

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

KELLY NINCI PINTO MARCOS

**Área específica, morfologia e estrutura de aluminas obtidas a partir de
alguns precursores**

São Paulo
Ed. Revisada: 2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

KELLY NANCI PINTO MARCOS

Área específica, morfologia e estrutura de aluminas obtidas a partir de alguns precursores

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

Área de concentração: Engenharia de Materiais
Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Vieira Coelho

São Paulo
Ed. Revisada: 2008

FICHA CATALOGRÁFICA

Marcos, Kelly Nanci Pinto

Área específica, morfologia e estrutura de aluminas obtidas a partir de alguns precursores / K.N.P. Marcos. -- ed.rev. -- São Paulo, 2008.

305 p.

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

1.Alumina (Síntese) 2.Alumina (Evolução térmica) I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

"You can contribute, and you can't be sure how great your contribution is, but you can contribute, so do it." (Linus Pauling)

A todos que se dedicam à Ciência e Tecnologia.

AGRADECIMENTOS

À DEUS, pela perseverança.

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Vieira Coelho pela orientação, compreensão e trabalho conjunto.

Ao Prof. Dr. Pêrsio Souza Santos pela inestimável contribuição à minha formação científica e intelectual. E pelas discussões, sugestões e ensinamentos que possibilitaram a conclusão deste trabalho.

À técnica Valquiria de Fátima Justo Kozievitch pelas análises de BET e raios X.

Ao técnico Wilson Maia pelo apoio na preparação dos precursores.

Aos técnicos Clarice, Vinícius e Marina pela obtenção de parte das imagens inseridas nesse trabalho.

Ao meu amado esposo pela colaboração incansável.

Aos meus queridos pais, Sandra e Adamilson, pelo incentivo e pelos cuidados com nossa pequena e mui amada Heloísa durante a finalização da Tese.

À Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP) pela oportunidade de realizar o doutorado.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, por me colocar à disposição toda a sua infra-estrutura e pessoal.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de doutorado e apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram de alguma forma para a realização deste trabalho.

RESUMO

As características das matérias-primas particuladas como tamanho, forma, área específica, entre outras, determinam não somente o desempenho final de um produto, mas também o processo de sua fabricação. Neste sentido, matérias-primas sintéticas são produzidas por meio de conversões químicas que têm como finalidade o controle da reprodutibilidade de características.

Esta tese tem como objetivo o estudo de precursores sintetizados com matérias-primas nacionais de elevada pureza, quanto à área específica (AE), estrutura cristalina e morfologia das fases formadas durante as transformações térmicas de alguns hidróxidos (gibbsita e pseudoboemita), sais (acetato e formato) e sulfatos duplos (de amônio e de sódio) de alumínio. As amostras sintetizadas e aquecidas foram caracterizadas por DRX, MEV, BET e análise térmica (TG, DTA e DSC), a fim de que fossem observadas as variações nas características das fases formadas.

Observou-se que todos os precursores, à exceção do “sulfato-Na”, evoluem termicamente resultando como produto final somente a α -alumina. No caso particular do “sulfato-Na”, em que se apresenta resultados preliminares, verifica-se a formação, além da α -alumina, de β -alumina. Os hidróxidos e os sais de alumínio passam por uma seqüência de aluminas de transição que exibem valores de área específica elevados.

Com relação à pseudoboemita, além da caracterização proposta no trabalho, foi estudada a influência do método de secagem e do tempo de envelhecimento da pseudoboemita nas características dos materiais sintetizados. Verificou-se que o método de secagem pode influenciar as temperaturas de transformações de fases das aluminas. Precursores secos por nebulização podem formar a fase α concomitantemente com a fase θ , o que não ocorre com os materiais secos ao ar. Já o tempo de envelhecimento influenciou no tamanho final das fibrilas de pseudoboemita. Tanto o método de secagem quanto o tempo de maturação afetam de forma determinante a organização das fibrilas que, por sua vez, estabelecem a distribuição de poros nos materiais produzidos.

Palavras-chave: alumina, evolução térmica, precursores, transformações de fases, morfologia.

ABSTRACT

Features of powdered raw materials like size, morphology, specific area, determine the product performance, besides the fabrication process product. In this direction, the synthetic raw materials are produced by means of chemical conversion to control the characteristics reproducibility.

This thesis has as objective the study of precursor's synthesized with national raw materials of raised pureness, by the study if the specific area (AE), crystalline structure and morphology of the phases formed during thermal transformation of some hydroxides as (aluminum hydroxides– gibbsite and pseudoboehmite; aluminum salts – acetate and formate and aluminum sulphates – sodium and amonium) produced by high pure nacional raw materials. The sythetized and heated samples are examined by DRX, MEV, BET and thermal analysis (TG, DTA e DSC) to verify the characteristics variations in the formed phases.

It's can be seen that every thermal treated precursors evolve to α -alumina. In the particular case of "Na-sulfate", the preliminary results present also β -alumina. The hydroxides and salts pass by a sequence of alumina transition, that show high specific area.

In the case of pseudoboehmite, was also studied the influence of dried method and the aging of aqueous aluminum hydroxide gels in the characteristic of synthesized materials. It verified that the dried method can influence the temperature of the alumina phase's transitions. Dried precursors by spray drier can form the phase α and θ together, this not occur with the others. The aging can influence in the pseudoboehmite microfibrils size. The dried method and the aging influence the organization microfibrils, and this one determines the pore distribution from the produced materials.

Key-words:: alumina, thermal evolution, precursors, thermal transformation, morphology

