GISELE DE ARAUJO ROCHA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DE
ALUMÍNIO COM DUAS DIMENSÕES NANOMÉTRICAS
(MORFOLOGIA FIBRILAR) OU COM UMA DIMENSÃO
NANOMÉTRICA (MORFOLOGIA DE PLACAS/LÂMINAS)**

**SÃO PAULO
2013**

GISELE DE ARAUJO ROCHA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DE
ALUMÍNIO COM DUAS DIMENSÕES NANOMÉTRICAS
(MORFOLOGIA FIBRILAR) OU COM UMA DIMENSÃO
NANOMÉTRICA (MORFOLOGIA DE PLACAS/LÂMINAS)**

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

**SÃO PAULO
2013**

GISELE DE ARAUJO ROCHA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DE
ALUMÍNIO COM DUAS DIMENSÕES NANOMÉTRICAS
(MORFOLOGIA FIBRILAR) OU COM UMA DIMENSÃO
NANOMÉTRICA (MORFOLOGIA DE PLACAS/LÂMINAS)**

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

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de
Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Antonio Carlos Vieira
Coelho

**SÃO PAULO
2013**

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 julho de 2013.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Rocha, Gisele de Araujo

Síntese e caracterização de hidróxidos de alumínio com duas dimensões nanométricas (morfologia fibrilar) ou com uma dimensão nanométrica (morfologia de placas/lâminas) / G.A. Rocha. -- versão corr. - São Paulo, 2013.

182 p.

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

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

DEDICATÓRIA

Dedico essa Tese a ele, meu querido mestre, Prof. Dr. Pérsio de Souza Santos, uma pessoa notável e atenciosa, um profissional incomparável e brilhante, para sempre guardarei a lembrança de seus ensinamentos, sua paixão pelos estudos e seu carinho. A ele, minha eterna admiração e respeito, um muito obrigado por todo o auxílio na composição dessa Tese e pelas ricas experiências compartilhadas; foi uma honra tê-lo conhecido. Saudades.

AGRADECIMENTOS

É com muita satisfação que expresso aqui o mais profundo agradecimento a todos aqueles que tornaram a realização deste trabalho possível.

Ao meu mestre e amigo, Prof. Dr. Antonio Carlos Vieira Coelho, por todos os esforços empregados no desenvolvimento do trabalho, pela imensa paciência e dedicação, pelos valorosos conselhos e ensinamentos, pelas incontáveis contribuições e, o mais importante, pela incomparável orientação e pela amizade sincera.

Agradecimentos muito especiais à Prof^a Dr^a Célia Regina Montes, por todos os ensinamentos e sugestões, pelo espaço cedido para a realização da parte experimental e caracterização dos materiais obtidos, e pelo auxílio na interpretação e realização das micrografias obtidas no 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, e pela sua amizade e carinho.

Aos técnicos do LMPSol, Valquiria F.J. Kozievitch e Wilson S. Maia, pelo excepcional apoio técnico e por todo o auxílio durante o desenvolvimento da Tese.

À Prof^a Maria Cristina Vidal Borba pelo auxílio na correção do Abstract.

Aos amigos 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 e em Engenharia Química, pelo convívio e aprendizado.

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

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa de estudo de doutorado.

Ao meu amor Ricardo, por todo o carinho e apoio aos meus estudos, e pela motivação que possibilitou a realização de mais um sonho.

Enfim, a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização do trabalho, e que acabaram não sendo citados. A todos, muito obrigada.

RESUMO

A síntese de nanopartículas com morfologia controlada vem sendo objeto de interesse crescente no campo da Ciência dos Materiais. Devido a essa motivação, o principal objetivo desse trabalho foi a síntese e caracterização de pseudoboemita e boemita apresentando uma ou duas dimensões nanométricas. O método de síntese utilizado para a obtenção de pseudoboemita fibrilar é baseado na reação de um alcóxido de alumínio, em solução aquosa de ácido acético. Para a preparação de boemita, um único método de síntese, a síntese hidrotérmica, foi utilizado, com o emprego de três precursores: uma pseudoboemita, um sal orgânico (o monohidróxido diacetato de alumínio) e o trihidróxido de alumínio gibsita, este último em duas formas: uma gibsita comercial e uma gibsita sintetizada que utiliza iodo como ativador. As pseudoboemitas e as boemitas obtidas foram caracterizadas por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Algumas amostras de pseudoboemita e de boemita foram caracterizadas por análise térmica diferencial e por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Foram obtidas pseudoboemitas com morfologia fibrilar (partículas anisométricas alongadas); no caso das boemitas foram produzidas distintas morfologias (de acordo com o precursor e com as condições de síntese empregadas em sua obtenção): fibrilar (duas dimensões em escala nanométrica), nanoplacas (uma dimensão em escala nanométrica) e partículas com simetria cúbica (nenhuma dimensão em escala nanométrica). A presença do íon acetato na síntese hidrotérmica foi determinante na formação de boemita com morfologia de placas.

ABSTRACT

The synthesis of nanoparticles with controlled morphology is of increasing interests in the field of Materials Science. Due to this motivation, the main objective was the synthesis and characterization of boehmite pseudoboehmite presenting one or two nanoscale dimensions. The method of synthesis used to obtain fibrillar pseudoboehmite is based on the reaction of an aluminum alkoxide in aqueous acetic acid. For the preparation of boehmite, a single synthesis method, the hydrothermal synthesis, was used with three different precursors: a pseudoboehmite, an organic salt (aluminum monohydroxide diacetate) and the aluminum trihydroxide gibbsite, the latter in two forms: a commercial gibbsite and a gibbsite synthesized that utilizes iodine as activator. The pseudoboehmites and boehmites obtained were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Some samples of pseudoboehmite and boehmite were characterized by differential thermal analysis and by vibrational spectroscopy in the infrared region. Pseudoboehmites were obtained with fibrillar morphology (anisometric elongated particles); for boehmites, different morphologies were produced (according to the precursor and the synthesis conditions employed in their production): fibrillar (two dimensions in nanoscale), nanoplates (one dimension in nanoscale) and particles with cubic symmetry (no dimensions in nanoscale). The presence of acetate ion in hydrothermal synthesis was instrumental in the formation of boehmite with plate morphology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura ideal da boemita γ -AlO(OH).	9
Figura 2 - (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.	10
Figura 3 - Cristais de boemita obtidos a partir de síntese hidrotérmica em meio aquoso alcalino de gibsita: (a) relação molar $R=OH-/Al^{3+}=3,8$; (b) $R=4,0$. Cristais de boemita obtidos a partir de síntese hidrotérmica em meio aquoso alcalino de nitrato de alumínio: (c) $R=3,8$; (d) $R=4,0$.	12
Figura 4 - Imagens de MEV mostrando morfologias de cristais de boemita: (a) nanoplacas ("leaf-like nanosheets"); (b) arranjo de nanoplacas denominados de "flower-like superstructures".	13
Figura 5 - Esquema do mecanismo proposto por Liu et al. (2008) para o efeito da presença de CTAB no controle da morfologia dos cristais de boemita.	14
Figura 6 - Morfologias de nanoplacas de boemita: à esquerda, imagem de MEV das "leaf-like nanosheets"; à direita, as "ellipsoidal nanosheets".	16
Figura 7 - Morfologias de nanoplacas de boemita; sínteses hidrotérmicas realizadas a 140°C por 6h: (a) material produzido na presença de solução aquosa de isopropanol; (b) material produzido na presença de solução de carbonato de sódio.	17
Figura 8 - Micrografia eletrônica de varredura de partículas de monohidróxido diacetato de alumínio empregado em sínteses realizadas nesta Tese.	27
Figura 9 - Micrografias eletrônicas de varredura de partículas de gibsita comercial empregadas em sínteses realizadas nesta Tese.	29
Figura 10 - Micrografia eletrônica de transmissão de cristais lamelares bem formados de "gibsita de iodo".	30
Figura 11 - Equipamento utilizado para a síntese e envelhecimento térmico das pseudoboemitas estudadas nesta Tese.	33
Figura 12 - Equipamento utilizado para as sínteses hidrotérmicas de boemitas estudadas nesta Tese.	35

Figura 13 - Curvas de DRX dos pós das preparações de 24h (A), 48h (B) e 168h (C), secos ao ar, à temperatura ambiente; (b) Curva de DRX de boemita bem cristalizada, que apresenta picos estreitos e intensos, especialmente na reflexão 020; (c) Curva de DRX de uma amostra de pseudoboemita, que apresenta picos mais largos e com diferentes intensidades relativas em relação aos picos da curva de DRX da boemita bem cristalizada.	45
Figura 14 - Espectros FTIR dos pós resultantes das preparações com envelhecimento térmico de 24h (A), 48h (B) e 168h (C). Os pós foram obtidos a partir dos materiais resultantes das preparações secos ao ar à temperatura ambiente, moídos e passantes por peneira #140.	47
Figura 15 - Espectros IR típicos de boemita.	49
Figura 16 - Espectros IR de acetatos de alumínio e esquemas dos modos de vibração característicos desses compostos carboxílicos de alumínio.	50
Figura 17- Curvas de ATG e ATD (análises realizadas em atmosfera de N ₂) referentes ao material envelhecido por 24h.	51
Figura 18- Curvas de ATG e ATD (análises realizadas em atmosfera de N ₂) referentes ao material envelhecido por 48h.	51
Figura 19- Curvas de ATG e ATD (análises realizadas em atmosfera de N ₂) referentes ao material envelhecido por 168h.	51
Figura 20 - Análises térmicas de pseudoboemitas fibrilares (análises realizadas em atmosfera de N ₂): (a) curvas de ATG e DTG e (b) curvas de DTG e ATD, obtidas a partir de material produzido segundo uma rota de síntese onde a fonte de alumínio é alumínio metálico em pó, com envelhecimento térmico de 168h; (c) curvas de ATG e ATD (conduzidas em atmosfera de ar), obtidas a partir de uma pseudoboemita comercial; (d) curvas de ATG e ATD (conduzidas em atmosfera de ar), obtidas a partir de uma pseudoboemita produzida pela hidrólise de butóxido de alumínio (ASB, fórmula química $Al[OC(CH_3)_3]_3$; hidrólise conduzida a 85°C; 100 moles H ₂ O para 0,1 mol ASB).	52

Figura 21 - Curvas de ATD de monohidróxido diacetato de alumínio: (a) análise conduzida em atmosfera de ar, de material produzido por Kiyohara e colaboradores (2000) a partir de uma rota de síntese que emprega pó de alumínio metálico e ácido acético; (b) análise conduzida em atmosfera de ar, a partir de materiais produzidos por Clar e colaboradores (2003) segundo uma rota de síntese que emprega uma pseudoboemita comercial e solução aquosa de ácido acético; (c) análise conduzida em atmosfera de N ₂ , a partir de material produzido por Souza Santos segundo rota de síntese que emprega pó de alumínio metálico e ácido acético, cedido para uso nesta Tese.	53
Figura 22 - Imagem de MEV de material produzido com envelhecimento térmico de 24h.	58
Figura 23 - Imagens de MET de redes de fibrilas, obtidas a partir de sóis envelhecidos a 90°C por: (a) 24h; (b) 48h; (c) 168h. O material de partida foi sintetizado pela reação de alumínio em pó em meio aquoso contendo ácido acético.	59
Figura 24 - Imagem de MEV de material produzido com envelhecimento térmico de 168h.	60
Figura 25 - Imagens de MEV de partículas do material produzido com envelhecimento térmico de 168h. As imagens (a), (c) e (d) são de partículas distintas; a imagem (b) é um detalhe com maior aumento da partícula mostrada na parte inferior da imagem (a).	61
Figura 26 - Imagens de MEV de monohidróxido diacetato de alumínio empregado em sínteses realizadas nesta Tese. A imagem (a) é uma repetição da Figura 8, já previamente apresentada. A imagem (c) é um detalhe, com maior aumento, da partícula localizada na parte central da imagem (b).	62
Figura 27 - Imagem de MEV da partícula apresentada na Figura 25, com a indicação de exemplos da localização de cristais de acetato de alumínio e de regiões mais ricas em fibrilas de pseudoboemita.	63
Figura 28 - Representação esquemática do mecanismo de polimerização sugerido para justificar o crescimento das fibrilas de pseudoboemita.	66
Figura 29 - Curvas de DRX de pós secos ao ar da pseudoboemita preparada com envelhecimento térmico de 24h e dos produtos da autoclavagem dessa pseudoboemita por 24h, 48h e 168h.	70
Figura 30 - Curvas de DRX de pós secos ao ar da pseudoboemita preparada com envelhecimento térmico de 48h e do produto da autoclavagem dessa pseudoboemita por 48h.	70

Figura 31 - (a) Curvas de DRX de pós secos ao ar da pseudoboemita preparada com envelhecimento térmico de 168h e dos produtos da autoclavagem dessa pseudoboemita reacional por 48h e 168h; (b) Curva de DRX de boemita bem cristalizada, que apresenta picos estreitos e intensos, especialmente na reflexão 020; (c) Curva de DRX de uma amostra de pseudoboemita preparada por Souza Santos e colaboradores (2009), que apresenta picos mais largos e com diferentes intensidades relativas em relação aos picos da curva de DRX da boemita bem cristalizada.

71

Figura 32 - Curvas de ATD da pseudoboemita preparada com envelhecimento térmico de 24h ("24h") e do produto da autoclavagem dessa pseudoboemita por 24h ("24h/24h").

71

Figura 33 - Curvas de ATD da pseudoboemita preparada com envelhecimento térmico de 168h ("168h") e do produto da autoclavagem dessa pseudoboemita por 168h ("168h/168h").

72

Figura 34 - Curvas de ATD de pseudoboemitas preparadas com envelhecimentos térmicos de 24h e 168h e dos produtos da autoclavagem dessas pseudoboemitas por tempos de 24h ou 168h.

72

Figura 35 - Imagens de MEV de boemita obtida a partir da autoclavagem por 24h a 160°C de pseudoboemita preparada com envelhecimento térmico de 24h: (a) visão geral do material; (b) detalhe de uma partícula, mostrando que a mesma é constituída de muitas outras partículas individualizadas; (c) maior detalhe da partícula em (b); as partículas individualizadas parecem aglomerados de partículas ainda menores, que não podem ser resolvidas por MEV; a superfície parece "felpuda", e em vários pontos da superfície fibrilas podem ser vistas.

74

Figura 36 - Imagem de MEV de boemita obtida a partir da autoclavagem por 168h a 160°C de pseudoboemita preparada com envelhecimento térmico de 24h. A partícula mostrada é constituída de outras partículas, que parecem ser aglomerados de partículas ainda menores, que não podem ser resolvidas por MEV. A imagem abaixo é um detalhe, no qual se nota a superfície que não é lisa, mas tem uma aparência "felpuda".

76

Figura 37 - Imagens de MEV de boemita obtida a partir da autoclavagem por 168h a 160°C de pseudoboemita preparada com envelhecimento térmico de 168h: (a) visão geral do material; (b) detalhe de uma partícula, mostrando que a mesma é constituída de muitas outras partículas individualizadas; (c) maior detalhe de uma outra partícula; a superfície parece "felpuda", e em vários pontos da superfície fibrilas podem ser vistas; pode inclusive ser vista a estrutura interna de "feixes de fibrilas".

77

Figura 38 - (a) Curvas de DRX do monohidróxido diacetato de alumínio original e dos produtos de autoclavagens do material original por diferentes tempos de tratamento hidrotérmico a 160°C sob pressão autógena (materiais secos ao ar à temperatura ambiente, moídos e peneirados abaixo de malha #140): material original (A), autoclavagem por 24h (B), 48h (C), 72h (D), 96h (E) e 168h (F), secos ao ar, à temperatura ambiente; (b) apresentação em detalhe da curva DRX do material autoclavado por 168h.

82

Figura 39- Curvas de ATD do monohidróxido diacetato de alumínio (A) e desse mesmo material após tratamento hidrotérmico (autoclavagem) por 168h (B).

83

Figura 40- Curvas típicas de ATD de bayerita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e boemita (AlOOH), ambos produtos comerciais atualmente disponíveis no mercado sob os nomes de "Pural®/Catapal® High Purity Aluminas".

84

Figura 41 - Imagem de MEV de monohidróxido diacetato de alumínio empregado em sínteses realizadas nesta Tese e curva de DRX obtida a partir desse material.

84

Figura 42 - Imagens de MEV de aglomerados de partículas e de partículas individualizadas de boemita produzidos a partir de tratamento hidrotérmico de acetato básico de alumínio por 24h: (a) imagem de aglomerados de partículas e curva de DRX do material; (b) detalhe da imagem (a), mostrando a existência de material fibrilar; (c) fibrilas que aparecem de forma isolada, como que imersas em uma "matriz gelatinosa" dispersa sobre o porta-amostras metálico do microscópio.

86

Figura 43 - Imagens de MEV de partículas individualizadas de boemita produzidos a partir de tratamento hidrotérmico de acetato básico de alumínio por 48h: (a) e (b) duas regiões diferentes da amostra, mostrando fibrilas isoladas, como que imersas em uma "matriz gelatinosa"; (c) emaranhados de fibrilas observados a partir do material disperso após moagem manual em etanol.

87

Figura 44 - Imagens de MEV de partículas individualizadas de boemita produzidos a partir de tratamento hidrotérmico de acetato básico de alumínio por 72h. (a) imagem de aglomerado de partículas individualizadas fibrilares; (b) detalhe da imagem (a), mostrando a estrutura de feixe de partículas fibrilares, com a existência também de algumas placas pequenas; (c) outro feixe de partículas individualizadas mostrando o mesmo arranjo observado em (b); (d) detalhe de uma região do porta-amostras coberto por feixes de fibrilas, que lembram a forma de tiras de papel amassadas.

89

Figura 45 - Imagens de MEV de partículas individualizadas de boemita produzidos a partir de tratamento hidrotérmico de acetato básico de alumínio por 72h. (a) imagem de aglomerado de partículas individualizadas fibrilares; (b) detalhe da imagem (a), mostrando a estrutura de feixe de partículas fibrilares, com a existência também de algumas placas pequenas; (c) outro feixe de partículas individualizadas mostrando o mesmo arranjo observado em (b); (d) detalhe de uma região do porta-amostras coberto por feixes de fibrilas, que lembram a forma de tiras de papel amassadas.	90
Figura 46 - Esquema do mecanismo proposto para o efeito da presença de grupos acetato no controle da morfologia dos cristais lamelares (nanopartículas 2D: placas) de boemita.	94
Figura 47 - (a) Curvas de DRX da gipsita comercial e dos materiais resultantes das autoclavagens sem adição de ácido acético por tempos de 24h, 48h, 72h, e 168h; (b) Detalhe somente das curvas relativas aos materiais autoclavados por 72h e 168h.	97
Figura 48 - (a) Curvas de DRX da gipsita comercial e dos materiais resultantes das autoclavagens com adição de ácido acético por tempos de 24h, 48h, 72h, e 168h; (b) Detalhe somente das curvas relativas aos materiais autoclavados por 72h e 168h.	98
Figura 49 - (a) Curvas de DRX da gipsita comercial moída em moinho de alta energia e dos materiais resultantes das autoclavagens com adição de ácido acético por tempos de 24h, 48h, 72h, e 168h; (b) Detalhe somente das curvas relativas aos materiais autoclavados por 72h e 168h.	99
Figura 50 - (a) Curvas de DRX da gipsita comercial e dos materiais resultantes das autoclavagens com adição de ácido nítrico por tempos de 48h, 96h, 120h e 144h; (b) Detalhe somente das curvas relativas aos materiais autoclavados por 96h, 120h e 144h.	101
Figura 51 - (a) Curva de ATD de gipsita Bayer; (b) Esquema da decomposição térmica da gipsita.	102
Figura 52 - Curvas de ATD de duas gipsitas: (1) gipsita preparada em laboratório; (2) gipsita Bayer.	103
Figura 53 - (A) Curvas de ATD de gipsitas produzidas pelo processo Bayer, enfatizando o efeito da granulometria nas temperaturas de transformações térmicas; (B) Curvas de ATD de gipsitas, enfatizando o efeito da cristalinidade nas temperaturas de transformações térmicas: (a) gipsita Bayer, identificada como sendo "bem cristalizada"; (b) gipsita produzida em laboratório, identificada como sendo "mal cristalizada".	103

Figura 54 - Curva de ATD da gipsita comercial Hydrogard GP, empregada nesta Tese.	104
Figura 55 - Curvas de ATD da gipsita comercial empregada nesta Tese (assinalada como "gib" na figura); curvas dos materiais obtidos a partir das autoclavagens da gipsita por diferentes tempos em água destilada, sem presença de ácido acético no meio reacional.	105
Figura 56 - Curvas de ATD da gipsita comercial empregada nesta Tese (assinalada como "gib" na figura); curvas dos materiais obtidos a partir das autoclavagens da gipsita por diferentes tempos em meio aquoso com a presença de ácido acético no meio reacional.	107
Figura 57 - Curvas de ATD e ATG do material obtido a partir da autoclavagem da gipsita por 120h em meio aquoso com a presença de ácido nítrico no meio reacional.	108
Figura 58 - Espectros de infravermelho obtidos a partir da gipsita ("Hydrogard") e dos materiais resultantes de sínteses hidrotérmicas conduzidas em água destilada por 48h (GHY48-002) e 168h (GHY168-001): (a) espectro completo entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} ; (b) detalhe da região entre 1900 cm^{-1} e 400 cm^{-1} ; b) detalhe da região entre 4000 cm^{-1} e 1900 cm^{-1} .	110
Figura 59 - Espectros de infravermelho obtidos a partir da gipsita ("Hydrogard") e do material resultante da síntese hidrotérmica conduzida em solução aquosa de ácido acético por 48h (GHA48 1G): (a) espectro completo entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} ; (b) detalhe da região entre 1600 cm^{-1} e 400 cm^{-1} ; (c) detalhe da região entre 4000 cm^{-1} e 2600 cm^{-1} .	111
Figura 60 - Espectros de infravermelho obtidos a partir da gipsita (Hydrogard) e dos materiais resultantes de sínteses hidrotérmicas conduzidas em água destilada (GHY48-002) e em solução aquosa de ácido acético por 48h (GHA48 1G): (a) espectro completo entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} ; (b) detalhe da região entre 1700 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} .	112
Figura 61 - Espectros de: (a) gipsita sintética; (b) gipsita natural; (c) diásporo; (d) boemita natural; (e) boemita sintética e as respectivas posições das bandas principais e de suas identificações.	113
Figura 62 - Espectro de infravermelho de uma boemita sintética produzida a partir de tratamento hidrotérmico de hidróxido de alumínio recém-precipitado.	114
Figura 63 - Espectro de infravermelho de uma boemita sintética a partir de tratamento hidrotérmico de um gel de alumínio.	114

Figura 64 - Imagens de MEV de partículas da gibsita industrial utilizada nesta Tese: (a) imagem geral de partículas do material; (b) exemplo de partícula de morfologia irregular; (c) detalhe de partícula de perfil pseudo-hexagonal presente na parte central da imagem em (a).

115

Figura 65 - Imagens de MEV de partículas da gibsita após tratamento hidrotérmico em água destilada por 24h: (a) imagem característica da maioria das partículas de gibsita observadas no material autoclavado; (b) detalhe da imagem (a) em maior aumento, colocando em evidência região contendo cristais de boemita formados no tratamento hidrotérmico; (c) aglomerado de partículas de boemita, incomum, originado de uma partícula de gibsita quase completamente transformada em boemita; (d) detalhe da imagem (c), mostrando os cristais de boemita formados.

116

Figura 66 - Imagens de MEV de partículas da gibsita após tratamento hidrotérmico em água destilada por 48h: (a) imagem característica das partículas de gibsita observadas no material autoclavado; (b) detalhe da imagem (a) em maior aumento, colocando em evidência região contendo cristais de boemita formados; (c) outra partícula de gibsita, mostrando cristais de boemita formados na sua superfície; (d) detalhe da imagem (c); (e) partícula de gibsita com maior grau de transformação em boemita, mostrando sinais de dissolução da matriz de gibsita ("buracos") em sua parte inferior.

119

Figura 67 - Imagens de MEV de aglomerados de partículas de boemita originários de gibsita após tratamento hidrotérmico em água destilada por 72h: (a) imagem geral, mostrando aglomerados de partículas de boemita; (b) aglomerado de partículas de boemita, em maior aumento; (c) detalhe da imagem (b), mostrando claramente a morfologia dos cristais de boemita formados a partir da gibsita, e mostrando que não é mais perceptível a gibsita original.

120

Figura 68-Imagens de MEV de aglomerados de partículas de boemita originários de gibsita após tratamento hidrotérmico em água destilada por 168h: (a) imagem de aglomerado de partículas de boemita; (b) detalhe da imagem (a); (c) aparecimento de partículas resultantes da "junção" de partículas menores de boemita: partícula à esquerda na imagem; (d) detalhe da "junção" de partículas de boemita mostrada na imagem (c); (e) morfologia "denteada" (centro da imagem), observada somente nos materiais autoclavados por 168h; (f) imagem de outro aglomerado de partículas, mostrando, em outro ângulo, a morfologia "denteada".

121

Figura 69 - Imagens de MEV de partículas da gibsita após tratamento hidrotérmico em solução aquosa de ácido acético por 24h: (a) na parte superior da imagem, partícula característica de gibsita observada no material autoclavado, e, na parte central, partícula de gibsita bastante transformada, com a superfície recoberta de cristais lamelares de boemita; (b) e (c) partículas de gibsita apresentando cristais lamelares de boemita em alguns pontos de suas superfícies; (d) quatro partículas de gibsita, três com quase nenhuma alteração aparente e uma já apresentando muitos cristais lamelares de boemita em sua superfície.

123

Figura 70 - (a)-(d) Imagens de MEV de partículas de gibsita e de agregados de cristais lamelares de boemita no material originário de gibsita submetida a tratamento hidrotérmico em solução aquosa de ácido acético por 48h destilada por 168h; (e) na área demarcada: detalhe de uma partícula de gibsita com indícios de uma estrutura gerada por processo de dissolução.

125

Figura 71 - Imagens de MEV do material originário de gibsita após tratamento hidrotérmico em solução aquosa de ácido acético por 72h: (a) partícula de gibsita (esquerda) e agregado de cristais de boemita (direita); (b) detalhe do agregado de cristais de boemita da imagem (a); (c) detalhe de partícula de gibsita da imagem (a), mostrando estrutura de dissolução (em toda a partícula) e alguns cristais de boemita (na área colocada em evidência); agregado de cristais de boemita da imagem (a).

127

Figura 72-Imagens de MEV do material originário de gibsita após tratamento hidrotérmico em solução aquosa de ácido acético por 168h: (a) agregados de cristais de boemita, os mais comumente encontrados no material, dando indicações de "junção" entre cristais lamelares de boemita; (b) detalhe da imagem (a); (c) detalhe da imagem (a) com maior aumento, mostrando na sua parte central indícios dos cristais lamelares que deram origem ao aglomerado; (d) agregado de partículas lamelares de boemita, de presença menos comum em relação aos aglomerados mostrados na imagem (a).

128

Figura 73-Imagens de MEV dos materiais originários de gibsita moída em moinho de alta energia após autoclavagem em solução aquosa de ácido acético: (a) partícula de gibsita, com alguns agregados de cristais de boemita em material autoclavado por 24h; (b) agregado de cristais de boemita em material autoclavado por 24h; (c) partícula de gibsita (direita) e agregado de partículas lamelares de boemita (esquerda) em material autoclavado por 48h; (d) agregado de cristais de boemita em material autoclavado por 72h; (e) detalhe da imagem (d).

129

Figura 74- Imagens de partículas no material autoclavado por 48h na presença de solução aquosa de ácido nítrico: (a) Imagem de MEV de partícula de gipsita mostrando estrutura gerada por processo de dissolução ("degraus" que aparecem na superfície da partícula); (b) Partícula de gipsita mostrando cristais de boemita cúbicos na superfície; (c) Detalhe da partícula apresentada na imagem (b).	130
Figura 75- Imagens de partículas no material autoclavado por 96h na presença de solução aquosa de ácido nítrico: (a) Imagem de MEV de partícula de gipsita com cristais de boemita em sua superfície (à esquerda) e aglomerado de cristais de boemita (à direita); (b) Cristais individuais de boemita.	131
Figura 76- Imagens de MEV dos materiais originários de gipsita após autoclavagem em solução aquosa de ácido nítrico: (a) detalhe de aglomerado de cristais de boemita em material autoclavado por 120h; (b) aglomerado de cristais de boemita em material autoclavado por 144h; (c) aglomerado de cristais de boemita em material autoclavado por 144h, mostrando indícios de início de processo de "junção" de cristais (na parte superior do aglomerado).	132
Figura 77- Imagem de aglomerado de cristais de boemita no material autoclavado por 168h na presença de solução aquosa de ácido nítrico, mostrando indícios de início de processo de "junção" de cristais.	133
Figuras 78 - Isotermas de adsorção e de dessorção de nitrogênio a 77K em amostra de gipsita comercial (Hydrogard).	134
Figura 79 - Subdivisão dos tipos I, II e IV de isotermas de adsorção de gás.	134
Figura 80 - Tipos de curvas de histerese.	134
Figura 81 - Isotermas de adsorção e de dessorção de nitrogênio a 77K em gipsita autoclavada por 48h na presença de ácido acético.	135
Figura 82 - Representação esquemática da curva de solubilidade da gipsita em meio aquoso dependendo do pH.	138
Figura 83 - Curva de solubilidade de gipsita, determinada a 25°C e pressão atmosférica.	139
Figura 84 - Curvas de solubilidade de gipsita, determinadas a 80°C e pressão atmosférica, na ausência e na presença de íon acetato.	139
Figura 85 - Curvas de solubilidade de boemita em relação ao pH: (a) obtida a 101,3°C; (b) obtida a 150°C.	140

Figura 86 - Imagens de MEV de: (a) gibsita; (b) produto do tratamento hidrotérmico em água destilada da gibsita mostrada em (a), conduzido a 275°C durante uma noite.	142
Figura 87 - Imagens de MEV de: (a) gibsita; (b) produto do tratamento hidrotérmico em água destilada da gibsita mostrada em (a), conduzido a 200°C por 3h.	142
Figura 88 - 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.	143
Figura 89 - Esquema simplificado do mecanismo proposto para a transformação hidrotérmica de gibsita em "boemita2D" 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.	145
Figura 90 - Representação esquemática dos dois tipos de morfologias que foram obtidos nas transformações hidrotérmicas de gibsita: "boemita 3D" a partir de autoclavagens realizadas em água destilada ou em solução aquosa de ácido nítrico; "boemita2D" a partir de autoclavagens realizadas em meio aquoso contendo ácido acético.	146
Figura 91 - (a) Imagem de MET de cristais lamelares bem formados de "gibsita de iodo"; (b) Imagem de MEV de aglomerado espesso de cristais de gibsita comercial Hydrogard	148
Figura 92 - Curvas de DRX da "gibsita de iodo" e dos materiais resultantes das autoclavagens com a presença de ácido acético no meio reacional por tempos de 24h, 48h e 72h.	149
Figura 93 - Curvas de ATD: (A) da gibsita comercial Hydrogard e (B) da "gibsita de iodo". Ambas são representativas de gibsita.	150
Figura 94 - Curvas de ATD: (a) da "gibsita de iodo"; (b) do material produzido a partir da autoclavagem da "gibsita de iodo" por 72h.	151
Figura 95 - Imagens de MEV de produtos de tratamentos hidrotérmicos de gibsitas em solução aquosa de ácido acético: à esquerda, de "gibsita de iodo" autoclavada por 24h; à direita, de gibsita Hydrogard autoclavada por 48h.	152

Figura 96 - Imagens de MEV de aglomerado que é produto de tratamento hidrotérmico de "gibbsita de iodo" em solução aquosa de ácido acético por 48h; abaixo, detalhe da imagem com maior aumento, mostrando detalhes da microestrutura.

154

Figura 97 - À esquerda: imagem de MEV de produto de tratamento hidrotérmico de "gibbsita de iodo" em solução aquosa de ácido acético, destacando região onde podem se vistos aglomerados menores e menos espessos de partículas individualizadas; à direita: imagem de MET de cristais em formato de "ripa" de boemita bem cristalizada preparados a partir de "gibbsita de iodo" autoclavada em solução de ácido acético a 200°C por 72 horas.

