



ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE SÓIS DE PSEUDOBOEMITA FIBRILAR OBTIDOS EM DIFERENTES TEMPOS DE ENVELHECIMENTO TÉRMICO¹

Gisele de Araujo Rocha²
 Antonio Carlos Vieira Coelho³
 Pêrsio de Souza Santos⁴

Resumo

O monohidróxido de alumínio boemita, quer bem cristalizado, quer pseudoboemita, é precursor de aluminas de transição que são utilizadas comumente como catalisadores e adsorventes. A síntese foi realizada a partir de um alcóxido de alumínio em solução ácida à 88°C. Pós de pseudoboemita fibrilar foram obtidos por esse mesmo método de preparação, porém os sóis aquosos foram envelhecidos em diferentes tempos: 24, 48 e 168 horas. Essas três dispersões aquosas (sóis) foram secas ao ar, à temperatura ambiente, como membranas. O material foi caracterizado por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) por meio de técnicas de transmissão como complementação às Difrações de Raios-X (DRX) anteriormente realizadas. Os espectros e difratogramas são apresentados nesse trabalho. Nesse estudo percebe-se que a média do comprimento das fibrilas varia de acordo com a amostra, e os tamanhos aumentam com o tempo de envelhecimento térmico.

Palavras-chave: Pseudoboemita; Fibrilar; Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier; Difração de Raio X.

STUDY AND CHARACTERIZATION OF THE SUNS PSEUDOBOEHMITE OBTAINED AT DIFFERENT TIMES OF THERMAL AGING

Abstract

The monohydroxy aluminum boehmite, well crystallized or pseudoboehmite, is a precursor of transition aluminas that are commonly used as catalysts and adsorbents. The synthesis was performed from an aluminum alkoxide in acid solution at 88°C. Fibrillar pseudoboehmite powders were obtained by that method of preparation, however the aqueous sols were aged at different times: 24, 48 and 168 hours. These three aqueous dispersions (sols) were dried in air at room temperature, such as membranes. The material was characterized by Infrared Fourier Transform Spectroscopy (FTIR) through transmission techniques as a complement to X-Ray Diffraction (XRD) carried out previously. The spectra and XRD patterns are presented in this work. In this study it is observed that the average length of the fibrils varies according to sample sizes and increases with thermal aging time.

Key words: Pseudoboehmite; Fibrillar; Infrared Fourier transform spectroscopy; X-ray diffraction.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Mestre, Laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. E-Mail: gisele.rocha@usp.br

³ Doutor, LMPSol, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

⁴ Doutor, LMPSol, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

1 INTRODUÇÃO

Alumínio é o terceiro elemento, em abundância, na crosta terrestre; reage facilmente 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,⁽¹⁾ e dois de fórmula AlOOH – Boemita e Diásporo.⁽²⁾ 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”.

Pseudoboemita se trata de uma boemita com estrutura cristalina defeituosa e composição química próxima à de AlOOH ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 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 $6,7\text{Å}$ ($0,67\text{nm}$), em comparação com os $6,11\text{Å}$ ($0,611\text{nm}$) da boemita.⁽³⁾ A pseudoboemita fibrilar não é encontrada na natureza, sendo somente obtida por via sintética.

O hidróxido de alumínio que obedece a definição de pseudoboemita⁽³⁾ e que, examinado por microscopia eletrônica de transmissão, apresentava cristais com a forma de microfibrilas, passou a ser chamado “pseudoboemita fibrilar”.⁽⁴⁻⁶⁾

Conforme o método de síntese, tanto os microcristais de boemita, como os de pseudoboemita, apresentam uma variedade de morfologias diferentes. Uma revisão dessas morfologias, caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão, foi feita por Souza Santos, Kiyohara e Souza Santos.⁽⁷⁾

A grande dificuldade no entendimento dos mecanismos de formação dos géis de hidróxido de alumínio e na reprodutibilidade das propriedades das aluminas deles obtidos, está no grande número de variáveis, tais como temperatura, concentração dos reagentes, tempo e temperatura para lavagem e de envelhecimento, metodologia de preparação e natureza dos reagentes utilizados como matérias-primas de partida, que exercem influências significativas sobre as estrutura cristalinas e não-cristalinas dos hidróxidos obtidos.⁽⁸⁾

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 demonstrada na Figura 1.

