



Tema: Materiais Cerâmicos, Compósitos e Poliméricos

EFEITO DO PRECURSOR NA FORMAÇÃO DE CRISTAIS DE BOEMITA*

Gisele de Araujo Rocha¹

Ricardo Wilson Nastari Denigres Filho²

Célia Regina Montes³

Antonio Carlos Vieira Coelho⁴

Pérsio de Souza Santos⁵

Resumo

A boemita é importante na preparação de catalisadores, adsorventes, revestimentos, alumina e materiais derivados de alumina quando porosidade e resistência mecânica são desejadas. Sob condições hidrotérmicas foram preparadas boemitas a partir de 3 precursores diferentes: de uma gibsite comercial, e de pseudoboemita fibrilar e de monohidróxido diacetato de alumínio, ambos sintetizados em laboratório. A síntese foi realizada em autoclave mantida à temperatura de 160°C, em diferentes tempos de envelhecimento térmico. Ao final do tempo de síntese, as dispersões foram secas ao ar, à temperatura ambiente. A diferença nos materiais sólidos de partida pode ter alguns efeitos na morfologia final do cristal de boemita, sendo esse o objetivo desse trabalho. A estrutura cristalina dos cristais obtidos foi caracterizada por DRX e a morfologia foi examinada por MEV.

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

PRECURSOR EFFECT ON BOEHMITE CRYSTAL FORMATION

Abstract

Boehmite is important in the preparation of catalysts, adsorbents, coatings, alumina and alumina-derived materials when porosity and mechanical strength are desired. Under hydrothermal conditions, boehmites were prepared from three different precursors: a commercial gibbsite, and fibrillar monohydroxide pseudoboehmite and aluminum diacetate, both synthesized in laboratory. The synthesis was conducted by autoclaving at a kept temperature of 160°C at different thermal aging times. At the end of the synthesis time, the dispersions were air dried at room temperature. The difference in the solid starting materials can have some effects on the final crystal morphology of boehmite, and that is this work objective. The crystal 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 Materiais, Engenharia Química, Doutor, Professor Titular, Ensino, Faculdade Anhanguera de Piracicaba, Piracicaba, SP, Brasil.

² Engenharia de Produção, Tecnologia Mecânica, Mestre, Laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 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, Laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

⁵ In Memoriam. Engenharia Química, Doutor, Professor Titular, Laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da 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

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 [1]. Devido a essa tendência, 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. 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 está em uma ampla gama desde nanômetro a centímetro [2]. A síntese hidrotérmica consiste em 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 [3]. A diferença nos materiais sólidos de partida pode ter alguns efeitos na morfologia final do cristal de boemita [4], e esse é o principal objetivo desse trabalho.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

A gibsita comercial empregada para a síntese de boemita foi a Hydrogard-GP, fornecida pela ALCOA. A pseudoboemita fibrilar utilizada foi obtida pela síntese apresentada por Rocha et al. [5]. O monohidróxido diacetato de alumínio, de fórmula $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{OO})_2$, foi gentilmente cedido pelo Prof. Dr. Pérsio de Souza Santos (in Memoriam); esse material foi sintetizado de acordo com o trabalho de Xavier et al. [6]. O ácido acético glacial (HAc) utilizado foi da F.Maia Ind. e Com. Ltda. Todos os materiais foram utilizados como recebidos.

2.2 Métodos

Foram realizadas autoclavagens com a gibsita comercial com adição de ácido acético, na relação molar: $\text{Al}:\text{HAc}:\text{H}_2\text{O} = 1:0,5:50$. A pseudoboemita fibrilar foi utilizada como obtida, em solução aquosa, a partir de amostras de 24h, 48h e 168 horas de envelhecimento térmico. A solução aquosa de monohidróxido diacetato de alumínio foi preparada de acordo com a relação molar $\text{Al}:\text{H}_2\text{O} = 1:50$. O tratamento hidrotérmico foi conduzido em uma autoclave de aço com revestimento interno de PTFE com capacidade de 35 cm^3 , e foi realizado à temperatura de 160°C por períodos de 24h, 48h, 72h e 168 horas (gibsita comercial e monohidróxido diacetato de alumínio) e de 48h e 168 horas para pseudoboemita fibrilar. A autoclave foi

* 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.



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.