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Curvas de difração de raios X para os pós de: (a) χ -alumina; (b) κ - alumina; (c) γ - alumina; (d) δ - alumina; (e) θ - alumina; (f) η - alumina; (g) α - alumina.....	14
Figura 2. Arranjo cristalino da α -alumina.....	15
Figura 3. Célula unitária de Li^+/Na^+ da β -alumina com sódio.....	16
Figura 4. Diagrama de fase do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$	16
Figura 5. Esquema do processo Bayer.....	18
Figura 6. Seqüência do processo de eletrofusão de alumina. a) fusão, b) resfriamento; c) moagem; d) classificação.....	18
Figura 7. Nucleação e crescimento do núcleo para um cristal ilustrado em duas dimensões: a) núcleo; b) átomos aderem ao núcleo; c) cresce uma nova camada sobre as faces do núcleo; d) a formação de um cristal pela adição de várias camadas de átomos.....	21
Figura 8. Modelo do complexo de Keggin Al_{13}	22
Figura 9. Seqüência de transformação térmica de hidróxidos de alumínio.....	26
Figura 10. (a) Nebulizador (<i>spray dryer</i>); (b) partículas de pseudoboemita fibrilar (material produzido para esta Tese), secas por nebulização.....	34
Figura 11. Micrografia de varredura de cristais hexagonais de coríndon.....	39
Figura 12. Representação esquemática de células unitárias hexagonais simples, que são reproduzidas na morfologia hexagonal regular tabular de um cristal de coríndon. (a) Representação hexagonal. (b) Representação rômbrica, indicando o ângulo de 60° que é complemento ao ângulo de 120°	39
Figura 13. Três tipos fundamentais de hábitos cristalinos (a) “equant”; (b) planar ou tabular; (c) prismático ou acicular.....	40
Figura 14. Cristais esqueléticos centimétricos de α -alumina.....	41
Figura 15. Corte fino normal ao eixo c (eixo longo, de um cristal de simetria trigonal) de um cristal de α -alumina mostrando uma “ <i>feathery structure</i> ”, isto é, uma “estrutura em plumagem”, formada por unidades que são formações em “Y”. A alumina a partir da qual a foto foi obtida é uma alumina eletrofundida, de qualidade de abrasivo, e contém 5 % de Zr e 2 % de Ti.....	41
Figura 16. Micrografias de varredura de esferóides de α -alumina, conformados por fusão em forno de plasma com a temperatura da ordem de 10000K (10.273°C).....	42
Figura 17. Micrografia de varredura de esferóides ou partículas esferoidizadas de α -alumina, formadas forno de plasma a 10.000K, a partir de α -alumina ALCOA A-2, em cujo relevo dendrítico superficial formações em “plumagem” podem ser observadas.....	43

Figura 18. Cristais ripiformes de boemita hidrotérmica aquecidos a 1200°C, nos quais se pode notar cristais com formato em “Y” com dimensões nanométricas.....	44
Figura 19. Figura adaptada do esquema de Badkar e Bailey para mostrar que o crescimento “ <i>finger-like</i> ” dos cristais de α -alumina tende aos ângulos 60°/120° da estrutura hexagonal-romboédrica da α -alumina e dos cristais tabulares euédricos de coríndon.....	44
Figura 20. Micrografia de varredura do formato de alumínio cristalizado em aglomerados de agulhas (“ouríços”).....	55
Figura 21. Curvas de difração de raios X de amostras de formato de alumínio decompostas nas temperaturas entre 200°C e 1000°C.....	56
Figura 22. Representação esquemática da seqüência de transformações de fases das aluminas obtidas a partir do formato de alumínio.....	56
Figura 23. Gráficos com resultados de análise térmica: (a) ATG e DTG; (b) ATG e DTA.....	57
Figura 24. Valores de diâmetros de poros considerados representativos das respectivas distribuições (máximos de distribuições de volumes de poros em relação aos diâmetros; método BJH aplicado à isoterma de dessorção) e de área específica (BET) em relação à temperatura de decomposição térmica.....	61
Figura 25. Valores de diâmetros de poros considerados representativos das respectivas distribuições (máximos de distribuições de volumes de poros em relação aos diâmetros; método BJH aplicado à isoterma de dessorção) e dos volumes cumulativos dos poros (método BJH, aplicado às isotermas de dessorção) em relação à temperatura de decomposição térmica.....	61
Figura 26. Isotermas de adsorção/dessorção obtidas a partir do formato de alumínio aquecido de 200°C a 1100°C.....	63
Figura 27. (a) Tipos de isotermas de fisissorção e (b) Tipos de histerese.....	64
Figura 28. Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (obtidas a partir do tratamento dos dados das isotermas de dessorção de nitrogênio utilizando o método BJH) para materiais produzidos a partir da decomposição térmica do precursor formato de alumínio.....	66
Figura 29. Micrografia de varredura de aglomerado de partículas obtido a partir do precursor formato de alumínio aquecido a 900°C.....	67
Figura 30. Micrografia de varredura de aglomerado de partículas obtido a partir do precursor formato de alumínio aquecido a 1000°C.....	68
Figura 31. Micrografias de varredura de aglomerado de partículas aciculares de α -alumina obtido a partir do precursor formato de alumínio decomposto termicamente a 1300°C: (a) aglomerado inteiro; (b) detalhe do aglomerado; (c) outro detalhe do aglomerado, com maior aumento. Nos detalhes (b) e (c) é possível visualizar a textura superficial.....	70
Figura 32. Micrografia de varredura de aglomerados de cristais de acetato de alumínio....	74

Figura 33. Curvas de difração de raios X de amostras de acetato de alumínio decompostas nas temperaturas entre 250°C e 1100°C.....	75
Figura 34. Representação esquemática da seqüência de transformações de fases das aluminas obtidas a partir do acetato de alumínio.....	74
Figura 35. Gráficos com resultados de análise térmica: (a) ATG e DTG; (b) ATG e DTA.....	76
Figura 36. Curvas de área específica BET, área correspondente a microporos e área externa (diferença entre as duas anteriores) dos materiais preparados a partir do aquecimento do acetato de alumínio entre 250°C e 1100°C.....	79
Figura 37. Isotermas de adsorção/dessorção obtidas a partir de acetato de alumínio não aquecido e aquecido de 200°C a 1100°C.....	82
Figura 38. Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (obtidas a partir do tratamento dos dados das isotermas de dessorção de nitrogênio utilizando o método BJH) para materiais produzidos a partir da decomposição térmica do precursor acetato de alumínio.....	84
Figura 39. Evolução dos valores de área específica BET e de volume acumulado de poros (obtido a partir do tratamento dos dados das isotermas de dessorção de nitrogênio utilizando o método BJH) com a temperatura de aquecimento para os materiais produzidos a partir do aquecimento do precursor acetato de alumínio.....	85
Figura 40. Micrografia de varredura de aglomerado de partículas obtidas a partir do precursor acetato de alumínio aquecido a 300°C: (a) aglomerado inteiro; (b) detalhe do aglomerado apresentado em (a).....	87
Figura 41. Micrografia de varredura de aglomerado de partículas obtidas a partir do precursor acetato de alumínio aquecido a 800°C.....	88
Figura 42. Micrografia de varredura de aglomerado de partículas obtidas a partir do precursor formato de alumínio aquecido a 1200°C: (a) aglomerado inteiro e primeiro detalhe; (b) detalhe em maior aumento do que o apresentado em (a). A microestrutura em “Y” pode ser vista nos detalhes da micrografia.....	89
Figura 43. Micrografia de transmissão de cristais lamelares bem formados de gibsita.....	93
Figura 44. Curva de DTA de cristais lamelares bem formados de gibsita.....	94
Figura 45a. Curva de DRX de gibsita-I original (sem aquecimento) e aquecida a 300oC. A curva de DRX da gibsita Bayer é mostrada com a finalidade de comparação.....	95
Figura 45b. Curva de DRX de <i>gibsita-I</i> aquecida a 200°C, 800°C e 900°C.....	95
Figura 45c. Curva de DRX de <i>gibsita-I</i> aquecida a a 900°C, 1000°C e 1500°C.....	96
Figura 46. Representação esquemática da seqüência de transformações de fases observadas a partir do aquecimento da <i>gibsita-I</i>	96
Figura 47. Curvas de DTA e área específica da evolução térmica da gibsita-I.....	98
Figura 48. Isotermas adsorção/dessorção obtidas a partir de gibsita-I não aquecida e aquecida entre 200°C e 1200°C.....	100