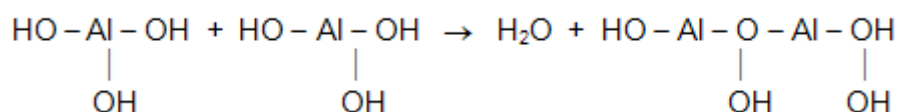


Figura 1. Reação de moléculas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ não-cristalino para obtenção de dímero do grupo AlOOH .⁽⁹⁾

Portanto, a molécula $\text{Al}(\text{OH})_3$ não-cristalina é um composto bifuncional; por reação química de polimerização do tipo policondensação pode produzir macromoléculas lineares longas. Esse polímero linear é a “pseudoboemita fibrilar”.

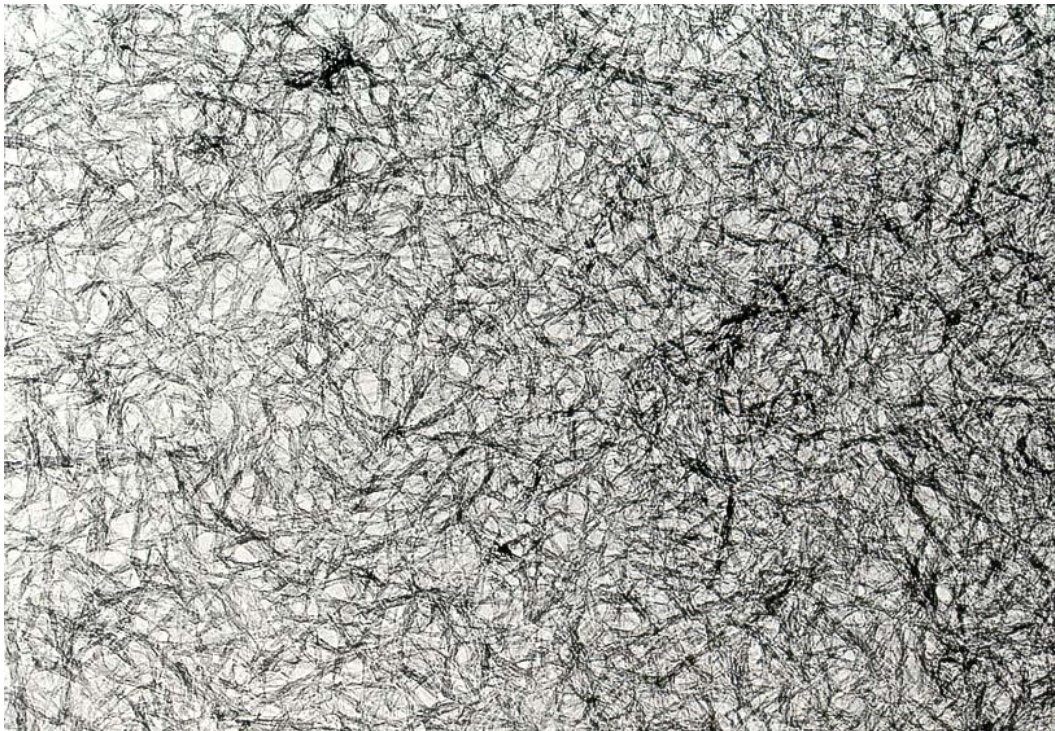
Na síntese de pseudoboemita fibrilar foi sugerido um mecanismo de polimerização que tinha como base a formação de um monômero, constituído por um monoacetato básico de alumínio, no qual o ânion acetato funciona como agente de bloqueio em uma das direções de crescimento do cristal e orientando a polimerização unidirecional, possibilitando assim a obtenção de materiais fibrilares.^(8,10-12)

O termo envelhecimento aplicado a precipitados de dimensões coloidais imersos em um meio líquido (geralmente aquoso), engloba todas as transformações físicas e químicas que os cristais ou as partículas não-cristalinas de um precipitado ou um gel podem sofrer com o passar do tempo.^(10,13)

O aspecto das fibrilas nos sóis de pseudoboemita com diferentes tempos de envelhecimento são apresentados nas Figuras 2, 3 e 4, através de micrografias eletrônicas de transmissão obtidas a partir de sóis de pseudoboemita envelhecidos termicamente por 24h, 48h e 168h respectivamente. 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 fibrilas.⁽⁹⁾

