



Tema: Materiais cerâmicos, compósitos e poliméricos

EFEITO DO ÍON ACETATO NA FORMAÇÃO DE CRISTAIS DE BOEMITA*

Ricardo Wilson Nastari Denigres Filho¹

Gisele de Araujo Rocha²

Célia Regina Montes³

Antonio Carlos Vieira Coelho⁴

Resumo

Durante estudos de síntese hidrotérmica (realizada em presença de ácido acético e em autoclave à temperatura de 160°C) com o propósito de obter-se boemita a partir de uma gibsitita comercial, observou-se uma morfologia diferenciada nos cristais de boemita obtidos: os mesmos apresentaram-se na forma de placas finas de perfil pseudo-hexagonal. No entanto, quando a síntese é conduzida nas mesmas condições de temperatura somente em água destilada, a morfologia da boemita formada é a de cristais cúbicos. No intuito de tentar entender o mecanismo do crescimento dos cristais de boemita na presença de íons acetato, foram realizadas novas sínteses, envolvendo o mesmo procedimento de preparação, porém variando os meios nos quais a reação ocorre. A partir de novas sínteses realizadas com acetato de potássio em meio aquoso neutro (pH=7) ou ácido (pH=2), foi observado que a presença do íon acetato no meio reacional é determinante para a obtenção da morfologia lamelar. A estrutura cristalina dos cristais obtidos foi caracterizada por DRX e a sua morfologia foi examinada por MEV.

Palavras-chave: Boemita; Síntese hidrotérmica; Difração de raios-X; Microscopia eletrônica de varredura.

ACETATE ION EFFECT ON THE BOEHMITE CRYSTALS FORMATION

Abstract

During studies regarding hydrothermal synthesis (performed in acetic acid presence and autoclaved at 160°C), with the purpose of obtaining boehmite from a commercial gibbsite, it was observed a distinct morphology on the crystals obtained: they were present in the form of thin plates of pseudo-hexagonal profile. However, when the synthesis is conducted in the same thermal conditions and only in presence of distilled water, the observed morphology is a cubic boehmite crystals. In order to try to understand the mechanism of crystal growth in the presence of acetate ions, new synthesis involving the same preparation procedure were performed, but with changes in the ways that which reaction occurs. From new synthesis performed with potassium acetate in aqueous neutral environment (pH = 7) or acidic (pH = 2), it was observed that the presence of acetate ion on the reaction medium is crucial in order to obtain a lamellar morphology. The crystalline structure of crystals obtained was characterized by XRD and morphology was examined by SEM.

Keywords: Boehmite; Hydrothermal synthesis; X-ray diffraction; Scanning electron microscopy.

¹ Engenharia de Produção, Tecnologia Mecânica, Mestre, Laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

² Engenharia de Materiais, Engenharia Química, Doutor, Professor Titular, Ensino, Faculdade Anhanguera de Piracicaba, Piracicaba, SP, Brasil.

³ Geofísica, Física, Doutor, Professora Doutora, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, Brasil.