Figura 49. Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (obtidas a partir do tratamento dos dados das isotermas de dessorção de nitrogênio utilizando o método BJH) para a gibsita-I e para materiais produzidos a partir de sua decomposição térmica.....	102
Figura 50. Imagens de MET de aluminas obtidas a partir do precursor <i>gibsita-I</i> aquecido a: (a) 300°C; (b) 700°C; (c) 900°C e (d) 1000°C.....	105
Figura 51. Micrografia de transmissão de cristais de PBF envelhecidos por 24 h.....	108
Figura 52. Micrografia de transmissão de cristais de PBF envelhecidos por 48 h.....	108
Figura 53. Micrografia de transmissão de cristais de PBF envelhecidos por 168 h.....	109
Figura 54. Micrografia de varredura de pó de PBF24m original.....	111
Figura 55. Micrografias de varredura de partículas de PBF24s original. (a) Partícula fragmentada mostrando a estrutura interna; (b) Conjunto de partículas mostrando a morfologia característica observada; (c) Detalhe da área da partícula indicada em (a).....	110
Figura 56. Micrografia de varredura de sol de pseudoboemita envelhecido a 90°C por 48 h, seco pelo método do ponto crítico, mostrando a rede emaranhada de fibrilas (“ <i>network</i> ”)......	112
Figura 57. Curvas de DRX da PBF24m original (ambiente) e aquecida entre 200°C e 600°C.....	112
Figura 58. Curvas de DRX da PBF24m original (ambiente) e aquecida entre 600°C e 1000°C.....	113
Figura 59. . Curvas de DRX da PBF24m original (ambiente) e aquecida entre 1000°C e 1400°C.....	114
Figura 60. . Representação esquemática da seqüência de transformações de fases das aluminas obtidas a partir da PBF24m.....	114
Figura 61. . Curvas de DRX da PBF24s original (ambiente) e aquecida entre 200°C e 600°C.....	115
Figura 62. . Curvas de DRX da PBF24s original (ambiente) e aquecida entre 700°C e 1100°C.....	116
Figura 63. . Representação esquemática da seqüência de transformações de fases das aluminas obtidas a partir da PBF24s.....	116
Figura 64. . Gráficos com resultados de análise térmica da PBF24m: (a) ATG e DTG; (b) DTG e DTA.....	117
Figura 65. Evolução das áreas específicas BET (BET) e externas (ext) das pseudoboemitas PBF24m e PBF24s em função da temperatura de tratamento térmico entre 200°C e 1200°C.....	119
Figura 66. Isotermas de adsorção/dessorção obtidas a partir de PBF24m aquecido de 200°C a 1100°C.....	123

Figura 67. Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (obtidas a partir do tratamento dos dados das isotermas de dessorção de nitrogênio utilizando o método BJH) para materiais produzidos a partir de calcinação da PBF24m.....	126
Figura 68. Isotermas de adsorção/dessorção obtidas a partir de PBF24s aquecido de 200°C a 1100°C.....	128
Figura 69. Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (obtidas a partir do tratamento dos dados das isotermas de dessorção de nitrogênio utilizando o método BJH) para materiais produzidos a partir de calcinação da PBF24s.....	130
Figura 70. Micrografias de varredura de aglomerado de partículas de PBF24m moída e aquecida a 1000°C: (a) conjunto de partículas; (b) detalhe da partícula indicada em (a), com superfície apresentando microestrutura em “Y”.....	132
Figura 71. Micrografias de varredura de partículas de PBF24s aquecidas a 1000°C: (a) partículas; (b) detalhe da partícula apresentada em (a), com superfície apresentando uma região com microestrutura em “Y”.....	132
Figura 72. Micrografias de varredura de PBF24m aquecida a 1100°C: (a) conjunto de partículas; (b) detalhe da partícula indicada em (a), com superfície apresentando microestrutura em “Y”.....	133
Figura 73. Micrografias de varredura de PBF24s aquecida a 1100°C: (a) partícula esférica de PBF24s; (b) detalhe da partícula em (a), com superfície apresentando microestrutura em “Y”.....	134
Figura 74. Micrografia de varredura de pó de PBF48m original.....	135
Figura 75. Micrografias de varredura de partículas de PBF48s original. (a) Partículas de PBF48s; (b) Partícula fragmentada mostrando a estrutura interna; (c) Detalhe da partícula em (b), mostrando a estrutura interna em maior aumento; (d) Maior aumento do detalhe mostrado em (c).....	136
Figura 76. Curvas de DRX da PBF48m original (ambiente) e aquecida entre 200°C e 600°C.....	137
Figura 77. Curvas de DRX da PBF48m aquecida entre 700°C e 1000°C.....	137
Figura 78. Curvas de DRX da PBF48m original (ambiente) e aquecida entre 1000°C e 1400°C.....	138
Figura 79. Representação esquemática da seqüência de transformações de fases das aluminas obtidas a partir da PBF48m.....	138
Figura 80. Curvas de DRX da PBF48s original (ambiente) e aquecida entre 200°C e 600°C.....	139
Figura 81. Curvas de DRX da PBF48s aquecida entre 700°C e 1100°C.....	140
Figura 82. Representação esquemática da seqüência de transformações de fases das aluminas obtidas a partir da PBF48m.....	140
Figura 83. Gráficos com resultados de análise térmica da PBF48s: (a) ATG e DTG; (b) DTG e DTA.141.....	141