155

LISTA DE TABELAS

Tabela I - Propriedades estruturais dos hidróxidos de alumínio.	6
Tabela II - Dados de difração de raios X de hidróxidos de alumínio	7
Tabela III. Resumo de variantes para a síntese de boemita utilizadas.	40
Tabela IV - Posições de picos em curvas de DRX relativas à: (a) um acetato básico de alumínio, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Al}(\text{OH})$; (b) material submetido a envelhecimento térmico por 168h.	46
Tabela V - Bandas identificadas no espectro apresentado na curva C da Figura 14 (cm^{-1}) com as respectivas interpretações. As referências empregadas para as interpretações são mencionadas no final da tabela.	48
Tabela VI - Valores de perda de massa (%) obtidos a partir de ensaios de ATG para materiais obtidos por autoclavagem de pseudoboemitas envelhecidas por 24h e 168h; os valores relativos às pseudoboemitas originais são apresentados para facilitar a comparação.	73
Tabela VII - Estimativas das porcentagens relativas de gibsitita e de boemita nos materiais produzidos a partir de tratamentos hidrotérmicos realizados em água destilada (amostras GHY), em solução aquosa de ácido acético (amostras GHA) e em solução aquosa de ácido nítrico (amostra GHN; somente um resultado: tratamento hidrotérmico por 120h) por tempos entre 24h e 168h.	106
Tabela VIII - Estimativas de tamanhos de partículas dos cristais de boemita formados nos materiais produzidos a partir de tratamentos hidrotérmicos realizados em água destilada por tempos entre 24h e 168h.	117
Tabela IX - Valores de Área Específica calculados pelo método BET (multiponto), obtidos a partir de amostras de materiais secos ao ar, moídos e passados em peneira ABNT #100.	136

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

2θ	dois teta, parâmetro angular indicativo da posição de uma reflexão em uma curva de difração de raios X
Å	Angstrom = 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
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ALCOA	Aluminum Company of America
ATD	Análise Térmica Diferencial (em algumas figuras, aparece grafada a sigla em inglês, DTA)
ATG	Análise Termo-Gravimétrica (em algumas figuras, aparece grafada a sigla em inglês, TGA)
BET	Modelo para Determinação de Área Específica - sigla a partir das iniciais dos autores Brunauer, Emmett e Teller
CENA	Centro de Energia Nuclear na Agricultura
CTAB	Brometo de cetil trimetil amônio
d	Espaçamento interplanar (dado em Angstroms)
DRX	Difração de Raio-X
DTG	Curva da derivada primeira da curva de análise termo-gravimétrica
EPUSP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
HAc	Ácido Acético
ICDD	International Centre for Diffraction Data
IFUSP	Instituto de Física da Universidade de São Paulo
IR	Infravermelho (em inglês infrared)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry

JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards (primeiro nome do ICDD)
LME	Laboratório de Microscopia Eletrônica
LMPSol	Laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
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
PTFE	Poli (tetra flúor etileno), Teflon®
PVP	Poli (vinil) pirrolidona
RMN	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear
α-AlOOH	Alumina-alfa
γ-AlOOH	Alumina-gama
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

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1. Boemita e Pseudoboemita	4
2.1.1. Generalidades sobre óxidos e hidróxidos de alumínio	4
2.1.2. Boemita - AlOOH	8
2.1.3. Pseudoboemita - AlOOH	17
2.2. Precursores	22
2.2.1. Considerações Preliminares	22
2.2.2. Pseudoboemita Fibrilar	22
2.2.3. Monohidróxido Diacetato de Alumínio	26
2.2.4. Gibbsita - $\text{Al}(\text{OH})_3$	27
2.2.5. Gibbsita de Iodo	29
3. OBJETIVOS DA TESE	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1. Síntese de sóis aquosos de pseudoboemita fibrilar	32
4.1.1. Materiais	32
4.1.2. Metodologia de Síntese	32
4.2. Síntese Hidrotérmica de Boemita	34
4.2.1. Síntese de Boemita através de tratamento hidrotérmico de Pseudoboemita Fibrilar	34

4.2.1.1. Materiais	34
4.2.1.2. Metodologia de Síntese	34
4.2.2. Síntese de Boemita através de tratamento hidrotérmico de Monohidróxido Diacetato de Alumínio	35
4.2.2.1. Materiais	35
4.2.2.2. Metodologia de Síntese	35
4.2.3. Síntese de Boemita através de tratamento hidrotérmico de uma Gibbsita comercial	36
4.2.3.1. Materiais	36
4.2.3.2. Metodologia de Síntese	36
4.2.3.2.1. Tratamento hidrotérmico em presença de ácido acético da gibbsite comercial original	37
4.2.3.2.2. Tratamento hidrotérmico após moagem da gibbsite comercial em presença de ácido acético	37
4.2.3.2.3. Tratamento hidrotérmico da gibbsite comercial sem presença de ácido	38
4.2.3.2.4. Tratamento hidrotérmico da gibbsite comercial em presença de ácido nítrico	38
4.2.4. Síntese de Boemita através de tratamento hidrotérmico de "Gibbsite de Iodo"	39
4.2.4.1. Materiais	39
4.2.4.2. Metodologia de Síntese	39
4.2.5. Resumo das amostras de boemita obtidas a partir dos tratamentos hidrotérmicos de diferentes precursores	40
4.3. Caracterização	40

4.3.1. Difração de Raios-X (DRX)	40
4.3.2. Análise Térmica Diferencial (ATD/DTA)	41
4.3.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).	41
4.3.4. Determinação de Área Específica e Porosidade	42
4.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES PARCIAIS	43
5.1. Considerações Preliminares	43
5.2. Pseudoboemita Fibrilar	43
5.2.1. Difração de raios-X	43
5.2.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	46
5.2.3. Análises Térmicas	50
5.2.4. Microscopia eletrônica de varredura	57
5.2.5. Mecanismos para a formação das fases presentes	64
5.2.5.1. Pseudoboemita Fibrilar	64
5.2.5.2. Diacetato monohidróxido de alumínio	65
5.2.6. Conclusões Parciais: Pseudoboemita como material em si	68
5.3. Boemita obtida pela síntese hidrotérmica a partir de pseudoboemita fibrilar	69
5.3.1. Difração de raios-X	69
5.3.2. Análises Térmicas	71
5.3.3. Microscopia eletrônica de varredura	74
5.3.4. Mecanismos para a formação da boemita	78
5.3.5. Conclusões Parciais: Pseudoboemita como precursor	

de boemita	79
5.4.Boemita obtida por meio da síntese hidrotérmica empregando monohidróxido diacetato de alumínio como precursor	80
5.4.1. Difração de raios-X	80
5.4.2. Análise térmica diferencial	81
5.4.3. Microscopia eletrônica de varredura	84
5.4.4. Mecanismo da transformação hidrotérmica do acetato básico de alumínio em boemita	88
5.4.5. Conclusões Parciais: Acetato Básico de Alumínio como precursor na síntese de boemita	94
5.5.Boemita obtida pelo tratamento hidrotérmico de gibsita comercial	96
5.5.1. Difração de raios-X	96
5.5.2. Análise térmica diferencial	101
5.5.3. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	109
5.5.4. Microscopia eletrônica de varredura	114
5.5.5. Determinação de área específica e porosidade	133
5.5.6. Mecanismos da transformação hidrotérmica da gibsita em boemita	136
5.5.7. Conclusões Parciais: Síntese de boemita a partir de tratamentos hidrotérmicos de gibsita	146
5.6.Boemita obtida pela síntese hidrotérmica de "Gibsita de Iodo"	147
5.6.1. Considerações iniciais	147
5.6.2. Difração de raios-X	148
5.6.3. Análise térmica diferencial	149

5.6.4. Microscopia eletrônica de varredura	151
5.6.5. Mecanismo da transformação hidrotérmica da "gibbsita de iodo" em boemita	156
6. CONCLUSÕES	58
7. REFERÊNCIAS	167

1 INTRODUÇÃO

O termo Nanotecnologia vem revolucionando o mundo da ciência, trazendo muita expectativa a este setor que tem como principal característica sua diversificação. O principal objetivo da nanotecnologia é criar novos produtos, materiais e processos, baseada na capacidade sempre crescente da tecnologia moderna, em manipular átomos e moléculas. As áreas de aplicação da nanotecnologia abrangem praticamente todos os setores da economia mundial (CALLISTER W.D., 2002).

A síntese de nanopartículas com morfologia controlada vem sendo objeto de interesse crescente no campo da Ciência dos Materiais. Uma infinidade de materiais estruturados em escala nanométrica pode ser imaginada, desde que haja a disponibilidade de partículas apresentando dimensões nanométricas com dimensionalidade (uma, duas ou três dimensões em escala nanométrica) e morfologia controladas, através da disposição controlada de tais partículas no espaço, normalmente no seio de uma fase distinta daquela que forma as partículas e que serve de “matriz” para o corpo.

Materiais inorgânicos com duas dimensões nanométricas já foram estudados no Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos (LMPSol) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. Um material com duas dimensões nanométricas – pseudoboemita fibrilar – foi produzido a partir de uma rota utilizando alumínio metálico como um de seus reagentes, e foi objeto da Dissertação de Mestrado da autora da presente Tese (ROCHA, 2004). No entanto, apesar de constituir um método bastante interessante para produção de nanofibrilas, com a restrição ao acesso ao pó de alumínio com as características necessárias para o processo (esse material atualmente sofre controle restrito por poder ser utilizada na fabricação de explosivos), decidiu-se por estudar variantes do método que não empregassem mais o

alumínio em pó como reagente, substituindo-o por um alcóxido de alumínio, que é um reagente relativamente caro, mas disponível sem a necessidade das inúmeras autorizações necessárias para a obtenção e manipulação do alumínio em pó. Esse constituiu um dos objetivos da presente Tese.

Não somente partículas com duas dimensões nanométricas têm apresentado interesse para a produção de materiais nanoestruturados. Partículas com uma única dimensão nanométrica (por exemplo, placas com espessura nanométrica, chamadas na literatura de “*nanosheets*”) são potencialmente muito interessantes, pois poderiam permitir, por exemplo, a “construção” de materiais nanoestruturados através da deposição controlada “camada-por-camada” (“*layer-by-layer*”) das partículas.

O método de síntese hidrotérmica é um método útil para preparar pós cerâmicos que consistem em partículas com a morfologia controlada. A síntese hidrotérmica consiste em submeter soluções aquosas homogêneas ou suspensões de precursores submetidas a tratamentos térmicos sob pressão; normalmente uma reação de transformação ou dissolução-reprecipitação em que os pós cristalinos são obtidos no próprio tratamento hidrotérmico (ZHU *et al.*, 2005).

Nesse tipo de síntese, o tamanho e a forma das partículas podem ser controlados. Os produtos fabricados por esta técnica são freqüentemente monocristais cujo tamanho está em uma ampla gama desde nanômetro a centímetro. (YANAGISAWA, 2005). No entanto, a síntese de materiais com essas características não é simples. Por exemplo, a síntese de hidróxidos e óxidos de alumínio com morfologia controlada na forma de nanoplacas raramente é reportada na literatura. Assim sendo, e devido à experiência do LMPSol na síntese e caracterização de óxidos e hidróxidos de alumínio, constituiu também um objetivo da presente Tese a síntese de nanoplacas de boemita (monohidróxido de alumínio de fórmula AlOOH) obtidas a partir de síntese hidrotérmica de três diferentes compostos precursores: pseudoboemita fibrilar, monohidróxido diacetato de alumínio e gibsita (esta última, em duas formas: uma gibsita comercial, produzida a partir de

processo Bayer, e uma gibsita de morfologia controlada produzida no LMPSol, denominada ao longo deste trabalho de "gibsita de iodo").

2 REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo serão apresentadas as informações consideradas de maior relevância para o desenvolvimento experimental da presente Tese sobre os hidróxidos de alumínio e seus precursores, com uma especial atenção àquelas obtidas pelos pesquisadores do LMPSol e do Laboratório de Microscopia Eletrônica, Departamento de Física Geral do IFUSP (LME).

2.1 Boemita e Pseudoboemita

2.1.1 Generalidades sobre óxidos e hidróxidos de alumínio

Alumínio é o terceiro elemento, em abundância, na crosta terrestre; reage facilmente (energia livre de reação negativa) com o oxigênio e com o hidrogênio e, muito embora o alumínio tenha normalmente apenas uma valência (+3), existem vários óxidos e hidróxidos de alumínio. Existem 5 hidróxidos cristalinos: três de fórmulas $\text{Al}(\text{OH})_3$, cujos nomes dos minerais são Gibsita, Baierita e Nordstrandita (SOUZA SANTOS, 1985a), e dois de fórmula AlOOH – Boemita e Diásporo (SOUZA SANTOS, 1985b). Existem também na natureza alguns minerais não-cristalinos - a cliaquita e polímeros naturais de hidróxido de alumínio (SOUZA SANTOS, 1985c), e além dos hidróxidos e óxidos de alumínio naturais que se apresentam na forma de minerais puros ou quase puros, existem rochas que contêm óxidos ou hidróxidos de alumínio livres, cristalinos ou não-cristalinos, quer como componentes predominantes, quer como minerais acessórios: são as argilas altamente aluminosas, os bauxitos, os solos lateríticos e os lateritos (SOUZA SANTOS, 1986).

A desidroxilação térmica de alguns desses hidróxidos produz aluminas cristalinas denominadas “aluminas de transição”. Essas aluminas, por sua vez, transformam-se, pelo aquecimento, em outras “aluminas de transição”. Todas as aluminas de transição são identificadas por letras

gregas: alfa (α), gama (γ), delta (δ), teta (θ), capa (κ), qui (χ), eta (η), rô (ρ). (STUMPF *et al.*, 1950). Acima de 1000°C, todas se transformam em alumina- α , uma alumina que tem a estrutura cristalina do mineral Coríndon (SOUZA SANTOS, 1984).

Além desses compostos cristalinos, existe também um tipo de hidróxido similar à boemita, com uma curva de difração de raios-X apresentando bandas nas posições dos picos característicos de uma boemita bem cristalizada. Esse hidróxido é chamado de “pseudoboemita”. Existem também formas solúveis em água que são consideradas oligômeros do grupo $-\text{Al}(\text{OH})-\text{O}-$. Esses oligômeros contêm, no máximo, 12 dessas unidades. Acima desse número, o oligômero torna-se insolúvel, devido ao fato de atingir um limite onde não é mais possível o crescimento da molécula. Não é conhecida a forma de atuação do mecanismo responsável para que ocorra essa inibição e a interrupção da reação. Existe também o hidróxido de alumínio não-cristalino (isto é “amorfo” à difração de raios-X e de elétrons), de fórmula química $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ (SOUZA SANTOS, 1985c).

Esse grupo de óxidos e hidróxidos tem uma variedade de propriedades, as quais lhes conferem ampla aplicação industrial (MISRA, 1986).

Na Tabela I são apresentadas as propriedades estruturais dos hidróxidos de alumínio e, na Tabela II, dados de difração de raios-X.

Tabela I – 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	Al(OH) ₃	monoclínico	2	0,5062	0,8671	0,4713	2,53
Gibbsite	Al(OH) ₃	monoclínico	4	0,8684	0,5078	0,9136	2,42
Gibbsite	Al(OH) ₃	triclínico	16	1,733	1,008	0,973	----
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	1,223	0,3692	3,01
Tohdita	5Al ₂ O ₃ .H ₂ O	hexagonal	1	0,5576		0,8768	3,72

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

Baierita α-Al(OH) ₃ ICDD 20-0011				Gibbsite γ-Al(OH) ₃ ICDD 33-0018				Nordstrandite Al(OH) ₃ ICDD 24-0006				Diásporo α-AlOOH ICDD 05-0355				Boemita γ-AlOOH ICDD 21-1307			
d	2θ	<i>I</i> _{rel}	hkl	d	2θ	<i>I</i> _{rel}	hkl	d	2θ	<i>I</i> _{rel}	hkl	d	2θ	<i>I</i> _{rel}	hkl	d	2θ	<i>I</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	130	2,346	38,336	55	031
3,290	27,103	2	$\bar{1}20$	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 $\bar{2}$	3,280	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	$\bar{2} 10$	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	$\bar{1} \bar{2} 1$	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	$\bar{1} \bar{2} 2$	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	$\bar{2} 10$	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	$\bar{1} 40$	2,023	44,754	3	22 $\bar{2}$	2,113	42,795	2	$\bar{2} \bar{2} 2$	1,522	60,806	6	231	1,209	79,155	2	320
1,983	45,754	4	$\bar{2} 21$	1,994	45,440	28	023	2,074	43,641	4	$\bar{2} \bar{2} 1$	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 $\bar{2} 1$	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	$\bar{2} 11$	1,340	70,173	5	112	1,092	89,753	< 2	331
1,765	51,796	2	$\bar{2} 31$	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	$\bar{2} 12$	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	54,488	2	212	1,658	55,383	9	130	1,784	51,204	14	$\bar{1} 21$	1,279	74,059	1	251	9818	103,360	< 2	1120
1,656	55,348	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	$\bar{1} 22$	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	$\bar{1} 03$	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	$\bar{2} 03$	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	$\bar{1} 42$	1,485	62,512	4	232	1,572	58,733	4	$\bar{3} 02$	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	$\bar{3} 21$	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	$\bar{3} 10$					8180	140,665	2	173
1,457	63,889	2	330	1,402	66,650	13	31 $\bar{6}$	1,465	63,500	2	$\bar{2} 21$					8026	147,370	2	253
1,445	64,484	12	060	1,381	67,817	6	332	1,441	64,685	14	$\bar{3} 20$								
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	$\bar{3} 12$								
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	$\bar{2} 51$	1,216	78,613	6	425												
1,368	68,600	2	251	1,216	78,613	6	240												
1,358	69,176	2	$\bar{3} 12$	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	$\bar{1} 33$	1,145	84,541	4	62 $\bar{4}$												
1,320	71,467	18	$\bar{2} 13$	1,093	89,589	3	440												
1,311	72,034	2	$\bar{3} 22$	1,083	90,719	4	63 $\bar{2}$												
1,305	72,417	2	322																
1,227	74,268	2	$\bar{2} 23$																
1,265	75,093	2	400																
1,254	75,868	2	260																
1,242	76,733	2	$\bar{3} 32$																
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	$\bar{4} 01$																
1,212	78,997	8	261																
1,199	80,025	2	071																
1,170	82,430	6	351																
1,161	83,211	2	$\bar{3} 42$																
1,159	83,387	2	430																
1,137	85,377	2	074																

2.1.2 Boemita - AlOOH

A boemita ($\gamma\text{-AlOOH}$) é amplamente usada como matéria-prima na produção de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, para utilização como suportes de catalisador, catalisadores, e adsorventes, e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, para utilização como matéria-prima para peças mecânicas, isoladores, abrasivos, dentre outras aplicações (LEROY, 1990).

A boemita é um material que possui estrutura lamelar, na qual cada camada é composta de um arranjo de cadeias paralelas de octaedros AlO_6 , formando camadas de composição AlOOH , com grupos hidroxila direcionados para uma espécie de “galeria” interna. Esses grupos hidroxila nas superfícies das camadas, que se empilham ao longo do eixo c, interagem entre si formando pontes de hidrogênio, que são ligações fortes o suficiente para manter coeso o empilhamento das camadas, gerando uma estrutura lamelar ordenada (CHRISTOPH *et al.*, 1979). O grau de ordem desse empilhamento (a sua “cristalinidade”) está relacionada com as condições nas quais a boemita é preparada. A Figura 1 apresenta a estrutura ideal de uma boemita.

A boemita de baixa cristalinidade é chamada pseudoboemita, mas foi estabelecido que a sua estrutura cristalina não é significativamente diferente daquela da boemita bem cristalizada (TETTENHORST E HOFFMANN, 1980).

A boemita pode ocorrer na Natureza, como constituinte de bauxitos, porém isso não acontece no Brasil, onde os bauxitos são giblíticos. Sinteticamente forma-se em meio aquoso pelo aquecimento acima de 375K (102°C) em autoclave (síntese hidrotérmica) do $\text{Al}(\text{OH})_3$ “amorfo”. Os cristais têm forma de fitas ou ripas com perfil pseudo-hexagonal, têm dimensões micrométricas e somente podem 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). Essa estrutura cristalina com $d_{(020)} = 6,12\text{\AA}$ é chamada “boemita bem cristalizada”, com o objetivo de diferenciá-la da estrutura da pseudoboemita.

Figura 1 – Estrutura ideal da boemita γ -AlO(OH) (reproduzida de Popa *et al.*, 2002).

A boemita é um dos oxi-hidróxidos de alumínio (AlOOH) mais estáveis em altas temperaturas em comparação com os tri-hidróxidos $\text{Al}(\text{OH})_3$. Tanto que a gibsita $\text{Al}(\text{OH})_3$ se transforma em boemita por tratamento hidrotérmico.

O método usual de preparação de “boemita bem cristalizada” é o de síntese hidrotérmica: aquecimento entre 170°C e 230°C , em presença de vapor d’água e sob pressão autógena, de cristais de gibsita Bayer (MISRA, 1986). A literatura menciona diferentes condições de síntese apenas na presença de vapor d’água: Yamaguchi e Sakamoto relatam a transformação hidrotérmica de gibsita em boemita na presença de vapor d’água a 218°C (YAMAGUCHI e SAKAMOTO, 1959); Mehta e Kalsotra 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 (MEHTA e KALSOTRA, 1991); Yanagisawa e colaboradores mencionam que boemita pode ser preparada a partir de gibsita produzida em laboratório por meio de tratamento hidrotérmico conduzido a 250°C por 6h na presença unicamente

de vapor d'água (YANAGISAWA *et al.*, 2007); Jing e colaboradores descrevem a formação de boemita a partir de gibsita por meio de tratamento hidrotérmico em água por 12h a 140°C (JING *et al.*, 2011); Wingate e colaboradores relatam a transformação hidrotérmica da gibsita em boemita em água por meio de um tratamento conduzido a 200°C por 30 minutos (WINGATE *et al.*, 2012). Morfologias típicas das boemitas que são obtidas por meio desses processos são apresentadas nas Figuras 2 (a) e (b).

Figura 2 – **(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 *et al.*, 2007).

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.

Souza Santos e colaboradores estudaram a síntese de microcristais de boemita, empregando vários métodos de síntese. A síntese hidrotérmica a partir de pseudoboemita fibrilar resulta em cristais de boemita lamelares hexagonais alongados bem formados (NEVES *et al.*, 1992; SOUZA SANTOS, P. *et al.*, 1993). Variando as condições dos procedimentos de síntese, os microcristais de boemita obtidos apresentam uma diversidade de

morfologias diferentes, tendo sido reportada uma revisão dessas morfologias, caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (SOUZA SANTOS *et al.*, 1998). Num trabalho recente, Souza Santos e colaboradores reportaram a preparação de cristais de boemita bem cristalizada a partir de tratamento hidrotérmico de vários precursores, tendo sido obtidas distintas morfologias dependendo do precursor e das condições de síntese (SOUZA SANTOS *et al.*, 2009).

Apesar da importância tecnológica da boemita e de suas formas desidratadas (as aluminas de transição e a α -alumina), tem-se revelado difícil de sintetizar estes materiais com boa cristalinidade, em soluções aquosas, devido às velocidades de hidrólise muito rápidas dos precursores; devido a essa dificuldade os relatos sobre nanoestruturas de hidróxidos de alumínio e alumina com morfologia lamelar bem resolvida são limitados. (CABRERA *et al.*, 1999).

Yanagisawa e colaboradores descrevem um procedimento de síntese que produz tanto cristais lamelares individualizados, quanto agregados desses cristais. O processo consiste na síntese hidrotérmica de dois precursores: gibsit comercial e um trihidróxido de alumínio (que os autores identificam como sendo baierita) precipitado a partir de solução aquosa de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em meio alcalino imediatamente antes do tratamento hidrotérmico. A autoclavagem se dá sempre a 250°C por 6h, em meio aquoso alcalino, sendo que a quantidade de base adicionada (NaOH é a base empregada) é um parâmetro que afeta de forma significativa a morfologia do produto obtido. Em linhas gerais, os autores indicam que as melhores condições, dentre aquelas por eles estudadas, para a obtenção de grandes cristais lamelares de boemita são aquelas em que a adição de base corresponde a valores da relação molar $[\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}]$ é maior ou igual a 3,8 e a temperatura do tratamento hidrotérmico é superior a 230°C. O tempo de autoclavagem também é um fator importante: os autores mencionam que um mecanismo de crescimento de Ostwald ("*Ostwald ripening*"), através do qual cristais pequenos se dissolvem e o material colocado em solução cristaliza

aumentando o tamanho dos cristais maiores existentes na suspensão (BOISTELLE e ASTIER, 1988; IUPAC, 2013). Assim sendo, com o aumento do tempo de reação, são observados, ao mesmo tempo, um aumento do tamanho médio dos cristais e uma diminuição do seu número. As Figuras 3a-d mostram as morfologias típicas de cristais lamelares de boemita que são apresentadas nesse artigo (YANAGISAWA *et al.*, 2007).

No trabalho de Liu *et al.* (2008), a obtenção de monocristais de boemita com morfologia lamelar de boemita com alta anisotropia (*nanoplacas* chamadas pelos autores de “*leaf-like nanosheets*” com dimensões da ordem de $4,5\mu\text{m} \times 9,0\mu\text{m} \times 60\text{-}90\text{ nm}$) e agregados dessas partículas denominados de “*flower-like superstructures*” é mencionada; essas morfologias são similares às aquelas obtidas por Yanagisawa *et al.* (2007).

Figura 3 – Cristais de boemita obtidos a partir de síntese hidrotérmica em meio aquoso alcalino de gibsita: (a) relação molar $R=\text{OH}/\text{Al}^{3+}=3,8$; (b) $R=4,0$. Cristais de boemita obtidos a partir de síntese hidrotérmica em meio aquoso alcalino de nitrato de alumínio: (c) $R=3,8$; (d) $R=4,0$.

(figura adaptada de YANAGISAWA *et al.*, 2007).

Os materiais são obtidos a partir da reação hidrotérmica de um precursor de alumínio, conduzida em autoclave a 160°C (sob pressão autógena) por 12h. O precursor é preparado através da adição de soluções aquosas de AlCl_3 (concentrações 0,6M e 0,8M) a uma solução aquosa de NaOH 4M. À suspensão leitosa obtida contendo o composto de alumínio é adicionada uma solução em etanol de concentração 0,05M de um

surfactante (brometo de cetil trimetil amônio, CTAB), e é essa suspensão final cujo solvente é uma mistura água/etanol que é autoclavada. Quando a concentração de 0,6M de AlCl_3 é utilizada, são obtidas as “*leaf-like nanosheets*” (Figura 4a); quando a concentração de partida de Al é 0,8M, é observada uma agregação, e são obtidas as “*flower-like superstructures*” (Figura 4b).

Como já mencionado anteriormente, a boemita é um material de estrutura lamelar, formada pelo empilhamento de camadas que estão ligadas entre si por pontes de hidrogênio existentes entre grupos hidroxila superficiais. A presença do CTAB seria fundamental para a obtenção da morfologia lamelar dos cristais, uma vez que o CTAB teria uma interação com os grupos hidroxila superficiais de cada cristal de boemita, tornando desfavorável o crescimento desses cristais na direção c , sem, no entanto, bloquear o crescimento no plano ab ; disso resultaria a morfologia lamelar efetivamente observada. Uma representação esquemática desse mecanismo proposto é apresentada na Figura 5.

Figura 4 – Imagens de MEV mostrando morfologias de cristais de boemita apresentadas no artigo de Liu *et al.* (2008): (a) nanoplacas (“*leaf-like nanosheets*”); (b) arranjo de nanoplacas denominados de “*flower-like superstructures*”.

Figura 5 – Esquema do mecanismo proposto por Liu *et al.* (2008) para o efeito da presença de CTAB no controle da morfologia dos cristais de boemita (figura adaptada do trabalho original de Liu e colaboradores).

O uso de um solvente misto água/etanol também teria um efeito significativo no controle da morfologia dos cristais, atuando na redução da velocidade de hidrólise do precursor de alumínio e, conseqüentemente, na velocidade de crescimento dos cristais de boemita, o que favoreceria o controle da morfologia dos mesmos.

O trabalho de Fu *et al.* (2010) relata a síntese de boemita a partir do tratamento hidrotérmico de um gel de alumínio preparado por meio da hidrólise de isopropóxido de alumínio em meio aquoso (relação molar isopropóxido:água = 1:3) por uma hora a 80°C. As sínteses hidrotérmicas são conduzidas por 24h, sob pressão autógena, em temperaturas variando entre 100°C e 180°C. Os resultados apresentados nesse trabalho mostram que, com o aumento da temperatura do tratamento hidrotérmico, se observa não somente o tamanho dos cristais produzidos como também uma melhoria na cristalinidade dos materiais obtidos, uma vez que com o aumento da temperatura de tratamento térmico as curvas de DRX apresentam um maior número de picos, com maior intensidade e menor largura à meia altura.

Liang *et al.* (2011) reportam a síntese de boemita com morfologias controladas – nanoplacas de morfologia elipsoidal (“*ellipsoidal nanosheets*”) ou arranjos definidos de partículas lamelares (chamados de “flores

elipsoidais” (“*ellipsoidal flower-like*”), “rotores” (“*rotor-like*”) ou “carambolas” (“*carambola-like*”) – diretamente a partir do tratamento hidrotérmico de soluções de AlCl_3 na presença de poli(vinil) pirrolidona (PVP), cuja presença direcionaria a obtenção da morfologia lamelar, por meio da adsorção preferencial da PVP em alguns planos cristalinos, inibindo o seu crescimento a partir da solução e, dessa forma, levando à morfologia lamelar (por meio do crescimento preferencial de alguns planos cristalinos, aqueles que não teriam PVP adsorvido em suas superfícies) (SUN *et al.*, 2003; KIM *et al.*, 2004; PASTORIZA-SANTOS e LIZ-MARZÁN, 2009). O artigo menciona que as seguintes variáveis são importantes no controle das morfologias das partículas que podem ser obtidas: concentração de alumínio em solução; características da solução, que foram alteradas por meio da adição de N,N-dimetilformamida (DMF), solvente polar aprótico com grande poder de solvatação e compatível com a água (PASTORIZA-SANTOS e LIZ-MARZÁN, 2002; CHANG *et al.*, 2005; ZHANG *et al.*, 2006); tempo de reação; temperatura de reação. O artigo indica que a obtenção de nanoplacas seria favorecida nas seguintes condições: relação volumétrica DMF/água elevada (faixa estudada: 0 a 3); concentração elevada de Al na solução (faixa estudada: 0,0075 a 0,1 mol/L); temperatura elevada (faixa estudada: 150°C a 220°C); tempo de reação elevado (faixa estudada: 1 h a 72h).

Yang *et al.* (2011) apresentaram em seu estudo o processo de síntese de uma boemita uniforme e monodispersa na forma de nanoplacas anisotrópicas com comprimento entre 0,25 e 1,0 μm , largura entre 50 e 100 nm e espessura menor que 20 nm, obtidas por tratamento hidrotérmico de um gel de alumínio (chamado no artigo de AH), conduzido em meio aquoso (relação mássica AH:água = 0,052) em autoclave sob pressão autógena, por 12h a 160°C. O gel de alumínio em questão é produzido pela reação de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ com uréia em meio aquoso (concentração de Al^{3+} em solução = 3M; relação Al^{3+} : uréia $\approx$ 1:10); o artigo não menciona nem a temperatura, nem o tempo de reação, dizendo apenas que a mesma se dá na temperatura necessária para dissolver completamente a uréia no meio

aquoso e é conduzida pelo tempo necessário para que um gel transparente se forme. A morfologia das partículas obtidas nesse trabalho (denominadas “*leaf-like nanosheets*”) lembram àquela das nanoplaquetas de morfologia elipsoidal (“*ellipsoidal nanosheets*”) apresentadas no trabalho de Liang *et al.* (2011), embora sejam mais alongadas, como pode ser visto na Figura 6, que mostra imagens de MEV reproduzidas desses dois artigos.

Figura 6 – Morfologias de nanoplaquetas de boemita apresentadas na literatura: à esquerda, imagem de MEV das “*leaf-like nanosheets*” preparadas por Yang *et al.*, 2011; à direita, as “*ellipsoidal nanosheets*” reportadas por Liang *et al.* (2011).

Jing *et al.* (2011) relataram em seu estudo a síntese de boemitas com diferentes morfologias partindo de tratamento hidrotérmico a 140°C de gibsita comercial. Segundo o meio reacional empregado (somente água, reação por 12h; meio aquoso com a presença de isopropanol ou carbonato de sódio, reação por 6h; uréia, reação por 24h), diferentes morfologias são obtidas. Partículas na forma de placas, similares às “*leaf-like nanosheets*” descritas por Yang e colaboradores (YANG *et al.*, 2011), são obtidas a partir de tratamentos hidrotérmicos realizados em meio aquoso na presença de isopropanol e de carbonato de sódio, como pode ser visto na Figura 7, que mostra imagens de MEV reproduzidas desse artigo.

Figura 7 – Morfologias de nanoplacas de boemita apresentadas no trabalho de Jing e colaboradores; sínteses hidrotérmicas realizadas a 140°C por 6h: (a) material produzido na presença de solução aquosa de isopropanol; (b) material produzido na presença de solução de carbonato de sódio

(figuras adaptadas de JING *et al.*, 2011).

2.1.3 Pseudoboemita - AlOOH

Por “pseudoboemita” entende-se o hidróxido de alumínio com desordem na estrutura cristalina, com a composição $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (sendo $1,0 < x < 2,0$) e com distâncias interplanares na direção 020 que atingem valores até da ordem de $6,7\text{\AA}$ ($0,67\text{nm}$) (KRIVORUCHKO *et al.*, 1978).

A pseudoboemita é considerada por alguns amorfa ou não-cristalina à difração de raios-X, porém é cristalina à difração de elétrons (SOUZA SANTOS *et al.*, 1953).

Dentre os hidróxidos de alumínio, o não-cristalino é o único com a capacidade de polimerizar em meio aquoso, devido a sua característica anfótera, por que reúne em si duas qualidades opostas: reagir como base e reagir como ácido. O $\text{Al}(\text{OH})_3$ “amorfo”, sendo anfótero, reage com ácidos para formar sais que contém o íon $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Contudo, o $\text{Al}(\text{OH})_3$ “amorfo” mostra caráter ácido quando se dissolve em NaOH , formando aluminato de sódio. O $\text{Al}(\text{OH})_3$ é reprecipitado na forma cristalina mediante reação com dióxido de carbono, o que indica que sua propriedade ácida é muito fraca.

As moléculas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ não-cristalino, dispersas em meio aquoso, sendo simultaneamente ácidas e básicas, podem reagir entre si, segundo a equação:

Portanto, a molécula $\text{Al}(\text{OH})_3$ é um composto bifuncional; por reação química de polimerização do tipo policondensação pode produzir macromoléculas lineares longas, cuja unidade estrutural repetitiva é o

$\left[\begin{array}{c} -\text{Al}-\text{O}- \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right]$. Esse polímero linear é a “pseudoboemita fibrilar”, composto que não é encontrado na natureza, sendo, portanto, um material sintético, que apresenta morfologia fibrosa, com comprimento de fibrila variável segundo as condições de síntese.

O estudo de processos de síntese de géis aquosos de hidróxidos de alumínio – que se revelaram como sendo constituídos por pseudoboemita fibrilar – teve um papel muito importante na história do laboratório no qual foi desenvolvida a presente Tese. Assim sendo, a seguir será apresentada uma breve revisão histórica desses trabalhos.