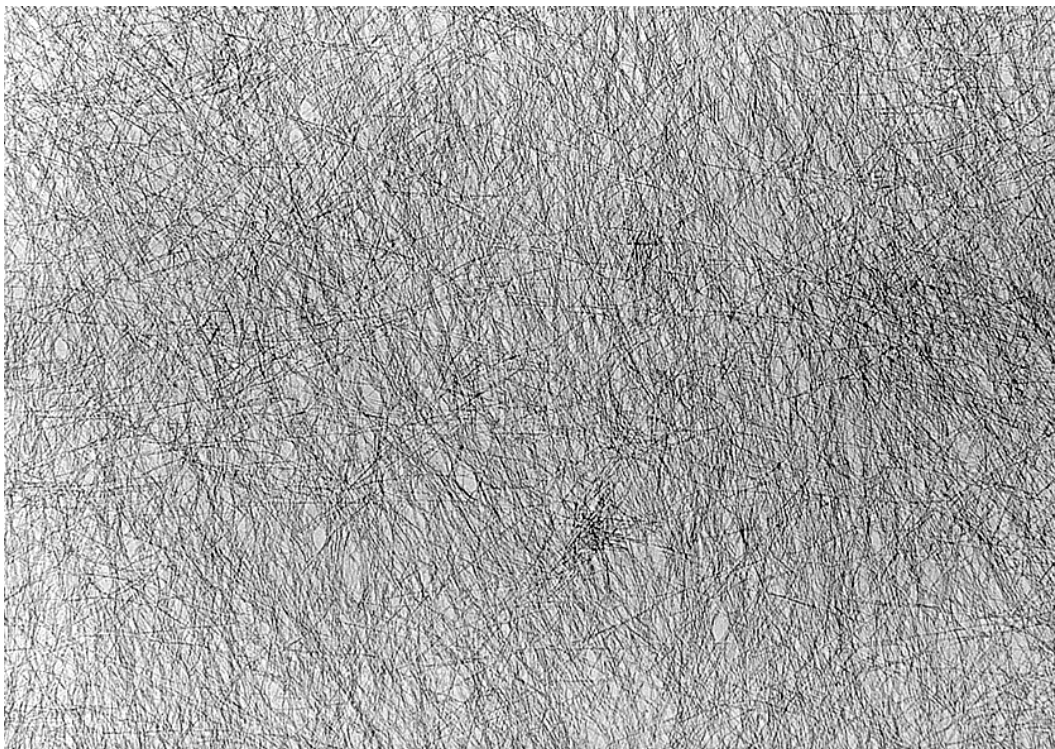


Figura 2. MET de uma rede de fibrilas obtida a partir de um sol envelhecido por 24h, material sintetizado via alumínio em pó em meio a ácido acético.⁽⁹⁾



— 0,10 μm

Figura 3. MET de uma rede de fibrilas obtida a partir de um sol envelhecido por 48h, material sintetizado via alumínio em pó em meio a ácido acético.⁽⁹⁾



— 0,10 μm

Figura 4. MET de uma rede de fibrilas obtida a partir de um sol envelhecido por 168h, material sintetizado via alumínio em pó em meio a ácido acético.⁽⁹⁾

O objetivo deste trabalho é o de descrever um método de preparação de sóis aquosos concentrados constituídos por fibrilas de pseudoboemita com diferentes



tempos de envelhecimento térmico e, compará-los através dos métodos de caracterização DRX e FTIR.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

Isopropóxido de alumínio $[(CH_3)_2CHO]_3Al$ com 98% de pureza, da Sigma-Aldrich; ácido acético glacial (HAc) com 97% de pureza, da F.Maia Ind. E Com. Ltda. Todos os materiais foram utilizados como recebidos.

2.2 Métodos

Sóis aquosos de pseudoboemita foram preparados a partir de uma modificação do método utilizado por Souza Santos e Souza Santos⁽¹⁴⁾ para a obtenção de pseudoboemita fibrilar a partir da reação entre isopropóxido de alumínio com ácido acético em meio aquoso. Foi utilizada a proporção de 1Al:1HAc:50H₂O; essa proporção de reagentes são as mesmas usadas por Chen-Ching e Klein,⁽¹⁵⁾ e Nazar e Klein⁽¹⁶⁾ no estudo dos primeiros estágios de envelhecimento de Al(OH)₃ em água. Para a preparação foram utilizadas 104,08 g de isopropóxido de alumínio.

A reação de síntese de pseudoboemita é conduzida em um balão de três bocas de 1L, 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 componente indicado acima.

A água e o ácido acético são introduzidos no balão; o sistema é isolado; a agitação e o aquecimento são ligados; a temperatura é regulada para 88°C±1°C. Após a temperatura atingida o isopropóxido de alumínio é adicionado. O sistema é isolado, com recirculação. A reação é imediata e o sol formado é mantido a 88°C±1°C, sob agitação contínua, por tempos de envelhecimento térmico de 24 horas, de 48 horas e de 168 horas para crescimento das fibrilas.