⁴ Ciências Naturais Aplicadas, Engenharia Química, Doutor, Professor Associado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A boemita (γ -AlOOH) é amplamente usada como matéria-prima na produção de γ -Al₂O₃, para utilização como suportes de catalisador, catalisadores e adsorventes, e α -Al₂O₃, para utilização como peças mecânicas, isoladores, abrasivos, etc. [1]. A boemita é um dos oxi-hidróxidos de alumínio (AlOOH) mais estáveis a altas temperaturas em comparação com os tri-hidróxidos Al(OH)₃, tanto que gibsita Al(OH)₃ se transforma em boemita por tratamento hidrotérmico em torno de 100°C [2]. O método usual de preparação de “boemita bem cristalizada” é o de síntese hidrotérmica: aquecimento, em meio aquoso entre 170°C e 230°C, de cristais de gibsita Bayer [3]. O método de síntese hidrotérmica é um método útil para preparar pós cerâmicos que consistem em partículas com a morfologia controlada. Esse método tem sido amplamente utilizado para preparar os materiais inorgânicos tais como pós cerâmicos, cristais individuais e corpos solidificados. Nesse tipo de síntese, o tamanho e a forma das partículas podem ser controlados. Os produtos fabricados por esta técnica são frequentemente monocristais cujo tamanho de partícula pode estar desde nanômetros a centímetros [4]. Uma vez que a boemita é preparada a partir da fase líquida por precipitação e/ou métodos hidrotérmicos, condições experimentais tais como a fonte de alumínio, o agente precipitante, o pH da solução, a temperatura, as condições de envelhecimento e as condições de secagem, imagina-se que esses fatores devam influenciar o tamanho do cristalito do produto [5] e provavelmente, também, a sua morfologia. Na síntese de pseudoboemita fibrilar a partir da hidrólise de alumínio metálico em meio aquoso contendo ácido acético, objeto de trabalhos anteriores [6-9], foi sugerido um mecanismo de polimerização que tem como base a formação de uma espécie monomérica (um monoacetato básico de alumínio); segundo esse mecanismo, o ânion acetato funciona como uma espécie de “agente de bloqueio” em duas direções de crescimento das espécies poliméricas, orientando uma polimerização unidirecional, possibilitando assim a obtenção de materiais fibrilares [10-13]. A partir resultados obtidos nesse trabalho, o íon acetato (presente tanto no ácido acético, quanto no acetato de potássio), teria o mesmo efeito relatado na síntese de pseudoboemita no caso da síntese hidrotérmica utilizando a gibsita como fonte de alumínio.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

A gibsita comercial empregada para a síntese de boemita foi a Hydrogard-GP, fornecida pela ALCOA. Todos os outros reagentes empregados foram reagentes comerciais (Acetato de potássio, P.A.LabSynth Produtos para Laboratórios Ltda.; Ácido Acético glacial (HAc), F.Maia Ind. e Com.Ltda.; Ácido Nítrico com 65% de pureza, Sigma Aldrich). Todos os materiais foram utilizados como recebidos.

2.2 Métodos

Foram empregadas cinco diferentes metodologias de síntese, todas baseadas em tratamento hidrotérmico, conduzido em uma autoclave de aço com revestimento interno de PTFE com capacidade de 35 cm³, a 160°C, por um período de no mínimo 72 horas, todas as cinco metodologias foram feitas utilizando-se a gibsita comercial

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



como material base, sendo elas: (a) síntese somente em água (relação molar 1Al:50H₂O); (b) síntese em meio aquoso com presença de ácido acético (1Al:0,5HAc:50H₂O); (c) síntese em meio aquoso com presença de ácido nítrico (1Al:50H₂O pH=2,0); (d) síntese em meio aquoso com adição de acetato de potássio (1Al:0,5Ac:50H₂O); (e) síntese em meio aquoso acidificado com ácido nítrico, em presença de acetato de potássio (1Al:0,5Ac:50H₂O; pH=2,0). O resfriamento da autoclave após o tratamento hidrotérmico foi realizado de forma natural até a temperatura ambiente.

2.3 Caracterização

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. As amostras foram analisadas na forma de pós secos ao ar passados em peneira ABNT #140. O equipamento utilizado na análise de Difração de Raios-X (DRX) foi um difratômetro de raios-X Philips PW 1877 operado em potencial 40 kV, corrente de 40 mA, fonte de Cu (radiação K α , $\lambda=1,54186 \text{ \AA}$), com monocromador para eliminação da radiação K β , com varredura de passo 0,02°(2 θ) e tempo de acumulação de 1 s por passo, operando entre 3°(2 θ) e 90°(2 θ). As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (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), operando a 15 kV. Os dois equipamentos pertencem ao NUPEGEL/USP.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O trabalho de Santos et al. [14] sobre síntese hidrotérmica de cristais bem cristalizados de boemita de vários formatos, auxiliou na compreensão dos resultados encontrados nas análises de microscopia eletrônica de varredura, funcionando como um guia, tanto para a metodologia de síntese, como sendo uma referência para a morfologia das partículas obtidas. A temperatura de autoclavagem utilizada nos desenvolvimentos desse estudo (160°C) foi inferior a utilizada no trabalho mencionado (200°C), devido a limitações técnicas da autoclave empregada.