Há mais de seis décadas, a síntese de hidróxidos de alumínio e de seus produtos de desidroxilação, vem sendo um dos principais temas de pesquisa desenvolvido pelos docentes e pesquisadores ligados ao LMPSol e ao LME. Historicamente, o tema de pesquisa teve início na década de 1950, com os trabalhos de Pérsio e Helena de Souza Santos, que tinham como objetivo desenvolver o processo de fabricação de um gel aquoso de hidróxido de alumínio. Esse trabalho foi feito no Instituto Butantã, e desejava-se empregar o material obtido como adsorvente e suporte de vacinas, de vírus e toxóides. Através de um processo de envelhecimento térmico, foi demonstrada a possibilidade de se prepararem géis estáveis

(que apresentavam as propriedades de ótimos materiais adsorventes), pela autoclavagem a 120°C em meio aquoso de precipitados gelatinosos de hidróxido de alumínio (que tinham sido preparados igualmente em meio aquoso). O hidróxido de alumínio adequado para essa finalidade era um mono-hidróxido de alumínio, denominado “pseudoboemita fibrilar”. As estruturas cristalinas, de uma série de “tipos” de hidróxidos de alumínio então sintetizados, com uso potencial para várias finalidades, foram caracterizadas por difração eletrônica (SOUZA SANTOS, H.; VALLEJO-FREIRE, A.; SOUZA SANTOS, P., 1953; WATSON *et al.*, 1955; SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P., 1957).

A partir do final da década de 1950, o foco das pesquisas foi ampliado, sendo incluída uma rota distinta de síntese para um tipo de hidróxido de alumínio original na época. Essa rota foi desenvolvida pelo Dr. Hans Zocher, antigo professor da Universidade de Viena e que era pesquisador do DNPM-MME (SOUZA SANTOS, P., 1958). O prof. Zocher preparou acetato de alumínio pela reação de alumínio amalgamado com solução aquosa de ácido acético, e o hidrolisou a quente para preparar um sol denominado “sol de Crum”; que usualmente não é de fácil preparação, pois durante a hidrólise a quente de uma solução de acetato de alumínio, a solução deve estar completamente isenta de ânion precipitante como sulfato ou fosfato (FREUNDLICH, 1922).

As partículas do sol de Crum têm composição $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e o sol apresenta ditindalismo (dupla difração) (FREUNDLICH, 1925). No início da década de 1960, amostras desse material preparado pelo Dr. Zocher foram analisadas pelo Prof. Pérsio de Souza Santos, que verificou, por microscopia eletrônica de transmissão e por difração eletrônica, que as partículas de todas as amostras eram de pseudoboemita e tinham morfologia fibrilar. (comunicação pessoal feita pelo prof. Pérsio de Souza Santos ao prof. Antonio Carlos Vieira Coelho, mencionada em VIEIRA COELHO, 2008).

Devido a essas observações sobre a morfologia das partículas presente no sol de Crum, foi iniciado um projeto de pesquisa visando estudar

por MET sóis aquosos inorgânicos com viscosidades tixotrópicas e géis também inorgânicos tixotrópicos, sintéticos e naturais, objetivando mostrar que a tixotropia estaria diretamente correlacionada com a forma anisodiamétrica (cilindros ou discos) das partículas respectivas (SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H., 1957; SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P., 1959).

Um estudo mais detalhado desse sistema, incluindo estudos do envelhecimento térmico em meio aquoso dos produtos de reação, foi realizado por Neves (NEVES, 1986; NEVES, 1991). Nesses dois trabalhos foram utilizados: (a) folhas de alumínio metálico amalgamadas por solução aquosa de HgCl_2 ; (b) soluções aquosas de ácido acético; (c) proporções diferentes de Al/HAc; (d) diferentes temperaturas de reação, desde a ambiente até a de ebulição, com condensação e refluxo permanente dos vapores (sistema a volume constante); (e) tempos de aquecimento contínuo de até 1000h. Uma sùmula desses estudos está no trabalho de Neves; Souza Santos, H. e Souza Santos, P. (1991).

Com o resultado dessas pesquisas, havia sido desenvolvido um método reprodutível de preparar o sol de Crum concentrado, com 70 g/L de AlOOH , constituído por pseudoboemita fibrilar. Todas essas observações foram publicadas (NEVES, 1986; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H.; NEVES, 1990; NEVES, 1991; NEVES; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H., 1991; NEVES *et al.*, 1992; SOUZA SANTOS, P.; NEVES; SOUZA SANTOS, H., 1993; SOUZA SANTOS, P. *et al.*, 1996; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H.; KIYOHARA, 1997).

Neves (1986, 1991), desenvolveu um outro método de obtenção de pseudoboemita, a partir da reação de butóxido secundário de alumínio em solução aquosa de ácido acético na temperatura de ebulição. Ele obteve bons resultados nessa síntese em relação à reprodutibilidade das propriedades dos sóis formados. A metodologia utilizada e os dados obtidos serviram de referência para o trabalho desenvolvido na presente Tese.

Conforme as condições empregadas no método de síntese, o comprimento das fibrilas de pseudoboemita varia. Da mesma forma, as partículas obtidas após secagem das suspensões aquosas contendo as fibrilas apresentam morfologias diferentes. Uma revisão dessas morfologias, caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão, foi feita por Souza Santos *et al.* (1998).

Um programa de estudo de sínteses de hidróxidos de alumínio e de aluminas a partir de outras matérias-primas nacionais muito puras foi iniciado no LMPSol na década de 1990. Xavier *et al.* (1998) e Kiyohara *et al.* (2000) descrevem os métodos de preparação de pseudoboemita fibrilar e de alguns sais cristalinos insolúveis (formatos e acetatos de alumínio) a partir da reação de pós de alumínio a 90°C com soluções aquosas de ácidos orgânicos (fórmico e acético).

As transformações de fase da pseudoboemita em função da temperatura e as morfologias que se desenvolvem ao longo dessas transformações foram estudadas por Souza Santos e colaboradores (SOUZA SANTOS, P. *et al.*, 2000). Em trabalho mais recente e que precedeu a presente Tese, a autora também estudou as transformações de fase de pseudoboemitas apresentando fibrilas de diversos comprimentos (obtidas a partir da variação de condições de síntese), bem como realizou um estudo morfológico por MEV dos materiais obtidos, tendo sido estudados dois processos de secagem das suspensões aquosas de pseudoboemita: secagem ao ar e por nebulização (Rocha, 2004). Esse estudo relativo às transformações de fase da pseudoboemita foi continuado e aprofundado no LMPSol, tendo sido publicados resultados relacionados à área específica das fases formadas a partir das transformações térmicas das diferentes pseudoboemitas empregadas como precursoras (VIEIRA COELHO *et al.*, 2008; VIEIRA COELHO, 2008).

2.2 Precursores

2.2.1 Considerações Preliminares

Como já mencionado, a presente Tese tem por objetivo a síntese de materiais com dimensões nanométricas e com morfologia fibrilar ou lamelar. Para a síntese do material fibrilar – a pseudoboemita – somente um método de preparação foi estudado: a síntese a partir da hidrólise de um alcóxido de alumínio. Esse método será brevemente descrito a seguir. Para a preparação de boemita, um único método de síntese, a síntese hidrotérmica, foi utilizado, com o emprego de três precursores: a própria pseudoboemita, um sal orgânico (o monohidróxido diacetato de alumínio) e o trihidróxido de alumínio gibsita, este último em duas formas: uma gibsita comercial e uma gibsita sintetizada no LMPSol.

2.2.2 Pseudoboemita fibrilar

Na presente Tese, a pseudoboemita fibrilar tanto pode ser considerada como um material em si, cuja preparação constitui um dos objetivos desejados, quanto como um precursor para a obtenção da boemita bem cristalizada.

Em primeiro lugar, será considerada a síntese da pseudoboemita fibrilar como um material em si. O método de síntese utilizado para a obtenção de pseudoboemita fibrilar é baseado na reação de um alcóxido de alumínio (no caso o isopropóxido de alumínio), em solução aquosa de ácido acético. A reação se dá em um sistema que pode ser considerado como sendo um sistema sol-gel coloidal.

Um sol é uma dispersão estável em meio líquido de partículas sólidas, apresentando carga superficial ou não, com diâmetros entre $0,1\mu\text{m}$ (100nm) e $0,001\mu\text{m}$ (1nm) (partículas com tais dimensões são chamadas de

partículas coloidais). Essas partículas podem ter as formas mais diversas: se nas três dimensões são aproximadamente iguais entre si, são chamadas “isodiamétricas”, isométricas ou isoaxiais (por ex.: cubo e esfera); se tem uma ou duas dimensões maiores que as outras (por ex.: fibra; disco), são chamadas “anisodiamétricas” ou “anisométricas”. Sóis aquosos de partículas coloidais anisodiamétricas, quando agitados de forma circular, apresentam reflexos ou brilhos chamados “sedosos” ou “perolados”, os quais cessam com o repouso; a reflexão da luz é causada pela superfície gerada pela orientação das partículas anisodiamétricas paralelamente ao longo das linhas de fluxo do líquido em movimento. O fenômeno é denominado “ditindalismo” e é característico de sóis de partículas anisodiamétricas (FREUNDLICH, 1925).

As dispersões coloidais não são permanentemente estáveis. A união entre as partículas coloidais, pelos mais variados motivos (interação entre cargas superficiais das partículas; mudanças nas condições do meio, tais como pH, concentração de íons e natureza de íons presentes; variações de temperatura; continuação de processos de crescimento e agregação de partículas durante processos de síntese; ...), pode levar à desestabilização da dispersão coloidal, com a formação de géis ou precipitados (ILER, 1979). As partículas que constituem os sóis estão em constante movimento e submetidas a dois tipos de forças: forças atrativas de van der Waals e repulsivas de natureza eletrostática. As cargas superficiais das partículas dos sóis, geradas através da adsorção preferencial de íons ou moléculas, influenciam na estabilização da dispersão coloidal e, portanto, o pH e a adsorção de moléculas na superfície dessas partículas são fatores que podem controlar a estabilidade do sol (ILER, 1979; LIVAGE AND LEMERLE, 1982).

Segundo Livage (1982), a química dos sistemas em processos de síntese sol-gel é baseada em reações de polimerização inorgânica. Os precursores usualmente empregados são soluções aquosas de sais inorgânicos ou de alcóxidos. Um alcóxido é um composto resultante da

reação de um haleto metálico com um determinado álcool, em presença de um receptor do ácido formado para deslocar a reação (AIROLDI AND FARIAS, 2004); outra possibilidade de síntese consiste na reação direta do próton do álcool com o metal, com eliminação de hidrogênio gasoso (BRINKER AND SCHERER, 1990). Em princípio, qualquer elemento metálico ou semi-metálico pode formar um alcóxido que, devido ao forte efeito de polarização da ligação oxigênio-elemento, sofre facilmente a interação com a molécula de água, numa clássica reação de hidrólise (AIROLDI AND FARIAS, 2004).

Alcóxidos têm sido empregados freqüentemente na síntese de materiais cerâmicos, principalmente devido à elevada pureza dos reagentes químicos e à maior facilidade de controle do processo de gelatinização, quando comparados aos géis provenientes de dispersões coloidais (KARAGEDOV *et al.*, 1991; HARDY *et al.*, 1988; RAVINDRANATHAN *et al.*, 1989; BRADLEY *et al.*, 1978).

A transformação de uma solução de alcóxido em um gel polimérico é devida a três tipos de reações (GUGLIELMI AND CARTURAN, 1988; ANFSTEN *et al.*, 1984): a hidrólise do alcóxido, a condensação e polimerização das espécies hidrolizadas. A hidrólise é representada pela equação (2):

Simultaneamente à hidrólise, ocorrem a condensação e polimerização, por oxolação entre as espécies hidrolizadas, formando a ligação -M-O-M- via desidratação ou dealcoolização, como descrito nas equações (3) e (4):

O tipo de solvente, o tipo e a concentração do alcóxido, a temperatura, o pH e a quantidade de água determinam as velocidades das reações de hidrólise, de condensação e de polimerização e, dependendo do ajuste desses fatores, pode ser formado um sol polimérico linear ou um gel reticulado (DISLICH, 1985; YOLDAS, 1982; YAMANE *et al.*, 1982).

Segundo Teixeira e outros (1993) a gelificação ocorre com a retirada de água introduzida em excesso na etapa de hidrólise, por meio da evaporação. A eliminação da água em excesso reduz a distância entre as partículas, provocando colisões entre as mesmas e, em consequência, formando um reticulado tridimensional, caracterizando o gel.

Alcóxidos de alumínio, Al(OR)_3 , hidrolizam vigorosamente formando monohidróxido de alumínio, AlO(OH) . A literatura reporta que a hidrólise em água aquecida (temperatura acima de 80°C) resulta na formação de boemita cristalina, enquanto que a hidrólise em água fria produz essencialmente um hidróxido amorfo (YOLDAS, 1973). Este hidróxido amorfo se converte espontaneamente em boemita cristalina quando aquecido em temperaturas acima de 80°C . Ele também pode ser convertido em trihidróxido pelo envelhecimento térmico em temperaturas superiores a 80°C ; este envelhecimento requer a presença de água e envolve transporte de material através de um processo dissolução-recristalização.

Como já mencionado anteriormente, em pesquisas realizadas no LMPSol (NEVES, 1986; 1991) foi desenvolvido um método de obtenção de pseudoboemita a partir da reação de butóxido secundário de alumínio em solução aquosa de ácido acético na temperatura de ebulição. A metodologia utilizada serviu de referência para o trabalho desenvolvido na presente Tese,

que empregou o isopropóxido de alumínio como alcóxido de partida, dada a facilidade de obtenção e de manipulação desse alcóxido (o isopropóxido de alumínio é sólido, podendo ser facilmente pesado; esse composto estava disponível com facilidade no mercado no momento de realização da pesquisa).

2.2.3 Monohidróxido Diacetato de Alumínio

O monohidróxido diacetato de alumínio (também chamado na literatura de acetato básico de alumínio, de fórmula química $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$) pode ser preparado a partir da reação direta de alumínio metálico em folhas ou aparas com soluções aquosas de ácidos orgânicos tais como ácido fórmico e ácido acético. Essa reação, no entanto, não se dá facilmente. A reação pode ocorrer facilmente se o alumínio for previamente amalgamado por cloreto de mercúrio II (SCHMAH, 1946); no entanto, esse método tem o inconveniente da introdução de mercúrio no sistema.

Outra rota para a produção desse composto foi desenvolvida por Neves (NEVES, 1991), através da utilização de eletrólise com corrente contínua, utilizando folha de alumínio como eletrodo e tendo como meio uma solução aquosa de ácido fórmico ou acético. Essa rota é eficiente, mas o controle da estequiometria da reação, realizado através da perda de massa dos eletrodos de alumínio é complexo em sua realização e relativamente impreciso.

Xavier e colaboradores desenvolveram uma nova rota para a preparação do monohidróxido diacetato de alumínio, em cristais bem formados, pela reação direta de pó de alumínio com uma solução aquosa de ácido acético à 90 °C, sob pressão atmosférica e em condições de refluxo, com tempo total de reação de 48 horas (Xavier *et al.*, 1998).

A Figura 8 apresenta uma micrografia eletrônica de varredura do monohidróxido diacetato de alumínio, produzido segundo o método de Xavier pelo Prof. Pérsio de Souza Santos. Esse material foi utilizado como

precursor na produção de boemita bem cristalizada, com cristais na forma de ripas, por meio de um processo de síntese hidrotérmica, conduzida a 200°C (SOUZA SANTOS *et al.*, 2009). Uma amostra desse mesmo material foi utilizada para a síntese hidrotérmica de boemita que foi realizada no âmbito da presente Tese, que foi conduzida em condições de tempo e de temperatura diferentes daquelas utilizadas por Souza Santos e colaboradores.

Figura 8 - Micrografia eletrônica de varredura de partículas de monohidróxido diacetato de alumínio empregado em sínteses realizadas nesta Tese.

(material cedido pelo Prof. Pêrsio de Souza Santos, PMT-EPUSP; micrografia realizada para a presente Tese).

2.2.4 Gibbsita - $\text{Al}(\text{OH})_3$

A gibsita é o tri-hidróxido de alumínio cristalino mais abundante na natureza. A gibsita é originada na natureza pela ação de intemperismo sobre minerais com teores elevados de alumínio, tais como feldspatos, nefelina, caulinita e haloisita, sendo o componente principal dos bauxitos encontrados nas regiões tropicais (onde ocorre misturada a óxidos e hidróxidos de ferro e argilominerais), mas também sendo encontrada com menor frequência em bauxitos na América do Norte e na Europa (WEFERS; MISRA, 1987; MACZURA *et al.*, 1980; SOUZA SANTOS, P., 1985a). Como mineral puro, a

gibbsita não é encontrada na natureza em quantidade suficiente para emprego industrial direto.

Historicamente, em 1805, Davy analisou um mineral e deu-lhe o nome de hidrargilita, do grego “argila e água”. No entanto, outros pesquisadores mostraram que na verdade esse mineral era um fosfato de alumínio. Dewey, em 1820, estudou um mineral ao qual deu o nome de “*gibbsite*”, para homenagear um mineralogista americano chamado Gibbs; esse mesmo mineral, analisado por Torrey em 1822 apresentou a fórmula de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (NEWSOME *et al.*, 1960, p. 7).

A gibbsita cristaliza no sistema monoclinico e a sua densidade é de $2,42 \text{ g/cm}^3$. Seu hábito na natureza é geralmente pseudo-hexagonal tabular, enquanto que o da gibbsita sintética é determinado pelas condições de cristalização (NEVES, 1991; SOUZA SANTOS, H. *et al.*, 2000). Usualmente, a gibbsita, seja natural (microcristais de gibbsita de hábito pseudo-hexagonal são componentes normalmente presentes em bauxitas brasileiras (TEZAKI, 1976) e em argilas altamente aluminosas (SOUZA SANTOS *et al.*, 2005 e 2006)), seja sintética, apresenta-se comumente na forma de partículas tabulares ou prismáticas de base hexagonal (MACKENZIE *et al.*, 1975; SWEEGERS *et al.*, 2001).

A gibbsita sintética é o hidróxido de alumínio de maior importância comercial, seja porque é um tri-hidróxido precursor de pós de alumina para aplicação em cerâmica tradicional e cerâmica avançada, seja porque tem aplicações em si mesma como catalisador e suporte de catalisadores, como ab/adsorvente industrial e em diversas aplicações em várias indústrias, como as de papel (como carga), borracha e plástico (como carga reforçadora, opacificante, pigmento e como agente anti-chama) (WEFERS; MISRA, 1987; WEFERS, 1990). No entanto, a grande utilidade industrial da gibbsita é devida em primeiro lugar ao fato de que a partir dela podem ser obtidas todas as aluminas de transição (as das séries χ e γ) bem como a alumina-alfa sintética.

Segundo Wefers e Misra (1987), a gibsita se transforma hidrotermicamente em AlOOH em torno de 100°C , e um dos objetivos da presente Tese é o de estudar a síntese hidrotérmica de boemita a partir de gibsita em meio aquoso com adição de ácido acético visando o controle da morfologia da boemita obtida. Duas amostras de gibsita foram empregadas: uma amostra comercial, produzida a partir do processo Bayer, e uma amostra de uma gibsita produzida no LMPSol, cuja característica é a de apresentar morfologia lamelar (placas hexagonais muito finas), que será brevemente discutida no próximo item. A Figura 9 apresenta uma imagem de MEV de partículas características da gibsita comercial utilizada nesta Tese.

Figura 9 - Micrografias eletrônicas de varredura de partículas de gibsita comercial empregadas em sínteses realizadas nesta Tese.

2.2.5 "Gibsita de Iodo"

Souza Santos H. *et al.* (2000) estudaram a reação entre alumínio em pó e água, empregando iodo como um "ativador" (GITZEN, 1970). Partículas euédricas, lamelares e com perfil hexagonal, bastante finas, foram formadas quando a reação foi conduzida numa faixa estreita de temperaturas (50°C - 60°C); as partículas, observadas por MET, apresentaram diâmetros na faixa de $0,2\mu\text{m}$ – $0,6\mu\text{m}$, sendo que apenas algumas partículas apresentaram

diâmetros em escala nanométrica (6-7nm). O fato de terem sido obtidas partículas pequenas e finas permitiu o estudo detalhado por MET da evolução térmica do material segundo a série: gibsita $\rightarrow$ alumina- χ $\rightarrow$ alumina- κ $\rightarrow$ alumina- α (SOUZA SANTOS, H.; KIYOHARA; SOUZA SANTOS, P., 2000; SOUZA SANTOS, H. *et al.*, 2001; 2003; VIEIRA COELHO *et al.*, 2007). A Figura 10 apresenta uma micrografia eletrônica de transmissão da “gibsita de iodo”.

A “gibsita de iodo” foi empregada com precursor, pois havia o interesse em observar qual seria a morfologia da boemita formada caso a gibsita precursora já apresentasse morfologia lamelar.

Figura 10 - Micrografia eletrônica de transmissão de cristais lamelares bem formados de “gibsita de iodo”

(adaptado de SOUZA SANTOS, H. *et al.*, 2000).

3 OBJETIVOS DA TESE

A presente Tese tem como objetivo a síntese e caracterização de pseudoboemita e boemita apresentando uma ou duas dimensões nanométricas. Para alcançar esse objetivo, o trabalho experimental realizado seguiu as seguintes etapas:

- ◆ Síntese de sóis aquosos de pseudoboemita (sóis contendo fibrilas, ou seja, partículas com duas dimensões nanométricas), partindo de alcóxido de alumínio como fonte de alumínio, variando o grau de polimerização através da variação do grau de envelhecimento térmico, isto é, do tempo de aquecimento a $90^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$;
- ◆ Síntese hidrotérmica de boemita, buscando a produção de partículas apresentando morfologia de “nanoplacas” (ou seja, apenas a espessura como dimensão nanométrica) a partir de diferentes precursores: pseudoboemita, monohidróxido diacetato de alumínio e gibsita (essa última, em duas formas: uma gibsita comercial, produzida a partir de processo Bayer, e uma gibsita de morfologia controlada produzida no LMPSol, denominada ao longo deste trabalho de “gibsita de iodo”).
- ◆ Caracterização dos diversos materiais produzidos:
 - Caracterização da estrutura cristalina por difração de raios-X (DRX);
 - Caracterização da morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV);
 - Determinação das áreas específicas por adsorção de nitrogênio a 77K (tratamento dos resultados das isotermas pelo método BET);
 - Caracterização por análise térmica diferencial (ATD);
 - Caracterização por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IR).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese de sóis aquosos de pseudoboemita fibrilar

4.1.1 Materiais

Isopropóxido de alumínio $[(CH_3)_2CHO]_3Al$ com 98% de pureza, da Sigma-Aldrich; Ácido Acético glacial (HAc), da F.Maia Ind. E Com. Ltda. Todos os materiais foram utilizados como recebidos.

4.1.2 Metodologia de Síntese

Sóis aquosos de pseudoboemita foram preparados a partir de uma modificação do método utilizado por Souza Santos e Souza Santos (1992) para a obtenção de pseudoboemita fibrilar a partir da reação entre isopropóxido de alumínio com ácido acético em meio aquoso. Foi utilizada a proporção molar de $1Al:1HAc:50H_2O$; essa proporção de reagentes são as mesmas usadas por Chane-Ching e Klein (1988) e Nazar e Klein (1988).

A reação de síntese de pseudoboemita é conduzida em um balão de 1L de três bocas, equipado com um agitador na boca central, com um termômetro e um controlador de temperatura numa das bocas laterais e um condensador na outra boca lateral. O balão é aquecido por uma manta elétrica, controlada pelo controlador de temperatura. A Figura 11 mostra o equipamento utilizado na síntese.

Os seguintes passos compõem o procedimento de síntese:

1. A água e o ácido acético são introduzidos no balão; a agitação e o aquecimento são ligados; a temperatura é regulada para $90^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$.

Figura 11 – Equipamento utilizado para a síntese e envelhecimento térmico das pseudoboemitas estudadas nesta Tese.

2. Desliga-se o agitador, e em seguida adiciona-se o isopropóxido. O agitador é religado. O sistema é mantido aberto por volta de 1 hora para saída de todo o álcool isopropílico que está sendo formado na reação de síntese. Após esse período, o condensador é fixado ao sistema e inicia-se o refluxo dos vapores condensados. As relações mássicas entre os reagentes são de $\text{Al} : \text{HAc} : \text{H}_2\text{O} = 208,16\text{g de isopropóxido de alumínio} : 60,05\text{g de ácido acético glacial} : 900\text{g de água deionizada}$ (o que equivale a relação molar $1\text{Al} : 1\text{HAc} : 50\text{H}_2\text{O}$).

3. O sol que vai sendo formado é mantido a $90^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, sob agitação contínua, por tempos de 24h, de 48h ou de 168h para crescimento das fibrilas.

4. Os materiais obtidos na síntese foram secos ao ar, à temperatura ambiente. Os materiais secam na forma de filmes contínuos. Esses filmes foram moídos em almofariz e o pó resultantes passado totalmente em peneira ABNT 140 (abertura de $106\text{ }\mu\text{m}$).

4.2 Síntese Hidrotérmica de Boemita

4.2.1 Síntese de Boemita através de tratamento hidrotérmico de Pseudoboemita Fibrilar

4.2.1.1 Materiais

Pseudoboemita fibrilar obtida de acordo com procedimento descrito no item 4.1.

4.2.1.2 Metodologia de Síntese

O tratamento hidrotérmico foi conduzido em uma autoclave de aço com revestimento interno de PTFE com capacidade de 35 cm³, e foi realizado à temperatura de 160°C por períodos de 24, 48 e 168 horas. A autoclave foi colocada diretamente em estufa de ar circulante na temperatura final de 160°C. O resfriamento da autoclave após o tratamento hidrotérmico foi realizado de forma natural até a temperatura ambiente. A Figura 12 mostra o equipamento utilizado na síntese hidrotérmica de boemita (também chamada nessa Tese de “autoclavagem”).

A autoclavagem foi realizada com toda a suspensão obtida diretamente após a síntese da pseudoboemita fibrilar.

A aparência da suspensão do precursor (pseudoboemita fibrilar) permanece a mesma, antes e depois do processo de autoclavagem.

As amostras utilizadas para todas as análises de caracterização foram obtidas a partir da secagem à temperatura ambiente de todo o material obtido no processo de autoclavagem.

Figura 12 – Equipamento utilizado para as sínteses hidrotérmicas de boemita estudadas nesta Tese.

4.2.2 Síntese de Boemita através de tratamento hidrotérmico de Monohidróxido Diacetato de Alumínio

4.2.2.1 Materiais

O monohidróxido diacetato de alumínio (chamado nesta Tese, simplificadaamente, de acetato de alumínio), de fórmula $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{OO})_2$, foi gentilmente cedido pelo Prof. Dr. Pérsio de Souza Santos. Esse material foi sintetizado pela reação entre alumínio em pó e solução aquosa de ácido acético, a 96 °C, de acordo com o trabalho de Xavier (XAVIER *et al.*; 1998); nesse trabalho foram apresentados resultados de caracterização por DRX, MEV, MET e ATD do acetato de alumínio e das fases formadas por sua decomposição térmica.

4.2.2.2 Metodologia de Síntese

O tratamento hidrotérmico foi conduzido na autoclave de aço com revestimento interno de PTFE apresentada no item 4.2.1.2, e foi realizado à temperatura de 160 °C por períodos de 24, 48, 56, 64, 72, 96 e 168 horas. A autoclave foi colocada diretamente em estufa de ar circulante na temperatura final de 160 °C. O resfriamento da autoclave após o tratamento hidrotérmico foi realizado de forma natural até a temperatura ambiente.

A síntese hidrotérmica foi conduzida em meio aquoso. A relação molar entre Al e água que foi utilizada foi de $\text{Al}:\text{H}_2\text{O} = 1:50$. Sabendo-se que a massa molar do acetato de alumínio de fórmula $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ é igual a 180 g/mol, e levando-se em conta o volume da autoclave, foram utilizados na síntese 5g de acetato de alumínio e 25g de água deionizada. Não foi adicionado ácido acético, devido à presença do íon acetato.

Em um béquer o acetato e a água são misturados, não é fácil a dispersão, boa parte do material inicia a autoclavagem na forma de precipitado. Após procedimento de autoclavagem, o material foi retirado e apresentou uniformidade, encontrou-se totalmente em suspensão e bem homogêneo.

As amostras utilizadas para todas as análises de caracterização foram obtidas a partir da secagem à temperatura ambiente, de todo o material obtido no processo de autoclavagem.

4.2.3 Síntese de Boemita através de tratamento hidrotérmico de uma Gibsita comercial

4.2.3.1 Materiais

A gibsita comercial empregada para a síntese de boemita foi a Hydrogard-GP, fornecida pela ALCOA; e o ácido acético glacial (HAc), da F.Maia Ind. e Com. Ltda.

4.2.3.2 Metodologia de Síntese

Foram realizadas quatro diferentes metodologias de síntese: tratamento hidrotérmico em meio aquoso, com presença de ácido acético, da gibsita comercial original; tratamento hidrotérmico em meio aquoso, com presença de ácido acético, da gibsita comercial após moagem em moinho de alta energia; tratamento hidrotérmico em meio aquoso, sem presença de ácido acético, da gibsita comercial original; tratamento hidrotérmico em meio aquoso, na presença de ácido nítrico, da gibsita comercial original.

4.2.3.2.1 Tratamento hidrotérmico em presença de ácido acético da gibsita comercial original

O tratamento hidrotérmico foi conduzido na autoclave de aço com revestimento interno de PTFE apresentada no item 4.2.1.2, e foi realizado à temperatura de 160°C por períodos de 24, 48, 72, 96 e 168 horas. A autoclave foi colocada diretamente em estufa de ar circulante na temperatura final de 160°C. O resfriamento da autoclave após o tratamento hidrotérmico foi realizado de forma natural até a temperatura ambiente.

A síntese hidrotérmica foi conduzida em meio aquoso. A relação molar entre Al, ácido acético e água que foi utilizada foi de : $\text{Al:HAc:H}_2\text{O} = 1:0,5:50$. Sabendo-se que a massa molar da gibsita de fórmula $\text{Al}(\text{OH})_3$ é igual a 78 g/mol, e levando-se em conta o volume da autoclave, foram utilizados na síntese 2,6g de gibsita, 1g de ácido acético glacial e 30g de água deionizada.

Em um béquer a gibsita, o ácido acético e a água são misturados, a dispersão é fácil e a maioria do sólido entra em suspensão. Após procedimento de autoclavagem, o material é retirado e se apresenta em duas fases, parte do material encontra-se em suspensão, mas a maioria está em um precipitado, e quanto maior o tempo de envelhecimento térmico, mais compactado o precipitado se torna, chegando a formar uma pastilha sólida no fundo do recipiente de PTFE, difícil de ser retirada e de ser desagregada.

4.2.3.2.2 Tratamento hidrotérmico após moagem da gibsita comercial em presença de ácido acético

A partir da gibsita comercial foi realizada uma moagem em moinho de alta energia (Modelo 8000M Mixer/Mill da Spex, em recipiente de aço inoxidável), durante o período de 15 minutos, a úmido, para avaliar se a redução do tamanho das partículas da gibsita de partida teria interferência em relação à síntese hidrotérmica, e novas preparações com os seguintes tempos de envelhecimento térmico: 24, 48, 72 e 168 horas foram realizadas, sendo seguida a mesma metodologia e as mesmas proporções molares

apresentadas no item 4.2.3.2.1 (que trata das sínteses utilizando a gibsita comercial original).

4.2.3.2.3 Tratamento hidrotérmico da gibsita comercial sem presença de ácido

Foram realizadas autoclavagens com a gibsita comercial sem a presença de ácido acético. O tratamento hidrotérmico foi conduzido na autoclave de aço com revestimento interno de PTFE apresentada no item 4.2.1.2, e foi realizado à temperatura de 160°C por períodos de 24, 48, 72, e 168 horas. A autoclave foi colocada diretamente em estufa de ar circulante na temperatura final de 160°C. O resfriamento da autoclave após o tratamento hidrotérmico foi realizado de forma natural até a temperatura ambiente.

A síntese hidrotérmica foi conduzida em meio aquoso, na relação molar: Al:H₂O - 1:50.

As amostras utilizadas para todas as análises de caracterização foram obtidas a partir da secagem à temperatura ambiente, de todo o material obtido no processo de autoclavagem.

4.2.3.2.4 Tratamento hidrotérmico da gibsita comercial em presença de ácido nítrico

Foi realizada autoclavagem com a gibsita comercial em presença de ácido nítrico, para avaliar a interferência apenas do meio ácido na estrutura e morfologia das partículas. O tratamento hidrotérmico foi conduzido na autoclave de aço com revestimento interno de PTFE apresentada no item 4.2.1.2, e foi realizado à temperatura de 160°C pelos períodos de 48, 96, 120, 144 e 168 horas. A autoclave foi colocada diretamente em estufa de ar circulante na temperatura final de 160°C. O resfriamento da autoclave após o tratamento hidrotérmico foi realizado de forma natural até a temperatura ambiente.

Foi empregada a mesma condição de pH que é observada na preparação com ácido acético, no caso esse valor é de $\text{pH} = 2,0$; nos tempos de envelhecimento de 48, 96, 120, 144 e 168 horas.

4.2.4 Síntese de Boemita através de tratamento hidrotérmico de "Gibbsite de Iodo"

4.2.4.1 Materiais

Souza Santos H.; Kiyohara, P.K.; Souza Santos, P. (2000) estudaram a reação entre alumínio em pó e água, empregando iodo como um "ativador" (GITZEN, 1970) no lugar do mercúrio. Uma amostra da gibbsite de iodo obtida pelo método acima mencionado foi gentilmente cedida pelo Prof. Dr. Pêrsio de Souza Santos.