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 $K\alpha$, $\lambda=1,54186 \text{ \AA}$), com monocromador para eliminação da radiação $K\beta$, com varredura de passo $0,02^\circ(2\theta)$ e tempo de acumulação de 1 s por passo, operando entre $3^\circ(2\theta)$ e $90^\circ(2\theta)$. 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 Souza Santos, P. et al. [7], sobre síntese hidrotérmica de cristais de boemita bem cristalizados de vários formatos, auxiliou na compreensão dos resultados. 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. As reflexões de boemita foram comparadas com a base de dados da ficha ICDD (International Center for Diffraction Data).

3.1 Difração de Raios-X (DRX)

A seguir são apresentados os dados obtidos nas análises de DRX, identificados pelo tipo de precursor utilizado.

3.1.1 Gibsita comercial

A Figura 1 apresenta as curvas de DRX da gibsita comercial original e de suas autoclavagens por períodos de 24 horas, 48 horas, 72 horas e 168 horas.

Podemos observar que após 72 horas de autoclavagem, os picos de boemita estão bem definidos e que algumas reflexões discretas de gibsita são percebidas, e em 168 horas teríamos a conversão completa em boemita.

* 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.

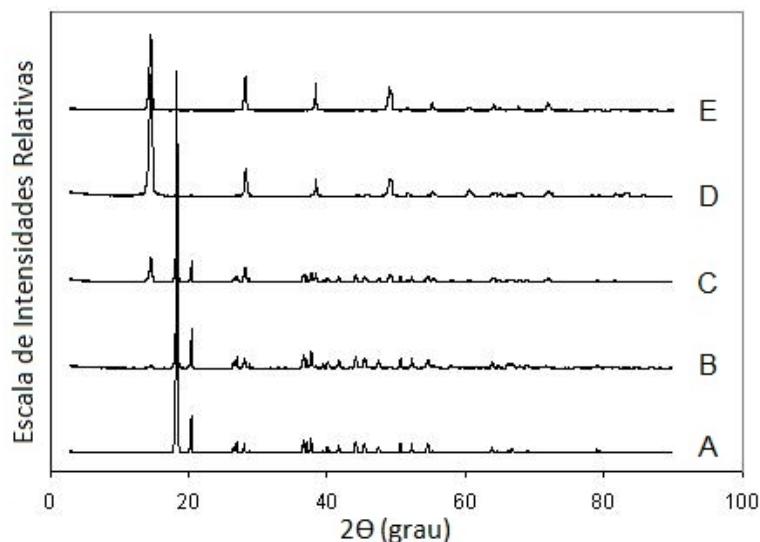


Figura 1. Curvas de DRX da gibsita comercial (A) e das autoclavagens desse material por tempos de: 24h (B), 48h (C), 72h (D) e 168h (E).

3.1.2 Pseudoboemita fibrilar

A Figura 2 apresenta as curvas de DRX das preparações de pseudoboemita fibrilar de 24h, 48h e 168 horas originais, que servem como referência para as autoclavagens realizadas. São observadas diferenças de intensidade e definição dos picos para amostras com maior tempo de envelhecimento térmico.

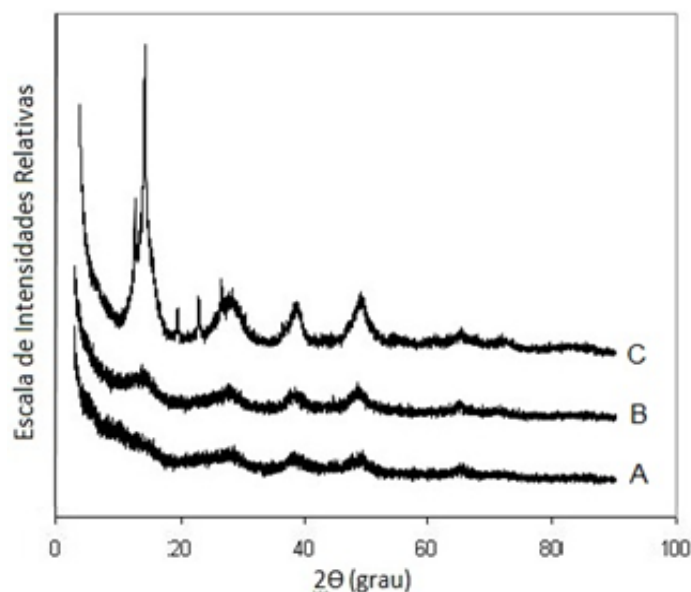


Figura 2. Curvas de DRX das preparações de 24h (A), 48h (B) e 168h (C) de pseudoboemita fibrilar.