Figura 84. Evolução das áreas específicas BET (BET) e externas (ext) das pseudoboemitas PBF48m e PBF48s com a temperatura de tratamento térmico entre 200°C e 1200°C.....	143
Figura 85. Curvas das evoluções das áreas específicas BET das pseudoboemitas PBF48m e PBF48s em função da temperatura, com indicações das transformações de fase que devem estar ocorrendo em cada faixa de temperatura de acordo com resultados de DRX.....	146
Figura 86. Isotermas de adsorção/dessorção obtidas a partir de PBF48m aquecido de 200°C a 1100°C.....	148
Figura 87. Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (obtidas a partir do tratamento dos dados das isotermas de dessorção de nitrogênio utilizando o método BJH) para materiais produzidos a partir do aquecimento da PBF48m.....	150
Figura 88. Isotermas de adsorção/dessorção obtidas a partir de PBF48s aquecido de 200°C a 1100°C.....	152
Figura 89. Microscopia de varredura de pó de PBF168m original.....	153
Figura 90. Microscopia de varredura de partículas de PBF168s original. (a) Partículas de PBF168s, mostrando formas irregulares, diferentes as observadas nas PBF24s e PBF48s; (b) Partícula fragmentada que as partículas de PBF168s são ocas, ao contrário das PBF24s e PBF48s.....	154
Figura 91. Curvas de DRX da PBF168m original (ambiente) e aquecida entre 200°C e 500°C.....	155
Figura 92. Curvas de DRX da PBF168m aquecida entre 600°C e 1000°C.....	156
Figura 93. Curvas de DRX da PBF168m original (ambiente) e aquecida entre 1000°C e 1400°C.....	157
Figura 94. Micrografias eletrônicas de transmissão de réplica de fibrilas em um sol de pseudoboemita envelhecido por 78h.....	157
Figura 95. Representação esquemática da seqüência de transformação de fases das aluminas obtidas a partir da PBF168m.....	158
Figura 96. Curvas de DRX da PBF168s original (ambiente) e aquecida entre 200°C e 600°C.....	158
Figura 97. Curvas de DRX da PBF168s aquecida entre 700°C e 1300°C.....	159
Figura 98. Representação esquemática da seqüência de transformação de fases das aluminas obtidas a partir da PBF168s.....	159
Figura 99. Gráficos com resultados de análise térmica da PBF168s: (a) ATG e DTG; (b) DTG e DTA.....	160
Figura 100. Evolução das áreas específicas BET (BET) e externas (ext) das pseudoboemitas PBF168m e PBF168s com a temperatura de tratamento térmico entre 200°C e 1200°C.....	162

Figura 101. Curvas das evoluções das áreas específicas BET das pseudoboemitas PBF168m e PBF168s com a temperatura, com indicações das transformações de fase que estão ocorrendo em cada faixa de temperatura de acordo com resultados de DRX.....	165
Figura 102. . Isotermas de adsorção/dessorção obtidas a partir de PBF168m aquecido de 200 a 1100°C.....	167
Figura 103. Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (obtidas a partir do tratamento dos dados das isotermas de dessorção de nitrogênio utilizando o método BJH) para materiais produzidos a partir de calcinação da PBF168m entre 200°C e 700°C.....	168
Figura 104. Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (obtidas a partir do tratamento dos dados das isotermas de dessorção de nitrogênio utilizando o método BJH) para materiais produzidos a partir de calcinação da PBF168m entre 700°C e 1100°C.....	169
Figura 105. Isotermas de adsorção/dessorção obtidas a partir de PBF168s aquecido de 200°C a 1100°C.....	171
Figura 106. Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (obtidas a partir do tratamento dos dados das isotermas de dessorção de nitrogênio utilizando o método BJH) para materiais produzidos a partir de calcinação da PBF168s entre 200°C e 700°C.....	172
Figura 107. Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (obtidas a partir do tratamento dos dados das isotermas de dessorção de nitrogênio utilizando o método BJH) para materiais produzidos a partir de calcinação da PBF168s entre 200°C e 700°C.....	173
Figura 108. Micrografia de varredura de PBF168m aquecida a 1300°C: (a) Partícula de material moído; (b) Detalhe da partícula indicada em (a), com superfície apresentando microestrutura em “Y”. (c) Outro detalhe da superfície, com maior aumento, mostrando a microestrutura superficial em “Y”.....	175
Figura 109. Micrografia de varredura de PBF168s aquecida a 1300°C: (a) Partícula de PBF168s; (b) Detalhe da partícula em (a), com superfície apresentando microestrutura em “Y”.....	176
Figura 110. Curvas de DRX das PBF estudadas nesta Tese, sem aquecimento.....	178
Figura 111. Curvas de DRX das PBF estudadas nesta Tese, após aquecimento a 1000°C por 3h ao ar.....	178
Figura 112. Representações esquemáticas das seqüências de transformação de fases das aluminas obtidas a partir das PBF. (a) Resultados das PBF secas ao ar. (b) Resultados das PBF secas por nebulização. (c) Representação das transformações de fase sofridas pela boemita bem cristalizada.....	179
Figura 113. Curvas da evolução da área específica BET com a temperatura de aquecimento para as pseudoboemitas estudadas nesta Tese.....	180
Figura 114. Curvas de difração de raios X de estruturas de sulfato de Al ₁₃ de: (a) <i>Tipo I</i> e (b) <i>Tipo II</i> . Os cristais que apresentam a estrutura de <i>Tipo II</i> foram obtidos pela lavagem em água destilada dos cristais com estrutura <i>Tipo I</i>	184

Figura 115. Curvas de ATG e DTA de estruturas de sulfato de Al_{13} de: (a) <i>Tipo I</i> (cristais não lavados) e (b) <i>Tipo II</i> (cristais lavados). Os cristais de sulfato analisados foram obtidos a partir do sistema $AlCl_3-(NH_4)_2SO_4$ (R=2,5), depois de 21 dias de envelhecimento dos cristais na solução-mãe. As curvas de espectrometria de massa (curvas da parte inferior da figura) foram obtidas com a amostra de Tipo II. As curvas de ATG-ATD foram obtidas ao ar (estático). A velocidade de aquecimento foi de $10^\circ C/min$. As curvas de espectrometria de massa foram obtidas com o uso de um fluxo de uma mistura de gases ($Ar, 79cm^3/min + O_2, 21 cm^3/min$).....	184
Figura 116. Micrografia de varredura de cristais de <i>Tipo II</i> , obtidos a partir do sistema $AlCl_3-Na_2SO_4$ (R=2,5), depois de 42 dias de envelhecimento dos cristais na solução-mãe a $20^\circ C$	185
Figura 117. Micrografia eletrônica de cristais de $Al_{13}-NH_4$ tal como obtidos após secagem ao ar (sem aquecimento posterior).....	186
Figura 118. Curvas de DRX do $Al_{13}-NH_4$ original (ambiente) e aquecido entre $300^\circ C$ e $700^\circ C$	187
Figura 119. Curvas de DRX do $Al_{13}-NH_4$ original (ambiente) e aquecido entre $800^\circ C$ e $1100^\circ C$	187
Figura 120. Comparação entre as curvas de DRX de amostras de $Al_{13}-NH_4$ produzidas no LMPSol no trabalho de Trevisani (2004) e na presente Tese. Ambos os materiais não foram aquecidos.....	188
Figura 121. Representação esquemática da seqüência de transformação de fases das aluminas obtidas a partir do $Al_{13}-NH_4$	188
Figura 122. Curvas de análises térmicas do $Al_{13}-NH_4$. (a) ATG e DTG. (b) DSC e DTG..	189
Figura 123. Evolução das áreas específicas BET, externas e correspondentes aos microporos do $Al_{13}-NH_4$ aquecido entre $300^\circ C$ e $1100^\circ C$	192
Figura 124. Isotermas de adsorção/dessorção obtidas a partir de $Al_{13}-NH_4$ aquecido de $300^\circ C$ a $1100^\circ C$	194
Figura 125. Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (método BJH- isotermas de dessorção) para materiais produzidos a partir de calcinação do $Al_{13}-NH_4$ entre $300^\circ C$ e $600^\circ C$	194
Figura 126. Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (método BJH- isotermas de dessorção) para materiais produzidos a partir de calcinação do $Al_{13}-NH_4$ entre $600^\circ C$ e $900^\circ C$	195
Figura 127. Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (método BJH- isotermas de dessorção) para materiais produzidos a partir de calcinação do $Al_{13}-NH_4$ entre $900^\circ C$ e $1100^\circ C$	195
Figura 128. Micrografia de varredura de $Al_{13}-NH_4$ calcinado a $800^\circ C$: (a) Partícula de $Al_{13}-NH_4$; (b) Detalhe da área indicada da partícula em (a), com superfície apresentando porosidade.....	199