O material obtido na síntese foi seco ao ar, à temperatura ambiente em molde de poliestireno com ø10cm x 0,5cm (altura) para a formação de membranas. As amostras foram moídas em almofariz e passadas totalmente em peneira ABNT 140 (abertura de 106 µm).

2.3 Caracterização

Difração de Raios-X (DRX). O pó foi examinado em difratômetro de raios-X Philips X'Pert MPD equipado com fonte de cobre (radiação k_α). As análises foram conduzidas por passos de 0,02 (2θ), entre ângulos 2θ variando entre 2θ = 1° e 2θ = 90°. A caracterização do hidróxido de alumínio pseudoboemita foi feita com base nos estudos de Wefers e Misra,⁽¹⁷⁾ de Souza Santos e Souza Santos,⁽¹⁴⁾ nos dados de Maksimov et al.⁽¹⁸⁾ e nos arquivos do ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Para análise de FTIR foi utilizado o modelo Nicolet 6700 da Marca Thermo Fischer Scientific Ind., com capacidade de varredura de 400 a 4000 cm⁻¹ e resolução de 4cm⁻¹. O método empregado foi o de transmissão, com o uso de pastilhas de KBr. A caracterização

do hidróxido de alumínio pseudoboemita foi feita com base em Neves⁽⁸⁾ e em Ayrál e Droguet.⁽¹⁹⁾

As amostras utilizadas na análise de infravermelho são dos mesmos lotes analisados por difração de raios-x.

3 RESULTADOS

3.1 Difração de Raios-X (DRX)

Os resultados das análises realizadas por DRX são apresentados na Figura 5, onde os difratogramas das sínteses em diferentes tempos de envelhecimento térmico demonstram a diferença na cristalinidade dos materiais obtidos. Para amostras de 24 horas de envelhecimento térmico, as curvas de DRX são pouco definidas e os picos são praticamente inexistentes. Quando observamos as amostras de 24 horas, porém do material precipitado após alguns dias de síntese, onde o material original permaneceu em repouso e houve separação das fases e precipitação de um sólido branco, as reflexões ficam mais claras, e da mesma forma podemos observar esse fenômeno nos demais tempos de envelhecimento.

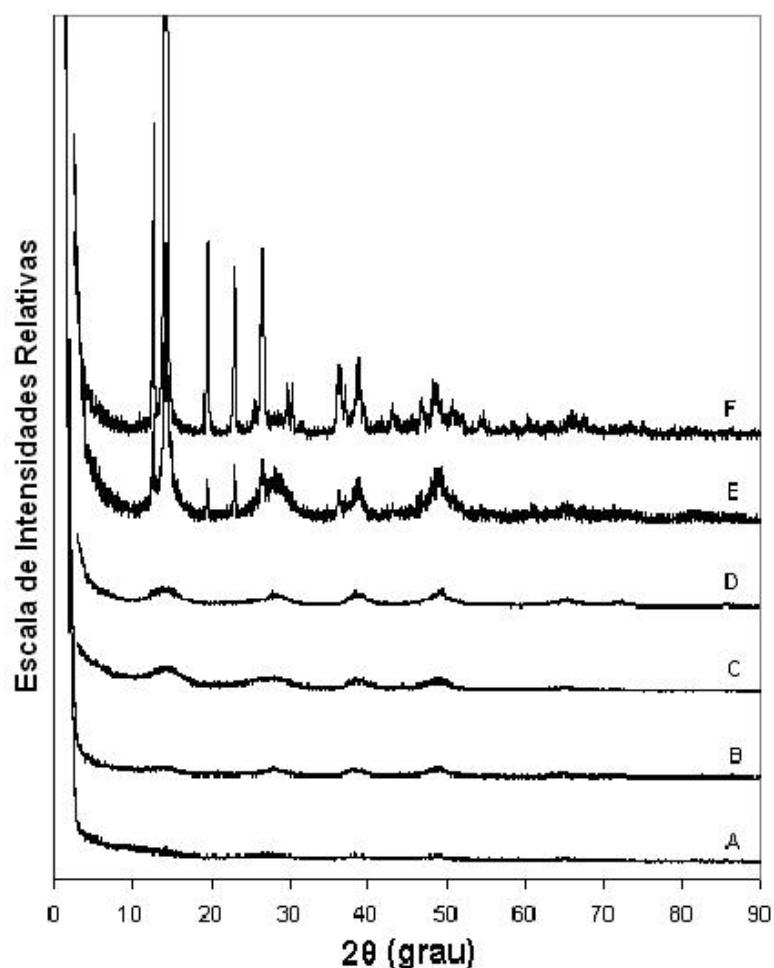


Figura 5. Curvas de DRX dos pós das membranas moídas das preparações de 24h (A), 48h (C) e 168h (E), secos ao ar, à temperatura ambiente, e seus respectivos precipitados: 24h (B), 48h (D) e 168h (F).

