-hexagonal	C05	pH ácido <u>com</u> adição de ácido acético (HAc) (1 mol Al : 0,5 mol HAc)	515
“1D” – partículas alongada	C	pH ácido <u>com</u> adição de ácido acético (HAc) (1 mol Al : 1 mol HAc)	492
	E	pH ácido (pH = 2,0) <u>com</u> adição de acetato (1 mol Al : 1 mol acetato)	493
	G		494

VII – CONCLUSÕES

VII.1 – Conclusões a respeito das morfologias obtidas

Nesta Tese foi estabelecido que é possível obter diferentes morfologias de boemita a partir de síntese hidrotérmica em meio aquoso tendo uma gibsita Bayer comercial como fonte de alumínio. O método de obtenção é simples, e os reagentes utilizados são todos de baixo custo.

Boemitas com morfologias “3D”, “2D” e “1D” podem ser obtidas variando características do meio reacional – pH inicial e presença ou ausência do íon acetato.

Partículas mais “espessas” – “3D” ou “2D espessas” – são obtidas a partir de soluções iniciais sem adição de ácido ao meio reacional, que resultam em pHs iniciais alcalinos.

Partículas mais “finas”, com morfologias “2D fina”, podem ser obtidas em meio ácido. Adições de ácido e de íon acetato ao meio reacional são necessários para obtenção de morfologias alongadas – “2D fina e alongada” e “1D”.

Foi comprovado o efeito do íon acetato para a obtenção de diferentes morfologias de cristais. Esse efeito se dá provavelmente devido ao bloqueio no crescimento dos cristais, que quando em meio contendo íons de acetato ocorre preferencialmente em uma direção de crescimento e se este mesmo meio apresenta valores baixos de pH, a hidrólise do alumínio propicia uma dinâmica de polimerização diferenciada, e faz com que o íon acetato bloqueie o crescimento dos cristais em algumas direções – uma proposta coerente com a literatura seria um crescimento dificultado na direção [010], crescimentos um pouco maiores nas direções $\langle 101 \rangle$, e crescimento privilegiado na direção [100], o que resulta na morfologia de cristais finos e alongados.

Os cristais de boemita de morfologia “1D” e “2D fina” apresentaram espessuras na escala nanométrica.

VII.2 – Conclusões sobre morfologia afetando a evolução térmica

Em relação à evolução térmica, foi possível estabelecer por meio dos resultados de DTA e de DRX que a temperatura de transformação da boemita em alumina- γ é afetada pela morfologia.

Cristais com morfologia “1D” (materiais **C**, **E** e **G**) apresentam temperatura da segunda isoterma (DTA) em torno de 490°C-495°C, e transformação de boemita em alumina- γ (DRX) após aquecimento a 400°C por 3h.

Cristais com morfologia “2D” (materiais **C05** e **H**) apresentam temperatura da segunda isoterma (DTA) em torno de 515°C-520°C, e transformação total em alumina- γ (DRX) após aquecimento a 500°C por 3h.

O material **C05**, que tem morfologia “2D fina e alongada”, apresenta já a presença de alumina- γ (DRX) após aquecimento a 400°C por 3h.

Cristais com morfologia “2D espessa” (materiais **D** e **F**) e “3D” (material **B**) apresentam temperatura da segunda isoterma (DTA) em torno de 540°C-560°C, e transformação total em alumina- γ (DRX) após aquecimento a 500°C por 3h.

As transformações térmicas subsequentes em todas as boemitas aparentemente seguem a chamada “série γ ”, ou seja:

A determinação precisa das temperaturas em que essas transições de fase ocorrem não foi possível com os dados de DRX disponíveis.

Por meio dos dados das isotermas de adsorção de nitrogênio, realizadas a partir de materiais com morfologias típicas, foi possível observar que o maior aumento relativo de área específica ocorre durante a transformação da boemita em alumina- γ independentemente da morfologia inicial.

Aluminas de transição de elevada área específica, potencialmente interessantes para diversas aplicações industriais, podem ser obtidas com diferentes morfologias de partícula.

VIII- REFERENCIAS

- ABAL **Associação Brasileira do Alumínio, Bauxita** , Endereço:
<http://www.abal.org.br/estatisticas/nacionais/bauxita/> Acessado em junho de 2016.
- ABRAMS, L.; LOW, M. J. D. **Thermal Decomposition of Fibrillar Synthetic Boehmite**. I & EC Product Research Devel. 8,1969.
- AIFANTIS, E.C.; HACKNEY, S.A.; MILLIGAN W.W. **Experimental and Theoretical Investigations of Nanostructured Materials and Composites, Final Contract Report**, Michigan Technological University, 1995.
- AKITT, I.W.; ELDERS, J.M. **Aluminium-27 nuclear resonance studies of the hydrolysis of aluminium (III). Part 7. Spectroscopic evidence for the cation $[AlOH]^{2+}$ from line-broadening studies at high dilution**. J.Chem.Soc., Faraday Trans. I, 81, 1923-1930, 1985.
- AKITT, J.W.; FARTHING, A. J. **Aluminium-27 nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminium (III). Part 2. Gel-permeation chromatography**. Chem. Soc., Dalton. Trans., p.1606, 1981.
- AKITT, J.W.; GREENWOOD, N.N.; KHANDELWAL, B.L.; Lester, G.D.; **Al nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis and polymerisation of the hexa-aquo-aluminium(III) cation**. Journal Chem. Soc. Dalton. Trans., p.604.,1972.
- ALCOA. **HYDROGARD GP®. Catálogo de Produto Industrial**. Endereço:
https://www.alcoa.com/brasil/pt/resources/pdf/download/alumina_hidratada/Hydrogard-GP.pdf. Acessado em fevereiro de 2016.
- ALLOUCHE, L.; GÉRARDIN,C.; LOISEAU, T.; FÉREY, G.; TAULELLE, F. **Al(30): A Giant Aluminum Polycation**. Angew.Chem. Int., Ed. 39, 511, 2000.
- AMSTELVEEN, E.J.L. ; HOEVELAKEN, P.O. ; STAMIREN, D. ; MORGADO, JR.E.; ABREU M.A.S.; FERNANDES M.; BRADY M. **Hydrothermal**

Process For The Preparation of Quasi-Crystalline Boehmite - US no.8088354B2 ;19 nov 2004; 03 jan 2012.