Figura 129. Micrografias de varredura de $Al_{13}-NH_4$ calcinado a $1100^{\circ}C$: (a) Partícula individual. (b) Detalhe da partícula indicada em (a), com superfície apresentando microestrutura em “Y”. (c) Outro detalhe da superfície, com maior aumento, mostrando a microestrutura superficial em “Y”.....	200
Figura 130. Micrografias eletrônicas de pó de sulfato de Al_{13} (precipitado com sulfato de sódio) (a) cristais em forma de fibra, conforme precipitados; (b) cristais em forma de fibra após calcinação a $1000^{\circ}C$ por 5 h; (c) cristais com formato de prismas retangulares; (d) cristais tetraédricos.....	202
Figura 131. Curva de DRX de sulfato de Al_{13} (precipitado a partir de sulfato de sódio) de morfologia tetraédrica.....	202
Figura 132. Curva de ATG indicativa dos processos de decomposição de sulfato de Al_{13} .	203
Figura 133. Microscopias de varredura de pós de $Al_{13}-Na$ com morfologia tetraédrica (materiais não aquecidos). (a) Cristais isolados; (b) Aglomerados de cristais...	205
Figura 134. Microscopias de varredura de pós de $Al_{13}-Na$ com morfologia em placas (materiais não aquecidos). (a) Campo com menor aumento, mostrando diversos aglomerados de cristais na forma de placas; (b) Detalhe em maior aumento de aglomerado de cristais indicado em (a).....	206
Figura 135. Curvas de DRX do $Al_{13}-Na$ original nas duas morfologias observadas nesta Tese: tetraedro e placa.....	207
Figura 136. Gráficos com resultados de análise térmica do $Al_{13}-Na$ com morfologia de tetraedros. (a) ATG e DTG; (b) DTG e DSC.....	208
Figura 137. Gráficos com resultados de análise térmica do $Al_{13}-Na$ com morfologia de placas. (a) ATG e DTG; (b) DTG e DSC.....	209
Figura 138. Curvas de DRX do $Al_{13}-Na$ original com morfologia tetraédrica (ambiente) e aquecido a $600^{\circ}C$, $800^{\circ}C$ e $1000^{\circ}C$	211
Figura 139. Representação esquemática das transformações de fases das aluminas obtidas a partir do $Al_{13}-Na$ de morfologia tetraédrica.....	211
Figura 140. Curvas de DRX do $Al_{13}-Na$ original com morfologia em placas (ambiente) e aquecido a $600^{\circ}C$, $800^{\circ}C$ e $1000^{\circ}C$	212
Figura 141. Representação esquemática das transformações de fases das aluminas obtidas a partir do $Al_{13}-Na$ de morfologia em placas.....	212
Figura 142. Evolução das áreas específicas BET e correspondentes aos microporos do $Al_{13}-Na$ nas duas morfologias, tetraédrica (T) e placas (P); material aquecido a $600^{\circ}C$, $800^{\circ}C$ e $1000^{\circ}C$	214
Figura 143. Isotermas de adsorção/dessorção obtidas a partir de “sulfato-Na de Al_{13} ”, nas duas morfologias, aquecido a 600, 800 e $1000^{\circ}C$	215
Figura 144. Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (método BJH- isotermas de dessorção) para materiais produzidos a partir de calcinação do $Al_{13}-Na$ com morfologia tetraédrica a $600^{\circ}C$, $800^{\circ}C$ e $1000^{\circ}C$	216

Figura 145. Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (método BJH- isothermas de dessorção) para materiais produzidos a partir de calcinação do Al_{13} -Na com morfologia de placas a 600°C, 800°C e 1000°C.....	217
Figura 146. Micrografia de varredura do Al_{13} -Na, morfologia tetraédrica, à temperatura ambiente.....	218
Figura 147. Microscopias de varredura de pós de Al_{13} -Na com morfologia tetraédrica calcinado a 800°C. (a) Cristal isolado. (b) Detalhe de (a), mostrando microestruturas circulares que aparecem com a decomposição na superfície dos cristais tetraédricos (indicadas com setas).....	220
Figura 148. Microscopias de varredura de pós de Al_{13} -Na com morfologia tetraédrica calcinado a 1000°C. (a) Cristais isolados, mostrando microestruturas circulares que aparecem com a decomposição na superfície dos cristais tetraédricos. (b) Detalhe de (a), em maior aumento.....	221
Figura 149. Microscopias de varredura de pós de Al_{13} -Na com morfologia tetraédrica calcinado a 1200°C. (a) Cristal isolado, mostrando estruturas circulares que aparecem com a decomposição na superfície dos cristais tetraédricos. (b), (c), (d) Detalhe de (a), em aumentos sucessivos.....	223
Figura 150. Figura que apresenta a síntese dos resultados de análise térmica (DTG e DTA), AE e DRX, resultados esses relativos à evolução térmica do precursor formato de alumínio.....	225
Figura 151. Figura que apresenta a síntese dos resultados de análise térmica (DTG e DTA), AE e DRX, resultados esses relativos à evolução térmica do precursor acetato de alumínio.....	228
Figura 152. Figura que apresenta a síntese dos resultados de análise térmica (DTA), AE e DRX, resultados esses relativos à evolução térmica do precursor gibsite-I.....	230
Figura 153. Gráfico com resultados de DTA e área específica dos precursores PBF24s e PBF24m.....	233
Figura 154. Gráfico com resultados de área específica e formação de fases de alumina a partir dos precursores PBF24s e PBF24m.....	234
Figura 155. Gráfico com resultados de DTA e área específica dos precursores PBF48s e PBF48m.....	234
Figura 156. Gráfico com resultados de área específica e formação de fases de alumina a partir dos precursores PBF48s e PBF48m.....	235
Figura 157. Gráfico com resultados de área específica e formação de fases de alumina a partir dos precursores PBF168s e PBF168m.....	235
Figura 158. Gráfico com resultados de área específica, DTA e formação de fases de alumina a partir do aquecimento do precursor Al_{13} - NH_4	237
Figura 159. Gráfico com resultados de área específica, DTA e formação de fases de alumina a partir do aquecimento do precursor Al_{13} -Na.....	239