3.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros no infravermelho dos três materiais sintetizados (24 h, 48 h e 168 h) são apresentados na Figura 6. Uma maior definição e intensidade dos picos são percebidos com o aumento do tempo de envelhecimento térmico os materiais.

Os espectros desses materiais apresentam picos bem definidos na região de 1.600 cm^{-1} a 1.500 cm^{-1} , que caracterizam os materiais como sais carboxílicos de alumínio.

Observam-se também bandas na região de 3.400 cm^{-1} , que podem ser atribuídas à deformação axial *stretch vibrations* de O-H.

Verifica-se através dos espectrogramas uma diminuição significativa da intensidade do pico a 978 cm^{-1} dos materiais de 24 h e 48 h em relação ao de 168 h, o que indica uma diminuição dos números de grupos de OH livres nessas duas amostras.

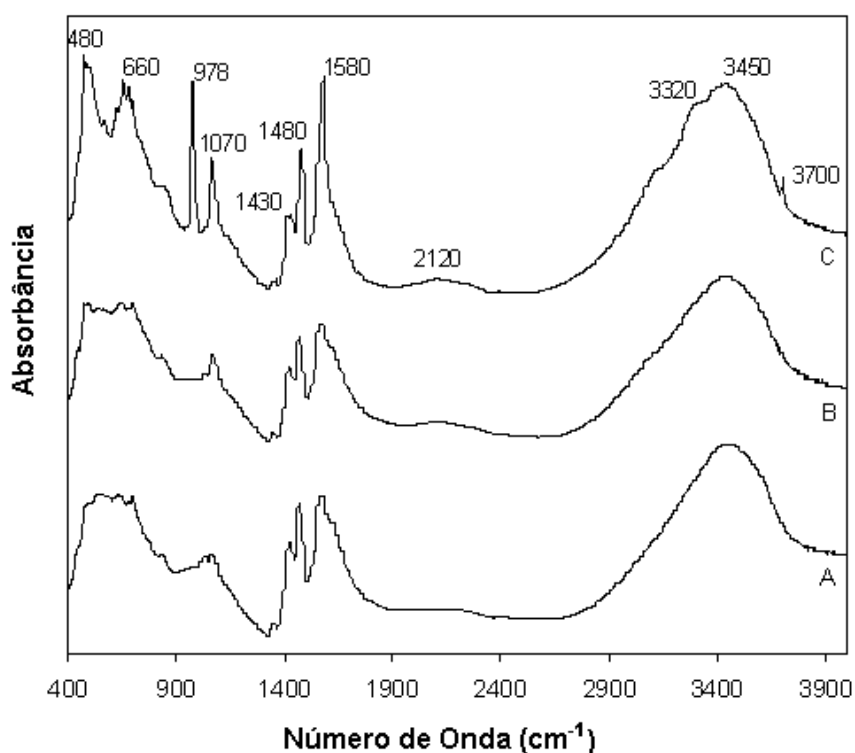


Figura 6. Espectros de infravermelho dos pós das membranas moídas das preparações de 24 h (A), 48 h (B) e 168 h (C), secos ao ar, à temperatura ambiente.

4 DISCUSSÃO

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 ,⁽¹⁴⁾ serviram de base para a interpretação do comportamento dos sóis aquosos (70g/L de AlOOH) de pseudoboemita fibrilar obtidos nesse trabalho.

4.1 MET

As partículas ou cristais desses sóis são fibrilas e seu comprimento aumenta com o tempo de envelhecimento térmico, conforme demonstra o estudo realizado por Souza Santos et al.,⁽²⁰⁾ que através de microscopia eletrônica de transmissão

conseguiu estimar os comprimentos das fibrilas em cada tempo de envelhecimento. Os valores da média aritmética dos comprimentos das fibrilas são as seguintes: 24 h = 53 nm, 48 h = 71 nm e 168 h = 450 nm. O diâmetro médio das fibrilas ficou em torno de 3,57 nm.