4.2.4.2 Metodologia de Síntese

O tratamento hidrotérmico foi conduzido na autoclave de aço com revestimento interno de PTFE apresentada no item 4.2.1.2, e foi realizado à temperatura de 160°C por períodos de 24, 48 e 72 horas. A autoclave foi colocada diretamente em estufa de ar circulante na temperatura final de 160°C . O resfriamento da autoclave após o tratamento hidrotérmico foi realizado de forma natural até a temperatura ambiente.

A síntese hidrotérmica foi conduzida em meio aquoso. A relação molar entre Al, ácido acético e água que foi utilizada foi de: $\text{Al}:\text{HAc}:\text{H}_2\text{O} = 1:0,5:50$. Sabendo-se que a massa molar da gibbsite de fórmula $\text{Al}(\text{OH})_3$ é igual a 78 g/mol, e levando-se em conta o volume da autoclave, foram utilizados na síntese 2,6g de gibbsite, 1g de ácido acético glacial e 30g de água deionizada.

Em um béquer a gibbsite, o ácido acético e a água são misturados, a dispersão não é fácil, boa parte do material inicia a autoclavagem na forma de precipitado. Após procedimento de autoclavagem, o material é retirado e

se apresenta em duas fases, parte do material encontra-se em suspensão, mas a maioria está na forma de precipitado.

As amostras utilizadas para todas as análises de caracterização foram obtidas a partir da secagem à temperatura ambiente, de todo o material obtido no processo de autoclavagem.

4.2.5 Resumo das amostras de boemita obtidas a partir dos tratamentos hidrotérmicos de diferentes precursores

A Tabela III apresenta um resumo das amostras de boemita obtidas pela síntese hidrotérmica a partir de diferentes precursores.

Tabela III – Resumo de variantes para a síntese de boemita utilizadas.

Precursor	Metodologia	Tempo (h)
Pseudoboemita fibrilar	Sem adição de ácido	24, 48, 168
Monohidróxido Diacetato de Alumínio	Sem adição de ácido	24, 48, 56, 64, 72, 96, 168
Gibsite comercial	Ácido acético	24, 48, 72, 96, 168
Gibsite comercial	Moagem + ácido acético	24, 48, 72, 168
Gibsite comercial	Sem adição de ácido	24, 48, 72, 168
Gibsite comercial	Ácido nítrico	48, 96, 120, 144, 168
Gibsite de lodo	Ácido acético	24, 48, 72

4.3 Caracterização

4.3.1 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: (a) um 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_{α} , $\lambda=1,54186 \text{ \AA}$), 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 $90^{\circ}(2\theta)$; (b) difratômetro de raios-X Philips X'PERT MPD, pertencente ao LMPSol/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 $90^{\circ}(2\theta)$.

4.3.2 Análise Térmica Diferencial (ATD/DTA)

As análises foram conduzidas num 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 razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e uso de atmosfera de N_2 . O equipamento pertence ao NUPEGEL-USP.

4.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Dois equipamentos foram empregados nas análises de FTIR: (a) um espectrômetro 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} ; (b) um espectrômetro 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} . O método empregado foi o de transmissão nos dois casos.

Os materiais (partículas passantes em peneira ABNT #140), foram dispersos em KBr, e com essas misturas foram prensadas pastilhas, as quais foram submetidas à análise.

4.3.4 Determinação de Área Específica e Porosidade

As amostras em pó foram submetidas a análises para determinação de área específica e porosidade. As amostras, previamente aquecidas por uma noite a 100°C sob 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), foram analisadas em um equipamento Micromeritics ASAP 2010. Foram dessa forma obtidos dados para a construção de isotermas de adsorção de nitrogênio gasoso (pureza 99,999%, Air Liquide) à 77K.

A análise das formas das isotermas de adsorção e de dessorção de nitrogênio a 77K, obtidas visando à determinação de características texturais dos materiais sintetizados (área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros) permite a obtenção de informações adicionais a respeito desses sólidos. Nesta Tese, essa análise foi feita tomando por base a classificação atualmente aceita pela IUPAC (ROUQUEROL *et al.*, 1999; SING *et al.*, 1985).

O cálculo da área específica (AE, em m²/g) foi feito a partir dos dados presentes nas isotermas, através do método BET multiponto.

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises ao MEV foram realizadas em equipamento Jeol, modelo JSN 5600 LV, acoplado a um sistema de microanálise por raios-X por espectroscopia de energia dispersiva (NORAN). O equipamento pertence ao NUPEGEL-USP. Para obtenção das imagens de MEV, os pós foram previamente dispersos em água deionizada e secos diretamente sobre os suportes metálicos e recobertos com ouro. A tensão empregada nas análises foi de 15 kV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Considerações Preliminares

Como já mencionado, a Tese tem por objetivo a síntese de materiais com dimensões nanométricas e com morfologia fibrilar ou lamelar. Para facilitar a apresentação dos resultados experimentais e as discussões a eles pertinentes, os mesmos foram divididos por tipo de síntese e de precursor utilizado na reação, e dentro de cada síntese foram apresentados os resultados de cada método de caracterização.

5.2 Pseudoboemita Fibrilar

São apresentados resultados de preparações de pseudoboemita fibrilar submetidas a envelhecimento térmico a $90^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ por tempos de 24h, 48h e 168h. As transformações estruturais e morfológicas de fibrilas de pseudoboemita preparadas a partir de isopropóxido e de butóxido secundário de alumínio com solução aquosa de ácido acético a 90°C (SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P., 1992) serviram de base para a interpretação dos resultados obtidos nas sínteses de sóis aquosos de pseudoboemita realizadas na presente Tese.

5.2.1 Difração de raios-X

Os resultados de difração de raios X são apresentados na Figura 13, onde as curvas de DRX referentes às sínteses em diferentes tempos de envelhecimento térmico mostram a diferença na cristalinidade dos materiais obtidos. Para amostras de 24 horas de envelhecimento térmico (Figura 13a), as curvas de DRX são muito pouco definidas. Com o aumento do tempo de

envelhecimento térmico para 48h, observa-se uma melhor definição dos picos, que, no entanto, ainda são pouco intensos. Com o aumento do tempo de síntese até 168h, picos mais intensos (embora ainda com grande largura à meia altura) são observados nas mesmas posições dos picos observados na curva relativa à amostra de 48h. O aumento da intensidade dos picos com o aumento do tempo de envelhecimento (de 24h a 168h) poderia ser interpretado como devido ao crescimento dos cristais, com o conseqüente aumento da ordem estrutural (aumento do grau de cristalinidade). Ao mesmo tempo, alguns picos bem definidos (pequena largura à meia altura) e intensos também são observados na curva referente ao material de 168h de envelhecimento térmico.

A Figura 13b apresenta uma curva de DRX de uma boemita bem cristalizada, e a Figura 13c mostra uma curva de DRX relativa a uma pseudoboemita preparada anteriormente no LMPSol empregando um processo de síntese que parte de pó de alumínio (SOUZA SANTOS, P. *et al.* 2009). O material produzido após 168h de envelhecimento térmico (Figura 13a, curva C) apresenta curva de DRX muito similar àquela da pseudoboemita preparada anteriormente no LMPSol (Figura 13c), essencialmente com as mesmas reflexões, porém não tão bem definidas e com diferenças nas suas intensidades relativas (na pseudoboemita preparada por Souza Santos e colaboradores, Figura 13c, o pico (051) é mais intenso do que no material preparado na presente Tese; não há explicação até o momento para esse fato). Apesar dessas diferenças, pode-se afirmar que os materiais obtidos nos diferentes tempos de síntese, e em especial aquele envelhecido termicamente por 168h, seriam pseudoboemitas.

Figura 13 – (a) Curvas de DRX dos pós das preparações de 24h (A), 48h (B) e 168h (C), secos ao ar, à temperatura ambiente (ROCHA, 2011); (b) Curva de DRX de boemita bem cristalizada, que apresenta picos estreitos e intensos, especialmente na reflexão 020; (c) Curva de DRX de uma amostra de pseudoboemita preparada por Souza Santos e colaboradores, que apresenta picos mais largos e com diferentes intensidades relativas em relação aos picos da curva de DRX da boemita bem cristalizada (SOUZA SANTOS P. *et al.*, 2009).

Resta identificar a fase cristalina responsável pelos picos relativamente intensos e de baixa largura à meia altura observados na curva de DRX referente ao material envelhecido por 168h. Comparando os dados de DRX obtidos com aqueles apresentados por Maksimov (1960) para um acetato básico de alumínio de fórmula $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Tabela IV), podem ser encontrados vários picos coincidentes, o que indica a presença de um acetato básico de alumínio no material envelhecido termicamente por 168h.

A presença de um acetato de alumínio ainda não havia sido observada em pseudoboemitas produzidas em trabalhos anteriores no LMPSol, nem no caso do processo desenvolvido no laboratório empregando pó de alumínio e solução aquosa de ácido acético como reagentes (método empregado pela autora em sua Dissertação de Mestrado: ROCHA, 2004), nem no caso de sínteses realizadas pelo Prof. Pérsio de Souza Santos onde o alcóxido empregado foi o butóxido secundário de alumínio (dados não

publicados; informação pessoal fornecida pelo Prof. Prsio ao Prof. Antonio Carlos Vieira Coelho, ambos do LMPSol-PMT-EPUSP). No existem explicaes at o momento, nem para a existncia de acetato de alumnio no material produzido, nem para o fato de que essa segunda fase aparecer somente no material envelhecido termicamente por 168h.

Tabela IV – Posies de picos em curvas de DRX relativas : (a) um acetato bsico de alumnio, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Al}(\text{OH})$ (MAKSIMOV, 1960); (b) material submetido a envelhecimento trmico por 168h (esta Tese).

Posição 2�			
(a)	(b)	(a)	(b)
12,492	12,67	48,650	48,60
14,136	14,28	50,854	
19,112	19,53	51,594	51,25
22,842	22,94	54,510	54,37
	25,49	57,012	
26,426	26,57	58,396	58,50
29,715		60,370	60,45
30,378	29,65	61,615	
	30,42	63,346	
36,342	36,32		65,86
36,946	37,02	66,068	
38,748	38,79	67,803	67,64
41,623		69,229	
43,145	43,16	75,513	
46,865	46,72		

5.2.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Os resultados de FTIR so apresentados na Figura 14, que contm espectros na regio do infravermelho (4000cm^{-1} a 400cm^{-1}) dos trs materiais com trs tempos de envelhecimento trmico (24h, 48h e 168h).

Os espectros obtidos a partir dos materiais envelhecidos por 24h e 48h so muito similares, apresentando duas bandas largas antes de 1400cm^{-1} , uma regio com algumas bandas melhor definidas entre 1400cm^{-1} e 1900cm^{-1} , e finalmente uma regio do espectro, acima de 2900cm^{-1} , apresentando uma nica banda larga. Com o aumento do tempo de envelhecimento trmico para 168h, observa-se uma melhor definio no espectro, em especial na regio abaixo de 1900cm^{-1} . A Tabela V apresenta as bandas que foram identificadas na curva C da Figura 14 (identificao feita parcialmente atravs do software do equipamento utilizado para a

obtenção dos espectros FTIR, parcialmente de forma manual), bem como as suas respectivas interpretações, feitas à luz da literatura (KOLESOVA e RYSKIN (1962); FRIPIAT *et al.*(1967); RUSSEL *et al.* (1978); TETTENHORST e HOFMANN (1980); SATO *et al.*, (1984); AYRAL e DROGUET (1989); MORTERRA *et al.* (1992); PRIYA *et al.* (1997); FROST *et al.*(1999); MISHRA *et al.*, 2000; JING YANG e FROST (2008)).

Figura 14 — Espectros FTIR dos pós resultantes das preparações com envelhecimento térmico de 24h (A), 48h (B) e 168h (C). Os pós foram obtidos a partir dos materiais resultantes das preparações secos ao ar à temperatura ambiente, moídos e passantes por peneira #140 (ROCHA, 2011).

Tabela V – Bandas identificadas no espectro apresentado na curva C da Figura 14 (cm^{-1}) com as respectivas interpretações. As referências empregadas para as interpretações são mencionadas no final da tabela.

Banda (cm^{-1})	Interpretação
480	Vibrações estruturais (<i>"translations"</i>) do O^{2-} em boemitaAlOOH [1]; Banda próxima à presente em espectro da boemitaAlOOH [2]
570	(<i>provavelmente</i>) Banda devida a deformações no octaedro AlO_6 [5]
660	Vibrações estruturais (<i>"translations"</i>) do O^{2-} em boemitaAlOOH [1]; Banda próxima à presente em espectro da boemitaAlOOH [2]; (<i>provavelmente</i>) Banda devida a deformações no octaedro AlO_6 [5]
750	Vibrações estruturais (<i>"translations"</i>) do O^{2-} em boemitaAlOOH [1]; Banda referente ao alongamento $\nu_{\text{Al-O}}$ no octaedro AlO_6 da boemitaAlOOH [6]
840	Vibrações de deformação de hidroxilas em nanofibras de boemita [7]; Vibrações AlO4 (<i>"stretchingmode"</i>) [8]; Vibrações Al-O em monoaluminatos [9]
978	Banda referente a vibração do grupo O-H (<i>"O-H bendingvibration"</i>) [11]
1070	Vibrações $\delta(\text{OH})$ -Al da boemita [1]; Banda próxima à presente em espectro da boemitaAlOOH [2]; Vibrações $\delta(\text{OH})$ em hidroxilas estruturais (<i>"bulk hydroxyls"</i>) da boemita [3]; Banda referente ao grupo OH (<i>"OH bendingmodeband"</i>) [5]; Banda referente a deformação O-H (<i>"O-H bendingvibration"</i>) [6]
1430	Banda de estiramento simétrico ν_{sym} referente ao grupo COO ligado a um Al no arranjo <i>"bidentatebridging"</i> [4]
1480	Banda de estiramento simétrico ν_{sym} referente ao grupo COO ligado a um Al no arranjo <i>"bidentatechelating"</i> [4]
1580	Banda de estiramento assimétrico ν_{asym} referente ao grupo COO ligado a um Al no arranjo <i>"bidentatechelating"</i> [4]
2120	Banda próxima à presente em espectro da boemitaAlOOH [1,2]
3120	Banda referente ao grupo OH (<i>"lowfrequency OH stretchingband"</i>) [5]; Banda referente a alongamento O-H (<i>"O-H stretchingvibration"</i>) [6,7]
3320	Banda próxima à presente em espectro da boemitaAlOOH [1]; Banda referente ao grupo OH (<i>"high frequency OH stretchingband"</i>) [5]; Banda referente a alongamento O-H (<i>"O-H stretchingvibration"</i>) [6,7]
3450	Banda próxima à presente em espectro da boemitaAlOOH [1]
3700	Banda referente a alongamento O-H (<i>"hydroxylstretchingvibration"</i>) [7]
Referências: [1] RUSSELL <i>et al.</i> (1978) ; [2] TETTENHORST e HOFMANN (1980); [3] MORTERRA <i>et al.</i> (1992); [4] AYRAL e DROGUET (1989); [5] FRIPIAT <i>et al.</i> (1967); [6] MISHRA <i>et al.</i> , 2000; [7] JING YANG e FROST, (2008); [8] PRIYA <i>et al.</i> (1997); [9] KOLESOVA e RYSKIN (1962); [10] FROST <i>et al.</i> (1999); [11] SATO <i>et al.</i> (1984)	

Nas amostras envelhecidas por 24h e 48h, que apresentam espectros muito similares, as duas bandas existentes antes de 1400cm^{-1} e a banda larga acima de 2900cm^{-1} podem ser assinaladas como sendo características da pseudoboemita, enquanto a região com bandas entre 1400cm^{-1} e 1900cm^{-1} é característica de um acetato de alumínio, conforme pode ser notado nas Figuras 15 e 16, reproduzidas da literatura e correspondentes, respectivamente, a boemita e alguns acetatos de alumínio.

Assim sendo, os resultados de espectroscopia na região do infravermelho indicam a presença de um acetato de alumínio, cuja existência não pôde ser evidenciada por DRX.

Após envelhecimento térmico por 168h, vibrações características de duas fases são mais precisamente observadas, aquelas da boemita e de um acetato de alumínio. Esse espectro é coerente com o que foi observado por DRX, ou seja, a existência de uma pseudoboemita “melhor cristalizada” do que aquelas presentes nos materiais envelhecidos por 24h e 48h, juntamente com o acetato básico de alumínio.

Fig. 2. Infrared spectra of boehmite: (a) randomly oriented crystals in a KBr disk, and (b) oriented film with the i.r. beam perpendicular to the platy (010) faces. Spectra recorded on a Perkin-Elmer 577 spectrometer.

Figura 15 – Espectros IR típicos de boemita, reproduzidos do trabalho de RUSSEL *et al.* (1978).

Figura 16 – Espectros IR de acetatos de alumínio e esquemas dos modos de vibração característicos desses compostos carboxílicos de alumínio, reproduzidos do trabalho de AYRAL e DROGUET (1989).

5.2.3 Análises Térmicas

Os resultados das análises conduzidas com os materiais envelhecidos por 24h, 48h e 168h são apresentados, respectivamente, nas Figuras 17, 18 e 19, que contém cada uma delas, as curvas de ATG e de ATD obtidas a partir de cada um dos materiais.

Figura 17– Curvas de ATG e ATD (análises realizadas em atmosfera de N_2) referentes ao material envelhecido por 24h.

Figura 18– Curvas de ATG e ATD (análises realizadas em atmosfera de N_2) referentes ao material envelhecido por 48h.

Figura 19– Curvas de ATG e ATD (análises realizadas em atmosfera de N_2) referentes ao material envelhecido por 168h.

Para auxiliar a interpretação desses resultados, são apresentadas curvas de análises térmicas realizadas a partir de pseudoboemitas (Figuras 20a-d, reproduzidas de VIEIRA COELHO, 2008, CLAR *et al.*, 2003 e BLETA *et al.*, 2012), e de monohidróxido diacetato de alumínio (Figura 21a-b,

reproduzidas de KIYOHARA *et al.*, 2000 e CLAR *et al.*, 2003). Também é apresentada uma curva de ATD do monohidróxido diacetato de alumínio utilizado nesta Tese como precursor de boemita por meio de síntese hidrotérmica (Figura 21c).

Fig. 2. TGA and DTA of γ -AlOOH.

Figura 20 – Análises térmicas de pseudoboemitas fibrilares (análises realizadas em atmosfera de N_2): **(a)** curvas de ATG e DTG e **(b)** curvas de DTG e ATD, obtidas a partir de material produzido segundo uma rota de síntese onde a fonte de alumínio é alumínio metálico em pó, com envelhecimento térmico de 168h (VIEIRA COELHO, 2008); **(c)** curvas de ATG e ATD (conduzidas em atmosfera de ar), obtidas a partir de uma pseudoboemita comercial (CLAR *et al.*, 2003); **(d)** curvas de ATG e ATD (conduzidas em atmosfera de ar), obtidas a partir de uma pseudoboemita produzida pela hidrólise de butóxido de alumínio (ASB, fórmula química $Al[OC(CH_3)_3]_3$; hidrólise conduzida a 85°C; 100 moles H_2O para 0,1 mol ASB) (BLETA *et al.*, 2012).

reproduzidas de VIEIRA COELHO (2008), CLAR *et al.* (2003) e BLETA *et al.* (2012)

Fig. 1 – Differential thermal analysis curve in air of Al(OH)Ac_2 crystals.

(a)

Fig. 7. DTA of aluminum basic acetate gel at different aging times.

(b)

(c)

Figura 21 – Curvas de ATD de monohidróxido diacetato de alumínio: **(a)** análise conduzida em atmosfera de ar, de material produzido por Kiyohara e colaboradores (2000) a partir de uma rota de síntese que emprega pó de alumínio metálico e ácido acético; **(b)** análise conduzida em atmosfera de ar, a partir de materiais produzidos por Clar e colaboradores (2003) segundo uma rota de síntese que emprega uma pseudoboemita comercial e solução aquosa de ácido acético; **(c)** análise conduzida em atmosfera de N_2 , a partir de material produzido por Souza Santos segundo rota de síntese que emprega pó de alumínio metálico e ácido acético (XAVIER *et al.*, 1998), cedido para uso nesta Tese.

(a) e (b) reproduzidas respectivamente de KIOHARA *et al.* (2000) e CLAR *et al.* (2003); (c) esta Tese

As curvas de ATD relativas aos materiais envelhecidos por 24h e 48h, mostradas nas **Figuras 17 e 18**, apresentam os mesmos eventos térmicos, observados nas mesmas faixas de temperaturas, que são descritos e comentados a seguir.

- Em baixas temperaturas ocorre um evento endotérmico, indicado por uma banda intensa com um mínimo em torno de 105°C (material envelhecido por 48h) – 110°C (material envelhecido por 24h). Esse evento é acompanhado por perda de massa significativa (entre o início do ensaio até a temperatura do mínimo local da curva de ATD as perdas de massa foram de $\Delta m_{24h} = 9,8\%$ e $\Delta m_{48h} = 10,0\%$).

- Interpretação: esse evento térmico deve corresponder à liberação de água adsorvida na superfície das partículas (água livre na forma de “umidade”, já que as amostras não foram secas previamente ao ensaio de análise térmica) das duas fases existentes no material (pseudoboemita e acetato de alumínio, a primeira com presença identificada por DRX e IR, e a segunda com presença somente identificada por IR).
- Em torno de 350°C ocorre um segundo mínimo endotérmico. Entre 105°C-110°C e essa temperatura observam-se perdas de massa significativas ($\Delta m_{24h} = 20,4\%$ e $\Delta m_{48h} = 20,7\%$).
 - Interpretação: Esse segundo evento endotérmico deve corresponder à desidroxilação da pseudoboemita; de acordo com a literatura, as pseudoboemitas sintetizadas em laboratório mostram um evento endotérmico com mínimo entre 360°C e 390°C, que é compatível com a temperatura na qual são observados os eventos endotérmicos nas amostras envelhecidas por 24h e 48h¹. Também pode estar ocorrendo o início da decomposição térmica do acetato de alumínio; a análise térmica do acetato básico de alumínio conduzida para esta Tese em atmosfera de N₂ (**Figura 21**) mostra um mínimo endotérmico a 329°C².
- Em torno de 440°C-450°C é observado um máximo de um evento exotérmico. Entre 350°C e 450°C ainda se observam perdas de massa significativas ($\Delta m_{24h} = 8,7\%$ e $\Delta m_{48h} = 8,2\%$).
 - Interpretação: O evento exotérmico deve estar relacionado com a continuação do processo de decomposição térmica do acetato básico de alumínio em atmosfera de nitrogênio; evento similar também é observado na análise térmica do acetato

¹Essa observação é válida, apesar da pseudoboemita comercial estudada por Clar e colaboradores (2003) apresentar a temperatura do mínimo do evento endotérmico quase 100°C superior (492°C).

²Em relação ao acetato básico de alumínio, tanto Kiyohara e colaboradores (2000), quanto Clar e colaboradores (2003) observam a mesma faixa de temperatura para um mínimo nas curvas de ATD, em torno de 360°C-370°C, sem a presença de um evento exotérmico marcante.

básico de alumínio conduzida para esta Tese, em atmosfera de N_2 , a 426°C (**Figura 21c**).

- Acima de 450°C ainda continuam a ocorrer perdas de massa, provavelmente devidas à continuação da decomposição térmica do acetato básico de alumínio em atmosfera de nitrogênio. As perdas de massa totais observadas foram de $\Delta m_{24h} = 44,3\%$ e $\Delta m_{48h} = 44,6\%$.

A curva de ATD mostrada na **Figura 19**, relativa ao material envelhecido termicamente por 168h, apresenta os seguintes eventos térmicos:

- Em baixas temperaturas ocorre um evento endotérmico, indicado por uma banda larga com um mínimo em torno de 101 °C. Esse evento é acompanhado por perda de massa (entre o início do ensaio até 100°C a perda de massa é $\Delta m_{168h} = 3,4\%$);
 - Interpretação: o evento térmico deve corresponder à liberação de água adsorvida na superfície das partículas (água livre = “umidade”; a amostra não foi seca antes do ensaio de análise térmica) das duas fases existentes no material (pseudoboemita e acetato de alumínio);
- Acima de 200°C ocorre um conjunto de eventos endotérmicos, com dois mínimos marcados, um a 306°C e outro a 360°C, seguido de um evento exotérmico, com máximo a 445°C. Entre 100°C e aproximadamente 306°C (mínimo do primeiro evento endotérmico), a perda de massa é $\Delta m_{168h} = 13,4\%$; entre 306°C e 360°C a perda de massa é 7,5%. Entre 360°C e 445°C (máximo do evento exotérmico) a perda de massa é de $\Delta m_{168h} = 8,2\%$, sendo que a perda de massa adicional entre 445°C e a temperatura final do ensaio é de 6,4% (correspondendo a uma perda de massa acumulada desde a temperatura ambiente até o final do ensaio foi de 38,9%).
 - Interpretação: A literatura mencionada apresenta uma discrepância: enquanto as pseudoboemitas sintetizadas em laboratório mostram um evento endotérmico com mínimo entre

360°C e 390°C – que é compatível com a faixa de temperaturas na qual são observados os eventos endotérmicos na amostra envelhecida por 168h desta Tese.

- Interpretação: Em relação ao acetato básico de alumínio, tanto Kiyohara e colaboradores, quanto Clar e colaboradores observam a mesma faixa de temperatura de mínimo nas curvas de ATD, em torno de 360°C-370°C, sem a presença de um evento exotérmico marcante. Já a análise conduzida para a presente Tese, realizada em atmosfera de N₂, mostra um mínimo endotérmico a 329°C, acompanhado de um máximo exotérmico a 426°C.
- Interpretação: Os dois fenômenos que correspondem às transformações térmicas endotérmicas das duas fases presentes no material envelhecido por 168h – desidroxilação da pseudoboemita e decomposição do acetato básico de alumínio – ocorrem na mesma faixa de temperaturas. Em comparação com a literatura e com outras análises realizadas no âmbito desta Tese, o mínimo a 306°C poderia ser interpretado como sendo devido à decomposição do acetato básico de alumínio, enquanto o mínimo a 360°C corresponderia à desidroxilação da pseudoboemita. O evento exotérmico está relacionado com a continuação do processo de decomposição térmica do acetato básico de alumínio em atmosfera de nitrogênio.

A partir dos resultados e comentários anteriores, as seguintes observações de caráter mais geral a respeito dos dados de análise térmica podem ser feitas:

- Do ponto de vista do comportamento térmico, os materiais produzidos por meio de envelhecimento térmico por 24h e por 48h são muito semelhantes;

- Levando-se em conta os dados de DRX, pode-se dizer que a menor “cristalinidade” observada nos materiais produzidos por meio de envelhecimento térmico por 24h e por 48h se reflete em uma maior quantidade de água associada às fases presentes nesses materiais (pseudoboemita, identificada por DRX; uma “fase amorfa”, não identificada por DRX, mas visualizada nas imagens de MEV apresentadas adiante nesta Tese);
- Levando-se em conta os dados de DRX, pode-se dizer que a maior “cristalinidade” observada no material produzido por meio de envelhecimento térmico por 168h se reflete em uma menor quantidade de água associada às fases presentes nesses materiais em relação ao que foi observado nos materiais de 24h e 48h (perdas de massa da temperatura ambiente até máximo do primeiro pico endotérmico: $\Delta m_{24h} = 9,8\%$; $\Delta m_{48h} = 10,0\%$; $\Delta m_{168h} = 3,4\%$);
- Descontando-se as perdas de massa a baixas temperaturas, os valores de perda de massa dos três materiais é similar, dando indícios de que a natureza das fases presentes nos três materiais pode ser a mesma: $m_{24h} = 34,5\%$; $\Delta m_{48h} = 34,6\%$; $\Delta m_{168h} = 35,5\%$.

5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

A obtenção de imagens de MEV dos materiais produzidos por envelhecimento térmico de 24h e 48h foi muito difícil, devido à própria natureza dos materiais produzidos: as suspensões, ao secarem, resultavam em filmes que, ao serem moídos, resultavam em partículas de aspecto vítreo que não permitiam a visualização de detalhes das suas microestruturas. Além desse fato, os materiais são praticamente isolantes elétricos, o que dificulta sobremaneira a obtenção de imagens eletrônicas por MEV.

A melhor imagem que pôde ser obtida a partir das preparações de 24h é mostrada na Figura 22. A amostra foi preparada da seguinte forma: a suspensão obtida na síntese foi colocada a secar diretamente sobre o porta-

amostras do equipamento, sem diluição. A imagem, mesmo sem ser claramente definida, sugere a existência de partículas anisométricas, alongadas (fibras? ripas?), com ao menos uma dimensão submicrométrica, presente no interior de uma espécie de “matriz” amorfa; esse conjunto [“matriz amorfa” + cristais fibrilares] recobre a superfície do porta-amostras. O mesmo foi observado no caso da preparação envelhecida por 48h.

Figura 22 - Imagem de MEV de material produzido com envelhecimento térmico de 24h.

(Micrografia realizada no NUPEGEL-CENA-USP).

A natureza dessa “matriz amorfa” não pôde ser identificada por DRX. Existem indicações por espectroscopia na região do infravermelho da existência de duas fases nos materiais envelhecidos por 24h e por 48h: essa fase amorfa poderia, dessa forma, conter acetato de alumínio.

Infelizmente não foi possível a realização de imagens por MET, o que poderia confirmar a obtenção de partículas fibrilares nas duas sínteses com envelhecimento térmico por 24h e por 48h de. Em trabalho anterior da autora, sóis de pseudoboemita foram produzidos por uma outra rota de síntese, a partir da reação de alumínio em pó e ácido acético, sendo os materiais de partida também submetidos a envelhecimento térmico a 90 °C igualmente por 24h, 48h e 168h (ROCHA, 2004). Naquele caso, foi observada por MET a formação de fibrilas, e o aspecto das fibrilas nos sóis de pseudoboemita com diferentes tempos de envelhecimento é apresentado

nas Figuras 23a-c. Pode-se observar que as fibrilas crescem ao longo do tempo de envelhecimento térmico. Além disso, pode ser observada a formação de uma rede tridimensional entre as fibrilas, tanto melhor estabelecida e intrincada quanto maior for o comprimento das mesmas.

Figura 23 - Imagens de MET de redes de fibrilas, obtidas a partir de sóis envelhecidos a 90°C por: (a) 24h; (b) 48h; (c) 168h. O material de partida foi sintetizado pela reação de alumínio em pó em meio aquoso contendo ácido acético (ROCHA, 2004).

(Imagens produzidas no LME-IF-USP)

O material obtido a partir do envelhecimento térmico por 168h se apresentava na forma de um precipitado pulverulento que não necessitou de moagem para ser desagregado. A Figura 24 apresenta uma imagem geral da amostra envelhecida por 168h com vários aglomerados. A Figura 25 apresenta imagens com maiores aumentos de algumas partículas do material precipitado. Com os maiores aumentos, o que se percebe é que essas partículas são aglomerados³ porosos constituídos por partículas

³Certain materials used as catalysts or supports consist of spheroids smaller than in diameter, cemented into larger entities. A **primary particle** should be defined as the smallest discrete identifiable entity and the method of identification should be mentioned (e.g. transmission electron microscopy, scanning electron microscopy). An assemblage of such primary particles exhibiting an identifiable collective behavior (e.g. chemical nature of the aggregated primary particles, texture of the aggregate, resistance to mechanical separation upon grinding) constitutes an **aggregate**. When describing the aggregates the criterion of identification should be mentioned. Strongly bonded aggregates are called **agglomerates**.

individualizadas com a forma de placas não uniformes (o que pode ser visto em especial nas Figuras 25b e 25d). Esses aglomerados não apresentaram alterações quando submetidos à agitação com ultrassom em suspensão aquosa, o que indica que existe uma forte ligação entre as partículas individualizadas que os formam.

Figura 24 - Imagem de MEV de material produzido com envelhecimento térmico de 168h.

(Micrografia realizada no NUPEGEL-CENA-USP).

Por meio das outras técnicas experimentais utilizadas para caracterizar esse material (DRX, IR e ATD) foi identificada a presença de duas fases no material envelhecido por 168h, pseudoboemita e um acetato de alumínio. Ora, um dos precursores empregados para a produção de boemita por via hidrotérmica nesta Tese é um acetato de alumínio (o monohidróxido diacetato de alumínio). As Figuras 26a-c apresentam a morfologia de partículas do monohidróxido diacetato de alumínio, que lembra a morfologia das partículas individualizadas (com forma de placas não uniformes) observada no material envelhecido termicamente por 168h.

Figura 25 - Imagens de MEV de partículas do material produzido com envelhecimento térmico de 168h. As imagens (a), (c) e (d) são de partículas distintas; a imagem (b) é um detalhe com maior aumento da partícula mostrada na parte inferior da imagem (a).

(Micrografias realizadas no NUPEGEL-CENA-USP).

(a)

Figura 26 - Imagens de MEV de monohidróxido diacetato de alumínio empregado em sínteses realizadas nesta Tese. A imagem (a) é uma repetição da Figura 8, já previamente apresentada. A imagem (c) é um detalhe, com maior aumento, da partícula localizada na parte central da imagem (b).

(material cedido pelo Prof. Pêrsio de Souza Santos, PMT-EPUSP; micrografias realizadas para a presente Tese no NUPEGEL-CENA-USP).

(b)

(c)

Assim sendo, a partir das informações das outras técnicas experimentais empregadas e da observação das figuras apresentadas neste item, a seguinte interpretação para a morfologia das partículas do material envelhecido por 168h é proposta: ela seria resultado de uma aglomeração de cristais de acetato de alumínio com forma de placas irregulares e de um emaranhado de fibras de pseudoboemita, que manteriam os cristais de acetato de alumínio juntos e confeririam ao conjunto o seu caráter poroso, conforme representado na Figura 27.