ARUNA, S.T.; RAJAM, K.S. **Mixture of Fuels Approach for the Solution Combustion Synthesis of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Nanocomposite**, Mater. Res. Bull. 39, p. 157-167, 2004.

ATAIE, A.; HARRIS, I.R.; PONTON, C.B. **Magnetic Properties of Hydrothermally Synthesized Strontium Hexaferrite as a Function of Synthesis Conditions**. Journal of materials science 30 (6), 1429-1433, 1995.

AYRAL, A.; DROGUET, J. C. **Alumina powders via a controlled precipitation of aluminium acetate**. Journal of Materials Research, 4 (4); 967-971, 1989.

BAES, C.F.; MESMER, R.E.; **The Hydrolysis of Cations**. John Wiley. New York. 1976.

BAGWELL, R. B.; MESSING, G. L. **Critical factors in the production of sol-gel derived porous alumina**. Key Engineering Materials, v. 115: p. 45-63, 1996.

BERTSCH, P.M. ; ANDERSON, M.A. ; LAYTON, W.J. **Aluminium-27 nuclear magnetic resonance studies of ferron-hydroxo-polynuclear Al interactions**. Mag. Res. Chem. 27, 283-287 (1989).

BOROVITSKAYA, E. e SHUR, M. (Eds.) **Quantum Dots**. Selected Topics in Electronics and Systems: v. 25. World Scientific, 2002.

BOTTERO, J.Y.; AXELOS, M.; TCHOUBAR, D.; CASES, J.M.; FRIPIAT, J.J.; FIESSINGER, F. **Mechanism of Formation of Aluminum Trihydroxide From Keggin Al_{13} Polymers**, J. Colloid Interface Sci., 117 , p.47, 1987.

BOTTERO, J.Y.; CASES, J.M.; FIESSINGER, F.; POIRIER, J.E., **Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions. 1. Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions**. , J. Phys. Chem., 84, p.2933, 1980.

- BOUMAZA, A.; FAVARO, L.; LÉDION, J.; SATTONNAY, G.; BRUBACH, J.B.; BERTHET, P.; HUNTZ, A.M.; ROY, P.; TÉTOT, R. **Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study.** J. Solid State Chem., vol. 182, p. 1171-1176, 2009.
- 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 39, 2002, p. 65-74.
- BRINDLEY, G.W.; CHOE, J.O. **The reaction series, gibbsite $\rightarrow$ χ -alumina $\rightarrow$ κ -alumina $\rightarrow$ corundum.** Amer. Min., vol. 46, p. 771-785, 1961.
- BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W. **Sol-gel Science**; Academic Press, San Diego, 1990.
- BROWN, J.F.; CLARK, D.; ELLIOTT, W.W. **The Thermal Decomposition of The Alumina Trihydrate Gibbsite.** J. Chem. Soc. (London). January, p. 84-88, 1953.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. **Adsorption of gases in multimolecular layers.** Journal Of the American Chemical Society 60:309-19, 1938.
- BUCHOLD, D.H.M, FELDMANN, C. **Nanoscale γ -AlO(OH) Hollow Spheres: Synthesis and Container-Type Functionality.** Nano Lett. 7, 3489, 2007.
- CABRERA, S.; HASKOURI, J. E.; ALAMO, J.; BELTRÁN, A.; BELTRÁN, D.; MENDIOROZ, S.; MARCOS, M. D.; AMORÓS, P. **Surfactant-Assisted Synthesis of Mesoporous Alumina Showing Continuously Adjustable Pore Sizes.** Adv. Mater., 11, 379-381, 1999.
- CHAIM, R. **Fabrication and Characterization of Nanocrystalline Oxides by Crystallization of Amorphous Precursors.** NanoStructured Materials, v. 1, n. 6, p.479-489, nov. 1992.

- CHANGUI, C. **Physico-Chimie de l'Ion Aluminium en Solution et aux Interfaces.** Tese de Doutorado, Université Catholique de Louvain, Louvain-1a-Neuve. 1988.
- CHANGUI, C.; STONE, W.E.E.; VIELVOYE, L. **Characterization by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Ferron Assay, And Acidification of Partially Neutralized Aluminium Solutions.** J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1723-1726, 1990.
- CHEN, X.Y.; HUH, H.S.; LEE, S.W. **Hydrothermal synthesis of boehmite (γ -AlOOH) nanoplatelets and nanowires: pH-controlled morphologies.** Nanotechnology; 18 (28), 2007.
- CHIANG, Y.M.; BIRNIE III, D; KINGERY, W.D. **Physical Ceramics. Principles for Ceramics Science and Engineering.** New York: John Wiley & Sons, Inc.; 1997
- CHICHE, D.; CHANÉAC, C.; REVEL R.; JOLIVET J. P. **Size and shape control of γ -AlOOH boehmite nanoparticles, a precursor of γ -Al₂O₃ catalyst.** In: **Studies in Surface Science and Catalysis.** Elsevier; p. 393–400, 2006.
- CLARK, D.E.; LANNUTTI, J.J.: **Phase Transformations in Sol - Gel Derived Aluminas.** Proceedings of the Internacional Conference on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, Gainesville, FL, 1983.
- COLLINS D.E., SLAMOVIC E.B. **Effect Of Processing Temperature on the Morphology of Hydrothermally Derived Barium Titanate/Polymer Thin Films.** J mater Res., 15(8), pp. 1834-1841, 2000.
- DARRAGH, K. V. **Aluminum compounds,** In: **Kirk.** Othmer's Encyclopedia of Technology. 2 nd ed. New York: Wiley-Interscience, v.2, 1982.
- DE BOER, J. H.; FORTUIN, J. M. H.; STEGGERDA, J.J. **The dehydration of alumina hydrates.** Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc. 57B, 170-180, 1954a.