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Diâmetros médios calculados a partir das áreas específicas do formato de alumínio.....	9
Tabela 2.	Sistema cristalino da α -alumina e das aluminas de transição.....	12
Tabela 3.	Principais aplicações das aluminas de transição.....	13
Tabela 4.	Principais aplicações de α -alumina.....	15
Tabela 5.	Composição química e as matérias-primas usadas na obtenção de alguns tipos de alumina fundida.....	19
Tabela 6.	Especificações de aluminas de pureza elevada.....	20
Tabela 7.	Principais aplicações dos hidróxidos de alumínio.....	25
Tabela 8.	Classificação das formas das partículas.....	37
Tabela 9.	Características do material particulado.....	37
Tabela 10.	Perdas de massa do formato de alumínio obtidas experimentalmente (a partir da curva de ATG) entre a temperatura ambiente e 1100°C.....	58
Tabela 11.	Área específica BET, volume cumulativo de poros (calculado a partir da isoterma de dessorção; método BJH) e máximo principal (em Å) observado nas curvas de distribuição de volume adsorvido em poros (calculado a partir da isoterma de dessorção; método BJH) em relação ao volume de poros para materiais obtidos pela decomposição térmica de formato de alumínio entre a 200°C e 1100°C.....	60
Tabela 12.	Perdas de massa do acetato de alumínio obtidas experimentalmente (a partir da curva de ATG) entre a temperatura ambiente e 1100°C.....	77
Tabela 13.	Evolução das áreas específicas BET, áreas específicas relativas a microporos e áreas específicas externas entre a temperatura ambiente e 1100°C.....	79
Tabela 14.	Evolução das áreas específicas BET, áreas específicas relativas a microporos e áreas específicas externas da gibsitá-I entre a temperatura ambiente e 1200°C.....	97
Tabela 15.	Perdas de massa obtidas experimentalmente (a partir da curva de ATG) para a PBF24m entre a temperatura ambiente e 1100°C.....	118
Tabela 16.	Valores de áreas específicas BET, áreas específicas equivalentes de microporos e áreas específicas externas para as pseudoboemitas PBF24m e PBF24s entre a 200°C e 1200°C.....	120

Tabela 17.	Perdas de massa obtidas experimentalmente (a partir da curva de ATG) para a PBF48m entre a temperatura ambiente e 1100°C.....	142
Tabela 18.	Valores de áreas específicas BET, áreas específicas equivalentes de microporos e áreas específicas externas para as pseudoboemitas PBF48m e PBF48s entre a 200°C e 1200°C.....	143
Tabela 19.	Perdas de massa obtidas experimentalmente (a partir da curva de ATG) para a PBF168s entre a temperatura ambiente e 1100°C.....	161
Tabela 20.	Valores de áreas específicas BET, áreas específicas equivalentes de microporos e áreas específicas externas para as pseudoboemitas PBF168m e PBF168s entre a 200° C e 1200°C.....	162
Tabela 21.	Perdas de massa obtidas experimentalmente (a partir da curva de ATG) para o Al ₁₃ -NH ₄ entre a temperatura ambiente e 1200°C.....	190
Tabela 22.	Evolução das áreas específicas BET, áreas específicas relativas a microporos e áreas específicas externas do Al ₁₃ -NH ₄ entre 300°C e 1100°C.....	192
Tabela 23.	Perdas de massa obtidas experimentalmente (a partir da curva de ATG) para o Al ₁₃ -Na com morfologia tetraédrica entre a temperatura ambiente e 1300°C.....	210
Tabela 24.	Perdas de massa obtidas experimentalmente (a partir da curva de ATG) para o Al ₁₃ -Na com morfologia de placas entre a temperatura ambiente e 1300°C.....	210
Tabela 25.	Resumo dos dados contidos na ficha ICDD 31-1263, relativa à alumina beta Na ₂ O.11Al ₂ O ₃	213
Tabela 26.	Valores de áreas específicas BET, áreas específicas equivalentes de microporos e áreas específicas externas para o Al ₁₃ -Na, nas duas morfologias (tetraédrica e placas); materiais aquecidos a 600°C, 800°C e 1000°C.....	214
Tabela 27.	Comparação de dados dos precursores de AE e fases γ e α	239

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AE	área específica (m ² /g; cm ² /g)
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ATG	Análise Térmica Gravimétrica
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner, Halenda
DFG	Departamento de Física Geral
DP	Diâmetro médio de poro
DRX	Difração de Raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Análise Termogravimétrica Diferencial
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EPUSP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
GL	Glossário
HAc	Ácido acético
ICDD	International Centre for Diffraction Data
IFUSP	Instituto de Física da Universidade de São Paulo
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IQUSP	Instituto de Química da Universidade de São Paulo
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

NUPEGEL	Núcleo de Pesquisa em Geoquímica e Geofísica da Litosfera
PBF	Pseudoboemita Fibrilar
PCC	Departamento de Engenharia de Construção Civil
PMT	Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais
SAED	Selected Area Electron Diffraction
VP	Volume de Poro

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	graus Celsius
K	graus Kelvin
2θ	dois teta, parâmetro angular utilizado em difração de raios X
ρ	densidade [g/cm^3]
g	grama
s	segundo
min	minuto
h	hora
mmHg	milímetros de mercúrio
kV	kilovolt
μm	micrômetro ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$)
nm	nanômetro ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$)
m^2	metros quadrados
cm^3	centímetro cúbico
mL	mililitro
M	molar
d_{AE}	diâmetro de área específica
d	espaçamento interatômico
I	intensidade relativa (%)
rpm	Rotações por minuto
Al_2O_3	alumina ou óxido de alumínio