Figura 27 - Imagem de MEV da partícula apresentada na Figura 25, com a indicação de exemplos da localização de cristais de acetato de alumínio e de regiões mais ricas em fibrilas de pseudoboemita.

(Micrografia: NUPEGEL-CENA-USP).

5.2.5 Mecanismos para a formação das fases presentes

5.2.5.1 Pseudoboemita fibrilar

O método de síntese proposto visava a obtenção de pseudoboemita com uma morfologia específica, fibrilar. Tal morfologia pode efetivamente ter sido obtida— em todos os materiais produzidos (em especial naqueles com menores tempos de envelhecimento térmico) há indícios da presença de material fibrilar. É interessante, portanto, apresentar brevemente o mecanismo de formação de pseudoboemita fibrilar que foi proposto em pesquisas anteriores e originais realizadas no LMPSol (NEVES, 1991; 1986), uma vez que alguns aspectos desse mecanismo serão retomados mais adiante nesta Tese (para discutir a morfologia da boemita formada a partir de gibsita autoclavada na presença de ácido acético).

O meio reacional, tanto no trabalho realizado nesta Tese, quanto nos trabalhos acima mencionados (NEVES, 1991; 1986), apresenta a relação molar [ácido acético: Al^{3+}] igual a [1:1] em um meio aquoso (contendo 50 moles de água para cada mol de ácido acético).

Assim sendo, no sistema estudado nesta Tese, em paralelo à reação de hidrólise do isopropóxido de alumínio, ocorreria uma reação química com o ácido acético, como em uma reação de esterificação, de acordo com o esquema apresentado na Figura 28, com a formação de “monômeros” de monoacetato dibásico de alumínio. A coordenação do íon acetato com o octaedro que envolve o cátion Al^{3+} ocorre 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 o mecanismo foram apresentados na literatura por Akitt e colaboradores (Akitt *et al.*, 1989). O crescimento das

cadeias lineares seria, portanto, direcionado pela presença dos grupos acetato ligados aos cátions Al^{3+} .

5.2.5.2 Diacetato monohidróxido de alumínio

Não há uma explicação clara para a formação do diacetato monohidróxido por meio do procedimento experimental realizado para a síntese da pseudoboemita fibrilar nesta Tese. Esse composto não foi observado anteriormente em sínteses realizadas no LMPSol, sínteses essas que partiam de alumínio em pó e solução aquosa de ácido acético como reagentes.

Na literatura, Fein (1991) menciona, falando da dissolução de gibbsita em meio aquoso contendo íon acetato, que alta concentração desse íon em solução favoreceria a formação da espécie $[\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_2]^+$, enquanto que baixa concentração favoreceria a formação do íon monoacetato $[\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})]^{2+}$. Essa poderia ser uma razão para explicar a presença do monohidróxido diacetato de alumínio cristalino no material envelhecido termicamente por 168h. No entanto, no caso das sínteses anteriores feitas no LMPSol com o mesmo tempo de envelhecimento térmico a relação inicial [ácido acético: Al^{3+}] (igual a [1:1]) foi a mesma que a empregada nesta Tese, e o diacetato não foi observado nessas sínteses, e também não foi observado o diacetato nas outras sínteses realizadas nesta Tese com a mesma relação [ácido acético: Al^{3+}], mas com tempos menores de envelhecimento térmico. Assim sendo, se a concentração do íon acetato favorece a formação da espécie $[\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_2]^+$, não deve ser o único fator envolvido.

Formação do Monoacetato

Monoacetato dibásico de alumínio

Reação de Polimerização

Figura 28 - Representação esquemática do mecanismo de polimerização sugerido para justificar o crescimento das fibrilas de pseudoboemita.

(adaptada de NEVES, 1991)

A principal diferença entre os dois procedimentos de síntese é a fonte de alumínio, que, em última análise, regula a velocidade de disponibilização de Al^{3+} no meio reacional (e, portanto, a concentração desse íon ao longo do tempo): na presente Tese, a fonte de alumínio é um alcóxido (o isopropóxido de alumínio), que é inserido na solução aquosa quente de ácido acético; nas sínteses anteriores, a fonte era pó de alumínio metálico. Como a hidrólise do isopropóxido de alumínio é rápida, uma concentração elevada de Al^{3+} é colocada em contato com a solução contendo o íon acetato em um intervalo de tempo curto, se comparada à concentração de Al^{3+} disponibilizada ao meio reacional no procedimento anteriormente utilizado no LMPSoI, onde os íons Al^{3+} eram disponibilizados por meio de um processo de dissolução de pó de alumínio metálico. Seria esse fato suficiente para explicar a formação do diacetato monohidróxido de alumínio? No estágio atual da pesquisa na qual é baseada esta Tese, não se pode fazer tal afirmação. A literatura (AKITT *et al.*, 1991; THOMAS *et al.*, 1991) menciona, que a formação do complexo $[\text{Al}_2(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2]^{3+}$ na hidrólise do Al^{3+} em solução aquosa contendo ácido acético seria favorecida no caso de concentrações elevadas (da ordem de 1M). Essa afirmação foi feita tomando por base resultados de titulações potenciométricas e de RMN em fase líquida (técnicas não empregadas nesta Tese), obtidos em temperaturas e pressão ambientes. Seria esse complexo formado nas condições de síntese utilizadas nesta Tese, e evoluiria ele para a formação do diacetato monohidróxido de alumínio com o envelhecimento térmico? No estágio atual da pesquisa na qual é baseada esta Tese, essa também é apenas uma especulação.

Além do fato mencionado, no processo de hidrólise do isopropóxido de alumínio é produzido álcool isopropílico; o efeito da presença desse álcool no meio reacional é desconhecido, e não existe, ao conhecimento da autora, nenhum trabalho na literatura que tenha se detido sobre esse aspecto.

5.2.6 Conclusões Parciais: Pseudoboemita como material em si

Tendo em vista os resultados experimentais que acabam de ser apresentados e comentados, as seguintes conclusões a respeito da pseudoboemita produzida nesta Tese podem ser tiradas:

- A rota de síntese utilizada – hidrólise de solução aquosa de isopropóxido de alumínio em meio contendo ácido acético, seguida de envelhecimento térmico por tempos variando de 24h a 168h – produz pseudoboemita como única fase com alguma ordem cristalina (identificada por DRX) nas preparações envelhecidas por 24h e 48h;
- A morfologia dos cristais de pseudoboemita nas preparações envelhecidas por 24h e 48h não pôde ser observada de forma inequívoca por MEV, mas existem indícios de que ela seja fibrilar. A possível morfologia fibrilar é fruto da presença de ácido acético no processo de síntese.
- Nesses dois materiais existem indícios da presença de uma “fase amorfa”, provavelmente contendo acetato, que serve como uma espécie de “matriz” na qual os cristais fibrilares de pseudoboemita estariam imersos. A existência dessa “matriz amorfa” reduz significativamente as possibilidades de aplicação desses materiais.
 - Exemplos de aplicações possíveis (todas elas imaginando-se que as partículas fibrilares possam ser separadas da “matriz amorfa” que está presente nos materiais envelhecidos por 24h e 48h): reforço fibrilar em compósitos poliméricos, sendo desejável que a incorporação dessas partículas na matriz polimérica possa ser feita partindo-se diretamente das suspensões aquosas, sem secagem; produção de nanopartículas de óxidos de alumínio (aluminas de transição e alumina-alfa) por meio de calcinação acima da temperatura de desidroxilação.
- O material envelhecido por 168h apresenta duas fases cristalinas, pseudoboemita e um acetato básico de alumínio (muito

provavelmente o monohidróxido diacetato de alumínio $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$). O material produzido apresenta-se na forma de aglomerados porosos, constituídos de partículas primárias de acetato básico de alumínio e de um emaranhado de fibrilas de pseudoboemita.

- A existência de acetato de alumínio no material envelhecido termicamente por 168h não era esperada, pois não foi observada anteriormente nem nos trabalhos realizados no LMPSol em processos de síntese que utilizavam pó de alumínio e ácido acético como reagentes de partida, nem em trabalhos realizados pelo prof. Pérsio de Souza Santos onde o alcóxido empregado foi o butóxido secundário de alumínio. À luz dos resultados experimentais existentes até o momento, não há uma explicação para esse fato.
 - Exemplo de aplicação possível: produção de suportes porosos de aluminas de transição por meio da calcinação acima da temperatura de desidroxilação, para uso em processos catalíticos e/ou de adsorção.

5.3 Boemita obtida pela síntese hidrotérmica a partir de pseudoboemita fibrilar

5.3.1 Difração de raios-X

Os resultados de difração de raios X são apresentados nas Figuras 29, 30 e 31, onde são mostradas curvas de DRX referentes a autoclavagens realizadas a partir pseudoboemitas produzidas em diferentes tempos de envelhecimento térmico.

As curvas de DRX mostram que partindo das pseudoboemitas com três distintos graus de cristalinidade preparadas a partir de três diferentes tempos de envelhecimento térmico (24h, 48h e 168h), chega-se, mesmo com o menor tempo de autoclavagem empregado nesta Tese (24h), a boemita bem cristalizada, conforme pode ser visto pela comparação das

curvas de DRX obtidas a partir dos materiais autoclavados com a curva referente a uma boemita bem cristalizada mostrada na Figura 31b.

A segunda fase cristalina, além da pseudoboemita, que está presente no material envelhecido termicamente por 168h – um acetato de alumínio, provavelmente o diacetato monohidróxido – sofre um processo de transformação durante a autoclavagem, não sendo mais observada por DRX (Figura 31a); essa transformação será objeto de maior discussão no próximo item desta Tese.

Figura 29 – Curvas de DRX de pós secos ao ar da pseudoboemita preparada com envelhecimento térmico de 24h e dos produtos da autoclavagem dessa pseudoboemita por 24h, 48h e 168h.

(obs.: sinal da pseudoboemita 24h foi multiplicado 10 vezes)

Figura 30 – Curvas de DRX de pós secos ao ar da pseudoboemita preparada com envelhecimento térmico de 48h e do produto da autoclavagem dessa pseudoboemita por 48h.

(obs.: sinal da pseudoboemita 48h foi multiplicado 5 vezes)

Figura 31 – (a) Curvas de DRX de pós secos ao ar da pseudoboemita preparada com envelhecimento térmico de 168h e dos produtos da autoclavagem dessa pseudoboemita reacional por 48h e 168h; (b) Curva de DRX de boemita bem cristalizada, que apresenta picos estreitos e intensos, especialmente na reflexão 020; (c) Curva de DRX de uma amostra de pseudoboemita preparada por Souza Santos e colaboradores (2009), que apresenta picos mais largos e com diferentes intensidades relativas em relação aos picos da curva de DRX da boemita bem cristalizada.

(obs.: sinal da pseudoboemita 168h foi multiplicado 3 vezes)

5.3.2 Análises Térmicas

Curvas de ATD dos materiais obtidos a partir da autoclavagem de pseudoboemitas com distintos tempos de envelhecimento térmico são apresentadas nas Figuras 32, 33 e 34.

Figura 32 – Curvas de ATD da pseudoboemita preparada com envelhecimento térmico de 24h ("24h") e do produto da autoclavagem dessa pseudoboemita por 24h ("24h/24h").

Figura 33 – Curvas de ATD da pseudoboemita preparada com envelhecimento térmico de 168h (“168h”) e do produto da autoclavagem dessa pseudoboemita por 168h (“168h/168h”).

Figura 34 – Curvas de ATD de pseudoboemitas preparadas com envelhecimentos térmicos de 24h e 168h e dos produtos da autoclavagem dessas pseudoboemitas por tempos de 24h ou 168h.

Todas as curvas de ATD dos materiais oriundos dos tratamentos hidrotérmicos apresentam um evento endotérmico em torno de 480°C-490°C que é característico da boemita. É interessante notar que o material que apresenta esse evento na menor temperatura observada – material produzido a partir da pseudoboemita envelhecida por 24h e autoclavado por 24h (“24h/24h”) – é aquele que apresenta o mínimo desse evento endotérmico na temperatura mais baixa (478°C), e é também aquele que apresenta as maiores perdas de massa, tanto global, quanto em baixas temperaturas (até 200°C), quando considerados os três materiais produzidos por autoclavagem ora analisados (dados apresentados na Tabela VI). Esses fatos podem indicar uma menor “ordem estrutural” na boemita existente nesse material; essa menor “cristalinidade” seria acompanhada por uma maior quantidade de água associada aos cristais de boemita nesse material.

Tabela VI – Valores de perda de massa (%) obtidos a partir de ensaios de ATG para materiais obtidos por autoclavagem de pseudoboemitas envelhecidas por 24h e 168h; os valores relativos às pseudoboemitas originais são apresentados para facilitar a comparação.

<u>Material</u> : tempo de envelhecimento térmico / tempo de tratamento hidrotérmico	Perda Global	Perda até 200°C	Perda a partir de 200°C
Pseudoboemita envelhecida 24h: 24h / 0h	44,3	20,1	24,2
24h / 24h	23,2	5,8	17,4
24h / 168h	21,1	4,7	16,4
Pseudoboemita envelhecida 168h: 168h / 0h	38,9	7,5	31,4
168h / 168h	18,6	1,38	17,2

Analisando-se a Tabela VI, pode ser observado que, nos materiais produzidos por tratamento hidrotérmico de pseudoboemita, descontando-se as perdas de massa em baixa temperatura (que muito provavelmente correspondem à água fracamente ligada aos cristais de boemita), os valores de perda de massa são compatíveis com a perda de massa teórica da boemita, que é de 15%.

5.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

Imagens de MEV do material produzido por tratamento hidrotérmico a 160°C por 24h de pseudoboemita envelhecida por 24h são apresentadas na Figura 35.

A partir dessas imagens pôde ser notado que o material é composto de agregados de partículas grandes, micrométricas, que são por sua vez constituídas de aglomerados menores, provavelmente compostos de muitas outras partículas individualizadas; essas partículas individualizadas não podem ser resolvidas por MEV. A superfície dos agregados parece como que “felpuda” (**Figura 35c**): não são observadas superfícies lisas nas

partículas maiores que fazem parte dos agregados, e em vários pontos da superfície dessas partículas maiores fibrilas podem ser vistas.

Uma imagem de MEV do material produzido por tratamento hidrotérmico a 160°C por 168h de pseudoboemita envelhecida por 24h é apresentada na Figura 36. Não existem grandes diferenças no aspecto das partículas desse material em relação ao material autoclavado por 24h: continuam não sendo observadas superfícies lisas nas partículas maiores que fazem parte dos agregados, e em vários pontos da superfície dessas partículas maiores algumas fibrilas podem ser vistas.

Micrografias do material produzido por tratamento hidrotérmico a 160°C por 168h de pseudoboemita envelhecida por 168h é apresentada na Figura 37. Novamente, não existem grandes diferenças no aspecto das partículas desse material em relação aos materiais obtidos por autoclavagem das pseudoboemitas. Continuam não sendo observadas superfícies lisas nas partículas maiores que fazem parte dos agregados; essas superfícies aparecem com fibrilas na Figura 37c, sendo inclusive percebida nessa imagem a estrutura de “feixes de fibrilas” que constitui as partículas.

Figura 36 – Imagem de MEV de boemita obtida a partir da autoclavagem por 168h a 160°C de pseudoboemita preparada com envelhecimento térmico de 24h. A partícula mostrada é constituída de outras partículas, que parecem ser aglomerados de partículas ainda menores, que não podem ser resolvidas por MEV. A imagem abaixo é um detalhe, no qual se nota a superfície que não é lisa, mas tem uma aparência “felpuda”.

(Micrografias realizadas no NUPEGEL-CENA-USP)

Figura 37 – Imagens de MEV de boemita obtida a partir da autoclavagem por 168h a 160°C de pseudoboemita preparada com envelhecimento térmico de 168h: **(a)** visão geral do material; **(b)** detalhe de uma partícula, mostrando que a mesma é constituída de muitas outras partículas individualizadas; **(c)** maior detalhe de uma outra partícula; a superfície parece “felpuda”, e em vários pontos da superfície fibrilas podem ser vistas; pode inclusive ser vista a estrutura de “feixes de fibrilas”.

(Micrografia realizada no NUPEGEL-CENA-USP)

5.3.4 Mecanismos para a formação da boemita

Os materiais envelhecidos por 24h e por 48h utilizadas como matérias-primas no processo de síntese hidrotérmica ora analisado eram constituídos por uma fase mal cristalizada – a boemita – e por uma “matriz amorfa” cuja natureza não pôde ser determinada com precisão por meio das técnicas experimentais empregadas nesta Tese.

Não é uma hipótese impossível que essa “matriz amorfa” contivesse íons acetato, além de espécies químicas contendo alumínio que ainda não tivessem polimerizado na forma de fibrilas, de acordo com o mecanismo proposto anteriormente no item 5.2.5 desta Tese. Se essa hipótese for válida, durante o processo de autoclavagem ainda poderia estar ativo esse mesmo mecanismo: as espécies contendo alumínio que ainda não tivessem polimerizado poderiam fazê-lo, formando-se fibrilas, e essas fibrilas poderiam organizar lado a lado em feixes espessos como as imagens de MEV sugerem existir. Essa melhor organização seria a responsável pelo importante aumento observado na “cristalinidade” dos materiais após autoclavagem; no entanto, é importante ressaltar que as curvas de DRX desses materiais autoclavados ainda apresentam picos com maior largura à meia altura (indicativos de menor ordem cristalina) do que a dos picos das boemitas bem cristalizadas produzidas por autoclavagem de gibsita em água destilada descritas no item 5.5.1 desta Tese.

Não é excluído também que possa ocorrer um fenômeno do tipo “*Ostwaldripening*”: fibrilas menores poderiam ser dissolvidas, fornecendo matéria para o crescimento de fibrilas maiores e organização de feixes (IUPAC, 2013).

Há também uma dúvida a respeito da morfologia dos agregados que são observados por MEV: a formação dos feixes espessos de fibrilas dar-se-ia ainda em suspensão aquosa ao longo do tratamento hidrotérmico, ou a seria resultante do processo de secagem ao ar? Seria necessário tentar preservar a organização das partículas individualizadas quando em

suspensão, por exemplo, congelando uma amostra muito rapidamente e secando por liofilização, para tentar responder essa questão.

Interessante ressaltar que não foram observadas por MEV partículas com forma lamelar (na forma de placas bem definidas) em nenhum dos materiais ora analisados, como no caso dos materiais obtidos a partir de gibsita autoclavada na presença de ácido acético (item 5.5 desta Tese). Até o momento não há uma explicação para esse fato, uma vez que o mecanismo proposto para a formação de fibrilas também poderia explicar a formação de partículas lamelares.

No caso dos produtos obtidos a partir do material envelhecido por 168h, existem duas fases presentes: além de uma pseudoboemita melhor ordenada do que a existente nos materiais envelhecidos por 24h e 48h, um acetato de alumínio.

Com a pseudoboemita devem ocorrer processos de transformação segundo os mecanismos propostos para os materiais envelhecidos por 24h e 48h.

A segunda fase – a fase acetato – sofre uma transformação térmica que leva à formação de boemita, uma vez que não é mais observada essa fase no produto autoclavado por nenhuma das técnicas experimentais empregadas nesta Tese. O mecanismo proposto para essa transformação é discutido no item 5.4.4 desta Tese.

5.3.5 Conclusões Parciais: Pseudoboemita como precursor de boemita

Tendo em vista os resultados experimentais que acabam de ser apresentados e comentados, as seguintes conclusões a respeito da boemita produzida nesta Tese podem ser tiradas:

- A rota de síntese utilizada – tratamentos hidrotérmicos em meio aquoso (por tempos variando entre 24h e 168h) de pseudoboemitas envelhecidas termicamente por tempos variando de 24h a 168h – produz boemita como única fase cristalina (identificada por DRX) em todas as preparações realizadas.
- As boemitas produzidas apresentam boa ordem cristalina por DRX.
- A morfologia das partículas encontradas nos materiais secos originados em todas as preparações é a de agregados que são constituídos por sua vez de aglomerados (*“feixes espessos”*) de partículas individualizadas aparentemente fibrilares de boemita.
- Nos materiais secos ao ar não foi observada nem a presença de partículas fibrilares isoladas, nem a presença de placas.
 - Exemplos de aplicações possíveis: produção de material fibrilar por *“spinning”* (técnica similar à produção de algodão doce) para reforço em compósitos de matriz polimérica ou metálica; reforço manométrico em compósitos de matriz polimérica em casos onde a incorporação do material de reforço possa ser feita partindo-se diretamente de suspensões aquosas; produção de materiais porosos constituídos de aluminas de transição por meio da calcinação acima da temperatura de desidroxilação, para uso em processos catalíticos e/ou de adsorção.

5.4 Boemita obtida por meio da síntese hidrotérmica empregando monohidróxido diacetato de alumínio como precursor

5.4.1 Difração de raios-X

Na Figura 38 são apresentadas as curvas de DRX do acetato básico de alumínio original e aquelas referentes a todas as sínteses hidrotérmicas que foram realizadas a partir dele. A curva DRX do acetato básico de

alumínio (Figura 38a, curva A) é aquela característica desse composto (International Center for Diffraction Data – ficha ICDD 14-0778).

Com relação aos materiais submetidos ao tratamento hidrotérmico, o que se nota é que mesmo na preparação com 24h de tratamento (o menor tempo de síntese utilizado, Figura 38a, curva B), todas as reflexões que aparecem na curva já são aquelas da boemita, sem indicações por DRX da presença do acetato de alumínio, embora o pico com maior intensidade do acetato básico de alumínio coincida com o de maior intensidade da boemita e isso poderia estar encobrindo uma quantidade residual de acetato. As reflexões de boemita foram comparadas com a ficha ICDD já apresentada anteriormente no Capítulo 2.

As curvas de DRX relativas aos materiais produzidos nos demais tempos de tratamento hidrotérmico (48h, 72h, 96h e 168h) também podem ser caracterizadas como sendo de boemita; com o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico, as reflexões vão-se tornando mais intensas, e também aparecem várias das reflexões menos intensas da boemita.

5.4.2 Análise térmica diferencial

As curvas de análise térmica diferencial (ATD) de monohidróxido diacetato de alumínio e desse mesmo material autoclavado por 168h são apresentadas na Figura 39.

A curva de ATD do precursor acetato básico de alumínio (Figura 39, curva A) apresenta um pequeno mínimo endotérmico em torno 66°C, outro mínimo endotérmico em torno de 329°C e um máximo exotérmico a 426°C. O primeiro mínimo a 66°C deve corresponder à eliminação de água presente como umidade. O evento endotérmico intenso em torno de 329°C pode ser relacionado tanto à liberação de grupos OH, quanto à decomposição de grupos acetato, enquanto que o máximo exotérmico em torno de 426°C pode ser relacionado à combustão dos produtos de decomposição térmica (SATO *et al.*, 1984). A perda de massa experimental obtida ao final da análise

térmica foi de 69,3%, que está em ótima concordância com o observado na literatura: a perda de massa teórica mencionada por Sato e colaboradores é de 68,6%. A diferença de 0,7% entre o valor da literatura e o valor experimental pode ser atribuída à umidade do material.

Já a curva de ATD do precursor autoclavado por 168 h (Figura 39, curva B) apresenta apenas um mínimo endotérmico bem definido em torno de 498 °C, característico do monohidróxido de alumínio boemita, e esse evento refere-se à reação de desidroxilação da boemita.

Figura 38 – (a) Curvas de DRX do monohidróxido diacetato de alumínio original e dos produtos de autoclavagens do material original por diferentes tempos de tratamento hidrotérmico a 160°C sob pressão autógena (materiais secos ao ar à temperatura ambiente, moídos e peneirados abaixo de malha #140): material original (A), autoclavagem por 24h (B), 48h (C), 72h (D), 96h (E) e 168h (F), secos ao ar, à temperatura ambiente; **(b)** apresentação em detalhe da curva DRX do material autoclavado por 168h.

Figura 39- Curvas de ATD do monohidróxido diacetato de alumínio (A) e desse mesmo material após tratamento hidrotérmico (autoclavagem) por 168h (B).

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

A faixa de temperaturas em que a desidroxilação da boemita pode ocorrer parte de em torno de 480°C , podendo ir até 580°C (dependendo das condições de aquecimento e do tamanho de partícula da boemita) (TODOR, 1976). A Figura 40 mostra uma típica curva de ATD de uma boemita (SASOL, 2013).

A perda de massa teórica na desidroxilação da boemita (AlOOH) é de 15%. Na análise termogravimétrica do material autoclavado por 168h, a perda de massa experimental foi de 17,8%. A diferença entre os valores teórico e experimental pode ser atribuída à umidade presente no material analisado.

Figura 40- Curvas típicas de ATD de bayerita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e boemita (AlOOH), ambos produtos comerciais atualmente disponíveis no mercado sob os nomes de “Pural®/Catapal® High Purity Aluminas”.

(adaptado de SASOL (2013))

5.4.3 Microscopia eletrônica de varredura

As partículas do precursor monohidróxido diacetato de alumínio não possuem uma morfologia muito bem definida, apresentando-se na forma de aglomerados de formato irregular, constituídos por partículas individualizadas ora de formato irregular, ora alongadas (**Figura 41**)

Figura 41 - Imagem de MEV de monohidróxido diacetato de alumínio empregado em sínteses realizadas nesta Tese e curva de DRX obtida a partir desse material.

(acetato básico de alumínio cedido pelo Prof. Pêrsio de Souza Santos, PMT-EPUSP; micrografias realizadas para esta Tese no NUPEGEL-CENA-USP).

Imagens do material produzido após autoclavagem do precursor acetato básico de alumínio por 24h são apresentadas na Figura 42. Os aglomerados de partículas individualizadas que são observados tem um formato irregular, mas com contornos mais arredondados (Figura 42a). As partículas individualizadas tem morfologia fibrilar (Figura 42b), e aparecem também de forma isolada, como que imersas em uma “matriz gelatinosa” dispersa sobre o porta-amostras metálico do microscópio; a natureza dessa “matriz gelatinosa” não pôde ser identificada por DRX. Pode ser estimado que as fibrilas isoladas tem comprimentos em escala micrométrica, mas espessura em escala nanométrica (Figura 42c).

O material produzido após tratamento hidrotérmico do precursor por 48h é muito semelhante ao material autoclavado por 24h: também são observados aglomerados de partículas individualizadas fibrilares, que também aparecem de forma isolada, como que imersas em uma “matriz gelatinosa” dispersa sobre o porta-amostras metálico do microscópio. A diferença é que a quantidade de fibrilas aparentemente é maior, e as fibrilas também aparentemente são maiores. Imagens de MEV desse material são apresentadas na Figura 43. Na tentativa de obter melhores imagens, o material seco foi moído manualmente em almofariz com etanol, e o material resultante foi disperso em água com adição de uma solução 0,1M de NaOH que atuou como dispersante. Gotas dessa dispersão aquosa foram depositadas em porta-amostras de MEV e deixadas secar ao ar, e uma imagem desse material é apresentada na Figura 43c: o produto final do processo de dispersão é constituído por emaranhados de fibrilas, sem a observação da “matriz gelatinosa”.

Figura 42 - Imagens de MEV de aglomerados de partículas e de partículas individualizadas de boemita produzidos a partir de tratamento hidrotérmico de acetato básico de alumínio por 24h: **(a)** imagem de aglomerados de partículas e curva de DRX do material; **(b)** detalhe da imagem (a), mostrando a existência de material fibrilar; **(c)** fibrilas que aparecem de forma isolada, como que imersas em uma “matriz gelatinosa” dispersa sobre o porta-amostras metálico do microscópio.

(Micrografias realizadas para esta Tese no NUPEGEL-CENA-USP).

Figura 43 - Imagens de MEV de partículas individualizadas de boemita produzidos a partir de tratamento hidrotérmico de acetato básico de alumínio por 48h: **(a)** e **(b)** duas regiões diferentes da amostra, mostrando fibrilas isoladas, como que imersas em uma “matriz gelatinosa”; **(c)** emaranhados de fibrilas observados a partir do material disperso após moagem manual em etanol.

(Micrografias realizadas para esta Tese no NUPEGEL-CENA-USP).

No material produzido após autoclavagem do precursor por 72h, as partículas individualizadas na forma de fibrilas apresentam-se aglomeradas na forma de feixes, sendo que algumas placas muito finas também podem ser observadas. Não é mais observada a presença da “matriz gelatinosa” (Figura 44).

Após tratamento hidrotérmico do precursor por 168h, são observadas tanto partículas individualizadas na forma de placas finas quanto na forma de fibras relativamente longas (maiores do que as observadas nos materiais produzidos a partir de 24h e 48h de autoclavagem, e similares àquelas observadas no material autoclavado por 72h) (Figura 45). Algumas placas finas aparecem isoladas, mas a maior parte está aglomerada. As fibras apresentam-se na forma de emaranhados, que podem ou não incluir placas no seu interior.

5.4.4 Mecanismo da transformação hidrotérmica do acetato básico de alumínio em boemita

A transformação hidrotérmica de acetato básico de alumínio sólido não suscitou até o presente a atenção da comunidade científica, uma vez que, ao conhecimento da autora, não existem artigos publicados na literatura tratando desse tema. No entanto, alguns artigos foram publicados tratando da hidrólise do cátion Al^{3+} em condições hidrotérmicas na presença de íons acetato. À luz dessas referências, tentar-se-á propor um mecanismo para a transformação do acetato básico de alumínio nas condições hidrotérmicas empregadas nesta Tese (mecanismo esse que será meramente qualitativo, pois não se dispõe dos dados necessários para confirmá-lo).

Figura 44 - Imagens de MEV de partículas individualizadas de boemita produzidos a partir de tratamento hidrotérmico de acetato básico de alumínio por 72h.

(Micrografias realizadas para esta Tese no NUPEGEL-CENA-USP).

(a) imagem de aglomerado de partículas individualizadas fibrilares; **(b)** detalhe da imagem (a), mostrando a estrutura de feixe de partículas fibrilares, com a existência também de algumas placas pequenas; **(c)** outro feixe de partículas individualizadas mostrando o mesmo arranjo observado em (b); **(d)** detalhe de uma região do porta-amostras coberto por feixes de fibrilas, que lembram a forma de tiras de papel amassadas.

Figura 45 - Imagens de MEV de partículas individualizadas de boemita produzidos a partir de tratamento hidrotérmico de acetato básico de alumínio por 168h.

(Micrografias realizadas para esta Tese no NUPEGEL-CENA-USP).

(a) imagem de aglomerado de partículas individualizadas fibrilares; (b) detalhe da imagem (a), mostrando a estrutura de feixe de partículas fibrilares, com a existência também de algumas placas pequenas; (c) outro feixe de partículas individualizadas mostrando o mesmo arranjo observado em (b); (d) detalhe de uma região do porta-amostras coberto por feixes de fibrilas, que lembram a forma de tiras de papel amassadas.

Iniciemos a discussão desse mecanismo por informações disponibilizadas pela literatura técnica: segundo um fornecedor comercial do acetato básico de alumínio, esse composto é praticamente insolúvel em água a 20°C (MERCK MILLIPORE, 2013). Não foram encontrados na literatura dados a respeito da solubilidade desse acetato em meio aquoso nem em temperaturas, nem em pressões superiores às ambientes.

Poucas referências foram encontradas na literatura tratando do comportamento do íon Al^{3+} em solução aquosa na presença de íons acetato, e nenhuma tratando da solubilidade do acetato básico de alumínio sólido em condições hidrotérmicas. Palmer e Bell, em seu estudo relativo à hidrólise do alumínio em solução aquosa na presença de íon acetato (PALMER e BELL, 1994) em condições hidrotérmicas⁴, identificaram algumas espécies contendo Al^{3+} ; essas espécies foram identificadas como possuindo relações $m:n:q$ iguais a 1:1:1, 1:1:2 e 2:1:2 na equação abaixo:

ou seja: $[Al(OH)(CH_3COO)]^+$, $[Al(OH)(CH_3COO)_2]^0$ e $[Al_2(OH)(CH_3COO)_2]^{3+}$.

Uma dessas espécies seria, portanto, o diacetato monobásico de alumínio, $Al(OH)(CH_3COO)_2$. Assumindo que a equação (Eq.5) acima também poderia ser válida no caso da dissolução do diacetato monobásico de alumínio sólido em condição hidrotermal, poderia haver a liberação de íons Al^{3+} e acetato para o meio segundo a reação:

No processo hidrotérmico utilizado nesta Tese a partir de acetato básico de alumínio, não houve adição de nenhum ácido ao meio reacional, apenas água e o composto sólido de alumínio. No entanto, se somente a

⁴O artigo busca estudar a formação de complexos alumínio-acetato, complexos esses que permaneceriam em solução e implicariam na mobilidade do alumínio em condições geológicas hidrotermais. O interesse dos autores é o de estudar a dissolução de minerais ricos em alumínio e a consequente mobilidade desse cátion em rochas sedimentares; interesse, portanto, muito diferente daquele que motiva esta Tese.

condição hidrotermal for capaz de iniciar a reação (por exemplo, através de alguma dissociação do acetato básico), disponibilizando cátions Al^{3+} ao meio reacional, a capacidade que tem o cátion alumínio de hidrolisar moléculas de água (em outras palavras, sua acidez, que segundo Akitt e colaboradores (1989) é maior do que a do próprio ácido acético) poderia ser suficiente para acidificar o meio e favorecer a continuação da dissolução do acetato básico. A literatura inclusive menciona que as reações de hidrólise, representadas na (Eq.7) abaixo (onde os valores de $m:q$ são 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 2:2, 3:4 e 13:32), são favorecidas pela elevação da temperatura em meios apresentando baixos valores de pH (PALMER e BELL, 1994).

A observação dos valores de pH do meio aquoso antes da reação e ao final do processo está em conformidade com a hipótese que acaba de ser formulada: a suspensão de diacetato monohidróxido de alumínio antes do início do tratamento hidrotérmico apresenta um valor de pH igual a 4,6 enquanto o valor médio observado após autoclavagem foi de 2,3. O meio tornou-se mais ácido, de acordo com o modelo proposto.