- DE BOER, J. H.; FORTUIN, J. M. H.; STEGGERDA, J.J. **The dehydration of alumina hydrates II.** Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc. 57B, 435-443, 1954b.
- DENG, Z.-Y.; FUKUSAWA, T.; ANDO, M. **High-surface-area alumina ceramics fabricated by the decomposition of $\text{Al}(\text{OH})_3$.** Journal American Ceramic Society., v. 84, n. 3: p. 485-491, 2001.
- DÖRRE, E.; HÜBNER, H. **Alumina. Processing, properties, and applications.** Springer-Verlag. Berlin. 1984.
- EASTMAN, J.A.; CHOI, U. S.; LI, S.; SOYEZ, G.; THOMPSON, L. J.; DIMELFI, R. J. **Novel Thermal Properties of Nanostructured Materials.** International Symposium on Metastable Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials, December 7-12, Wollongong, Australia, 1998.
- EDELSTEIN, A.S.; CAMMARATA, R.C. **Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications.** Physics Publishing, London, 1996.
- EGOROVA, S. R., MUKHAMED'YAROVA, A. N., LAMBEROV, A. A. **Specific features of the phase transition of gibbsite into boehmite under hydrothermal treatment of floccules in an aqueous suspension.** Russian Journal of Applied Chemistry. 88: 758–768, 2015.
- FADLALLA, H.M.H.; TANG, C.C.; ELSSFAH, E.M.; SHI, F.FARADAY M., **Synthesis And Characterization of Single Crystalline YAG:Eu Nano-Sized Powder By Sol-Gel Method.** Materials Chemistry and Physics, Volume 109, Issue 2-3, Pages 436-439, June 2008.
- FARADAY, M., **The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light.** Phil. Trans. R. Soc. Lond. January 1, 147 145-181; 1857.
- FAVARO, L.; BOUMAZA, A.; ROY, P.; LÉDION, J.; SATTONNAY, G.; BRUBACH, J.B.; HUNTZ, A.M.; TÉTOT, R. **Experimental and *ab initio* infrared study of χ -, κ - and α -aluminas formed from gibbsite.** J. Solid State Chem., vol. 183, p. 901-908, 2010.

- FRIPIAT, J. J.; BOSMANS, H.; ROUXHET, P. G. **Proton mobility in solids I: Hydrogenic vibration modes and proton delocalization in boehmite.** J. Phys. Chem. 71, 1097-1111, 1967.
- FROST, R.L.; KLOPROGGE, J.T.; RUSSELL, S.C.; SZETU, J. **Dehydroxylation of Aluminum (Oxo)hydroxides Using Infrared Emission Spectroscopy. Part II: Boehmite.** Applied Spectroscopy 53(5), 572-582, 1999.
- GITZEN, W. H. **Alumina as a ceramic material. Columbus.** The American Ceramic society, Inc, 1970.
- GLEITER H. **Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure.** Acta Mater. p. 1-29, 2000.
- GODBOLE, V.P.; KIM, Y.S.; KIM, G.S.; DAR, M.A.; SHIN, H.S., **Synthesis of Titanate Nanotubes and its Processing By Different Methods.** Electrochimica Acta, Volume 52, Issue 4, p. 1781-1787, 2006.
- GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements.** (2nd ed.). Butterworth-Heinemann. p. 1340. 1997.
- GREGG, S.J.; SING, K.S.W. **Adsorption, Surface Area and Porosity.** 2^a ed. Academic Presss Inc., London, 1982.
- GUTWEIN, L.G.; WEBSTER, T.J. **Increased Viable Osteoblast Density in the Presence of Nanophase Compared to Conventional Alumina and Titania Particles.** Biomaterials 25, p. 4175-4183, 2004.
- HART, L.D. **Alumina Chemicals – Science and Technology Handbook.** Ohio. The American Ceramic Society. (ed.) 1990.
- HE, J.; SCHOENUNG J.M. **Review Nanostructured Coatings.** Mater. Sci. Eng. A336, p. 274-319, 2002.
- HELLMIG, R.J.; CASTAGNET, J.F.; FERKEL, H. **Stability of Alumina Ceramics Bonded with Nanoscaled Alumina Powder.** Nanostruct. Mater. 12, p. 1041-1044, 1999.