4.2 DRX

Baseado no trabalho de Souza Santos et al.,⁽²¹⁾ podemos comparar os picos de boemita bem cristalizada, Figura 7, e da pseudoboemita, Figura 8, com os resultados das análises realizadas nas amostras obtidas nesse trabalho, já demonstrados na Figura 5. Podemos perceber as diferenças entre a boemita bem cristalizada, que possui picos bem definidos, intensos e afilados, e da pseudoboemita, com picos mais largos e menos intensos, porém presentes em bandas muito próximas ou idênticas as reflexões da boemita. Os resultados obtidos através desse estudo também apresentam as mesmas reflexões, porém não tão bem definidas como a da pseudoboemita apresentada na Figura 8. Nota-se um aumento do afinamento dos picos com o aumento do tempo de envelhecimento de 24 h a 168 h; esse fato poderia ser interpretado, quer como devido ao crescimento dos monocristais, quer como aumento da ordem estrutural ou grau de cristalinidade.

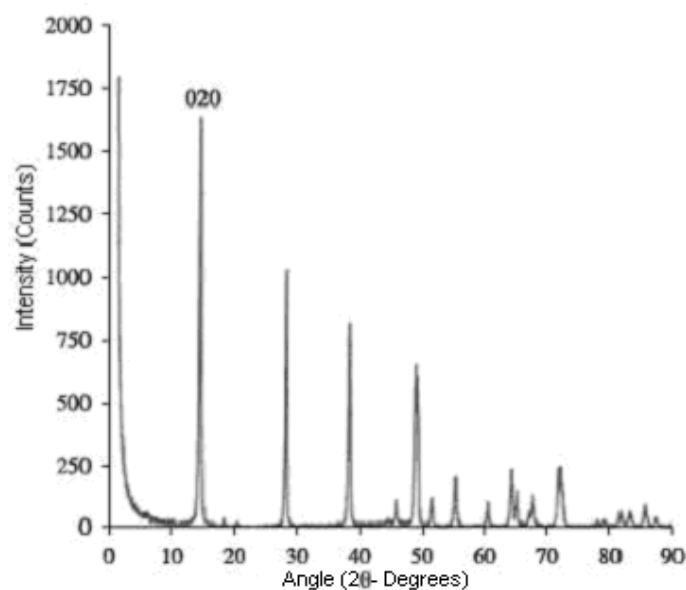


Figura 7. Curva de DRX de boemita bem cristalizada, que apresenta picos estreitos e intensos, especialmente na reflexão 020.⁽²¹⁾

Na análise dos dados de DRX obtidos com os valores apresentados por Maksimov⁽¹⁸⁾ na Tabela 1, podemos observar na amostra sintetizada com 168 horas de envelhecimento térmico (Tabela 2) vários picos coincidentes com a Tabela 1, o que indica claramente a presença de um acetato básico de alumínio nesse material. Isso reforça a idéia de que a formação de um monômero de acetato básico de alumínio seja responsável, durante a polimerização, pelo bloqueio de uma das direções de crescimento do cristal, o que orientaria a polimerização unidirecional e conseqüente obtenção de um material fibrilar.

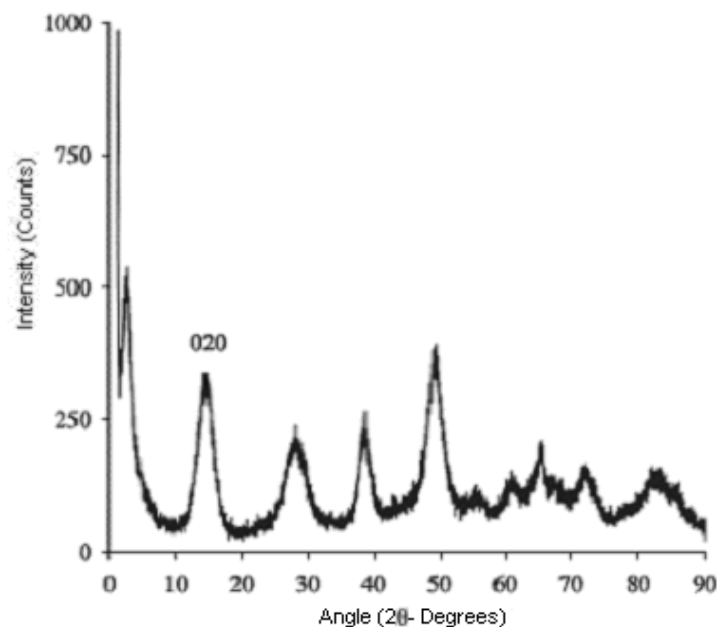


Figura 8. Curva de DRX de uma amostra de pseudoboemita, que apresenta picos mais largos e menos intensos, especialmente na reflexão 020.⁽²¹⁾