A reação apresentada na (Eq.6) poderia não ser a única. Se houvesse a “substituição” de apenas um grupo acetato por uma hidroxila, a reação poderia ser a seguinte:

Essa reação é possível? Ora, o monoacetato dibásico de alumínio existe, e Thomas e colaboradores (THOMAS *et al.*, 1991) mencionam que o íon acetato forma complexos fracos com o alumínio que praticamente não afetam o seu comportamento de hidrólise. Se essa informação da literatura puder ser aplicável ao sistema estudado nesta Tese, a reação seria possível. No entanto, Palmer e Bell (1994) mencionam, ao contrário, que o íon acetato apresenta interações surpreendentemente fortes com o Al^{3+} em comparação àquelas que apresenta em relação ao chumbo e ao zinco. E não se deve

esquecer o fato de que o diacetato monobásico de alumínio é praticamente insolúvel em água a 20°C, o que por si indica que a interação alumínio-acetato não é fraca.

Qual seria(m) a(s) equação (ões) envolvida(s)? No estado atual das informações disponíveis, não é possível precisar. No entanto, se nessa primeira etapa do modelo existir a liberação para o meio reacional, seja de íons alumínio e acetato, seja de $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})$ (em ambos os casos, com diminuição do pH do meio em relação ao pH inicial), a continuidade do modelo ora proposto seguiria o que já foi apresentado anteriormente quando da discussão relativa à pseudoboemita fibrilar (item 5.2.5):

- Se o que existir for a liberação de Al^{3+} e íons acetato em meio ácido segundo a (Eq.6), poderia haver a formação do monoacetato dibásico, conforme esquematizado na Figura 28 (item 5.2.5.2), que polimerizaria linearmente, resultando em partículas fibrilares;
- Se o que existir for a formação de monoacetato dibásico de alumínio segundo a (Eq.8), o que ocorreria a seguir seria a polimerização linear desse composto, resultando igualmente em partículas fibrilares;

O mecanismo proposto explicaria a formação dos cristais de boemita de morfologia fibrilar que foram efetivamente observados nas sínteses hidrotérmicas realizadas a partir de diacetato monobásico de alumínio.

A formação de fibras mais grossas (como fios de algodão, que são formados por uma infinidade de fibras menores agrupadas para formar o fio), feixes de fibras e placas finas conforme as observadas com o aumento do tempo de autoclavagem ocorreria pela agregação lateral das fibrilas; esse mesmo fenômeno foi observado em trabalhos anteriores realizados no LMPSol e foi reportado por Neves em sua Tese de doutoramento (NEVES, 1991).

As boemitas formadas ou tem morfologia 1D (unidimensionais: fibrilas), ou tem morfologia 2D (bidimensionais: placas). Não ocorre a

formação de cristais tridimensionais por causa da presença dos grupos acetato ligados aos alumínio, que impediria a formação de cristais tridimensionais, mas permitiria – e não só permitiria, direcionaria! – a formação de cristais lamelares por meio de um mecanismo similar ao observado e reportado por Liu e colaboradores (LIU *et al.*, 2008) em relação ao efeito da presença de um tensoativo (CTAB) (artigo descrito brevemente no item 2.1.2). A Figura 46 mostra um esquema do mecanismo proposto para a formação de placas.

Figura 46 – Esquema do mecanismo proposto para o efeito da presença de grupos acetato no controle da morfologia dos cristais lamelares (nanopartículas 2D: placas) de boemita (Figura baseada em figura do trabalho original de Liu e colaboradores).

5.4.5 Conclusões Parciais: Acetato Básico de Alumínio como precursor na síntese de boemita

Tendo em vista os resultados experimentais que acabam de ser apresentados, as seguintes conclusões podem ser tiradas:

- A rota de síntese utilizada – tratamento hidrotérmico a 160°C de monohidróxido diacetato de alumínio por tempos variando de 24h a 168h – é uma rota que leva à produção de boemita como única fase identificada por DRX em todos os tempos de reação estudados.
- A morfologia dos cristais que são obtidos é dependente do tempo de tratamento hidrotérmico:
 - Autoclavagens por 24h e 48h levam a morfologia fibrilar;

- Autoclavagens por 72h e 168h levam a uma mistura de partículas individualizadas com morfologias fibrilar e lamelar (placas finas).
- Nas sínteses realizadas por 24h e 48h, as fibrilas aparecem imersas numa espécie de “matriz gelatinosa”, que é aparentemente é eliminada por meio de um processo de moagem em etanol seguida por redispersão em uma solução aquosa contendo um dispersante (solução diluída de NaOH). O material que é produzido a partir da autoclavagem do precursor por 48h é constituído de emaranhados de fibrilas de boemita, de espessura nanométrica e comprimento provavelmente de alguns micrometros.
 - Exemplos de aplicações possíveis: produção de suportes porosos de aluminas de transição para uso em processos catalíticos e/ou de adsorção; nanocargas1D (com somente uma dimensão não-nanométrica: fibrilas) para produção de materiais compósitos, de matriz polimérica ou de ligas de alumínio.
- Nas sínteses realizadas por 72h e 168h, a boemita obtida apresenta-se tanto na forma de placas finas, quanto na forma de fibras. Aparentemente, não é possível uma separação entre os dois tipos de morfologias, o que eventualmente poderia restringir as possibilidades de aplicação.
 - Exemplos de aplicações possíveis: aplicações na produção de materiais compósitos onde fosse possível o uso de misturas de nanocargas1D (com somente uma dimensão não-nanométrica: fibrilas) e 2D (com uma dimensão não-nanométrica: placas de espessura nanométrica); matéria-prima cerâmica para produção de aluminas de transição e α -alumina.

5.5 Boemita obtida pelo tratamento hidrotérmico de gibsita comercial

5.5.1 Difração de raios-X

As curvas de difração de raios-X da gibsita comercial e dos produtos de seus diferentes tratamentos hidrotérmicos serão discutidas a seguir.

As Figuras 47a-b apresentam as curvas de DRX referentes aos materiais obtidos a partir de tratamento hidrotérmico a 160°C, sem adição de ácido acético, por tempos de 24h, 48h, 72h e 168h. O menor tempo de tratamento hidrotérmico (24h) já leva à formação de uma pequena quantidade de boemita, como pode ser observado pelo aparecimento da reflexão (020) da boemita (Figura 47a). A quantidade de boemita aumenta de acordo com o tempo de tratamento, sendo que, dentre os tempos de tratamento empregados nesta Tese, até 72h ainda existe uma quantidade de gibsita não transformada. O tratamento hidrotérmico por 168h leva à completa transformação da gibsita em boemita (Figura 47b).

As Figuras 48a-b apresentam as curvas de DRX referentes aos materiais obtidos a partir de tratamento hidrotérmico a 160°C, com adição de ácido acético, por tempos de 24h, 48h, 72h e 168h. De forma similar ao que ocorre com os tratamentos sem adição de ácido acético, o menor tempo de tratamento hidrotérmico (24h) já leva à formação de uma pequena quantidade de boemita, pois também aparece a reflexão (020) da boemita (Figura 48a).

A quantidade de boemita aumenta de acordo com o tempo de tratamento. No entanto, mesmo depois de todos os tempos de tratamento empregados nesta Tese ainda resta uma quantidade de gibsita não transformada (Figura 48b). Essa observação indica que a presença do ácido acético no meio reacional de alguma forma dificulta a transformação da gibsita em boemita.

Figura 47

(a) Curvas de DRX da gibbsite comercial e dos materiais resultantes das autoclavagens sem adição de ácido acético por tempos de 24h, 48h, 72h, e 168h; **(b)** Detalhe somente das curvas relativas aos materiais autoclavados por 72h e 168h.

Obs.: boe = reflexão (020) da boemita
gib = reflexão (002) da gibbsite

Figura 48

(a) Curvas de DRX da gibsita comercial e dos materiais resultantes das autoclavagens com adição de ácido acético por tempos de 24h, 48h, 72h, e 168h; **(b)** Detalhe somente das curvas relativas aos materiais autoclavados por 72h e 168h.

Obs.: boe = reflexão (020) da boemita
gib = reflexão (002) da gibsita

A literatura menciona que um mecanismo provável para a transformação de gibsita em boemita por via hidrotérmica seria o de dissolução-reprecipitação (YAMAGUCHI, SAKAMOTO, 1959; INOUE *et al.*, 1989; KUANG *et al.*, 1995; YANAGISAWA *et al.*, 2007). Nesse caso, a distribuição granulométrica da gibsita de partida poderia ser um fator importante para o processo – partículas menores poderiam resultar em transformações mais rápidas. Para analisar esse efeito, a gibsita de partida foi moída em moinho de alta energia, e as Figuras 49a-b apresentam as curvas de DRX referentes aos materiais obtidos a partir de tratamento

hidrotérmico a 160°C desse material moído, com adição de ácido acético, por tempos de 24h, 48h, 72h e 168h.

Figura 49

(a) Curvas de DRX da gibsita comercial moída em moinho de alta energia e dos materiais resultantes das autoclavagens com adição de ácido acético por tempos de 24h, 48h, 72h, e 168h; **(b)** Detalhe somente das curvas relativas aos materiais autoclavados por 72h e 168h.

Obs.: boe = reflexão (020) da boemita
gib = reflexão (002) da gibsita

De forma similar ao que ocorre com os tratamentos anteriores, com ou sem adição de ácido acético, o menor tempo de tratamento hidrotérmico (24h) já leva à formação de uma pequena quantidade de boemita (Figura 49a). A quantidade de boemita aumenta de acordo com o tempo de tratamento. De forma similar aos tratamentos hidrotérmicos análogos (com adição de ácido) realizados com a gibsita sem moagem, mesmo depois de todos os tempos de tratamento ainda resta uma quantidade de gibsita não

transformada (Figura 49b). Dessa forma, aparentemente a moagem não teve como efeito um aumento significativo na velocidade da transformação gibsita → boemita.

A literatura menciona que a transformação hidrotérmica gibsita → boemita é favorecida por valores de pH básicos (YAMAGUCHI e SAKAMOTO, 1959; YANAGISAWA *et al.*, 2007). No entanto, os processos de transformação hidrotérmica estudados nesta Tese envolveram o emprego de ácido acético, sendo, portanto, conduzidos em pH ácido. Para observar o efeito somente do pH ácido (sem a presença do íon acetato) foram feitos tratamentos hidrotérmicos no mesmo pH dos tratamentos com adição de ácido acético, porém sendo empregado ácido nítrico. As Figuras 50a-b apresentam as curvas de DRX referentes aos materiais obtidos a partir desses tratamentos hidrotérmicos a 160°C, com adição de ácido nítrico, por tempos de 48h, 96h, 120 e 144h. Aparentemente, a reação gibsita → boemita apresenta um mecanismo diferente daquele que ocorre nos processos anteriormente mencionados. Até 48h, a quantidade formada de boemita é muito pequena (Figura 50a), mas uma transformação total de gibsita em boemita é observada em um tempo inferior (120h) àquele no qual ainda se observa a presença de gibsita em tratamento hidrotérmico com ácido acético (168h, Figura 48b). Esse provável mecanismo será discutido mais adiante nesta Tese.

Figura 50

(a) Curvas de DRX da gibsita comercial e dos materiais resultantes das autoclavagens com adição de ácido nítrico por tempos de 48h, 96h, 120h e 144h; **(b)** Detalhe somente das curvas relativas aos materiais autoclavados por 96h, 120h e 144h.

Obs.: boe = reflexão (020) da boemita
gib = reflexão (002) da gibsita

5.5.2 Análise térmica diferencial

A literatura menciona informações relativas à decomposição térmica da gibsita que podem apresentar variações, de acordo com a natureza da gibsita estudada (por exemplo: sua origem, se produzida em laboratório ou industrial; sua distribuição granulométrica; a presença e natureza de impurezas). As transformações são sempre endotérmicas até a temperatura de 600°C , mas as temperaturas em que elas ocorrem devem ser consideradas como indicativas, uma vez que também dependem, além da natureza da gibsita, das condições em que é realizado o aquecimento

(velocidade de aquecimento e presença ou não de vapor d'água na atmosfera na qual é feito o aquecimento).

Brown e colaboradores (BROWN *et al.*, 1953) relatam que a gibsita Bayer se decompõe termicamente através de dois processos, que, em alta temperatura (igual ou superior a 1000°C), resultam em α -alumina. Esses processos estão esquematizados na Figura 51. De Boer e colaboradores (DE BOER *et al.*, 1954a; 1954b) apresentam resultados de ATD obtidos a partir de duas gibsitas, uma preparada em laboratório e uma gibsita industrial (produzida pelo processo Bayer) (Figura 52). O resultado da gibsita Bayer é absolutamente compatível com o relatado por Brown e colaboradores, enquanto que o resultado da gibsita produzida em laboratório apresenta um único evento endotérmico ao invés dos três eventos observados nas gibsitas industriais. Wefers e Misra (1987) apresentam, em seu trabalho de revisão, resultados de ATD relativos ao efeito do tamanho de partícula nas temperaturas de transformação térmica da gibsita (Figura 53a), enquanto Mehta e colaboradores (MEHTA *et al.*, 1992) apresentam dados que tratam do efeito da cristalinidade nas curvas de ATD (Figura 53b). A Figura 54 apresenta uma curva de ATD retirada da folha de informações técnicas referente à gibsita que foi utilizada nesta Tese e que é disponibilizada na internet: essa curva indica a existência de um único evento endotérmico intenso em torno de 300°C (ALCOA, 2013).

Figura 51 – (a) Curva de ATD de gibsita Bayer; (b) Esquema da decomposição térmica da gibsita segundo Brown e colaboradores.

(Figura adaptada de Brown *et al.*, 1953)

Figura 52 – Curvas de ATD de duas gibsitas: (1) gibsita preparada em laboratório; (2) gibsita Bayer.

(Figura reproduzida de De Boer et al., 1954)

Figura 53 – (A) Curvas de ATD de gibsitas produzidas pelo processo Bayer, enfatizando o efeito da granulometria nas temperaturas de transformações térmicas (Wefers e Misra, 1987); (B) Curvas de ATD de gibsitas, enfatizando o efeito da cristalinidade nas temperaturas de transformações térmicas: (a) gibsita Bayer, identificada como sendo “bem cristalizada”; (b) gibsita produzida em laboratório, identificada como sendo “mal cristalizada” (Mehta et al., 1992).

Figura 54 – Curva de ATD da gibsita comercial Hydrogard GP, empregada nesta Tese

(Figura adaptada de ALCOA 2013)

As Figuras 55 e 56 apresentam as curvas de ATD da gibsita comercial e de suas autoclavagens em água destilada e em meio de uma solução aquosa de ácido acético. A caracterização da presença de gibsita nos materiais obtidos foi baseada na literatura apresentada e em alguns outros trabalhos não comentados neste texto (BROWN *et al.*, 1953; DE BOER *et al.*, 1954a;1954b; MACKENZIE, 1957; PAULIK *et al.*, 1963; TODOR, 1976; WEFERS e MISRA, 1987; MEHTA *et al.*, 1992; ALCOA, 2013); em relação à caracterização da presença de boemita, a literatura empregada já foi mencionada anteriormente (item 5.4.2).

A análise térmica da gibsita de partida (que é uma gibsita produzida pelo processo Bayer) apresenta um evento endotérmico intenso, estendendo-se numa faixa relativamente larga de temperaturas e com mínimo a 312°C, e um segundo evento pouco intenso com mínimo em torno de 518°C. Essa curva de ATD é compatível com aquela apresentada na internet pelo produtor desse material. A perda de massa global observada foi de 34,64%, que é igual à perda de massa teórica relativa à transformação de gibsita em alumina (Al_2O_3), que é de 34,62%.

Figura 55 - Curvas de ATD da gibsita comercial empregada nesta Tese (assinalada como “gib” na figura); curvas dos materiais obtidos a partir das autoclavagens da gibsita por diferentes tempos em água destilada, sem presença de ácido acético no meio reacional.

Os resultados obtidos são coerentes em linhas gerais com aqueles de DRX, apresentados anteriormente (item 5.5.1).

No caso dos materiais obtidos sem a presença de ácido acético no meio reacional (Figura 55), no tratamento realizado por 24h se observa a presença de um evento endotérmico intenso com mínimo a 309°C (característico da gibsita) e um pequeno evento endotérmico com mínimo em torno de 519°C, que provavelmente também ainda é devido à gibsita de partida. Dessa forma, a presença de boemita, identificada por DRX, não pode ser confirmada por ATD. A perda de massa global observada para o material de 24h foi de 33,88%, inferior à perda teórica da gibsita, o que indica a presença de uma certa quantidade da fase boemita, que é um monohidróxido e, portanto, tem menor perda de massa em relação ao trihidróxido gibsita. Estimativas das quantidades relativas das fases gibsita e boemita, calculada tomando por base as perdas de massa teóricas dessas duas fases (34,62% para a gibsita e 15,00% para a boemita) e assumindo que somente essas duas fases estão presentes tanto nos materiais

autoclavados em água destilada, quanto nos materiais autoclavados na presença de soluções aquosas de ácido acético e nítrico são dadas na Tabela VII.

Tabela VII – Estimativas das porcentagens relativas de gipsita e de boemita nos materiais produzidos a partir de tratamentos hidrotérmicos realizados em água destilada (amostras GHY), em solução aquosa de ácido acético (amostras GHA) e em solução aquosa de ácido nítrico (amostra GHN; *somente um resultado: tratamento hidrotérmico por 120h*) por tempos entre 24h e 168h.

		Tempo de tratamento hidrotérmico			
		24h	48h	72h	168h
GHY	% Perda de massa	33,88	19,87	16,83	n.d.
	% gipsita	96,1	24,8	9,3	n.d.
	% boemita	3,9	75,2	90,7	n.d.
GHA	% Perda de massa	34,08	26,47	19,26	18,84
	% gipsita	97,1	58,4	21,7	19,6
	% boemita	2,9	41,6	78,3	80,4
GHN (120h)	% Perda de massa	17,2			
	% gipsita	11,2			
	% boemita	88,8			

Já na curva obtida a partir do material autoclavado por 48h, a presença de boemita é nitidamente percebida, dada a presença de um evento endotérmico intenso com mínimo a 534°C; a boemita já é a fase majoritária no material. A concentração da boemita aumenta com o tempo de tratamento, e no material autoclavado por 72h não se observa mais a presença de gipsita na curva de ATD (desaparecimento do evento endotérmico em torno de 300°C), embora por DRX (Figura 51b) e por meio da estimativa feita utilizando o valor da perda de massa (Tabela VII) ainda seja perceptível a presença de gipsita.

As curvas de ATD obtidas a partir dos materiais obtidos com a presença de ácido acético no meio reacional são apresentadas na Figura 56.

Figura 56 - Curvas de ATD da gipsita comercial empregada nesta Tese (assinalada como “gib” na figura); curvas dos materiais obtidos a partir das autoclavagens da gipsita por diferentes tempos em meio aquoso com a presença de ácido acético no meio reacional.

No material oriundo do tratamento realizado por 24h não se pode afirmar com base apenas nos dados de ATD que existe a presença de boemita (o que é coerente com o pequeno sinal característico de boemita nas curvas de DRX; ver Figura 52); no entanto, a estimativa feita tomando por base os dados de perda de massa indicam a possibilidade da presença de uma pequena quantidade dessa fase. Nos materiais obtidos por autoclavagens por 48h e 72h, o que se observa é coerente com os resultados de DRX: no material de 48h existe a clara presença de boemita, com gipsita predominante, enquanto no material de 72h a boemita é predominante, com a presença de gipsita.

No material autoclavado por 168h a presença de gipsita não pode ser identificada com facilidade por meio da curva de ATD; no entanto, a estimativa feita tomando por base os resultados da perda de massa (Tabela VII) indica ainda a presença de quase 20% de gipsita, resultado um tanto incoerente com os resultados anteriores de DRX: na Figura 52b, a pequena

intensidade do pico 020 da gipsita dá a entender que a gipsita estaria presente em quantidade bem menor, o que aponta que as estimativas cujos resultados são dados na Tabela VII devem ser olhadas apenas como indicativas.

As curvas de ATD e de ATG obtidas a partir dos materiais obtidos com a presença de ácido nítrico no meio reacional são apresentadas na Figura 57.

Figura 57 - Curvas de ATD e ATG do material obtido a partir da autoclavagem da gipsita por 120h em meio aquoso com a presença de ácido nítrico no meio reacional.

Nesse material autoclavado por 120h não se observa mais a presença de gipsita na curva de ATD (desaparecimento do evento endotérmico em torno de 300°C), embora seja notado um pequeno “ombro” a 390°C, temperatura elevada demais para se tratar da gipsita de origem. Também por DRX não é mais observada a presença de gipsita (Figura 50b). No entanto, por meio da estimativa feita utilizando o valor da perda de massa (Tabela VII) ainda existiria gipsita, o que confirma mais uma vez que as estimativas cujos resultados são dados nessa tabela devem ser olhadas apenas como indicativas.

Um ponto interessante a ser ressaltado é que as boemitas formadas tanto a partir do tratamento hidrotérmico realizado em água destilada, quanto com a presença de ácido nítrico no meio reacional apresentam temperaturas

de transformação térmica iguais e mais de 20°C superiores às aquelas apresentadas pela mesma fase encontrada nos materiais autoclavados em meio aquoso contendo ácido acético.

5.5.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Apenas alguns materiais produzidos por síntese hidrotérmica de gibsita puderam ser analisados por espectroscopia na região do infravermelho. O objetivo dessas análises foi o de buscar informações para tentar entender o efeito da presença de ácido acético no meio reacional.

A Figura 58 apresenta espectros obtidos a partir da gibsita (indicada na Figura pelo seu nome comercial, “*Hydrogard*”) e dos materiais resultantes de sínteses hidrotérmicas conduzidas em água destilada por 48h (indicado na Figura pelo seu nome codificado *GHY48-002*) e 168h (indicado na Figura pelo seu nome codificado *GHY168-001*). A Figura 59 apresenta o espectro obtido a partir do material resultante da síntese hidrotérmica conduzida em solução aquosa de ácido acético por 48h (indicado na Figura pelo seu nome codificado *GHA48 1G*) e também o espectro da gibsita já mostrado na Figura 58 para comparação. Para facilitar a comparação entre os materiais produzidos, com e sem a presença de ácido acético no meio reacional, a Figura 60 apresenta novamente os espectros dos dois materiais autoclavados por 48h, detalhe para a região entre 1700 cm⁻¹ e 1200 cm⁻¹, que não foi apresentada em detalhe em nenhuma das Figuras anteriores.

Figura 58 – Espectros de infravermelho obtidos a partir da gibsita (“Hydrogard”) e dos materiais resultantes de sínteses hidrotérmicas conduzidas em água destilada por 48h (GHY48-002) e 168h (GHY168-001): **(a)** espectro completo entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} ; **(b)** detalhe da região entre 1900 cm^{-1} e 400 cm^{-1} ; **(c)** detalhe da região entre 4000 cm^{-1} e 1900 cm^{-1} .

Figura 59 –
Espectros de
infravermelho
obtidos a partir da
gibbsite
("Hydrogard") e do
material resultante
da síntese
hidrotérmica
conduzida em
solução aquosa de
ácido acético por
48h (GHA48 1G):
(a) espectro
completo entre
 4000cm^{-1} e 400
 cm^{-1} ; (b) detalhe
da região entre
 1600cm^{-1} e 400
 cm^{-1} ; (c) detalhe da
região entre
 4000cm^{-1} e 2600
 cm^{-1} .

Figura 60 – Espectros de infravermelho obtidos a partir da gibsita (*Hydrogard*) e dos materiais resultantes de sínteses hidrotérmicas conduzidas em água destilada (*GHY48-002*) e em solução aquosa de ácido acético por 48h (*GHA48 1G*): (a) espectro completo entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} ; (b) detalhe da região entre 1700 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} .

As Figuras 61 a 63 reproduzem dados da literatura que foi utilizada para a interpretação dos espectros de infravermelho (MUSIC *et al.*, 1998; KLOPROGGE *et al.*, 2002; YANG *et al.*, 2011).

Tomando por base essas informações da literatura, pode-se concluir que em todas as amostras analisadas ainda foi observada a presença de gibbsite em conjunto com a boemita formada.

No caso do material obtido pela autoclavagem em presença de ácido acético (*GHA48 1G*), não foram encontradas evidências claras da existência da adsorção do íon acetato na superfície do material produzido, uma vez que não foram observadas bandas que somente apareceriam nesse material e que poderiam ser indexadas como sendo bandas relativas a vibrações do grupo acetato ligado a um átomo de alumínio (como aquelas discutidas no item 5.2.2 desta Tese, relativas ao acetato de alumínio).

Infrared absorption spectra of (a) synthetic gibbsite, (b) natural gibbsite 11, (c) diasporo 1151, (d) natural boehmite 148 and (e) synthetic boehmite.

Figura 61 – Espectros de: (a) gibbsite sintética; (b) gibbsite natural; (c) diásporo; (d) boemita natural; (e) boemita sintética e as respectivas posições das bandas principais e de suas identificações (KLOPROGGE *et al.*, 2002).

Structural data and OH stretching and bending frequencies of gibbsite, boehmite and diasporo

Compound	M...OH (Å)	OH...O(H) (Å)	$\nu(\text{OH})$			$\delta(\text{OH})$			$\gamma(\text{OH})$	
Gibbsite	1.73–2.14	2.75, 2.80, 2.82, 2.94	3617	3520	3428	3380	1020	958	914	802 743
Boehmite	1.87	2.70			3297	3090	1160	1080		755
Diasporo	1.975–1.980	2.65			2994	2915	1077			963

Figura 62 – Espectro de infravermelho de uma boemita sintética produzida a partir de tratamento hidrotérmico de hidróxido de alumínio recém-precipitado (identificada por S5 nos dois gráficos da figura) reportado por Music e colaboradores (*MUSIC et al., 1998*).

Figura 63 – Espectro de infravermelho de uma boemita sintética produzida por Yang e colaboradores a partir de tratamento hidrotérmico de um gel de alumínio (*YANG et al., 2011*).

5.5.4 Microscopia eletrônica de varredura

As Figuras 64a-c mostram partículas da gibsite Bayer utilizada nesta Tese: são partículas com contornos angulares e irregulares (embora algumas partículas exibam contornos pseudo hexagonais, como é o caso da

partícula apresentada em detalhe na Figura 64c), com dimensões na escala de dezena(s) de micrometros.

Figura 64 – Imagens de MEV de partículas da gibsita industrial utilizada nesta Tese: **(a)** imagem geral de partículas do material; **(b)** exemplo de partícula de morfologia irregular; **(c)** detalhe de partícula de perfil pseudo-hexagonal presente na parte central da imagem em (a).

(Micrografias realizadas para esta Tese no NUPEGEL-CENA-USP).

As Figuras 65a-d mostram imagens de MEV de partículas do material obtido a partir do tratamento hidrotérmico da gibsita em água destilada por 24h. A morfologia das partículas de gibsita não é alterada, e aparecem cristais de boemita na forma de cubos/paralelepípedos na superfície das partículas de gibsita.

Figura 65 – Imagens de MEV de partículas da gibsita após tratamento hidrotérmico em água destilada por 24h: **(a)** imagem característica da maioria das partículas de gibsita observadas no material autoclavado; **(b)** detalhe da imagem (a) em maior aumento, colocando em evidência região contendo cristais de boemita formados no tratamento hidrotérmico; **(c)** aglomerado de partículas de boemita, incomum, originado de uma partícula de gibsita quase completamente transformada em boemita; **(d)** detalhe da imagem (c), mostrando os cristais de boemita formados.

(Micrografias realizadas para esta Tese no NUPEGEL-CENA-USP).

A forma dos cristais de boemita é similar à dos cristais de boemita obtidos por Yanagisawa e colaboradores (YANAGISAWA *et al.*, 2007) a partir de tratamento hidrotérmico de gibsita (250°C; 6h) somente em presença de vapor d'água (uma imagem de MEV desses cristais é reproduzida na Figura 2a, item 2.1.2, desta Tese).

Na maioria dos casos, os cristais de boemita aparecem isolados ou em pequenos aglomerados na superfície das partículas de gipsita não transformada. No entanto, em alguns poucos casos, como o mostrado na Figura 65c, uma partícula original de gipsita sofre uma transformação muito mais extensa em boemita; com os dados que foram obtidos nesta Tese não foi possível determinar a causa desse fenômeno.

A partir das imagens de MEV, foram medidas as dimensões de algumas dezenas de cristais de boemita com o objetivo de se estimar um tamanho médio dos cristais dessa fase que foram formados; a média e o desvio padrão encontrados são apresentados na Tabela VIII, que agrupa os resultados que foram encontrados para todos os materiais obtidos a partir de autoclavagem em água destilada. Evidentemente, o número de cristais que tiveram suas dimensões medidas em todos os casos é pequeno, e esses valores médios são apenas indicativos.

Tabela VIII – Estimativas de tamanhos de partículas dos cristais de boemita formados nos materiais produzidos a partir de tratamentos hidrotérmicos realizados em água destilada por tempos entre 24h e 168h.

	Tempo de tratamento hidrotérmico			
	24h	48h	72h	168h
Tamanho Médio (μm)	0,59	1,34	1,39	1,45
Desvio padrão (μm)	0,11	0,35	0,42	0,28
Número de cristais medidos	93	97	125	154

As Figuras 66a-e mostram imagens de MEV do material obtido a partir do tratamento hidrotérmico da gipsita em água destilada por 48h. Da mesma forma que no caso do material produzido por autoclavagem por 24h, a morfologia das partículas de gipsita não é alterada, e aparecem partículas de boemita na forma de cubos/paralelepípedos com base na forma de losangos na superfície das partículas de gipsita. Igualmente na maioria dos casos as partículas de boemita aparecem isoladas ou em pequenos

aglomerados na superfície das partículas de gipsita não transformada, e também em alguns casos, como o mostrado na Figura 66e, partículas de gipsita sofrem uma transformação muito mais extensa em boemita. Essa Figura mostra, na área ressaltada, sinais de dissolução da matriz de gipsita, que aparecem na forma de cavidades (“buracos”). Essa observação vai de encontro à proposta de mecanismo de formação da boemita a partir da gipsita por meio de tratamento hidrotérmico: o que ocorreria seria um processo de dissolução precipitação, conforme será discutido mais adiante nesta Tese.

As Figuras 67a-c mostram imagens de MEV do material obtido a partir do tratamento hidrotérmico da gipsita em água destilada por 72h. Nesse material as partículas originais da gipsita não são mais percebidas, sendo somente observados aglomerados de partículas com a morfologia típica de partículas de boemita. No entanto, na curva de DRX desse material ainda existem os picos da gipsita; a gipsita poderia estar “escondida” no interior desses aglomerados de cristais cúbicos de boemita.

As Figuras 68a-f mostram imagens de MEV do material obtido a partir do tratamento hidrotérmico da gipsita em água destilada por 168h. Nesse material as partículas originais da gipsita também não são mais percebidas, sendo somente observados aglomerados de cristais cúbicos de boemita.

Figura 66 – Imagens de MEV de partículas da gibsita após tratamento hidrotérmico em água destilada por 48h: **(a)** imagem característica das partículas de gibsita observadas no material autoclavado; **(b)** detalhe da imagem (a) em maior aumento, colocando em evidência região contendo cristais de boemita formados; **(c)** outra partícula de gibsita, mostrando cristais de boemita formados na sua superfície; **(d)** detalhe da imagem (c); **(e)** partícula de gibsita com maior grau de transformação em boemita, mostrando sinais de dissolução da matriz de gibsita (*"buracos"*) em sua parte inferior.

(Micrografias realizadas para esta Tese no NUPEGEL-CENA-USP).

Além desses aglomerados, são observadas também partículas que são resultantes de uma “junção” de cristais individualizados de boemita (Figuras 68c-d). Também aparecem algumas estruturas maiores, com dimensão de dezenas de micrometros, com superfície com a aparência de “dentes”, em formato serrilhado (Figuras 68e-f), que também pode ser resultado de junção de partículas trapezoidais de boemita; o observado nas Figuras 68c-d poderia ser um estágio intermediário antes da formação dos “dentes”. Ao conhecimento da autora, a observação dessa estrutura não foi ainda mencionada na literatura, e com os dados disponíveis no momento não foi possível determinar a causa dessa observação.

Figura 67 – Imagens de MEV de aglomerados de partículas de boemita originários de gipsita após tratamento hidrotérmico em água destilada por 72h: **(a)** imagem geral, mostrando aglomerados de partículas de boemita; **(b)** aglomerado de partículas de boemita, em maior aumento; **(c)** detalhe da imagem (b), mostrando claramente a morfologia dos cristais de boemita formados a partir da gipsita, e mostrando que não é mais perceptível a gipsita original.

(Micrografias realizadas para esta Tese no NUPEGEL-CENA-USP).

Figura 68—Imagens de MEV de aglomerados de partículas de boemita originários de gibsita após tratamento hidrotérmico em água destilada por 168h: **(a)** imagem de aglomerado de partículas de boemita; **(b)** detalhe da imagem (a); **(c)** aparecimento de partículas resultantes da “junção” de partículas menores de boemita: partícula à esquerda na imagem; **(d)** detalhe da “junção” de partículas de boemita mostrada na imagem (c); **(e)** morfologia “denteada” (centro da imagem), observada somente nos materiais autoclavados por 168h; **(f)** imagem de outro aglomerado de partículas, mostrando, em outro ângulo, a morfologia “denteada”.

(Micrografias realizadas para esta Tese no NUPEGEL-CENA-USP).