- HERNÁNDEZ, T.; BAUTISTA, C. E MARTÍN, P. **Synthesis and thermal evolution of Mn-doped alumina nanoparticles by homogeneous precipitation with urea.** Mater Phys. Chem., v. 92, p. 366-372, 2005.
- HIRANO, S.; SOMIYA, S. **Hydrothermal Reaction Sintering of Pure Cr₂O₃.** J. Am. Ceram. Soc., 59:534, 1976.
- HSU, P.H. IN: J.B. DIXON, S.B. WEED, **Minerals in Soil Environment.** second ed., Soil Science Society of America, Madison, WI, 1988.
- HSU, P.H., **On Soil Chemistry**, Science Press, Beijing, 1986.
- HSU, P.H.; BATES, T.F. **Formation of X-Ray Amorphous And Crystalline Aluminium Hydroxides.** Miner. Mag., 33 p.749, 1964.
- HUANG, P.M., **Soil Chemistry**, Science Press, Beijing, 1991.
- HUDSON, L.K. ; MISRA, C.; WEFERS, K. **Ullmann's Encyclopedia – Industrial Inorganic Chemicals and Products.** Willey–VCH, Weinheim, 1998.
- ITO, K.; BERNSTEIN, H. J. **The Vibrational Spectra of the Formate, Acetate, and Oxalate Ions.** Contribution from the Division of Pure Chemistry, National Research Council, Ottawa, Canada. Issued as N.R.C. No. 3844. Presented at the Symposium on Molecular Structure, Columbus, Ohio, June 1955.
- JING, W.; QINA, H.; ZHEN, G. **The effect of different solvent on the microstructure of gibbsite during hydrothermal treatment.** Advanced Materials Research 160-162, 76-80, 2011.
- JOHANSSON, G. **On the crystal structure of a basic aluminum sulfate and the corresponding selenate.** Acta Chem. Scand. L4, 769-773, 1960.
- JOHANSSON, G. **The Crystal Structures of [Al₂(OH)₂(H₂O)₈](SO₄)₂.2H₂O and [Al₂(OH)₂(H₂O)₈](SeO₄)₂.2H₂O.** Acta Chem. Scand., 16, p. 403, 1962.
- JOLIVET, J.-P.; CHANÉAC, C.; CHICHE, D.; CASSAIGNON, S.; DURUPHTY, O.; HERNANDEZ, J. **Basic concepts of the crystallization from aqueous**

- solutions: The example of aluminum oxy(hydroxi)des and aluminosilicates. Comptes Rendus Geoscience. 343: 113–122 , 2011.**
- JU, Y.W.; PARK, J.H.; JUNG, H.R; CHO, S.J.; LEE, W.J. **Electrospun MnFe₂O₄ Nanofibers: Preparation and Morphology.** Composites Science and Technology, Vol. 68, No. 7-8 p. 1704-1709, 2008.
- KAYA C., HE J.Y, GU X ,BUTLER E.G. **Nanostructured Ceramic Powders by Hydrothermal Synthesis and Their Applications.** Microporous and Mesoporous Materials. 54, p. 37–49, 2002.
- KHALEEL A., KAPOOR P.N., KLABUNDE K. J. **Nanocrystalline Metal Oxides as New Adsorbents for Air Purification.** Nanostruct. Mater. 11, p. 459-468, 1999.
- KLEIN, C.; HURLBUT, C. **Manual of mineralogy (after James D. Dana).** 21^a Ed. Wiley. Nova York. 1993.
- KLOPROGGE, J.T.; RUAN, H.D.; FROST, R.L. **Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspore.** Journal of Materials Science, Volume 37, Issue 6, p. 1121-1129, 2002.
- KOLESOVA, V.A.; RYSKIN, Y.I. **Infrared absorption spectra of diaspore (α -AlOOH), boehmite (γ -AlOOH) and GaOOH.** Zhurnal Strukturnoi Khimii (English Edition) 3(6), p. 680-684, 1962.
- KRIVORUCHKO, O. P.; ZHUZHGOV, A. V.; BOLOTOV, V. A.; TANASHEV, Y.Y.; MOLINA, I.Y., PARMON V. N. **New Approach to The Novel Synthesis of Boehmite (γ -AlOOH) by Microwave Irradiation of Gibbsite: Kinetics of SolidPhase Reactions And Dielectric Properties of The Reactants ;** Catalysis in Industry Vol. 6 No. 2 . p. 79-87. 2014.
- KUIRY, S.C.; MEGEN, E.; PATIL, S.D.; DESHPANDE, S.A.; SEAL, S. **Solution-Based Chemical Synthesis of Boehmite Nanofibers and Alumina Nanorods.** J Phys Chem B, 109 (9): p. 3868-3872, 2005.

- LEE, D.W.; HA, G.H.; KIM, B.K. **Synthesis of Cu-Al₂O₃ Nano Composite Powder**. Scripta Mater. 44, p. 2137-2140, 2001.
- LEE, Y.J.; RUBY, D.S.; PETERS, D.W.; MCKENZIE, B.B.; HSU, J.W.P., **ZnO nanostructures as efficient antireflection layers in solar cells**. Nano Lett. 8 1501, 2008.
- LEJUS, A. **Formation at High Temperature of Nonstoichiometric Spinel and of Derived Phases in Several Oxide Systems Based on Alumina and in the System Alumina-Aluminum Nitride**. Rev. It. Haute. Temp. Refract., v. 1, no. 1, p. 53-95, 1964.
- LETTERMAN, R.D.; ASOLEKAR, S.R. **Surface Ionization of Polynuclear Species in Al(III) Hydrolysis, I: Titration Results**. Water Research, 24: 8: p. 931-939, 1990.
- LEVIN, I.; BRANDON, D. **Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences**. J. Amer. Cer. Soc, vol. 81, no 8, p.1995-2012, 1998.
- LI, G.; LIU, Y.; LIU, D.; LIU, L.; LIU, C. **Synthesis of Flower-Like Boehmite (AlOOH) Via a Simple Solvothermal Process Without surfactant**. Materials Research Bulletin 45, p. 1487–1491; 2010.
- LI, J.; GAO, L.; GUO, J. **Mechanical Properties and Electrical Conductivity of TiN-Al₂O₃ Nanocomposite**. J. Euro. Cer. Soc. 23, p. 69-74, 2003.
- LIPPENS, B.C. **Structure and Texture of Aluminas**. Tese de Doutorado, Technical University Delft. Delft, Holanda. 183 p.1961.
- LIPPENS, B.C.; DE BOER, J.H. **Study of Phase Transformations During Calcination of Aluminum Hydroxides by Selected Area Electron Diffraction** Acta Crystallogr. 17, p. 1312-1321, 1964.
- LIU, P.; SKOGSMO, J. **Space-group determination and structure model for κ -Al₂O₃ by convergent-beam electron diffraction (CBED)**. Acta Crystallogr., Sec. B, Struct. Sci., vol. 47, p. 425-433, 1991.