3.1 Difração de Raios-X (DRX)

Os resultados das análises realizadas por DRX são apresentados na Figura 1, onde as curvas de difração das amostras das diferentes sínteses demonstram a obtenção de boemita em todos os casos. No entanto, nas duas amostras contendo ácido nítrico e na amostra com ácido acético ainda são observados picos da gibsita, indicando que o tempo de reação hidrotérmica a 160°C, nesses casos, não foi suficiente para que fosse atingida a conversão total da gibsita em boemita. Também nesses casos as intensidades dos picos da boemita foram menores.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

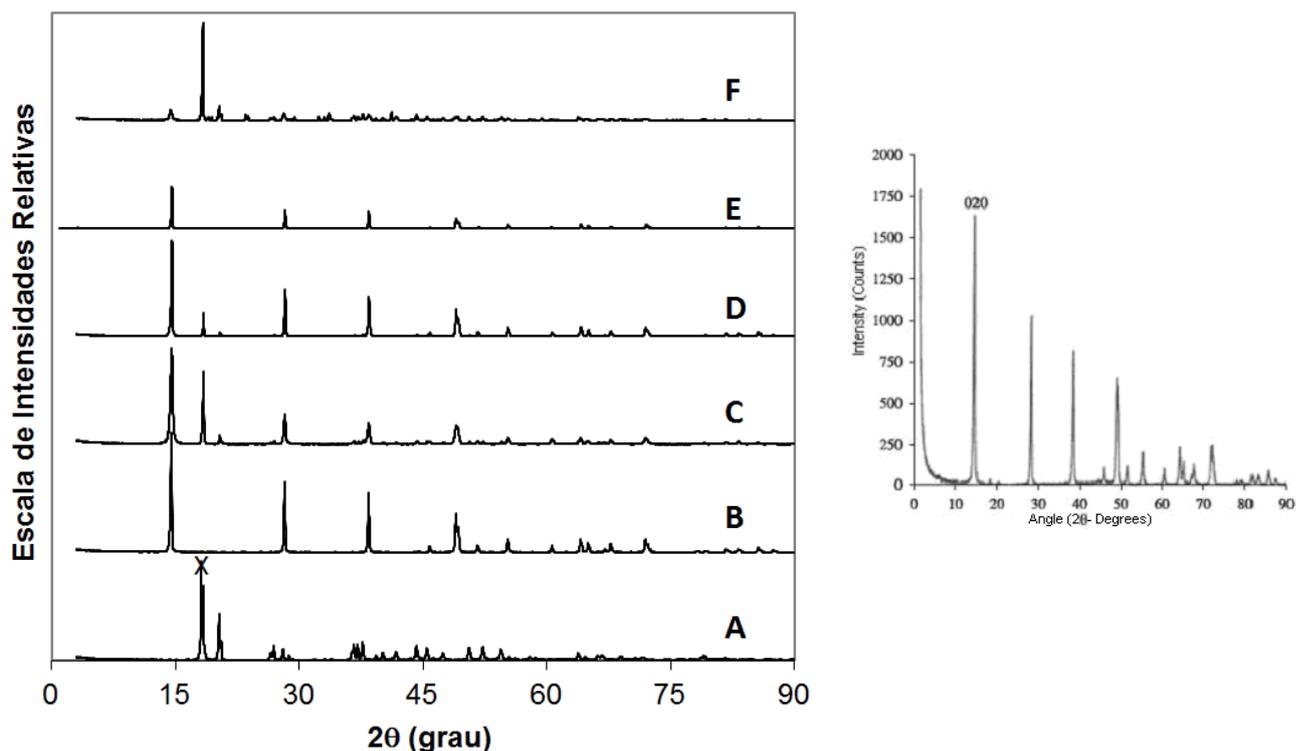


Figura 1. Curvas de DRX de gibsitita comercial (A) e dos pós das membranas moídas das preparações: somente em água (B); em meio aquoso com presença de ácido acético (C); em meio aquoso com presença de ácido nítrico (D); em meio aquoso com adição de acetato de potássio (E); em meio aquoso com adição de acetato de potássio em presença de ácido nítrico (F); e Curva de DRX de boemita bem cristalizada, que apresenta picos estreitos e intensos, especialmente na reflexão 020 (G)[14].