Tabela 1. Localização de picos de DRX em 2θ de um acetato básico de alumínio, cuja fórmula é $C_4H_7AlO_5$ ou $[(CH_3COO)_2Al(OH)]^{(18)}$

2θ (graus)	2θ (graus)	2θ (graus)	2θ (graus)
12.492	36.342	50.854	63.346
14.136	36.946	51.594	66.068
19.112	38.748	54.510	67.803
22.842	41.623	57.012	69.229
26.426	43.145	58.396	75.513
29.715	46.865	60.370	
30.378	48.650	61.615	

Tabela 2. Localização dos principais picos de DRX em 2θ da amostra sintetizada com 168 horas de envelhecimento térmico, que se assemelham aos das reflexões da Tabela 1

2θ (graus)	2θ (graus)	2θ (graus)
12.63	22.89	46.81
14.27	26,55	48.53
19.55	43.45	

4.3 FTIR

Os espectros dos três materiais sintetizados apresentam picos bem definidos na região de 1.600 cm^{-1} a 1.500 cm^{-1} , que caracterizam os materiais como sais carboxílicos de alumínio, já identificados por difração de raios-x como diacetato básico de alumínio. As Tabelas 3 e 4 apresentam as vibrações do íon carboxílico e do íon carboxilato.

Ayral e Droguet,⁽¹⁹⁾ também fornecem informações importantes para a confirmação da presença de um diacetato de alumínio na amostra analisada, como podemos ver na Tabela 5. A Figura 9 apresenta as estruturas dos grupos acetato ligados ao átomo de alumínio. Podemos concluir que existe a presença de um acetato de

alumínio do tipo quelato bidentato C com vibrações próximas à 1.460 cm^{-1} e 1.580 cm^{-1}

Segundo Saniger,⁽²²⁾ a presença de frequências vibracionais entre $680\text{--}500\text{ cm}^{-1}$, evidenciam a existência de um octaedro condensado AlO_6 .

Tabela 3. Frequências características do íon carboxílico no infravermelho⁽⁸⁾

Frequência (cm-1)	Intensidade	Atribuído a
3300	fraca	vibrações de estiramento O-H
1720-1700	forte	vibrações de estiramento simétrico C=O
1320-1210	média	vibrações de estiramento C-O
1440-1395	forte	vibrações de deformação O-H
~900	fraca	vibrações de estiramento O-H

Tabela 4. Frequências características do íon carboxilato no infravermelho⁽⁸⁾

Frequência (cm-1)	Intensidade	Atribuído a
1550-1650	forte	vibrações de estiramento assimétrico COO-
~1400	forte	vibrações de estiramento simétrico COO-
1280-1350	forte	vibrações de estiramento simétrico COO-
800-950	forte	vibrações de deformação COO-

Tabela 5. Frequências das vibrações de estiramento para ligações de carbono-oxigênio em acetatos de alumínio⁽¹⁹⁾

Arrangement	Vibration		
	$\nu_{\text{C=O}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{C-O}}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
Monodentate M	1670	1255	415

Arrangement	Vibration		
	$\nu_{\text{asym COO}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{sym COO}}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
Bidentate Chelating C	1580	1460	120
Bidentate Bridging B	1640	1410	230

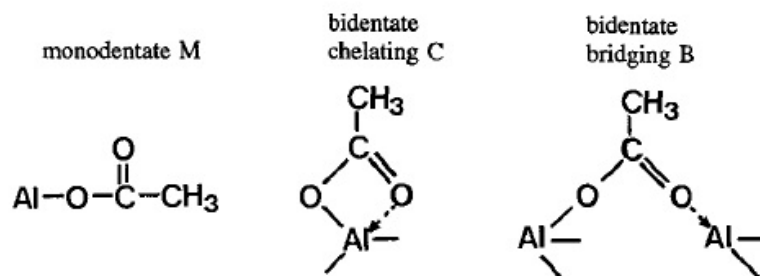


Figura 9. As várias estruturas dos grupos acetato ligados ao átomo de alumínio.⁽¹⁹⁾

5 CONCLUSÃO

Podem ser preparados sóis aquosos de pseudoboemita fibrilar, contendo 70 g/L de AlOOH , pela reação entre isopropóxido de alumínio e solução aquosa de ácido



acético. Esses sóis são preparados aquecendo os produtos da reação $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Al}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$ a $88 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, a volume constante, por tempo variando de 24h a 168h. As partículas constituintes desses sóis com idades de envelhecimento térmico variados, são de hidróxido de alumínio cristalino pseudoboemita. As partículas ou cristais desses sóis são fibrilas e seu comprimento aumenta com o tempo de envelhecimento térmico.