As autoclavagens com tempo de envelhecimento térmico de 48 horas e 168 horas são apresentadas na Figura 3. Em todas as autoclavagens a transformação em boemita foi total para 48 horas, desde a preparação de 24 horas até a de 168 horas. Os picos das autoclavagens de preparações de 168 horas de envelhecimento térmico se apresentaram mais afilados e intensos do que as amostras obtidas a partir de preparações de 24 horas de envelhecimento térmico.

* 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.

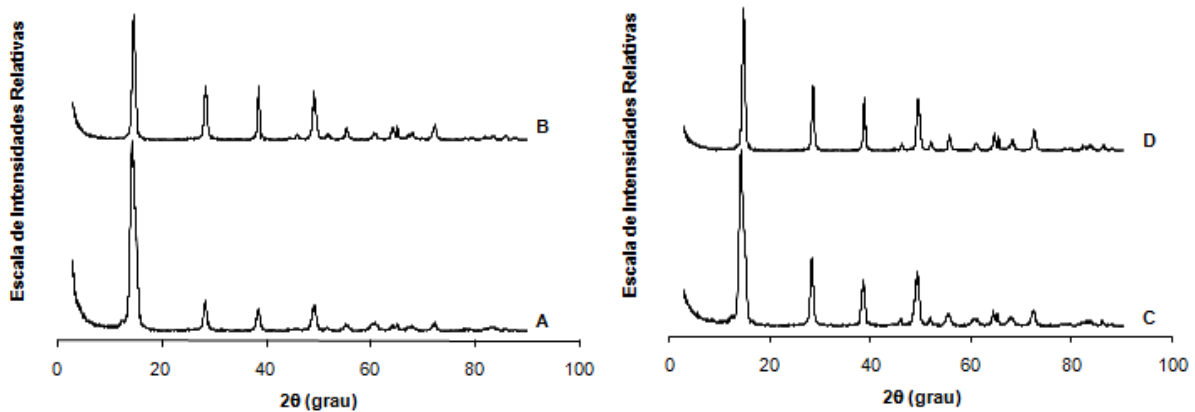


Figura 3. Curvas de DRX das autoclavagens de 48 h das preparações de pseudo-boemita 24h (A) e 168h (B) e, das autoclavagens de 168 h das preparações de pseudo-boemita 24h (C) e 168h (D).

3.1.3 Monohidróxido diacetato de alumínio

Na Figura 4 podemos observar as curvas de DRX das autoclavagens a partir do monohidróxido diacetato de alumínio. A autoclavagem de menor tempo (B) já apresenta no difratograma todos os picos de boemita, a dúvida se faz em relação ao pico de maior intensidade de gibsite, que pode estar mascarado no pico de maior intensidade da boemita, então não é possível afirmar a conversão de toda a gibsite em boemita, apenas com os dados de DRX, porém já seria um bom indicativo.

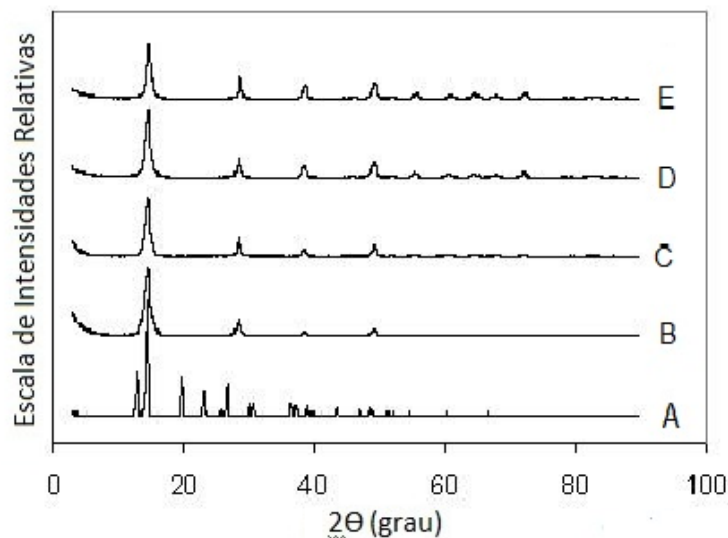


Figura 4. Curvas de DRX do monohidróxido diacetato de alumínio (A) e das autoclavagens desse material por tempos de: 24h (B), 48h (C), 72h (D) e 168h (E).