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 2 apresenta imagens de MEV típicas de amostras das diferentes sínteses estudadas neste trabalho. Pode ser observado que a morfologia das partículas de boemita variou conforme o meio em que a síntese foi realizada. Nas sínteses realizadas somente em água (B), em meio aquoso acidificado com ácido nítrico (D) e em meio aquoso não acidificado e com adição de acetato de potássio (E) foram observadas partículas de boemita com morfologias de cubos e paralelepípedos (que chamaremos a seguir de “boemita 3D”). Já nas sínteses onde o íon acetato está presente em um meio aquoso com pH ácido, é observada uma morfologia distinta, ripiforme, tanto nas partículas obtidas na síntese realizada em meio aquoso com presença de ácido acético (C), quanto naquelas provenientes da síntese em meio aquoso acidificado com ácido nítrico e com adição de acetato de potássio (F) (chamaremos essa morfologia de “boemita 2D e 1D” respectivamente).

A Figura 3 apresenta, de forma sintética, o mecanismo proposto (de dissolução e reprecipitação) para obtenção de “boemita 3D” a partir de síntese hidrotérmica em meio aquoso, em meio aquoso neutro em presença de acetato de potássio, e também em meio aquoso acidificado com ácido nítrico, mas sem a presença do íon acetato. Diferentemente do observado anteriormente proposto por Rocha [15], somente a presença do íon acetato talvez não seja determinante para a obtenção de uma morfologia diferente daquela da “boemita 3D”.

No entanto, a presença do íon acetato em meio aquoso com pH ácido seria determinante para a obtenção de morfologias distintas daquela da “boemita 3D”. Em

* Contribuição técnica ao 69^o Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14^o ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

trabalho anterior do grupo de pesquisa [15], partículas de boemita com morfologia lamelar (chamadas de “boemita 2D” – Figura 2C) foram observadas. Neste trabalho, quando a síntese foi realizada em meio ácido com a presença de íon acetato, boemita com morfologia ripiforme foi observada (Figura 2F). Um mecanismo para formação das boemitas 1D e 2D é apresentado na Figura 4.