As técnicas de análise utilizadas, DRX e FTIR, além da MET que foi demonstrada em estudos anteriores, são extremamente úteis na identificação e caracterização da pseudoboemita fibrilar e, na confirmação dos mecanismos de reação propostos para a formação das fibrilas.

Agradecimentos

Agradecemos o apoio financeiro concedido pela CAPES.

REFERÊNCIAS

- 1 SOUZA SANTOS, P. Óxidos e hidróxidos de alumínio naturais: uma revisão. Parte II - gibsitita; baierita; nordstrandita. *Cerâmica* v.31, n.182, p. 29-36, 1985.
- 2 SOUZA SANTOS, P. Óxidos e hidróxidos de alumínio naturais: uma revisão. Parte III - boemita e diásporo. *Cerâmica* v.31, n.183, p. 67-70, 1985.
- 3 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.
- 4 ILLER, R.K. Fibrillar colloidal boehmite; progressive conversion to gamma, theta and alpha aluminas. *J. Am. Ceram. Soc.* 44; p. 618-624, 1961.
- 5 ILLER, R.K. Effect of silica on transformations of fibrillar colloidal boehmite and gamma alumina. *J. Am. Ceram. Soc.* 47; p. 339-341, 1964.
- 6 GASTUCHE, M.C.; HERBILLON, A. Étude des gels d'alumine: cristallisation en milieu désionisé. *Bull. Soc. Chim. France* 28; p. 1404-1412, 1962.
- 7 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; p. 45-63, 1998.
- 8 NEVES, R. F. Pseudoboemita fibrilar e boemita ripiforme: desenvolvimento de métodos de obtenção em escala de laboratório. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 1991.
- 9 ROCHA G. A. Estudo comparativo entre aluminas preparadas a partir de diferentes precursores de pseudoboemita, Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2004.
- 10 SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H.; NEVES, R. F. Sobre o envelhecimento em meio aquoso de precipitados de hidróxidos de alumínio tendo dimensões coloidais. *Cerâmica* v.36, n.245, 120, 1990.
- 11 NEVES, R. F. Desenvolvimento, em escala de laboratório, de um método para obtenção do gel de pseudoboemita fibrilar. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 1986.
- 12 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 (pseudo-boemita de morfologia fibrilar). *Cerâmica*: v.37, n.247, p.1-12, 1991.
- 13 KOLTHOFF, I. A.; SANDELL, E. B. *Textbook of qualitative analyses*. 93-109, 324 328, MacMillan, New York, 1947.



- 14 SOUZA SANTOS H., SOUZA SANTOS P. Pseudomorphic formation of aluminas from fibrillar pseudoboehmite. *Materials Letters* 13, 175-179, 1992.
- 15 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.
- 16 NAZAR L. F. e KLEIN L. C., Early stages of alumina sol-gel formation in acidic media: an ²⁷Al nuclear magnetic resonance spectroscopy investigation. *J. Am. Ceram. Soc.* 71, 2, C-85-C-87, 1988.
- 17 WEFERS K.; MISRA C. *Oxides and Hydroxides of Aluminium*, Alcoa Labs., Alcoa Center, Pennsylvania, EUA (1987) 50.
- 18 MAKSIMOV, V. N.; SEMENENKO, K. N.; NAUMOVA, T. N. e NOVOBELOVA, A. V. The aluminium acetates. *Russian J. Inorg. Chem. (Transl.)* 5, 267, 1960.
- 19 AYRAL, A.; DROGUET, J. C. Alumina powders via a controlled precipitation of aluminium acetate, *Journal of Materials Research*, v.4, Issue 4, p. 967-971, 1989.
- 20 SANTOS, P. S.; COELHO, A. C. V.; SANTOS, H. S. e KIYOHARA, P. K. Preparações de sóis aquosos de pseudoboemita com fibrilas de comprimentos diferentes. *Cerâmica*, São Paulo, v.55, n.334, p. 135-144, June 2009.
- 21 SANTOS, P. S.; COELHO, A. C. V.; SANTOS, H. S. e KIYOHARA, P. K. Hydrothermal synthesis of well-crystallised boehmite crystals of various shapes. *Mat. Res.*, São Carlos, v.12, n.4, 2009.
- 22 SANIGER, J. M. Al-O infrared vibrational frequencies of γ -alumina. *Materials Letters* 22, p.109-113, 1995.