Uma última observação relativa aos materiais produzidos por síntese hidrotérmica somente em água destilada merece ser feita antes de ser começada a apresentação dos resultados relativos às sínteses feitas em presença de ácido acético, observação essa relativa aos tamanhos dos cristais de boemita formados, que estão sumarizados na Tabela VIII. A autoclavagem por 24h resulta em cristais de boemita com tamanho médio estimado abaixo de 1µm, e com o aumento do tempo de reação para 48h o tamanho médio estimado aproximadamente dobra. No entanto, nos outros tratamentos hidrotérmicos realizados em tempos superiores a 48h, o que se observa é um aumento do número dos cristais de boemita formados, sem que seja observado um aumento do tamanho médio dos cristais formados (estatisticamente, os valores médios de tamanho dos cristais de boemita formados não podem ser considerados diferentes no caso de todas sínteses hidrotérmicas realizadas por tempos iguais ou superiores a 48h). À luz dos dados experimentais disponíveis até o momento, não há uma explicação para esse fenômeno.

As Figuras 69a-d mostram imagens de MEV de partículas do material obtido a partir do tratamento hidrotérmico da gibsita em solução aquosa de ácido acético por 24h. Como a transformação da gibsita em boemita ainda é pequena nesse tempo de tratamento hidrotérmico, a morfologia das partículas de gibsita ainda não apresenta alterações significativas. Os cristais de boemita que começam a aparecer na superfície das partículas de gibsita têm morfologia lamelar (são nanoplacas: duas dimensões na ordem de micrometro e espessura nanométrica).

A forma dos cristais de boemita e de seus agregados é similar às morfologias observadas por Yanagisawa e colaboradores (YANAGISAWA *et al.*, 2007), Liu e colaboradores (LIU *et al.*, 2008) e Jing e colaboradores (JING *et al.*, 2011), a partir de tratamento hidrotérmico de gibsita em presença de soluções aquosas contendo alcoóis e/ou tensoativos: etanol + CTAB (brometo de cetiltrimetil amônio) (YANAGISAWA *et al.*, 2007); CTAB (LIU *et al.*, 2008); isopropanol ou carbonato de sódio (JING *et al.*, 2011).

Essas morfologias, já apresentadas anteriormente na revisão bibliográfica desta Tese, são chamadas por esses autores de nanoplacas (“*nanosheets*”), e os seus agregados são chamados de “*flower-like superstructures*”.

Figura 69 – Imagens de MEV de partículas da gibsita após tratamento hidrotérmico em solução aquosa de ácido acético por 24h: **(a)** na parte superior da imagem, partícula característica de gibsita observada no material autoclavado, e, na parte central, partícula de gibsita bastante transformada, com a superfície recoberta de cristais lamelares de boemita ;**(b)** e **(c)** partículas de gibsita apresentando cristais lamelares de boemita em alguns pontos de suas superfícies; **(d)** quatro partículas de gibsita, três com quase nenhuma alteração aparente e uma já apresentando muitos cristais lamelares de boemita em sua superfície.

(Micrografias realizadas para esta Tese no NUPEGEL-CENA-USP).

Também como nas sínteses hidrotérmicas somente com água destilada, na maioria dos casos os cristais de boemita aparecem isolados ou em pequenos agregados na superfície das partículas de gibsita não

transformada. No entanto, em alguns poucos casos, como o mostrado na Figura 69a (pequena partícula de gibsita na parte central da imagem), uma partícula original de gibsita sofre uma transformação muito mais extensa em boemita; igualmente nesses casos, com os dados que foram obtidos nesta Tese não foi possível determinar qual a causa do fenômeno.

As Figuras 70a-e mostram imagens de MEV de partículas do material obtido a partir do tratamento hidrotérmico da gibsita em solução aquosa de ácido acético por 48h. A transformação da gibsita em boemita nesse caso já é mais significativa, e aparentemente não ocorre de forma homogênea: algumas partículas de gibsita aparentemente são mais intensamente transformadas, sendo recobertas de cristais lamelares de boemita, enquanto outras aparentemente têm superfície que não seria “favorável” à nucleação de cristais de boemita, não apresentando cristais de boemita em sua superfície; isso pode ser observado nas Figuras 70a-b.

No caso do material autoclavado por 48h é observada, em muitas partículas de gibsita, uma estrutura que é típica de partículas que passam por um processo de ataque químico e dissolução (FRITSCH, 1988): essa estrutura é mostrada na área da Figura 70e colocada em destaque, aparecendo também em outras partículas nas Figuras 70a-b. Essa observação suporta a hipótese de que está ocorrendo durante o tratamento hidrotérmico um mecanismo de dissolução das partículas de gibsita, seguido da precipitação de cristais de boemita; esse mecanismo será discutido em mais detalhe adiante nesta Tese.

As Figuras 71a-c mostram imagens de MEV de partículas do material obtido a partir do tratamento hidrotérmico da gibsita em solução aquosa de ácido acético por 72h. A transformação da gibsita em boemita é ainda mais significativa, e novamente aparentemente não ocorre de forma homogênea: a maioria das partículas de gibsita são mais intensamente transformadas, sendo recobertas de cristais lamelares de boemita, enquanto algumas aparentemente tem superfície que não seria “favorável” à nucleação de cristais de boemita, apresentando principalmente dissolução,

com apenas poucos cristais de boemita em sua superfície; isso pode ser observado nas Figuras 70a e 70c.

Figura 70 – (a)-(d) Imagens de MEV de partículas de gibsita e de agregados de cristais lamelares de boemita no material originário de gibsita submetida a tratamento hidrotérmico em solução aquosa de ácido acético por 48h; **(e)** na área demarcada: detalhe de uma partícula de gibsita com indícios de uma estrutura gerada por processo de dissolução.

(Micrografias realizadas para esta Tese no NUPEGEL-CENA-USP).

As Figuras 72a-d mostram imagens de MEV de partículas do material obtido a partir do tratamento hidrotérmico da gibsita em solução aquosa de ácido acético por 168h. Não foram observadas partículas da gibsita original, sendo somente observados aglomerados de cristais de boemita como os mostrados na Figura 72a (mais comuns) e agregados como os mostrados na Figura 72d. Os agregados na Figura 72d são menos comuns, e lembram os que são encontrados nos materiais autoclavados por tempos menores. Os aglomerados mais comuns (mostrados na Figura 72a) poderiam resultar de agregados similares aos mostrados na Figura 72d nos quais poderia ter ocorrido uma “junção” dos cristais lamelares de boemita (que ainda podem ser distinguidos na parte central da Figura 72c).

É interessante ressaltar que o caráter lamelar da morfologia dos cristais de boemita formados a partir das sínteses hidrotérmicas nas quais havia a presença de ácido acético também é evidenciado pela intensidade excepcionalmente elevada da reflexão (020) nas curvas de difração de raios X.

Figura 71 – Imagens de MEV do material originário de gipsita após tratamento hidrotérmico em solução aquosa de ácido acético por 72h: **(a)** partícula de gipsita (esquerda) e agregado de cristais de boemita (direita); **(b)** detalhe do agregado de cristais de boemita da imagem (a); **(c)** detalhe de partícula de gipsita da imagem (a), mostrando estrutura de dissolução (em toda a partícula) e alguns cristais de boemita (na área colocada em evidência); agregado de cristais de boemita da imagem (a).

(Micrografias realizadas para esta Tese no NUPEGEL-CENA-USP).

Figura 72—Imagens de MEV do material originário de gibsita após tratamento hidrotérmico em solução aquosa de ácido acético por 168h: **(a)** agregados de cristais de boemita, os mais comumente encontrados no material, dando indicações de “junção” entre cristais lamelares de boemita; **(b)** detalhe da imagem (a); **(c)** detalhe da imagem (a) com maior aumento, mostrando na sua parte central indícios dos cristais lamelares que deram origem ao aglomerado; **(d)** agregado de partículas lamelares de boemita, de presença menos comum em relação aos aglomerados mostrados na imagem (a).

(Micrografias realizadas para esta Tese no NUPEGEL-CENA-USP).

Os materiais obtidos a partir de tratamento hidrotérmico de gibsita moída em moinho de alta energia em solução aquosa contendo ácido acético apresentam as mesmas morfologias observadas nos materiais obtidos em condições a partir da gibsita original, sem moagem. Imagens dos materiais autoclavados por 24h, 48h e 72h são apresentadas nas Figuras 73.

Figura 73—Imagens de MEV dos materiais originários de gipsita moída em moinho de alta energia após autoclavagem em solução aquosa de ácido acético: **(a)** partícula de gipsita, com alguns agregados de cristais de boemita em material autoclavado por 24h; **(b)** agregado de cristais de boemita em material autoclavado por 24h; **(c)** partícula de gipsita (direita) e agregado de partículas lamelares de boemita (esquerda) em material autoclavado por 48h; **(d)** agregado de cristais de boemita em material autoclavado por 72h; **(e)** detalhe da imagem (d).

(Micrografias realizadas para esta Tese no NUPEGEL-CENA-USP).

As Figuras 74a-c mostram imagens de MEV de partículas do material obtido a partir do tratamento hidrotérmico da gibsita em solução aquosa de ácido nítrico por 48h. A maioria das partículas observadas é da gibsita original, apresentando evidências de dissolução (Figura 74a). São observados também alguns cristais de boemita cúbicos na superfície de partículas de gibsita (região em destaque nas imagens das Figuras 74b-c).a morfologia desses cristais é a mesma daqueles observados nos materiais obtidos a partir da gibsita autoclavada em água destilada (Figura 65).

Figura 74– Imagens de partículas no material autoclavado por 48h na presença de solução aquosa de ácido nítrico: **(a)**Imagem de MEV de partícula de gibsita mostrando estrutura gerada por processo de dissolução (“degraus” que aparecem na superfície da partícula); **(b)**Partícula de gibsita mostrando cristais de boemita cúbicos na superfície; **(c)**Detalhe da partícula apresentada na imagem (b).

(Micrografias realizadas para esta Tese no NUPEGEL-CENA-USP).

Com o aumento do tempo de autoclavagem, aumenta a quantidade de cristais cúbicos de boemita, conforme mostrado nas imagens apresentadas nas Figuras 75a-b, referentes ao material obtido após autoclavagem por 96h. As partículas de gibsita original ainda são observadas, com os cristais de boemita em suas superfícies (Figura 75a, partícula à esquerda); pequenos aglomerados de cristais de boemita (Figura 75a, aglomerado à esquerda) e mesmo cristais individuais (Figura 75b) também podem ser vistos.

Figura 75– Imagens de partículas no material autoclavado por 96h na presença de solução aquosa de ácido nítrico: **(a)**Imagem de MEV de partícula de gibsita com cristais de boemita em sua superfície (à esquerda) e aglomerado de cristais de boemita (à direita); **(b)**Cristais individuais de boemita.

(Micrografias realizadas para esta Tese no NUPEGEL-CENA-USP).

Com o aumento subsequente do tempo de autoclavagem, aumenta a quantidade de cristais de boemita, de modo a serem observados no material apenas esses cristais, conforme mostrado nas imagens apresentadas nas Figuras 76a-c, referentes aos materiais obtidos após autoclavagens por 120h e 144h. Também aparecem nessas imagens indícios do início de um processo de “junção” de cristais Figura 76c

aparentemente análogo ao observado no caso do material produzido por tratamento hidrotérmico em água destilada por 168h (ver Figuras 68).

O material produzido após autoclavagem por 168h em solução aquosa contendo ácido nítrico é muito similar aos materiais produzidos a partir de tratamentos hidrotérmicos por 120h e 144h (Figura 77).

Figura 76—Imagens de MEV dos materiais originários de gipsita após autoclavagem em solução aquosa de ácido nítrico: **(a)** detalhe de aglomerado de cristais de boemita em material autoclavado por 120h; **(b)** aglomerado de cristais de boemita em material autoclavado por 144h; **(c)** aglomerado de cristais de boemita em material autoclavado por 144h, mostrando indícios de início de processo de “junção” de cristais (na parte superior do aglomerado).

(Micrografias realizadas para esta Tese no NUPEGEL-CENA-USP).

Figura 77– Imagem de aglomerado de cristais de boemita no material autoclavado por 168h na presença de solução aquosa de ácido nítrico, mostrando indícios de início de processo de “junção” de cristais.

(Micrografias realizadas para esta Tese no NUPEGEL-CENA-USP).

5.5.5 Determinação de área específica e porosidade

As determinações de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio na temperatura do nitrogênio líquido (77K) para cinco materiais escolhidos e o tratamento dos dados a elas referentes para determinação de área específica pelo método BET são apresentados a seguir. O objetivo dessas medidas foi o de colocar em evidência o efeito da morfologia lamelar que foi obtida para a boemita em uma propriedade de interesse tecnológico, a saber, a área específica.

A Figura 78 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção da gibsita comercial. Comparando essa figura com as Figuras 79 e 80, retiradas da literatura, pode-se observar que as isotermas de adsorção e dessorção obtidas a partir da gibsita são similares às do tipo IIb, característico de sólidos não porosos ou apresentando apenas macroporosidade (SING *et al.*, 1985; ROUQUEROL *et al.*, 1999).

Figuras 78 – Isotermas de adsorção e de dessorção de nitrogênio a 77K em amostra de gibsit comercial (*Hydrogard*). A morfologia das partículas desse material é mostrada na Figura 64.

Figura 79 – Subdivisão dos tipos I, II e IV de isotermas de adsorção de gás, reproduzida de ROUQUEROL *et al.* (1999).

Figura 80 – Tipos de curvas de histerese, reproduzida de SING *et al.* (1985).

A histerese observada nas isotermas da Figura 78 é do tipo H3, que pode ser interpretada segundo Sing e colaboradores como sendo obtida a

partir de um sólido formado por agregados lamelares, sendo os poros os espaços entre as partículas lamelares (poros em forma de fenda), e não havendo nesse caso microporosidade significativa (SING *et al.*, 1985).

Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K foram também determinadas para os materiais resultantes de tratamentos hidrotérmicos da gibsita por 48h e 72h, com e sem a presença de ácido acético no meio reacional. Esses materiais foram escolhidos para colocar em evidência o efeito da morfologia lamelar na área específica.

Todas as isotermas de adsorção e dessorção apresentaram a mesma forma, o que é um indicativo de que as isotermas efetivamente são um instrumento muito pobre para a estimativa da morfologia das partículas presentes no material analisado, uma vez que isotermas similares são obtidas a partir de materiais com morfologias de partícula completamente diferentes. Apenas para registro, as isotermas relativas ao material obtido pela autoclavagem da gibsita por 48h na presença de ácido acético (representativas de todos os materiais autoclavados analisados) são dadas na Figura 81.

Figura 81 – Isotermas de adsorção e de dessorção de nitrogênio a 77K em gibsita autoclavada por 48h na presença de ácido acético. A morfologia das partículas desse material é mostrada na Figura 70.

Os valores de área específica, calculados pelo método BET (multiponto) são dados na Tabela IV. Os aumentos expressivos nos valores

de área específica que são observados quando a morfologia da boemita produzida é lamelar ressaltam o interesse potencial do processo de produção de boemita a partir do tratamento hidrotérmico de gibsita na presença de ácido acético no meio reacional.

Tabela IX – Valores de Área Específica calculados pelo método BET (multiponto), obtidos a partir de amostras de materiais secos ao ar, moídos e passados em peneira ABNT #100.

Material	Área Específica BET (m ² /g)
Gibsita <i>Hydrogard</i>	3,20
Gibsita autoclavada por 48h <u>sem</u> ácido acético	1,83
Gibsita autoclavada por 48h <u>com</u> ácido acético	10,1
Gibsita autoclavada por 72h <u>com</u> ácido acético	29,0

5.5.6 Mecanismos da transformação hidrotérmica da gibsita em boemita

A transformação hidrotérmica da gibsita em boemita ao longo do tempo foi estudada nesta Tese 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 somente o efeito de um meio ácido sem a presença de íon acetato).

O primeiro caso a ser discutido será aquele em que o **meio reacional** é constituído somente por **água destilada**.

A transformação térmica da gibsita em boemita na presença de vapor d'água (ou seja, a transformação da gibsita em boemita em ambiente

hidrotérmico)⁵é conhecida há muito tempo (BROWN *et al.*, 1953; DE BOER *et al.*, 1954a, 1954b; YAMAGUCHI e SAKAMOTO, 1959; WEFERS e MISRA, 1987; INOUE *et al.*, 1989, MEHTA e KALSOTRA, 1991) e, apesar disso, continua a ser estudada nos tempos atuais (WINGATE *et al.*, 2012). A razão desse contínuo interesse encontra-se no fato de que esses dois compostos de alumínio são os principais compostos a partir dos quais se produz alumina, que por sua vez é matéria-prima de alumínio metálico. A matéria-prima mais empregada atualmente é a gibsita, e a utilização de boemita ao invés de gibsita poderia levar a uma significativa economia de energia no processo como um todo (WINGATE *et al.*, 2012).

A transformação da gibsita em boemita na presença somente de vapor d'água ocorre de uma de duas formas:

- o vapor de água pode estar presente na atmosfera que envolve as partículas em transformação, ou
- 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. Se as partículas forem pequenas a ponto de permitir o escape da água formada na desidroxilação, o que se forma é a alumina-chi (DE BOER *et al.*, 1954a, 1954b).

Em ambos os casos, a transformação hidrotérmica ocorre sem que haja alteração da morfologia dos cristais originais de gibsita.

No caso ora em discussão, não foi isso que aconteceu: no processo de tratamento hidrotérmico realizado somente na presença de água

⁵Uma transformação em condições hidrotérmicas é considerada nesta Tese como sendo uma transformação onde exista a presença de vapor d'água no meio reacional; esse vapor pode ser gerado pela própria decomposição da gibsita, não sendo necessária a presença inicial de água líquida no meio reacional. No entanto, todas as reações hidrotérmicas realizadas no trabalho experimental que resultou nesta Tese efetivamente foram conduzidas com a gibsita imersa inicialmente em meio aquoso.

destilada, os cristais de boemita apresentaram morfologia distinta (Figuras 65 a 68) daquela dos cristais de gibsita original (Figura 64), e foram encontrados indícios de dissolução em cristais de gibsita em cristais autoclavados (Figura 66e). O processo que deve estar ocorrendo, portanto, é um processo de dissolução-reprecipitação.

A gibsita é solúvel em meio aquoso, sendo a sua solubilidade favorecida pelo aumento da temperatura e por pHs com valores extremos, tanto ácidos, quanto básicos. A Figura 82 apresenta, de forma esquemática, o comportamento de solubilidade da gibsita em relação ao pH (WEFERS e MISRA, 1987). Outros fatores, tais como força iônica do meio, pressão no meio reacional e presença de íons capazes de complexar o cátion alumínio, como o íon acetato podem afetar a solubilidade da gibsita. As Figuras 83 e 84 mostram duas das muitas curvas de solubilidade da gibsita existentes na literatura⁶.

Figura 82 –
Representação
esquemática da curva
de solubilidade da
gibsita em meio aquoso
dependendo do pH.

(reproduzido de Wefers e
Misra, 1987)

⁶Esse tema – a solubilidade da gibsita em meio aquoso – vem despertando a atenção da comunidade científica e tecnológica tanto pela importância do processo Bayer, que tem por base a dissolução de bauxitos (muitos bauxitos são gibsíticos) em meio aquoso alcalino, quanto pelo interesse em estudos geoquímicos relacionados com a mobilidade do Al^{3+} em solos.

Table I. SUMMARY OF Al³⁺ HYDROLYSIS BEHAVIOR AT 25°C

$$\log Q_{xy} = \log K_{xy} + aI^{1/2}/(1+I)^{1/2} + bm_x^*$$

Species or Phase	Log K _{xy}	a	b	Reference
Al(OH) ²⁺	-4.97	-2.044	0.52	a
Al(OH) ₂ ⁺	-9.3	-3.066	0.55	a
Al(OH) ₃ (aq)	-15.0	-3.066	0.45	a
Al(OH) ₄ ⁻	-23.12	-2.044	0.36	a, b
Al ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	-7.7	0	(0)	a
Al ₃ (OH) ₄ ⁵⁺	-13.94	1.022	(0)	a
Al ₁₃ O ₄ (OH) ₂₄ ⁷⁺	-98.73	-18.40	3.55	a
α-Al(OH) ₃ (log Q ₈₁₀)	7.97**	3.066	-0.45	a, b, c

^aBaes and Mesmer (1976)

^bKittrick (1966)

^cSingh (1974)

*m_x represents the molality of the medium salt

**log K₈₁₀

Figura 83 – Curva de solubilidade de gibbsite, determinada a 25°C e pressão atmosférica. As referências citadas na tabela são mencionadas na lista de referências desta Tese.

(reproduzida de HITCH et al., 1980)

Figura 84 – Curvas de solubilidade de gibbsite, determinadas a 80°C e pressão atmosférica, na ausência e na presença de íon acetato.

(reproduzida de FEIN, 1991)

Calculated 80°C gibbsite solubility, as a function of pH, in an acetate-free 0.1 molal NaCl fluid (solid curve), and in a 0.1 molal NaCl fluid with 10,000 ppm acetate (dashed curve).

A boemita também é solúvel em meio aquoso. Exemplos de trabalhos que tratam da solubilidade da boemita são os artigos de Bourcier e colaboradores (1993) e de Benezeth e colaboradores (1997), dos quais são reproduzidas curvas de solubilidade obtidas em duas temperaturas distintas (Figura 85).

Figura 85 – Curvas de solubilidade de boemita em relação ao pH: **(a)** obtida a 101,3°C, reproduzida de BENEZETH *et al.*, 1997; **(b)** obtida a 150°C, reproduzida de BOURCIER *et al.*, 1993.

Solubility profile of boehmite at 101.3°C and 0.03 mol.kg⁻¹ ionic strength. The symbols represent the individual experimental runs.

Não foram encontrados na literatura trabalhos que comparassem a solubilidade da gibsitita e a da boemita em meios aquosos nas mesmas condições hidrotérmicas empregadas nesta Tese. No entanto, Peryea e Kittrick (1988), estudando a solubilidade de óxidos e hidróxidos de alumínio a 25°C e 1atm, chegaram à conclusão que, ao menos nessas condições, a boemita seria mais estável termodinamicamente que a gibsitita. Verdes e colaboradores (1992), no entanto, mencionam que a estabilidade termodinâmica desses dois compostos é similar a 25°C.

Loh e colaboradores (2005) apresentam resultados de precipitação de boemita e de gibsitita a partir de licores de uma planta de produção de alumina pelo processo Bayer (um licor alcalino, portanto). A precipitação

dessas fases foi feita a partir da introdução de “sementes”, seja de gipsita, seja de boemita, e as sementes de boemita foram preparadas por meio de uma síntese hidrotérmica conduzida em uma autoclave mantida a 200°C por 4h, sendo gipsita e água os reagentes. Esse trabalho também é interessante por mencionar que a precipitação da gipsita é muito mais rápida do que a da boemita. No entanto, esses autores também afirmam que os experimentos de precipitação a partir de licores de processo Bayer com o emprego de “sementes” de boemita conduziram a um produto contendo predominantemente boemita, com menos de 1% de gipsita.

Na literatura foram encontrados alguns trabalhos mencionando a síntese hidrotérmica de boemita em meio aquoso. Bourcier e colaboradores (1993) mencionam a síntese de boemita por meio de uma transformação hidrotérmica de gipsita conduzida a 275°C durante uma noite (*“overnight”*) de aquecimento; a morfologia dos cristais de boemita que foram obtidos nesse estudo, mostrada na Figura 86, é muito semelhante à da que foi observada nesta Tese.

Tsuchida (2000) relata o estudo da síntese hidrotérmica de boemita a partir de gipsita, em meio aquoso, tendo sido estudada uma faixa de temperaturas entre 200°C e 300°C com intervalos de tempo de tratamento indo até 48h; a morfologia dos cristais de boemita obtidos, mostrada na Figura 87, também é muito semelhante à daquela que foi observada nesta Tese.

FIG. 1. SEM photomicrograph of (a) starting material gibbsite before hydrothermal treatment and (b) after conversion to boehmite in hydrothermal solution at 275°C. Scale bars are 10 μm long.

Figura 86 – Imagens de MEV de: (a) gibsita; (b) produto do tratamento hidrotérmico em água destilada da gibsita mostrada em (a), conduzido a 275°C durante uma noite.

(imagens reproduzidas de BOURCIER et al., 1993)

Figura 87 – Imagens de MEV de: (a) gibsita; (b) produto do tratamento hidrotérmico em água destilada da gibsita mostrada em (a), conduzido a 200°C por 3h.

(imagens reproduzidas de TSUCHIDA, 2000)

Com base nessas informações da literatura, um mecanismo qualitativo é proposto a seguir:

- ao longo do processo hidrotérmico, a gibsita é solubilizada, e espécies contendo alumínio são disponibilizadas ao meio reacional;
- como os cristais originais de gibsita são grandes, em paralelo à solubilização da gibsita ocorre a formação de cristais de boemita no seu seio dos cristais de gibsita;

- com a continuação do tratamento hidrotérmico, esses cristais de boemita agem como “sementes” para a precipitação de boemita a partir das espécies contendo alumínio presentes em solução; esse processo continua até que toda a gibsita seja dissolvida e ocorra a precipitação de todo alumínio disponível na forma de boemita.

Um esquema simplificado do mecanismo proposto é mostrado na Figura 88.

Figura 88 – 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.

O segundo caso a ser discutido será aquele em que **o meio reacional é constituído por uma solução aquosa de ácido nítrico**, uma vez que a morfologia dos cristais de boemita obtidos é idêntica à dos cristais produzidos quando apenas água destilada foi utilizada como meio reacional.

O mecanismo deve ser exatamente o mesmo. A observação feita por DRX de que em um tempo de autoclavagem de 120h já se atinge a completa transformação da gibsita (não são mais observadas reflexões da gibsita na curva de DRX, ver Figura 50) corrobora o mecanismo proposto, uma vez que, como indica a curva apresentada na Figura 83, em menores valores de pH (atingidos pela adição de ácido nítrico ao meio) a solubilidade da gibsita é maior. Assim sendo, em tempos menores de autoclavagem toda

a gibsita seria dissolvida, e a completa reprecipitação em boemita seria consequentemente atingida também em tempos menores.

A presença do íon nitrato, aparentemente, não tem nenhum efeito perturbador ao mecanismo proposto.

O terceiro caso a ser discutido será aquele em que o **meio reacional constituído por uma solução aquosa de ácido acético**. A morfologia dos cristais de boemita obtidos é distinta daquela encontrada nos dois casos que acabaram de ser discutidos: ela é lamelar, ou seja, os cristais têm apenas uma dimensão nanométrica (a espessura), enquanto as duas outras dimensões são micrométricas.

O mecanismo proposto deve ser similar ao que foi proposto no caso da autoclavagem do diacetato monobásico de alumínio (discutido no item 5.4.4 desta Tese): devido ao fato de que não foram observadas fibrilas no material produzido pelo tratamento hidrotérmico de gibsita em presença de ácido acético, é provável que as espécies contendo alumínio neste último caso sejam distintas daquelas presentes no caso do diacetato monobásico de alumínio. No entanto, o efeito da presença do íon acetato é o mesmo, sejam quais sejam as espécies contendo alumínio: para a obtenção da morfologia lamelar da boemita, considerando o conjunto de experimentos realizados nesta Tese, é necessária a presença do íon acetato no meio reacional. O íon acetato provavelmente apresenta um comportamento similar ao do tensoativo CTAB empregado por Liu e colaboradores (2008) para a obtenção de morfologia lamelar: ele forma complexos com as espécies contendo alumínio e com isso impede o crescimento tridimensional dos cristais de boemita, favorecendo o crescimento ao longo do plano AB.

Um esquema simplificado desse mecanismo proposto é mostrado na Figura 89.

Figura 89 – Esquema simplificado do mecanismo proposto para a transformação hidrotérmica de gibsita em “boemita2D” 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.

Como um resumo da discussão que acaba de ser feita, a Figura 90 apresenta uma representação esquemática dos dois tipos de morfologias que foram obtidos nas transformações hidrotérmicas de gibsita: “boemita 3D” a partir de autoclavagens realizadas em água destilada ou em solução aquosa de ácido nítrico, e “boemita 2D”, a partir de autoclavagens realizadas em meio aquoso contendo ácido acético.

Figura 90 – Representação esquemática dos dois tipos de morfologias que foram obtidos nas transformações hidrotérmicas de gibsita: “boemita 3D” a partir de autoclavagens realizadas em água destilada ou em solução aquosa de ácido nítrico; “boemita2D” a partir de autoclavagens realizadas em meio aquoso contendo ácido acético.

5.5.7 Conclusões Parciais: Síntese de boemita a partir de tratamentos hidrotérmicos de gibsita

Tendo em vista os resultados experimentais que acabam de ser apresentados, as seguintes conclusões podem ser tiradas:

- Por meio de algumas variantes de tratamentos hidrotérmicos realizados a partir de uma gibsita comercial sempre podem ser obtidos produtos nos quais a boemita ou foi a única fase identificada por DRX ou foi a fase amplamente majoritária (bastando manter-se o

tratamento hidrotérmico pelo tempo suficiente, que varia de acordo com a variante empregada).

- A morfologia dos cristais de boemita que são obtidos é dependente da presença ou não de ácido acético no meio reacional.
- Autoclavagens sem a presença de ácido acético – em água destilada ou em solução aquosa de ácido nítrico – resultam em cristais de boemita com hábito cúbico e com dimensões micrométricas (“**boemita 3D**”).
- Autoclavagens com a presença de ácido acético resultam em cristais lamelares de boemita, com espessuras nanométricas e dimensões no plano em escala micrométrica (“**boemita2D**”).

Exemplos de aplicações possíveis:

- para a “**boemita 3D**”: matéria-prima cerâmica para produção de aluminas de transição e α -alumina;
- para a “**boemita 2D**”: aplicações como nanocargas (seja na forma de boemita, seja na forma de uma alumina de transição) na produção de materiais compósitos de matriz polimérica ou de matriz metálica.

5.6 Boemita obtida pela síntese hidrotérmica de “*Gibbsite de Iodo*”

5.6.1 Considerações iniciais

Conforme mencionado anteriormente (item 2.2.4 desta Tese), um tipo especial de gibbsite, apresentando cristais lamelares muito finos, foi produzido no LMPSol: é a chamada “*gibbsite de iodo*”. O estudo desse material como precursor de boemita teve seu interesse baseado no fato de já possuir uma morfologia lamelar. As morfologias dos cristais na “*gibbsite de iodo*” e na gibbsite comercial *Hydrogard*, ambas utilizadas com precursores de boemita nesta Tese, são mostradas na Figura 91.

Figura 91 – (a) Imagem de MET de cristais lamelares bem formados de “gibbsite de iodo”; (b) Imagem de MEV de aglomerado espesso de cristais de gibbsite comercial *Hydrogard* (outras imagens dessa gibbsite podem ser vistas no item 5.5.4 desta Tese)

(MET adaptado de SOUZA SANTOS, H. et al., 2000; MEV realizado para esta Tese no NUPEGEL-CENA-USP).

5.6.2 Difração de raios-X

As curvas de DRX da “gibbsite de iodo” (material sintetizado e cedido pelo Prof. Pêrsio de Souza Santos) e dos pós dos produtos das autoclavagens dessa gibbsite por 24h, 48h e 72h (secos ao ar e moídos) com a presença de ácido acético no meio reacional são apresentadas na Figura 92.

Figura 92 – Curvas de DRX da “gibsite de iodo” e dos materiais resultantes das autoclavagens com a presença de ácido acético no meio reacional por tempos de 24h, 48h e 72h.

Pode-se observar que a partir de 24h – o menor tempo de síntese hidrotérmica utilizada – as reflexões são bem definidas e são todas de boemita, e assim ocorre com os dois outros tempos de autoclavagem. O tratamento hidrotérmico pelo tempo de 24h já é, portanto, suficiente para promover a transformação de toda a gibsite em boemita, o que não ocorre no caso da gibsite comercial *Hydrogard*. Isso certamente se deve ao fato da “gibsite de iodo” ser constituída de cristais extremamente finos, ao contrário da gibsite comercial.

5.6.3 Análise térmica diferencial

A Figura 93 apresenta as curvas de ATD da gibsite comercial *Hydrogard* e da “gibsite de iodo”. As duas curvas apresentam o evento endotérmico com mínimo na faixa de temperatura característica da gibsite, porém a “gibsite de iodo” apresenta o mínimo numa temperatura menor e um pico mais definido, o que reflete a sua característica de possuir cristais menores e muito mais finos, que tenderiam a sofrer sua desidroxilação mais facilmente.

Figura 93 – Curvas de ATD: (A) da gibsita comercial Hydrogard e (B) da “gibsita de iodo”. Ambas são representativas de gibsita.

Somente foi feita a análise térmica com uma gibsita de iodo autoclavada (72h), dada a diminuta quantidade de material disponível nas outras autoclavagens. A Figura 94 apresenta as curvas de ATD da “gibsita de iodo” e do material produzido a partir da autoclavagem por 72h.

A perda de massa observada por ATG para a “gibsita de iodo” foi de 35,6%, valor que está de acordo com o valor teórico da perda de massa para a gibsita, que é de 34,6%. O material autoclavado, que deve ser uma boemita segundo os resultados de DRX, apresentou uma perda de massa de 19,6%, que é bem superior à perda teórica para a boemita (que é de 15%). No entanto, as amostras não foram previamente secas antes da análise; se for descontada da perda total a perda de massa registrada até 200°C (que foi de 2,18%), chegar-se-á a uma perda total de 17,4%, valor bem mais próximo do teórico (uma diferença de 2,4% em relação ao teórico).

Figura 94 – Curvas de ATD: (a) da “gibbsite de iodo”; (b) do material produzido a partir da autoclavagem da “gibbsite de iodo” por 72h.

5.6.4 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 95 apresenta imagem de MEV de um aglomerado de partículas individualizadas que é típico do que é observado no material seco ao ar obtido a partir da autoclavagem (com a presença de ácido acético no meio reacional) da “gibbsite de iodo” por 24h; ao seu lado e para facilitar a comparação, é reproduzida uma imagem de MEV já apresentada anteriormente nesta Tese, obtida a partir do produto da gibbsite Hydrogard autoclavada em solução aquosa de ácido acético por 48h (item 5.5.4).