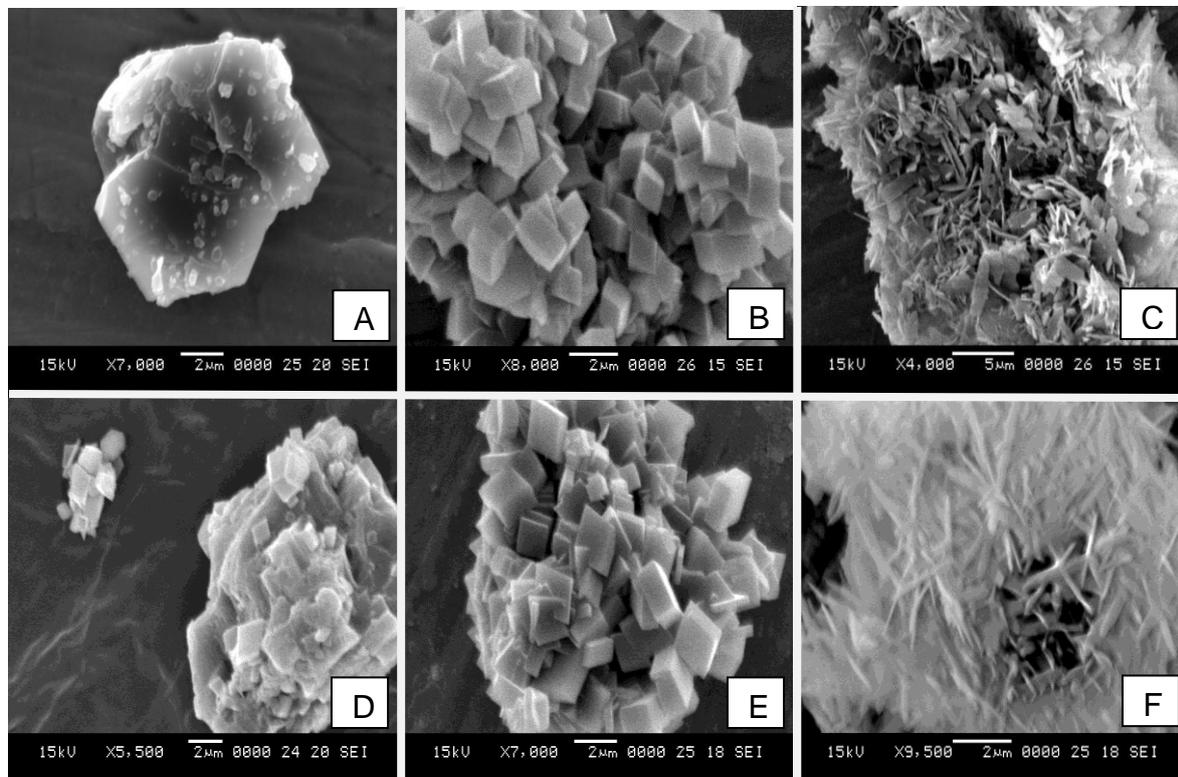


Figura 2. MEV da superfície de vários cristais de gibsita comercial (A)[15] e autoclavada: somente em água (B); em meio aquoso com presença de ácido acético (C); em meio aquoso com presença de ácido nítrico (D); em meio aquoso com adição de acetato de potássio (E); e em meio aquoso com adição de acetato de potássio em presença de ácido nítrico (F).

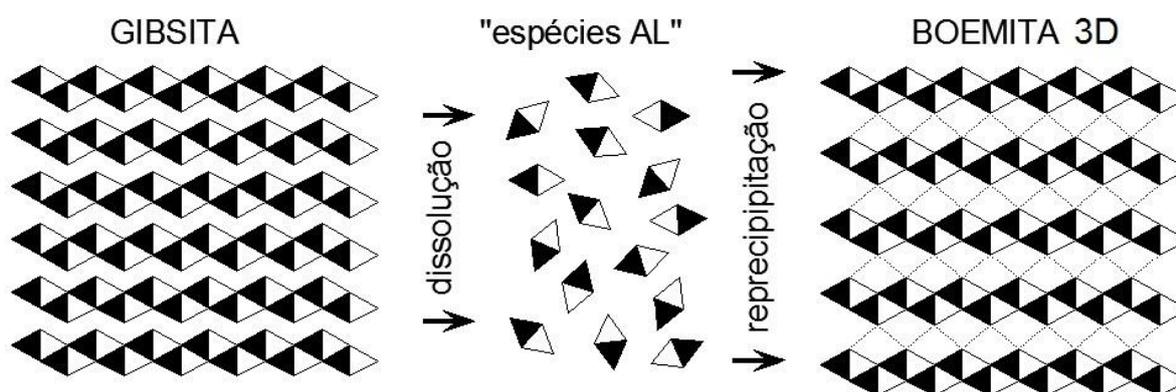


Figura 3 – Esquema simplificado do mecanismo proposto para a transformação hidrotérmica de gibsita em “boemita 3D” por um mecanismo de dissolução-reprecipitação. As chamadas “espécies Al” na figura são espécies químicas contendo alumínio, resultantes da dissolução da gibsita (Adaptado de Rocha [15])