- LIU, Y.; MA, D.; HAN, X.; BAO, X.; FRANDSEN, W.; WANG, D.; SU, D. **Hydrothermal synthesis of microscale boehmite and gamma nanoleaves alumina.** Materials Letters 62, p. 1297–1301, 2008.
- LOZHKOMOEV, A.S.; GLAZKOVA, E.A.; KAZANTSEV, S.O.; GORBIKOV, I.A.; BAKINA, O.V.; SVAROVSKAYA, N.V.; MILLER, A.A.; LERNER, M.I.; PSAKHIE, S.G.; - **Formation of Micro/Nanostructured AlOOH Hollow Spheres from Aluminum Nanoparticles.** Nanotechnologies in Russia, Vol. 10, Nos. 11–12, p. 858–864. Pleiades Publishing, Ltd., 2015.
- LU, X.Q.; CHEN, Z.L.; YANG, X.H.; **Spectroscopic Study of Aluminium Speciation In Removing Humic Substances By Al Coagulation.** Water Res, 33(15), p. 3271-3280, 1999.
- LUKIĆ, S.; STIJEPOVIĆ, I.; OGNJANOVIĆ, S.; SRDIĆ, V.V. **Chemical Vapour Synthesis And Characterisation of Al₂O₃ Nanopowders.** Ceramics International 41, p. 3653-3658, 2015.
- MACIEL, A.P.; LONGO, E.; LEITE, E.R. **Nanostructured Tin Oxide: Synthesis and Growth of Nanocrystals and Nanoribbons.** Quim. Nova 6 , p. 855-862, 2003.
- MACLAREN, I.; PONTON, C. B. **Low temperature hydrothermal synthesis of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ sol-gel derived powders.** J. Mater. Sci. 33, p. 17-22. 1998.
- MAYO, M.J.; HAGUE, D.C.; CHEN, D.J. **Processing nanocrystalline ceramics for applications in superplasticity.** Materials Science and Engineering A, v. 166, n. 1-2, p. 145-159, jul. 1993.
- MAZALOV, Y.A.; SOLOVYEV, R.Y.; SERGEEV, N.N., FEDOTOV, A.V.; DUNAEV AV.; VITYAS P A.; SUDNIK L.V. **Investigating the Tribotechnical Properties of Nanostructured Boehmite.** Journal of Friction and Wear, Vol. 36, No. 6, p. 481–486.; Allerton Press, Inc., 2015.
- MEGAW, H. D.; The crystal structure of Hydrargillite Al(OH)₃. Zeitschrift fur Kristallographie vol. 87, p. 185-204, 1934.

- MEHTA, S.K.; KALSOTRA, A. **Kinetics and Hydrothermal Transformation of Gibbsite**. Journal of Thermal Analysis 367, p. 267-275, 1991.
- MIMANI, T. **Fire Synthesis: Preparation of Alumina Related Products**. Resonance, p. 50-57 , 2000.
- MISHRA, D.;ANAND, S.; PANDA, R.K.; DAS, R.P. **Hydrothermal preparation and characterization of boehmites**. Mater. Letters 42, p. 38–45, 2000.
- MISRA, C. **Industrial Alumina Chemicals**. ACS Monograph 184, American Chemical Society, Washington ,p.48, 1986.
- MITSUI, T.; MATSUI, T.; KIKUCHI, R.; EGUCHI, K. **Microstructural Transformation with Heat-Treatment of Aluminum Hydroxide with Gibbsite Structure**. Bull. Chem. Soc. Jpn. vol. 82, No. 5, p. 618--623 – 2009.
- MORTERRA, C.; EMANUEL, C.; CERRATO, G.; MAGNACCA, G. **Infrared Study of some Surface Properties of Boehmite (γ -AlOOH)**. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88(3), p. 339-348, 1992.
- NEVES, R.F. **Desenvolvimento, em escala de laboratório, de um método para obtenção do gel de pseudoboemita fibrilar**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 143p. 1986.
- NEVES, R.F. **Pseudoboemita fibrilar e boemita ripiforme: desenvolvimento de métodos de obtenção em escala de laboratório**. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 161p. 1991.
- NEVES, R.F.; SOUZA SANTOS, H.; ANTONINI, R.; SOUZA SANTOS, P. **Síntese de cristais de boemita com morfologia ripiforme, obtidos pela autoclavagem de dispersões aquosas de alguns hidroxissais orgânicos de alumínio**. Cerâmica 38 (257); 1992.