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figura 5, 6 e 7 apresentam 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 precursor utilizado em cada uma das sínteses. As amostras autoclavadas a partir de gibsite comercial resultaram em configuração ripiforme (Figura 5). As amostras autoclavadas a partir de pseudo-boemita (Figura 6) e de monohidróxido diacetato de alumínio (Figura 7) apresentaram um formato fibrilar, com algumas diferenças no agrupamento das fibrilas.

* 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.

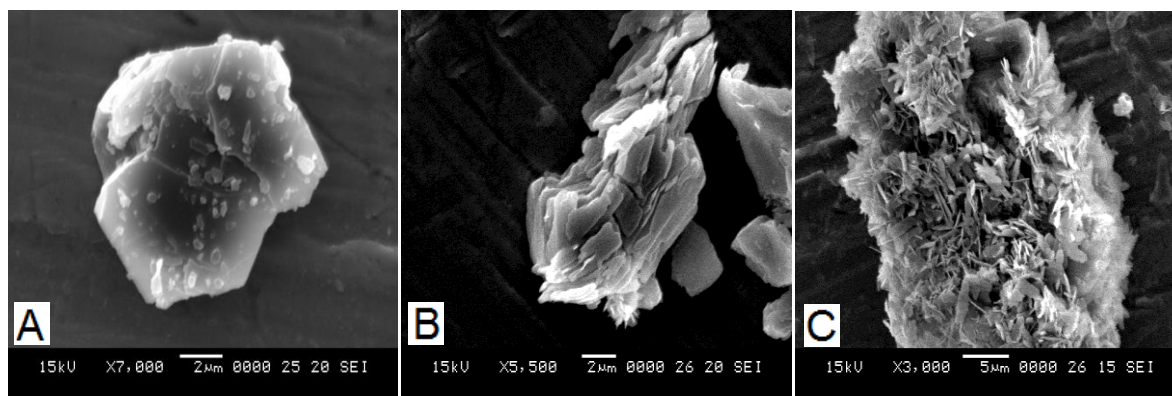


Figura 5. MEV da superfície de vários cristais de gipsita comercial (A)[8]; gipsita autoclavada em meio aquoso com presença de ácido acético por 24 horas (B); gipsita autoclavada em meio aquoso com presença de ácido acético por 72 horas.

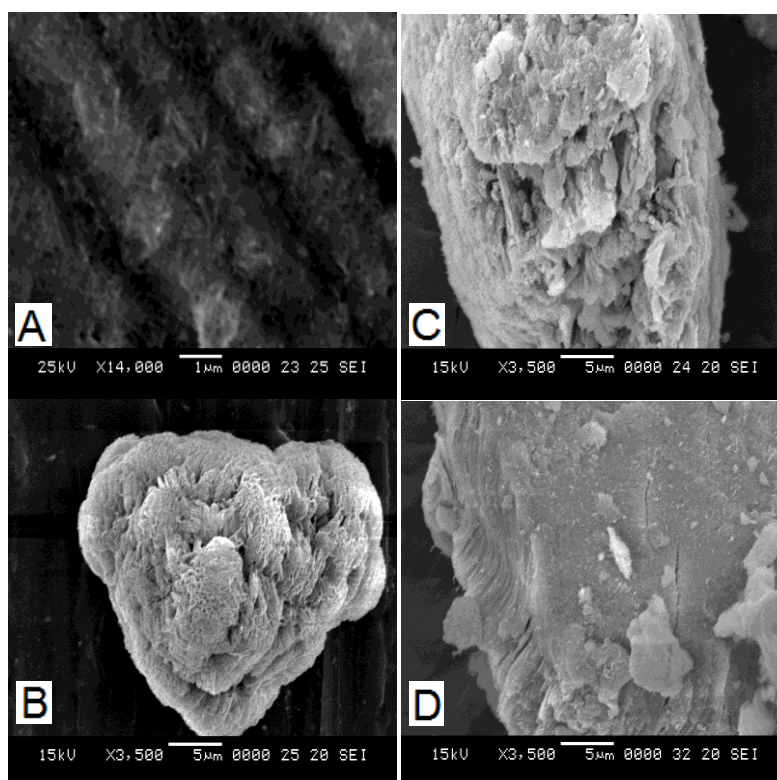


Figura 6. MEV da superfície de vários cristais de pseudoboemita fibrilar obtida de preparações de 24 horas (A)[8] e 168 horas (B); e de suas respectivas autoclavagens por 168 horas (C)[8] e (D)[8].