Figura 95 – Imagens de MEV de produtos de tratamentos hidrotérmicos de gibsitas em solução aquosa de ácido acético: à esquerda, de “gibbsite de iodo” autoclavada por 24h; à direita, de gibbsite *Hydrogard* autoclavada por 48h.

(Micrografias realizadas para esta Tese no NUPEGEL-CENA-USP)

O que se observa no material produzido a partir da “*gibbsite de iodo*” são aglomerados (ou agregados, não se sabe o grau de coesão das partículas individualizadas) de partículas lamelares que, a partir dos dados de DRX, sabe-se serem de boemita. O tipo de interação entre as partículas individualizadas nos dois materiais produzidos a partir das duas gibsites, em ambos os casos partículas lamelares, aparentemente é diferente: enquanto parecem predominar interações do tipo “face-a-face” no produto da “*gibbsite de iodo*”, no caso da gibsite *Hydrogard* as interações aparentemente são predominantemente do tipo “aresta-a-aresta”. No estágio atual da pesquisa que vem sendo realizada sobre esse tema e que resultou nesta Tese, ainda não há uma explicação para essa observação.

A Figura 96 apresenta imagens de MEV de um aglomerado de partículas individualizadas observado no material seco ao ar obtido a partir da autoclavagem (com a presença de ácido acético no meio reacional) da “*gibbsite de iodo*” por 48h. As morfologias observadas, tanto do aglomerado (Figura 96a), quanto das partículas individualizadas (Figura 96b), são similares às já observadas no material autoclavado por 24h. Apesar da similaridade, as partículas individualizadas aparecem como que “fundidas” em muitos aglomerados como o que foi apresentado em detalhe na Figura 96b; essa observação tanto pode ser produto de uma “junção” real das partículas, resultante do processo de autoclavagem, quanto pode ser simplesmente resultante de uma agregação ocorrida ao longo do processo de secagem.

A Figura 97 apresenta uma outra imagem de MEV obtida a partir do material autoclavado por 48h. Nessa imagem, na área indicada pelo círculo, são observadas partículas individualizadas relativamente isoladas. Na mesma figura é apresentada uma imagem de MET de cristais em formato de “ripa” de boemita bem cristalizada preparada por Souza Santos e colaboradores a partir da “*gibbsite de iodo*” por meio de tratamento hidrotérmico em solução de ácido acético a 200 °C por 72h – levando em conta que uma imagem de MET tem um caráter bidimensional, não seria

absurdo imaginar que o que é visto na região em destaque na imagem de MEV obtida a partir da “gibbsite de iodo” autoclavada por 48h poderia ser similar ao que é visto na imagem de MET – ripas finas, de perfil pseudo-hexagonal, sobrepostas.

(a)

Figura 96 – Imagens de MEV de aglomerado que é produto de tratamento hidrotérmico de “gibbsite de iodo” em solução aquosa de ácido acético por 48h; abaixo, detalhe da imagem com maior aumento, mostrando detalhes da microestrutura.

(Micrografias realizadas para esta Tese no NUPEGEL-CENA-USP)

(b)

Figura 97 – À esquerda: imagem de MEV de produto de tratamento hidrotérmico de “gibbsita de iodo” em solução aquosa de ácido acético, destacando região onde podem se vistos aglomerados menores e menos espessos de partículas individualizadas; à direita: imagem de MET de cristais em formato de “ripa” de boemita bem cristalizada preparados a partir de “gibbsita de iodo” autoclavada em solução de ácido acético a 200 °C por 72 horas.

(imagem de MEV realizada para esta Tese no NUPEGEL-CENA-USP; MET reproduzido de SOUZA SANTOS et al., 2009).)

5.6.5 Mecanismo da transformação hidrotérmica da “gibbsite de iodo” em boemita

A reação de transformação hidrotérmica da “gibbsite de iodo” em boemita por meio de tratamento hidrotérmico em solução aquosa de ácido acético provavelmente deve se dar seguindo o mesmo mecanismo já descrito no item 5.5.6 desta Tese para o caso da autoclavagem da gibbsite *Hydrogard* no mesmo meio.

A transformação hidrotérmica ocorre mais rapidamente no caso da “gibbsite de iodo” pelo fato de que suas partículas individualizadas são menores e muito mais finas do que as partículas da gibbsite *Hydrogard*.

A morfologia em lamelas muito finas da “gibbsite de iodo” pode ser a (ou pelo menos uma das) causa(s) da distinta microestrutura observada nos aglomerados de partículas neste caso (com aparentes interações face-a-face) em relação aos aglomerados observados nos produtos obtidos a partir da gibbsite *Hydrogard* (com aparentes interações aresta-a-aresta). O eventual mecanismo que seria responsável por essa diferença ainda é desconhecido.

5.6.6 Conclusões Parciais: Síntese de boemita a partir de tratamentos hidrotérmicos da “gibbsite de iodo”

Tendo em vista os resultados experimentais que acabam de ser apresentados, as seguintes conclusões podem ser tiradas:

- Por meio de tratamentos hidrotérmicos realizados a partir da “gibbsite de iodo” em meio aquoso contendo ácido acético podem ser obtidos produtos nos quais a boemita é a única fase identificada por DRX.
- A morfologia dos cristais de boemita que são obtidos é lamelar, com espessuras nanométricas (apesar de não ter sido possível uma estimativa mesmo qualitativa, as espessuras são visivelmente

nanométricas) e dimensões no plano em escala micrométrica (**“boemita 2D”**).

Exemplos de aplicações possíveis:

- aplicações como nanocargas (seja na forma de boemita, seja na forma de uma alumina de transição) na produção de materiais compósitos de matriz polimérica ou de matriz metálica;
- matéria-prima cerâmica para produção de aluminas de transição com morfologia lamelar ou para produção de corpos porosos de aluminas de transição;
- matéria-prima cerâmica para produção de α -alumina.

6 CONCLUSÕES

De forma sintética, as conclusões que podem ser tiradas da discussão dos dados experimentais são as seguintes:

- O objetivo de obter pseudoboemita fibrilar a partir de isopropóxido de alumínio em solução aquosa de ácido acético nas sínteses sol-gel foi alcançado, embora na síntese com maior tempo de envelhecimento térmico tenha ocorrido um fenômeno que não pôde ser explicado: a formação, juntamente com a pseudoboemita, de um acetato de alumínio (provavelmente o diacetato monohidróxido de alumínio).
- O objetivo de obter boemita como única fase cristalina presente (ou ao menos como fase cristalina majoritária) a partir de síntese hidrotérmica foi alcançado para todos os tipos de precursores estudados: pseudoboemita fibrilar, monohidróxido diacetato de alumínio, gibsita comercial e “gibsita de iodo”.
- O objetivo de se obter partículas individualizadas com uma ou duas dimensões nanométricas nos produtos das sínteses hidrotérmicas também foi atingido, tendo sido obtidas partículas individualizadas 1D (fibrilas) nas sínteses realizadas com os precursores pseudoboemita fibrilar e diacetato monohidróxido de alumínio, e partículas individualizadas 2D (placas) com as duas gibsitas (*Hydrogard* e “gibsita de iodo”) como precursores; há indícios de que também placas podem ser obtidas a partir do diacetato monohidróxido de alumínio como precursor.
- Duas observações originais foram feitas:
 - A preparação de boemita com morfologias 1D (fibrilas; duas dimensões nanométricas) e/ou 2D (placas; uma dimensão nanométrica) por meio de síntese hidrotérmica a partir de diacetato monohidróxido de alumínio em meio aquoso;
 - O efeito determinante da presença do íon acetato para a produção de boemita com morfologia 2D (placas) e espessura

nanométrica por meio de síntese hidrotérmica a partir de gibsita em meio aquoso contendo esse íon.

- Foram produzidos materiais nanométricos com potencialidades para aplicações industriais; os melhores candidatos dada a homogeneidade da morfologia das partículas obtidas foram:
 - Nanofibras de boemita a partir de síntese hidrotérmica utilizando diacetato monohidróxido de alumínio com precursor;
 - Nanoplacas de boemita a partir de síntese hidrotérmica utilizando gibsita com precursor.

RESUMO DAS MORFOLOGIAS OBSERVADAS

Pseudoboemita

Pseudoboemita envelhecida 24h

Pseudoboemita envelhecida 168h

PRECURSOR

Pseudoboemita

Pseudoboemita autoclavada 24h

Pseudoboemita autoclavada 168h

PRECURSOR

Diacetato
Monohidróxido
de Alumínio

Acetato autoclavado 48h

Acetato autoclavado 72h

PRECURSOR

Gibsita
Hydrogard
sem ácido
acético

Gibsita autoclavada 48h

Gibsita autoclavada 168h

PRECURSOR

Gibsite
Hydrogard
com ácido
acético

Gibsite autoclavada 48h

Gibsite autoclavada 72h

PRECURSOR

Gibsita
Hydrogard
com ácido
níttrico

Gibsita autoclavada 96h

Gibsita autoclavada 144h

PRECURSOR

*"Gibsita de
lodo"*

"Gibsita de iodo" autoclavada 24h

"Gibsita de iodo" autoclavada 48h

7 REFERÊNCIAS

- AKITT, J.W.; ELDERS, J.M.; FONTAINE, X.L.R.; KUNDU, A.K. **Multinuclear Magnetic Resonance Studies of the Hydrolysis of Aluminium(III). Part 10. Proton, Carbon-13, and Aluminium-27 Spectra of Aluminium Acetate at Very High Magnetic Field.** J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1897-1901, 1989.
- ALCOA. **HYDROGARD GP®. Catálogo de Produto Industrial.** Endereço: http://www.alcoa.com/brasil/pt/resources/pdf/download/alumina_hidratada/Hydrogard-GP.pdf. Consultado em fevereiro de 2013.
- AIROLDI, C; FARIAS, R. F. **Alcóxidos como Precursores na Síntese de Novos Materiais através do Processo Sol-gel.** Quim. Nova 27 (1); 84-88, 2004.
- ANFSTEN, N. J.; KAUFMANN, R.; DISLICH, H.; in: Proc. Int. Conf. on **Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites;** Hench, L. L.; Ulrich, D. R., Eds, Wiley, New York, 1984, p. 189.
- AYRAL, A.; DROGUET, J. C. **Alumina powders via a controlled precipitation of aluminim acetate.** Journal of Materials Research, 4 (4); 967-971, 1989.
- BENEZETH, P.; PALMER, D.A. WESOLOWSKI, D.J. **The aqueous chemistry of aluminum. A new approach to high-temperature solubility measurements.** Geothermics 26 (4), 465-484, 1997.
- BLETA, R.; ALPHONSE, P.; PIN, L.; GRESSIER, M.; MENU, M. J. **An efficient route to aqueous phase synthesis of nanocrystalline γ -Al₂O₃ with high porosity: from stable boehmite colloids to large pore mesoporous alumina.** J. Coll. Interf. Sci. 367, 120-128, 2012.

- BOISTELLE, R.; ASTIER, J.P. **Crystallization mechanisms in solution.** J. Crys. Growth 90, 14-30, 1988.
- BOURCIER, W.L.; KNAUSS, K.G.; JACKSON, K.J. **Aluminum hydrolysis constants to 250°C from boehmite solubility measurements.** Geochim. Cosmochim. Acta 51, 747-762, 1993.
- BRADLEY, D. C.; MEHROTRA, R. C.; GAUR, D. P.; **Metal Alkoxides.** Academic Press, New York, p. 209, 1978.
- BRINKER, J. C. AND SCHERER, G. W.; **Sol-gel science - The physics and chemistry of sol-gel processing.** London, Acad. Press; p. 839-880, 1990.
- BROWN, J.F.; CLARK, D.; ELLIOTT, W.W. **The thermal decomposition of alumina trihydrate, gibbsite.** J. Chem. Soc., 84-88, 1953.
- CABRERA, S.; HASKOURI, J. E.; ALAMO, J.; BELTRAÍN, A.; BELTRAÍN, D.; MENDIOROZ, S.; MARCOS, M. D.; AMORÓS, P. **Surfactant-Assisted Synthesis of Mesoporous Alumina Showing Continuously Adjustable Pore Sizes.** Adv. Mater., 11, 379, 1999.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.** 5ª ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC. 2002.
- CHANE-CHING J. Y. E KLEIN L. **Hydrolysis in the aluminum sec-butoxide-water-isopropyl alcohol system: I, rheology and gel structures.** J. Am. Ceram. Soc. 71 (1); p. 83-85, 1988.
- CHANG, Y.; TEO, J. J.; ZENG, H. C. **Formation of Colloidal CuO Nanocrystallites and Their Spherical Aggregation and Reductive Transformation to Hollow Cu₂O Nanospheres.** Langmuir 21, 1074-1079, 2005.

- CHRISTOPH, G. G., CORBATO, C. E., HOFFMANN, D. A., AND TOTTENHORST, R. T. **The Crystal Structure of Boehmite.** *Clays Clay Miner.* 27; 81-86, 1979.
- CLAR, C.; SCIAN, A.N.; AGLIETTI, E.F. **Synthesis and characterization of aluminum carboxylate gels.** *Thermochimica Acta* 407, 33-40, 2003.
- 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.
- DISLICH, H.; **Sol-Gel 1984-2004.** *J. Non-Cryst. Solids* 73; 599-612, 1985.
- FEIN, J. **Experimental study of aluminum-, calcium-, and magnesium-acetate complexing at 80°C.** *Geochimica Cosmochimica Acta* 55, 955-964, 1991.
- FREUNDLICH, H. **Colloid and capillary chemistry.** New York: Dutton. 883p., 390-521, 1922.
- FREUNDLICH, H. **Sols with non-spherical particles.** In: HOLMES, H. N. *Colloid Symposium Monograph. Chemical Catalog*, 2, 46-56, 1925.
- FRIPIAT, J. J., BOSMANS, H., AND 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.

- FRITSCH, E. **Morphologie des quartz d'une couverture ferrallitique dégradée par hydromorphie.** Cah. ORSTOM, sér. Pédol. 24(1), 3-15, 1988.
- FU, GAO-FENG; WANG, J.; XU, BING.;GAO, H.; XU, X.; CHENG, H. **Influence of hydrothermal temperature on structure and microstructure of boehmite.** Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 20, 221-225, 2010.
- GITZEN, W. H. **Alumina as a ceramic material.** Ohio: American Ceramic Society; 12-22, 1970.
- GUGLIELMI, M.; CARTURAN, G.; **Precursors for Sol Gel Precursors.** J. Non-Cryst. Solids 100; 16-30, 1988.
- HARDY, A. B.; GOWDA, G.; MCMAHON, T. J.; RIMAN, R. E.; RHINE, W. E.; BOWEN, H. K.; **Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics.** Wiley, New York, 1988. p. 407.
- HITCH, B.F.; MESMER, R.E.; BAES,C.F.; SWEETON, F.H. **The Solubility of Gibbsite (α -Al (OH)₃) in 1 Molal NaCl as a Function of pH and Temperature.** Oak Ridge National Laboratory. Documento ORNL-5623, 1980.
- ILER, R. K.; **The chemistry of silica.** Wiley, New York, 1979.
- INOUE, M.; KITAMURA, K.; TANINO, H.; NAKAYAMA, H.; INUI, T. **Alcoholothermal treatments of gibbsite: mechanisms for the formation of boehmite.** Clays and Clay Minerals 37(1), 71-80, 1989.
- IUPAC. **Ostwald ripening.** IUPAC Gold Book. Endereço: <http://goldbook.iupac.org/O04348.html>. Consultado em março de 2013.
- JING YANG, J.; FROST, R.L. **Synthesis and Characterization of Boehmite Nanofibers.** Research Letters in Inorganic Chemistry 2008, Article ID 602198, 4 pages, doi:10.1155/2008/602198.

- 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.
- KARAGEDOV, G.; FELTZ, A.; NEIDNIGHT, B.; **Preparation of cordierite ceramics by sol-gel technique.** J. Mater. Sci. 26; 6396-6400, 1991.
- KIM, F.; CONNOR, S.; SONG, H.; KUYKENDALL, T.; YANG, P. **Platonic Gold Nanocrystals.** Angew. Chem., Int. Ed., 43, 3673-3677, 2004.
- KITTRICK, J. A. **The Free Energy of Formation of Gibbsite and $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ from Solubility Measurements.** Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 30 (5), 595-598, 1966.
- KIYOHARA, P.K.; SOUZA SANTOS, H.; VIEIRA COELHO, A.C.; SOUZA SANTOS, P. **Structure, surface area and morphology of aluminas from thermal decomposition of $\text{Al}(\text{OH})\text{CH}_3\text{COO})_2$ crystals.** An. Acad. Bras. Ci. 72; 471-495, 2000.
- KLOPROGGE, J.T.; RUAN, H.D.; FROST, R.L. **Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspor.** J. Mat. Sci. 37, 1121-1129, 2002.
- KOLESOVA, V.A.; RYSKIN, Y.I. **Infrared absorption spectra of diaspor ($\alpha\text{-AlOOH}$), boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$) and GaOOH .** Zhurnal Strukturnoi Khimii (English Edition) 3(6), 680-684, 1962.
- KRIVORUCHKO, O. P.; BUYANOV, R. A.; FEDOROV, M. .A.; PLYASOVA, L. M. **Mechanism of formation of bayerite and pseudoboehmite.** Russian J. Inorg. Chem. 23 (7); 988-991, 1978.
- KUANG, X.; CAROTENUTO, G.; NICOLAIS, L.; MINGCHUA M.; HUANZHEN L.; SIQIANG H.; KENING Y.; DAOCHENG Y. **Preparation of γ -alumina precursors for metal reinforcement.** Applied Composite Materials 2, 245-255, 1995.

- LEROY, D. H., ed. **Alumina chemicals: science and technology handbook**. Wiley-American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.
- Liang, H.; Liu, L.; Yang, H.; Wei, J.; Yang, Z.; Yang, Y. **Controllable synthesis of γ -AlOOH micro/nanoarchitectures via a one-step solution route**. Crys. Eng. Comm. 13, 2445-2450, 2011.
- 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; 1297–1301, 2008.
- LIVAGE, J.; LEMERLE, J.; **Transition metal oxide gels and colloids**. J.; Ann. Rev. Sci. 12; 103-122, 1982.
- LOH, J.; VERNON, C.; LOAN, M.; BRODIE, G. **Boehmite vs. gibbsite precipitation**. in Kvande, H. (Ed.) Light Metals 2005. The Minerals, Metals & Materials Society, 203-208, 2005.
- MACKENZIE, R.C. **The Differential Thermal Investigation of Clays**. Mineralogical Society, Londres. 299-328, 1957.
- MACKENZIE, R. C.; FOLLET, E. A.; MELDAU, R. **The oxides of iron, aluminium and manganese**. In: GARD, J. (Ed.). Electron optical studies of clays. London: Mineralogical Society, 315-350, 1975.
- MACZURA, G.; GOODBOY, K. P.; KOENIG, J. J. **Aluminum oxides**. In: KIRK OTHMER'S Encyclopedia of Chemical Technology. 3rd ed. New York: Wiley 1; 221-243, 1980.
- MAKSIMOV, V. N.; SEMENENKO, K. N.; NAUMOVA, T. N. e NOVOBELOVA, A. V. **The aluminium acetates**. Russian J. Inorg. Chem. (Transl.) 5 (267), 1960.
- MEHTA, S.K.; KALSOTRA, A. **Kinetics and hydrothermal transformation of gibbsite**. Journal of Thermal Analysis 367, 267-275, 1991.

MEHTA, S.K.; KALSOTRA, A.; MURAT, M. **A new approach to phase transformations in gibbsite: the role of the crystallinity.** Thermochemica Acta 205 191-203, 1992.

MERCK MILLIPORE. **Hidroxi-acetato de alumínio (hidratado).** Informações de Produto Industrial. Endereço: http://www.merckmillipore.com/brazil/chemicals/hidroxi-acetato-de-aluminio-hidratado/MDA_CHEM-101071/p_lub.s1LDmgAAAEWCuEfVhTI. Consultado em março de 2013.

MISRA, C. **Industrial Alumina Chemicals.** ACS Monograph 184, American Chemical Society, Washington, 1986. ,p.48.

MISHRA, D.;ANAND, S.; PANDA, R.K.; DAS, R.P. **Hydrothermal preparation and characterization of boehmites.** Mater. Letters 42, 38–45, 2000.

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), 339-348, 1992.

MUSIC, S.; DRAGCEVIC, D.; POPOVIC, S.; VDOVIC, N. **Microstructural properties of boehmite formed under hydrothermal conditions.** Mat. Sci. Eng. B52, 145-153, 1998.

NAZAR L. F. E KLEIN L. C., **Early stages of alumina sol-gel formation in acidic media: an ^{27}Al nuclear magnetic resonance spectroscopy investigation.** J. Am. Ceram. Soc. 71 (2); C-85-C-87, 1988.

NEVES, R.F. **Desenvolvimento, em escala de laboratório, de um método para obtenção do gel de pseudoboemita fibrilar.** 143p. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 1986.

- NEVES, R.F. **Pseudoboemita fibrilar e boemita ripiforme: desenvolvimento de métodos de obtenção em escala de laboratório.** 161p. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 1991.
- 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; 1-12, 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.
- NEWSOME, J.W.; HEISER, H.W.; RUSSEL, A.S.; STUMPF, H.C. **Alumina Properties.** Alcoa Technical Paper no 10, Second Revision, Pittsburgh, Pennsylvania. 1960.
- 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.
- PALMER, D.A.; BELL, J.L.S. **Aluminum speciation and equilibria in aqueous solution: IV. A potentiometric study of aluminum acetate complexation in acidic NaCl brines to 150 °C.** Geochim. Cosmochim. Acta 58 (2), 651-659, 1994.
- PASTORIZA-SANTOS, I ; LIZ-MARZÁN, L. M. **N,N-Dimethylformamide as a Reaction Medium for Metal Nanoparticle Synthesis.** Adv. Funct. Mater., 19, 679-688, 2009.

- PASTORIZA-SANTOS, I.; LIZ-MARZÁN, L. M. **Synthesis of Silver Nanoprisms in DMF**. Nano Lett. 2, 903-905, 2002.
- PAULIK, F.; PAULIK, J. E ERDEY, L. **Determination of the purity content of bauxites by thermal methods**. Anal. Chim. Acta 29; 381-394, 1963.
- PERYEA, F.J.; KITTRICK, J.A. **Relative solubility of corundum, gibbsite, boehmite and diaspora at standard state conditions**. Clays Clay Min. 36 (5), 391-396, 1988.
- POPA, A. F.; ROSSIGNOL, S.; KAPPENSTEIN, C. **Ordered structure and preferred orientation of boehmite films prepared by the sol-gel method**. Journal of Non-Crystalline Solids 306, 169–174, 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**. J. Mat. Sci. Lett. 16, 1584-1587, 1997.
- RAVINDRANATHAN, P.; BREVAL, E.; KOMARNENI, S.; ROY, R. **Studies of. Polymeric (Pb(Mg 1/3 Nb 2/3)O₃ Gels**. Mater. Lett. B (5); 161-164, 1989.
- ROCHA, G.A. **Estudo comparativo entre aluminas preparadas a partir de diferentes precursores de pseudoboemita**. 99p. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2004.
- ROCHA G. A.; VIEIRA COELHO, A.C., SOUZA SANTOS, P. **Estudo e caracterização de sóis de pseudoboemita fibrilar obtidos em diferentes tempos de envelhecimento térmico**. Anais do 66º Congresso ABM; 1130-1141, 2011.
- ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J., SING, K. **Adsorption by Powders and Porous solids**. 1a ed. Academic Press, Londres, caps. 7 e 13, 1999.

RUSSELL, J. D., FARMER, V. C., AND LEWIS, D. G. (1978) **Lattice vibrations of boehmite (T-AlOOH): evidence for a C_{2v}^{12} rather than a D_{2h}^7 space group.** Spectrochim. Acta A, 34, 1151-1153.

SASOL. **Pural®/Catapal® High Purity Aluminas. Catálogo de Produtos Industriais.**

Endereço: http://www.sasoltechdata.com/tds/PURAL_CATAPAL.pdf.

Consultado em fevereiro de 2013.

SATO, T.; IKOMA, S.; OZAWA, F. **Thermal decomposition of organic basic aluminium salts – Formate and acetate.** Thermochemica Acta 75, 129-137, 1984.

SCHMAH, H. **Eine einfache Darstellung von gut durchgebildetem Bayerit.** Z. Naturforsch. 1; 323-324, 1946.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. **Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity.** Pure and Applied Chemistry 57; 603-619, 1985.

SOUZA SANTOS H., VALLEJO-FREIRE, A.; SOUZA SANTOS P. **Electron microscope studies on the aging of amorphous colloidal aluminum hydroxide.** Kolloid Zeitschrift 133; 101-107, 1953.

SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P. **Preparation of colloidal aluminium oxide monohydrate with anisometric particles.** Naturwissenschaften 44; 113-114, 1957.

SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P. **Electron microscope studies of the ageing of gels of thorium and aluminium molybdates.** Anais da Associação Brasileira de Química 18; 145-152, 1959.

- SOUZA SANTOS H., SOUZA SANTOS P. **Pseudomorphic formation of aluminas from fibrillar pseudoboehmite.** Materials Letters 13; 175-179, 1992.
- SOUZA SANTOS, H. **Formation of aluminas from boehmite crystals. Electron optical studies.** Acta Microscopica 7 (2); 1-11, 1998.
- SOUZA SANTOS, H.; KIYOHARA, P.K.; SOUZA SANTOS, P. **A route for synthesis of microcrystalline gibbsite in Na⁺ free medium.** Journal of Materials Science Letters 19; 1525-1527, 2000.
- SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P.; KIYOHARA, P.K. **Thermal transformations of star-shaped gibbsite microcrystals.** Acta Microscopica A; 379-380, 2001.
- SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P., KIYOHARA, P.K. **Electron optical study of star shaped gibbsite microcrystals.** In: Proceedings of the 12th International Clay Conference, Amsterdam, Elsevier, 489-495, 2003.
- SOUZA SANTOS H.; CAMPOS T.W.; SOUZA SANTOS P.; KIYOHARA, P.K. **Thermal phase sequences in gibbsite/kaolinite clay: electron microscopy studies.** Ceramics International 31; 1077-1084, 2005.
- SOUZA SANTOS H.; KIYOHARA P.K.; VIEIRA COELHO A.C.; SOUZA SANTOS, P. **Estudo por microscopia eletrônica das transformações durante a queima de argilas altamente aluminosas brasileiras.** Cerâmica 50 (322); 125-137, 2006.
- SOUZA SANTOS, P. **Estudos, ao microscópio eletrônico, da precipitação e do envelhecimento de hidróxido de alumínio coloidal.** 139p. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 1958.

- SOUZA SANTOS, P. **Óxidos e hidróxidos de alumínio como minerais naturais: uma revisão. Parte I: coríndon e esmeril.** Cerâmica 30 (180); 357-362, 1984.
- SOUZA SANTOS, P. **Óxidos e hidróxidos de alumínio naturais: uma revisão. Parte II - gibsita; baierita; nordstrandita.** Cerâmica.31 (182); 29-36, 1985a.
- SOUZA SANTOS, P. **Óxidos e hidróxidos de alumínio naturais: uma revisão. Parte III - boemita e diásporo.** Cerâmica 31 (183); 67-70, 1985b.
- SOUZA SANTOS, P. **Óxidos e hidróxidos de alumínio naturais: uma revisão. Parte IV - minerais “não-cristalinos”: cliaquita e polímeros naturais de hidróxido de alumínio.** Cerâmica 31 (186); 129-146, 1985c.
- SOUZA SANTOS, P. **Óxidos e hidróxidos de alumínio como minerais naturais: uma revisão. Parte V: argilas altamente aluminosas; bauxitos; solos lateríticos e lateritos.** Cerâmica 32 (192); 1-22, 1986.
- SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H.; NEVES, R.F. **Sobre o envelhecimento em meio aquoso de precipitados de hidróxido de alumínio tendo dimensões coloidais.** Cerâmica 36 (245); 120-126, 1990.
- SOUZA SANTOS, P.; NEVES, R.F.; SOUZA SANTOS, H. **Preparation of aqueous sols containing well-shaped boehmite crystals.** Colloid & Polymer Science 271; 197-200, 1993.
- SOUZA SANTOS, P.; FARIA, F.P.; KIYOHARA, P.K.; SOUZA SANTOS, H. **Caracterização do hidróxido de alumínio obtido por precipitação em meio homogêneo.** Cerâmica 42 (273); 10-20, 1996.

- 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; 16-20, 1997.
- SOUZA SANTOS, P.; KIYOHARA, P.K.; SOUZA SANTOS, H. **Morfologia dos cristais de monóxido de alumínio boemita: estudo por microscopia eletrônica.** Bol. Téc. Petrobrás 41; 45-63, 1998.
- SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H.; TOLEDO, S. P. **Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies.** Materials Research 3 (4); 104-114, 2000.
- 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 12 (4), 437-445, 2009.
- STUMPF, H.C.; RUSSEL, A.S.; NEWSOME, J. W.; TUCKER, C.M. **Thermal transformations of aluminas and alumina hydrates.** Ind. Eng. Chem. 42; 1398-1403, 1950.
- 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, 955-960, 2003.
- SWEEGERS, C.; CONINCK, H. C.; MEEKES, H.; ENCKEVOST, W. J. P.; HIRALAL, I. D. K.; RIJKEBOER, A. **Morphology, evolution and other characteristics of gibbsite crystals grown from pure and impure aqueous sodium aluminate solutions.** J. Crystal Growth 233; 567-582, 2001.

- TEIXEIRA, A. J. S; OREFICE, R. L., VASCONCELOS, W. L. **Obtenção de Géis de Alumina através do Processo Sol-gel via Isopropóxido de Alumínio.** Anais do 37º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba/PR, 1993.
- TETTENHORST, R; A. HOFMANN, D.A. **Crystal chemistry of boehmite.** Clays Clay Min. 28(5), 373-380, 1980.
- TEZAKI, K. **Scanning electron microscopic study of formation of gibbsite from plagioclase.** In: Papers of the Intitute for Thermal Spring Research. Okayama: Okayama University 45; 11-24, 1976.
- 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), 1553-1559, 1991.
- TODOR, D. N.; **Thermal Behaviou of Minerals.** Kent, Abacus Press. 107-108, 1976.
- TSUCHIDA, T. **Hydrothermal synthesis of submicrometer crystals of boehmite.** J. Eur. Cer. Soc. 20, 1759-1764, 2000.
- VERDES, G.; GOUT, R.; CASTET, S. **Thermodynamic properties of the aluminate ion and of bayerite, boehmite, diaspora and gibbsite.** Eur. J. Mineral. 4, 767-792, 1992.
- VIEIRA COELHO, A.C.; SOUZA SANTOS, H.; KIYOHARA, P.K.; MARCOS, K.N.P.; SOUZA SANTOS, P. **Surface area, crystal morphology and characterization of transition alumina powders from a new gibbsite precursor.** Materials Reseach 10 (2); 183-189, 2007.

- 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.** 369p. Tese de Livre-Docência. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. 2008.
- VIEIRA COELHO, A.C.; ROCHA, G.A.; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H.; KIYOHARA, P.K. **Specific Surface Area and Structures of Aluminas from Fibrillar Pseudoboehmite.** *Matéria*. 13(2), 329-341, 2008.
- WEFERS, K; MISRA, C. **Oxides and hydroxides of aluminum.** Alcoa Technical Paper nº19. Revised. Pennsylvania: Aluminum Company of America, 1987.
- WEFERS, K. **Nomenclature, preparation and properties of aluminum oxides, oxidehydroxides and trihydroxides.** In: HART, L. D.; LENSE, E. (Ed.). *Alumina Chemicals*. Ohio: American Ceramic Society, 13-22, 1990.
- 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.
- XAVIER, C.; KIYOHARA, P.K.; SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P. **Preparation of crystalline aluminum hydroxiformate and acetate using aluminum powder.** *An. Acad. Bras. Ci.* 70; 411-422, 1998.
- YAMAGUCHI, G.; SAKAMOTO, K. **Hydrothermal reaction of aluminumhydroxides.** *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 32, 696-699, 1959.
- YAMANE, M.; INOUE, S.; NAKAZAWA, K.; **Preparation of gels to obtain glasses of high homogeneity by low temperature synthesis.** *J. Non-Cryst. Solids* 48; 153-159, 1982.

YANAGISAWA, K. **Preparation of Single Crystals under Hydrothermal Conditions.** J. Ceram. Japan 113; 565-572, 2005.

YANAGISAWA, K.; GUSHI, D.; ONDA, A.; KAJIYOSHI, K. **Hydrothermal synthesis of boehmite plate crystals.** J. Cer. Soc. Jpn 115(12), 894-897, 2007.

YANG, J.; MA, J.; HUANG, Y. **Hydrothermal synthesis of monodisperse leaf-like boehmite nanosheets: transformation from irregular to regular morphology.** Materials Science Forum 694, 28-32, 2011.

YOLDAS, B. E.; **Hydrolysis of aluminum alkoxides and bayerite conversion,** J. Appl. Chem. Biotechnol.23 (11); 803-809, 1973.

YOLDAS, B. E.; **Effect of variations in polymerized oxides on sintering and crystalline transformations.** J. Am. Ceram. Soc..65 (8), 387-393, 1982.

ZHANG, J. T.; LIU, J. F.; PENG, Q.; WANG, X.; LI, Y. D. **Nearly Monodisperse Cu₂O and CuO Nanospheres: Preparation and Applications for Sensitive Gas Sensors.** Chem. Mater. 18, 867-871, 2006.

ZHU, X.; ZHU, J.; ZHOU, S.; LIU, Z.; MING, N.; HESSE, P. **BaTiO₃ nanocrystals: hydrothermal synthesis and structural characterization.** Journal of crystals growth 283; 553-562, 2005.