- NEVES, R.F.; SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P. **Desenvolvimento em escala de laboratório de um método reprodutível para obtenção de géis de hidróxido de alumínio (pseudoboemita) de morfologia fibrilar.** Cerâmica 34; p. 1-12, 1991.
- OBERLANDER, R.K. **Aluminas for catalysts: their preparation and properties.** in Leach, B.E. (ed.) Applied Industrial Catalysis, Academic Press, Orlando, Flórida, vol.3. 1984.
- OH,C.J.; YI, Y.K.; KIM, S.J., TRAN, T.; KIM, M.J. **Production of micro-crystalline boehmite from hydrothermal processing of Bayer plant alumina tri-hydrate.** Powder Technology vol. 235, p. 556-562, 2013.
- OKADA, K.; NAGASHIMA, T.; KAMESHIMA, Y.; YASUMORI, A.; TSUKADA, T.; **Relationship between Formation Conditions, Properties, and Crystallite Size of Boehmite.** Journal of Colloid and Interface Science 253; 308-314, 2002.
- OKUMIYA, M.; YAMAGUCHI, G.Y.; YAMADA, O.; ONO, S. **The formation of κ - and κ' - Al_2O_3 from the dehydration of tohdite $5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.** Bull. Chem. Soc. Jpn., vol. 44, p. 418-423, 1971.
- PARDO, P.; CALATAYUD, J. M.; ALARCÓN, J. **Improvement of Boehmite Nanoparticles Aqueous Dispersability by Controlling Their Size, Shape And Crystallinity .** RSC Advances 4, p. 48389-48398, 2014.
- PARDO, P.; MONTOYA, N. AND ALARCÓN, J. **Tuning the size and shape of nano-boehmites by a free-additive hydrothermal method.** CrystEngComm. 17, 2091; 2015.
- PARDO, P.; SERRANO, F. J.; VALLCORBA, O.; CALATAYUD, J. M.; AMIGÓ, J. M.; ALARCÓN, J. **Enhanced lateral to basal surface ratio in boehmite nanoparticles achieved by hydrothermal aging.** Crystal Growth& Design.; 15: p. 3532–3538. 2015.
- PHAMBU, N. **Adsorption of Carboxylic Acids on Sub microcrystalline Aluminum Hydroxides in Aqueous Solution. Part I : Qualitative Study**

by Infrared and Raman Spectroscopy. Applied Spectroscopy Volume 56, Number 6, 2002.

PRIYA, G.K.; PADMAJA, P.; WARRIER, K.G.K.; DAMODARAN, A.D.; ARULDHAS, G. **Dehydroxylation and high temperature phase formation in sol-gel boehmite characterized by Fourier transform infrared spectroscopy.** Journal of Materials Science Letters, October 1997, Volume 16, Issue 19, p 1584-1587, 1997.

RAMOS-GALLARDO, A.; VEGAS, A. **The cation array in aluminum oxides, hydroxides and oxihydroxides.** Zeitschrift für Kristallographie, vol. 211, p. 299-303, 1996.

REED, S. J. **Principles of ceramic processing.** New York: John Wiley & Sons, 656 p., 1995.

REPELIN, Y.; HUSSON E. **Etudes structurales d'alumines de transition. I- alumines gamma et delta.** Mater. Res. Bull, 25, 611, 1990.

ROCHA, G. A. **Síntese e caracterização de hidróxidos de alumínio com duas dimensões nanométricas (morfologia fibrilar) ou com uma dimensão nanométrica (morfologia de placas/lâminas)** Tese de doutorado Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 182 p. 2013.

ROCO, M.C.; WILLIAMS R. S., ALIVISATOS P. **Nanotechnology Research Directions.** IWGN Workshop Report, WTEC, 1999.

ROCO, M.C.; WILLIAMS, S.; ALIVISATOS, P. **A Matter of Size.** Triennial Review Of The National Nanotechnology Initiative, The National Academies Press Washington, D.C. 184p., 2000.

ROSS, R A; BENNETT, D. E. R J. **Effect of sodium ion impurities in γ -alumina on the catalytic, vapor-phase dehydration of ethyl alcohol Catalysis.** v. 8, p. 289- 292, 1967.

- ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J. AND SING, K. **Adsorption by Powders and Porous Solids**. Academic Press, London , 1999.
- RUAN, H.D., FROST, R.L., KLOPROGGE, J.T., DUONG, L. **Far-infrared spectroscopy of alumina phases**. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc. v. 58, p. 265-272, 2002.
- RUSSELL, J. D.; FARMER, V. C.; LEWIS, D. G. **Lattice vibrations of boehmite (T-AlOOH): evidence for a rather than a space group**. Spectrochim. Acta A, 34, p. 1151-1153, 1978.
- RYSKIN, Y. I. **The vibrations of protons in minerals: hydroxyl, water and ammonium**, in FARMER, V.C. (ed.) The Infrared Spectra of Minerals. Vol. Monograph 4, Mineralogical Society, London, p. 137-181, 1974.
- SAMPAIO, J.A.; ANDRADE, M.C.; DUTRA, A.J.B. **Bauxita** In: Rochas & Minerais Industriais, Ed. A.B. da Luz; F.F Lins, CETEM/MCT, Rio de Janeiro RJ, p.279-304, 2005.
- SATO, T.; IKOMA, S.; OZAWA, F. **Thermal Decomposition of Organic Basic Aluminium Salts – Formate and Acetate**. Thermochimica Acta 75, p. 129-137, 1984.
- SCHROEDER, P. A.; MELEAR, N.D. **Stable carbon isotope signatures preserved in authigenic gibbsite from a forested granitic-regolith: Panola Mt., Georgia, USA**. Geoderma vol. 91, p. 261-279, 1999.
- SCHUTZ, A.; STONE, W.E.E.; PONCELET, G.; FRIPIAT, J.J. **Preparation and Characterization of Bidimensional Zeolitic Structures Obtained From Synthetic Beidellite and Hydroxy-Aluminum Solutions**. Clays Clay Miner., 35, p.251, 1987.
- SHAYTURA, N.S.; LARITCHEV, M.N.; LARITCHEVA, O.O.; SHKOLNIKOV, E.I. **Study of Texture of Hydroxides Formed by Aluminum Oxidation With Liquid Water at Various Activation Techniques** Current Applied Physics 10, S66–S68; 2010.