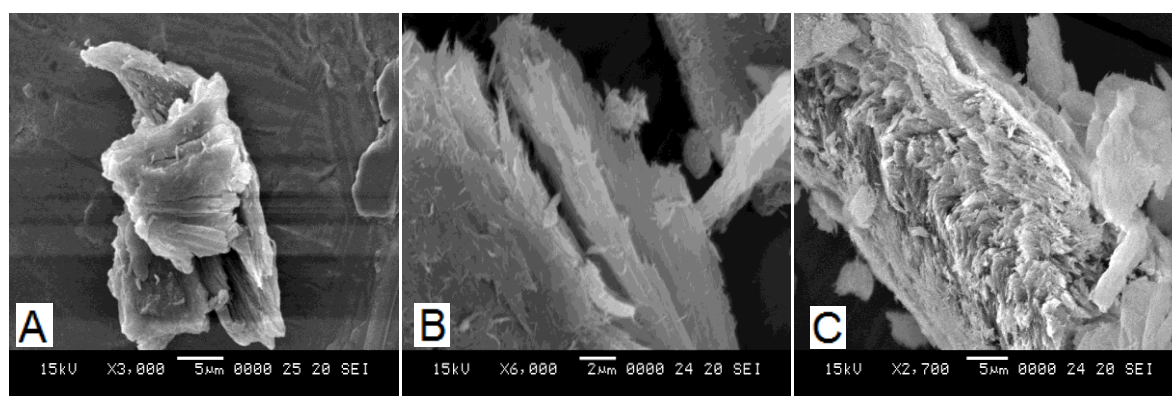


Figura 7. MEV da superfície de vários cristais de monohidróxido diacetato de alumínio (A); material autoclavado por 72 horas (B)[8]; e material autoclavado por 168 horas (C)[8].

* 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.



4 CONCLUSÃO

Pelas análises de DRX podemos concluir que a obtenção de boemita aconteceu como esperado, todas as amostras estudadas sofreram a transformação em monohidróxido de alumínio boemita (parcial ou total) após a síntese hidrotérmica. As transformações variaram entre os diferentes precursores utilizados e entre os tempos de autoclavagem adotados. Nas mesmas condições de síntese hidrotérmica, a gibsita comercial foi o precursor que demorou mais tempo para se converter em boemita.

Agradecimentos

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

REFERÊNCIAS

- 1 Callister WD. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 5ª ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC; 2002.
- 2 Yanagisawa K. Preparation of single crystals under hydrothermal conditions. J. Ceram. Japan. 2005;113:565-572.
- 3 Zhu X, Zhu J, Zhou S, Liu Z, Ming N, Hesse P. BaTiO₃ nanocrystals: hydrothermal synthesis and structural characterization. Journal of crystals growth. 2005;283:553-562.
- 4 Yanagisawa K, Gushi, D, Onda, A, Kajiyoshi K., Hydrothermal synthesis of boehmite plate crystals. Journal of the Ceramic Society of Japan. 2007;115(12):894-897.
- 5 Santos PS, Coelho ACV, Santos HS, Kiyohara PK. Hydrothermal synthesis of well-crystallised boehmite crystals of various shapes. Mat. Res. 2009;12(4):437-445.
- 6 Rocha GA, Coelho ACV, Santos PS. Estudo e caracterização de sóis de pseudo-boemita fibrilar obtidos em diferentes tempos de envelhecimento térmico. In: Anais do 66º Congresso Anual ABM; 2011; São Paulo: Brasil. São Paulo: ABM. p.1130-41.
- 7 Xavier C, Kiyohara PK, Santos HS, Santos PS. Preparation of crystalline aluminum hydroxiformate and acetate using aluminum powder. An. Acad. Bras. 1998;70:411-422.
- 8 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]. São Paulo: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, 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.