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	alumina-alfa
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	alumina-gama
$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$	alumina-qui
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	alumina-eta
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	alumina-teta
$\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$	alumina-capa
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	alumina-delta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	01
1.1. ANTECEDENTES DE PESQUISA.....	03
1.2. OBJETIVO DA TESE.....	10
2. REVISÃO DA LITERATURA	11
2.1. ALUMINA E SEUS PRECURSORES.....	11
2.1.1. Alumina	11
2.1.2. Produção de alumina e alumínio	17
2.1.3. Polimorfismo e isomorfismo	22
2.1.4. Hidróxidos de alumínio como precursores	24
2.1.5. Envelhecimento de hidróxidos de alumínio em meio aquoso	27
2.1.6. Sais de alumínio como precursores	28
2.1.7. Alumina obtida pelo método Pechini	29
2.2. TRANSFORMAÇÕES TÉRMICAS.....	30
2.3. MATERIAIS PARTICULADOS E SEUS ELEMENTOS.....	32
2.3.1. Definições	32
2.3.2. Características das partículas	34
2.3.2.1. Morfologia das partículas	35
2.4. TEXTURA SUPERFICIAL DE CRISTAIS E PARTÍCULAS DE α -ALUMINA SINTÉTICA.....	38
3. MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1. OBTENÇÃO DOS PRECURSORES DE ALUMINA.....	45
3.1.1. Monohidroxiformato de alumínio monohidratado	45
3.1.1.1. Materiais.....	45
3.1.1.2. Síntese.....	46
3.1.2. Monohidróxido diacetato de alumínio	46
3.1.2.1. Materiais.....	46
3.1.2.2. Síntese.....	47
3.1.3. Gibbsite – método do iodo	47
3.1.3.1. Materiais.....	48
3.1.3.2. Síntese.....	48

3.1.4. Pseudoboemita fibrilar	48
3.1.4.1. Materiais.....	49
3.1.4.2. Síntese.....	49
3.1.5. Sulfato duplo de alumínio e amônio hidratado	49
3.1.5.1. Materiais.....	50
3.1.5.2. Síntese.....	50
3.1.6. Sulfato duplo de alumínio e sódio hidratado	51
3.1.6.1. Materiais.....	51
3.1.6.2. Síntese.....	51
3.2. TRATAMENTOS TÉRMICOS.....	52
3.3. CARACTERIZAÇÃO DAS ALUMINAS.....	52
3.4. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	53
3.4.1. Difração de raios X	53
3.4.2. Análise térmica	53
3.4.3. Área específica	53
3.4.4. Microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1. MONOHIDROXIFORMATO DE ALUMÍNIO MONOHIDRATADO.....	55
4.2. MONOHIDRÓXIDO DIACETATO DE ALUMÍNIO.....	73
4.3. GIBSITA – MÉTODO DO IODO.....	93
4.4. PSEUDOBOEMITA FIBRILAR.....	108
4.4.1. Pseudoboemita fibrilar envelhecida por 24 h	110
4.4.2. Pseudoboemita fibrilar envelhecida por 48 h	135
4.4.3. Pseudoboemita fibrilar envelhecida por 168 h	152
4.4.4. Comparação das diferentes PBF	176
4.5. SULFATO DUPLO DE ALUMÍNIO E AMÔNIO HIDRATADO.....	182
4.6. SULFATO DUPLO DE ALUMÍNIO E SÓDIO HIDRATADO.....	200
5. SÍNTESE DOS RESULTADOS	223
5.1. MONOHIDROXIFORMATO DE ALUMÍNIO MONOHIDRATADO.....	223
5.2. MONOHIDRÓXIDO DIACETATO DE ALUMÍNIO.....	225
5.3. GIBSITA DE IODO.....	229

5.4. PSEUDOBOEMITA FIBRILAR.....	230
5.5. SULFATO DUPLO DE ALUMÍNIO E AMÔNIO HIDRATADO.....	235
5.6. SULFATO DUPLO DE ALUMÍNIO E SÓDIO HIDRATADO.....	236
6. CONCLUSÕES.....	239
REFERÊNCIAS.....	240
GLOSSÁRIO.....	256
ANEXOS.....	266

1. INTRODUÇÃO

Na Indústria de Processamento Químico as matérias-primas^{GL} ou materiais de partida são processados de modo a se obter produtos com valor comercial. Em indústrias como as de Cerâmica Tradicional e Avançada, Adsorventes e Catalisadores Sólidos^{GL}, estas matérias-primas estão, em sua maioria, em forma de pó^{GL}. O tamanho, a estrutura cristalina^{GL} e a morfologia^{GL} das partículas, a área específica^{GL} e a composição química do pó devem atender a um padrão para que haja reprodutibilidade do produto, pois essas propriedades influenciam nas diversas etapas de manufatura do mesmo.

As matérias-primas naturais, com grande quantidade de impurezas, passam apenas por tratamentos físicos, enquanto as sintéticas, mais puras, são produzidas por conversões químicas^{GL} de matérias-primas naturais ou de materiais sintéticos. No caso da alumina sintética, com estrutura cristalina do mineral córindon^{GL} (também chamada α -alumina^{GL}), sua forma impura, produzida a partir de matérias-primas naturais (bauxitos e argilas altamente aluminosas) é utilizada, por exemplo, em abrasivos e refratários (RING, 2001, p. 34); na sua forma mais pura, em catalisadores e adsorventes. A alumina é o material inorgânico sintético mais amplamente usado em Cerâmica e milhares de toneladas são produzidas mundialmente, pelo processo Bayer e também a partir de bauxitos, para as Indústrias Cerâmicas e de Alumínio (REED, 1995, p. 40).

Para a obtenção de aluminas utiliza-se, como matérias-primas, substâncias^{GL} sólidas que são chamadas precursores^{GL}, os hidróxidos e sais de alumínio. Os hidróxidos de alumínio cristalinos sintéticos possuem, comumente, dimensões coloidais^{GL} ou nanométricas^{GL} e são insolúveis em água. Os sais de alumínio são solúveis em água e podem formar cristais^{GL} de dimensões micrométricas ou maiores. Esses precursores, por meio de reações químicas^{GL} ocorridas durante a calcinação^{GL} ou “tratamento térmico”, originam estruturas cristalinas diferentes daquela da α -alumina; são as chamadas *aluminas de transição*^{GL}:

Na produção dos precursores de alumina não é possível, ainda hoje, controlar simultaneamente, baseado em modelos, a área específica, a estrutura cristalina e a morfologia das partículas de um pó por meio de processos químicos ou físicos, como a cominuição; trabalha-se pois de forma repetitiva, utilizando-se os sistemas de precursores e conversões

* ^{GL} – As palavras que contêm esta abreviação aparecem no Glossário no final deste documento.