- SHKOLNIKOV, E.I.; SHAITURA, N.S.; VLASKIN, M.S. **Structural Properties Of Boehmite Produced By Hydrothermal Oxidation Of Aluminum**. J. of Supercritical Fluids 73, p. 10– 17; 2013.
- SIEGEL, R. W. **Nanostructured Materials Mind Over Matter**. Nanostruct. Mater. 2, p. 1-18, 1993.
- SIEGEL, R.W. **Nanostructured Materials, Nanoparticulates '94**. U.S. Department of Energy, Monterey, CA, 1994.
- SIEGEL, R.W., WEBSTER T.J. **Design and Evaluation of Nanophase Alumina for Orthopaedic/Dental Applications**, Nanostruct. Mater. 12, p. 983-986, 1999.
- SILLÉN, L.G., **On Equilibria in Systems with Polynuclear Complex Formation. I. Methods for Deducing the Composition of the Complexes from Experimental Data. "Core + Links" Complexes** . Acta Chem. Scand., 8 p. 299-317, 1954.
- SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R.A., ROUQUEROL, J. AND SIEMIENIEWSKA, T. **Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems, with Special Reference to the Determination of Surface Area And Porosity**. Pure Appl. Chem. 57, p. 603-619 , 1985.
- SOLED, S. **γ -Al₂O₃ viewed as a defect oxyhydroxide**. J. Catal. vol. 81, p. 252-257, 1983.
- SONG, J.; LI, Z.; XU, X.; HE, M.; LI, Z.; WANG, Q.;YAN, L. **Organic-Free Synthesis of Boehmite Nanofibers by Al₂(SO₄)₃·18H₂O With High Pore Volume**. Ind. Eng. Chem. Res. 52, p. 7752–7757 ; 2013.
- SOUZA SANTOS, P. **Óxidos e hidróxidos de alumínio naturais: uma revisão. Parte II - gibbsita; baierita; nordstrandita**. Cerâmica.31 (182); p. 29-36, 1985a.

SOUZA SANTOS, P. **Óxidos e hidróxidos de alumínio naturais: uma revisão. Parte III - boemita e diásporo.** Cerâmica 31 (183); p. 67-70, 1985b.

SOUZA SANTOS, P. **Óxidos e hidróxidos de alumínio naturais: uma revisão. Parte I – Córindom e esmeril.** Cerâmica.30 (180); p. 357-364, 1984.

SOUZA SANTOS, P.; NEVES, R.F.; SOUZA SANTOS, H. **Preparation of aqueous sols containing well-shaped boehmite crystals.** Colloid & Polymer Science 271; p. 197-200, 1993.

SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H.; KIYOHARA, P. K. **Characterization of the aluminum hydroxide formed by homogeneous precipitation from some aluminum salts and precipitants.** Anais Ass. Bras. Quim. 46; p. 16-20, 1997.

SOUZA SANTOS, P.; VIEIRA-COELHO, A.C.; SOUZA SANTOS, H.; KIYOHARA, P.K. **Hydrothermal synthesis of well-crystallised boehmite crystals of various shapes.** Materials. Research. 2009, 12 (4), p. 437-445, 2009.

SOUZA SANTOS, P; SOUZA SANTOS, H; TOLEDO, S. P. **Standard Transition Aluminas.** Electron Microscopy Studies. Materials Research 3 (4); p. 104-114, 2000.

SOUZA, J.C. **Métodos de Lavra a Céu Aberto** Apostila da disciplina métodos de lavra a céu aberto, UFPE, Recife-PE. 90 p., 2001.

STOL, R.J.; VAN HELDEN, A.D.; DE BRUYN, P.L. **Hydrolysis-precipitation studies of aluminum solution. II. A kinetic study and a model.** J. Colloid Interface Sci, 1976.

SUN, Y.; MAYERS, B.; HERRICKS, T.; XIA, Y. **Polyol Synthesis of Uniform Silver Nanowires: A Plausible Growth Mechanism and the Supporting Evidence.** Nano Lett. 3, p. 955-960, 2003.

TAKAMURA, T. e KOEZUKA, J. **Infra-red Evidence of the Grinding Effect on Hydrargillite Single Crystals.** Nature 207, p. 965-966 ,1965.