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

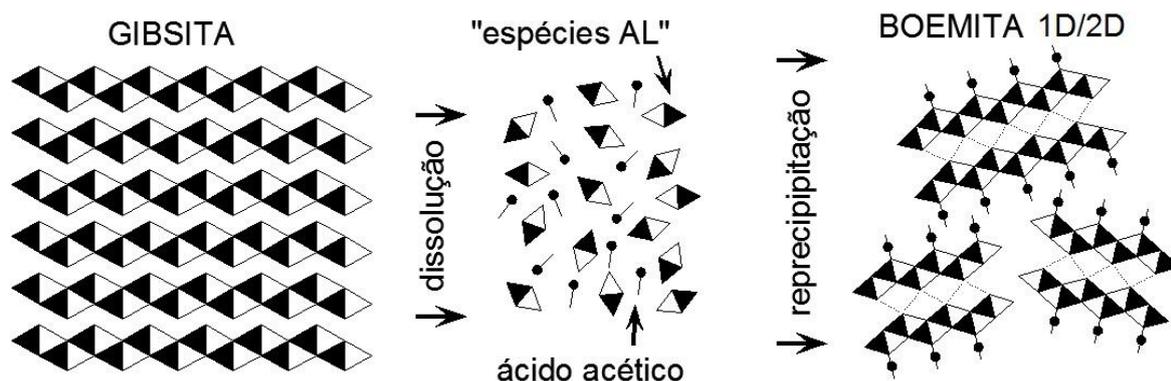


Figura 4 – Esquema simplificado do mecanismo proposto para a transformação hidrotérmica de gibsita em “boemita 1D/2D” por um mecanismo de dissolução-reprecipitação, em meio aquoso contendo ácido acético. As chamadas “espécies AL” na figura são espécies químicas contendo alumínio, resultantes da dissolução da gibsita (Adaptado de Rocha [15])

4 CONCLUSÃO

Quando realizamos a síntese hidrotérmica de gibsita somente em água, houve a formação de cubos e paralelepípedos, e se essa mesma autoclavagem for realizada com solução aquosa de ácido acético, temos uma mudança drástica na configuração dos cristais e, ocorre a formação de placas de perfil pseudo-hexagonal, com uma das dimensões na escala nanométrica, apresentando a morfologia lamelar. Novas sínteses foram realizadas para comprovar o efeito do íon acetato na formação dos cristais de boemita, tendo sido estabelecido a necessidade adicional de um meio ácido para que ocorra esse mecanismo de crescimento no formato ripiforme.

Agradecimentos

Agradecemos o apoio financeiro concedido pela CAPES, e ao auxílio técnico fornecido pela pesquisadora Débora Ayumi Ishida do NUPEGEL/USP.

REFERÊNCIAS

- 1 Leroy DH. Ed., Alumina chemicals: science and technology handbook. Wiley-American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.
- 2 Wefers K, Misra C. Oxides and Hydroxides of Aluminium, Alcoa Labs., Alcoa Center, Pennsylvania, EUA, 1987.
- 3 Misra C. Industrial Alumina Chemicals. ACS Monograph 184, American Chemical Society. 1986; Washington, p.48.
- 4 Yanagisawa, K. Preparation of Single Crystals under Hydrothermal Conditions. J. Ceram. Japan. 2005; 113; 565-572.
- 5 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. 2002, 253; 308-314.
- 6 Xavier C, Kiyohara PK, Santos HS, Santos PS. Preparation of crystalline aluminum hydroxiformate and acetate using aluminum powder. Anais Acad. Bras. Ciências. 1998, 70; 411-422.
- 7 Kiyohara PK, Santos HS, Vieira ACC, Santos PS. Structure, surface area and morphology of aluminas from thermal decomposition of $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ crystals. Anais Acad. Bras. Ciências, 2000, 72; 471-495.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



- 8 Rocha GA. 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.
- 9 Marcos KNP. Área específica, morfologia e estrutura de aluminas obtidas a partir de alguns precursores. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008.
- 10 Neves RF. 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.
- 11 Santos PS, Santos HS, Neves RF. Sobre o envelhecimento em meio aquoso de precipitados de hidróxidos de alumínio tendo dimensões coloidais. *Cerâmica*. 1990; 36 (245): 120.
- 12 Neves RF. 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; 1986.
- 13 Neves RF, 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*. 1991; 37 (247): 1-12.
- 14 Santos PS, Coelho ACV, Santos HS, Kiyohara PK. Hydrothermal synthesis of well-crystallised boehmite crystals of various shapes. *Materials. Research*. 2009, 12 (4), 437-445.
- 15 Rocha GA. Síntese e caracterização de hidróxidos de alumínio com duas dimensões nanométricas (morfologia fibrilar) ou com uma dimensão nanométrica (morfologia de placas/lâminas). Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; 2013.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.