- TETTENHORST, R; HOFMANN, D.A. **Crystal chemistry of boehmite**. Clays Clay Min. 28(5), p. 373-380, 1980.
- THOMAS, F.; MASON, A.; BOTTERO, J.Y.; ROUILLER, J.; GENÉVRIER, F.; BOUDOT, D. **Aluminum(III) speciation with acetate and oxalate. A potentiometric and aluminum-27 NMR study**. Environ. Sci. Technol. 25(9), p. 1553-1559, 1991.
- TILLEY, D.B.; EGGLETON, R.A. **Tohdite ($5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) in bauxites from Northern Australia**. Clays Clay Min., vol. 42, n. 4, , p. 485-488, 1994.
- TODOR, D. N.; **Thermal Behaviour of Minerals**. Kent, Abacus Press. P. 107-108, 1976.
- USGS United States Geological Survey. Mineral Commodity Summaries. Bauxite and Alumina Statistics and Information. Endereço: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/bauxite/mcs-2016-bauxi.pdf>. Acessado em abril de 2016.
- VAN DER MAREL, H. W.; BEUTELSPACHER H. **Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures**. Elsevier, Amsterdam, 1974.
- VIEIRA COELHO, A.C. **Avaliação crítica de pesquisas realizadas no Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos (LMPSol) sobre hidróxidos e óxidos de alumínio**. Tese de Livre-Docência. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. 369p., 2008.
- VITORINO, N.M.D.; KOVALEVSKY, A.V.; AZEVEDO, M.C.C; ABRANTES, J.C.C.B; FRADE, J.R. **Self-Functionalization of Cellular Alumina Monoliths in Hydrothermal Conditions**. Journal of the European Ceramic Society 36, p. 1053–1058 ; 2016.
- WANG, X.M.; LI, X.Y.; SHIH, K. **Spontaneous Formation of Nano-fibrillar Boehmite and the Enhancement Effect of Polyethylene Glycol**. J. Am. Ceram. Soc., 94 [12], p. 4435 – 4443 ; 2011.

- WEB, P.A.; ORR, C. **Analytical Methods in Fine Particle Technology**. Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, EUA, cap. 3, 1997.
- WEBMINERAL **A Listing of Minerals - A Mineral Index (384 Count)**. Endereço : <http://webmineral.com/AtoZ/index.php>. Acessado em 16/12/2013.
- WEFERS, K.; BELL, G. M. **Oxides and hydroxides of Aluminum**. Alcoa Research Laboratories. Aluminum Company of America. Pittsburgh, 1972.
- WEFERS, K; MISRA, C. **Oxides and hydroxides of aluminum**. Alcoa Technical Paper nº19. Revised. Pennsylvania: Aluminum Company of America, 1987.
- WILSON, M; KANNANGARA, K; SMITH, G; SIMMONS, M; RAGUSE, B. **Nanotechnology Basic Science and Emerging Technologies**. Chapman & Hall, p. 56-58, 2002
- WINGATE, C.; SMITH, P.; LOGAN, A.; DE SILVA, L. **Gibbsite reversion to boehmite as a calciner feed**. Proceedings of the 9th International Alumina Quality Workshop. p. 331-336, 2012.
- XU, X.; LIU, Y.; LI ,Z.; LV, Z.; SONG ,J.; HE, M.; WANG, Q.; YAN, L.; LI, Z. **Thermal Study of Boehmite Nanofibers With Controlled Particle Size**. J Therm. Anal. Calorim. 115, p. 1111-1117, 2014.
- YAMAGUCHI, G.; SAKAMOTO, K. **Hydrothermal reaction of aluminumhydroxides**. Bull. Chem. Soc. Jpn. 32, p. 696-699, 1959.
- YAMAGUCHI, G.; YANAGIDA, H.; ONO, S. **A new alumina hydrate, "Tohdite" ($5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)**. Bull. Chem. Soc. Japan, vol. 37, n. 5, , p. 752-754, 1964.
- YAMAGUCHI, G.; YANAGIDA, H.; ONO, S. **Condition of Tohdite $5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Formation**. J. Ceram. Assoc. Japan, vol. 74, n. 3, , p. 84-88, 1966.
- YANAGISAWA, K.; GUSHI, D.; ONDA, A.; KAJIYOSHI, K. **Hydrothermal synthesis of boehmite plate crystals**. J. Cer. Soc. Jpn 115(12), p. 894-897, 2007.

- YANG, J.; FROST, R.L. **Synthesis and Characterization of Boehmite Nanofibers**. Research Letters in Inorganic Chemistry. 4 p. , 2008.
- YU, L.; ZHANG, G.; LI, S.; XI, Z.; GUO D. **Fabrication of Arrays of Zinc Oxide Nanorods and Nanotubes In Aqueous Solution Under An External Voltage**. J. Cryst. Growth 299 , p.184-188, 2007.
- YU, Z.; ZHAO, Q.; ZHANG, Q. **Effect of hydrochloric acid on the preparation and characteristics of ultrafine alumina powder**. J. Mat. Sci. Lett., vol. 14; no 7, p. 531-532, 1995.
- ZANGANEH, N.; ZANGANEH, S.; RAJABI, A.; ALLAHKARAMI, M.; GHAHNAVYEH, R.R.; MOGHADDAS, A.; AIENERAVAIE, M.; ASADIZANJANI, N.; SADRNEZHAAD, S.K. **Flower-Like Boehmite Nanostructure Formation in Two-Steps**. Journal of Coordination Chemistry, 67 (3), p. 555-562, 2013.
- ZANGANEH, S.; KAJBAFVALA, A.; ZANGANEH, N.; MOHAJERANI, M.S.; LAK, A.; BAYATI, M.R.; ZARGAR, H.R.; SADRNEZHAAD, S.K.; **Self-Assembly of Boehmite Nanopetals to Form 3d High Surface Area Nanoarchitectures**. Appl. Phys A., 99, p. 317-321, 2010.
- ZHANG, M.; SINGH, R.P. **Mechanical Reinforcement of Unsaturated Polyester by Al₂O₃ Nanoparticles**, Mater. Lett. 58, p. 408-412, 2004.