* No sistema de referência utilizado nesta Tese, os artigos são referenciados sem mencionar a página e livros, quando necessário, menciona-se a página.

químicas praticamente para produzir pós utilizando-se métodos de preparação já conhecidos. Os processos de síntese dos precursores apresentam as mesmas dificuldades que as dos pós das matérias-primas, sendo agravadas quando há polimorfismo^{GL} dos cristais dos precursores, como é o caso dos trihidróxidos de alumínio (ANTUNES; SOUZA SANTOS, H., 2003; SOUZA SANTOS, H.; KIYOHARA, SOUZA SANTOS, P., 2000) e também do monohidróxido boemita que tem duas fases cristalinas (SOUZA SANTOS, P.; KIYOHARA; SOUZA SANTOS, H., 1998).

Diversas propriedades dos materiais cerâmicos estão associadas ao empacotamento das partículas cristalinas que os constituem. O empacotamento de partículas é influenciado pela morfologia, estrutura cristalina, natureza das superfícies, distribuição de tamanho, área específica e grau de aglomeração das partículas. A morfologia do precursor é responsável pelas características dos produtos resultantes (GRAY, 1968, p. 113), principalmente quando os cristais dos produtos são pseudomorfo^{GL} dos cristais dos precursores, como ocorre com as aluminas. Além disso, a forma dos cristais de aluminas determina as características de conformação de peças nas várias áreas de aplicações (SOUZA SANTOS, H.; KIYOHARA, SOUZA SANTOS, P., 2001). A forma das partículas é importante inclusive na determinação do seu tamanho, a qual depende do instrumento e do método usado em sua medição (D'ALMEIDA, 1991, p.54), no qual, geralmente, supõe-se que as partículas sejam esféricas, o que não é verdade para as aluminas. Já o tamanho das partículas depende do modo como são obtidas: se por cominuição (moagem), o tamanho deriva dos planos de clivagem; se por síntese, depende de como o cristal^{GL} “nasce” (nucleia) e, se no estado sólido, depende (além da nucleação^{GL}) se ocorrem fenômenos como pseudomorfismo, topotaxia^{GL} e epitaxia^{GL}. Deve-se lembrar que há uma relação inversamente proporcional entre o tamanho das partículas e a área específica, sendo que esta é importante por ser uma avaliação não-energética global da reatividade do pó, isto é, a partir do valor de área específica é possível inferir sobre a medida qualitativa da energia superficial da partícula, sem a necessidade de utilizar métodos quantitativos para medir a energia da mesma.

Novos e potenciais usos de materiais cerâmicos no que se chama de aplicações de alto desempenho têm estimulado o interesse em novas técnicas para a preparação de pós cerâmicos usados como matérias-primas com características especiais muito controladas, tais como pureza, composição química, estrutura, homogeneidade e distribuição granulométrica das partículas (REED, 1995, p.54).

Dentro deste contexto, a presente tese pretende contribuir para a compreensão dos mecanismos envolvidos nas transformações de conversão de diferentes precursores em

aluminas comparando resultados como área específica, morfologia e estrutura. Fatores como evolução térmica, presença de poros e polimorfismo durante as transformações serão considerados.

1.1. ANTECEDENTES DA PESQUISA

Há mais de cinco décadas, as sínteses de hidróxidos de alumínio e de seus produtos de desidroxilação, especialmente utilizando matérias-primas nacionais muito puras, vêm sendo proposta de pesquisa desenvolvida inicialmente pelo Grupo de Química Industrial, em colaboração com o grupo do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME), atualmente do Departamento de Física Geral do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP), anteriormente do Departamento de Física da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP). O Grupo de Química Industrial, que fazia parte do Departamento de Engenharia Química da EPUSP, originou o Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (LMPSol), atualmente pertencente ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, onde foi realizada a presente Tese.

Historicamente, uma primeira etapa teve como objetivo colaborar com o Instituto Butantã no sentido de desenvolver a fabricação de um gel^{GL} aquoso de hidróxido de alumínio para ser usado como adsorvente e suporte de vacinas e vírus e de toxóides^{GL} como o diftérico, trabalho esse realizado na década de 1950. Todas as tentativas de fabricar géis de hidróxido de alumínio a partir de alumínio de amônio haviam falhado, pois não atingiam o poder adsorvente, nem a estabilidade com o tempo observada em géis importados, por exemplo, da Dinamarca. No entanto, frente ao envelhecimento^{GL} térmico, foi demonstrada a possibilidade de se prepararem géis estáveis a partir de alumínio de amônio e também ótimos adsorventes, pela autoclavagem a 120°C de precipitados gelatinosos de hidróxido de alumínio em meio aquoso. Com pH's neutros, foi mostrado que o hidróxido de alumínio adequado para essa finalidade é o monohidróxido de alumínio, mais tarde denominado “pseudoboemita fibrilar”. Atualmente, entende-se por “pseudoboemita” o hidróxido de alumínio com defeitos estruturais, com composição $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (com $2,0 > x > 1,0$) e com distâncias interplanares na direção 020 até o valor de 6,7 Å (KRIVORUCHKO et al., 1978) diferenciando-se assim da boemita “sem defeitos” ou “bem cristalizada” cuja distância interplanar é de 6,11 Å. Foram também caracterizadas as estruturas cristalinas por difração eletrônica, de uma série de “tipos”

de hidróxidos de alumínio usados para várias finalidades (SOUZA SANTOS, H.; VALLEJO-FREIRE; SOUZA SANTOS, P., 1953). Essas pesquisas foram então interrompidas e o interesse dos dois grupos voltou-se para os estudos de caracterização dos argilominerais das argilas industriais brasileiras.

No início da década de 1980, o Prof. Sérgio Rodrigues, então do Grupo de Química Industrial da EPUSP-PEQ, iniciou uma linha de pesquisa sobre síntese de zeólitas para uso como adsorventes, partindo de caulins, diatomitos e outras matérias-primas brasileiras (RODRIGUES, 1984). Quando os produtos adsorventes são conformados em grãos ou em esferas, os cristais de zeólitas costumam ser ligados por uma substância inorgânica, de preferência não-inerte do ponto de vista catalítico, e a pseudoboemita é considerada como sendo o melhor ligante ativo para essa finalidade (OBERLANDER, 1984). Para essa aplicação, como ligante para os pós da zeólita mordenita sintetizada pelo Prof. Rodrigues, foi pensado utilizar o sol^{GL} de Crum, uma vez que havia sido caracterizada a presença de pseudoboemita fibrilar nas preparações do “sol de Crum” do Dr. Hans Zocher (ROCHA, 2004, p. 11) do DNPM-MME, enviadas aos grupos para caracterização morfológica e estrutural. O sol de Crum é preparado pela hidrólise a quente de uma solução de acetato de alumínio, livre de ânion precipitante como sulfato ou fosfato; por essa razão, usualmente não é fácil de preparar (FREUNDLICH, 1922, p. 390; 521). As partículas do sol de Crum têm composição $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e o sol apresenta forte ditindalismo (FREUNDLICH, 1925).

O seguinte problema foi apresentado ao então bolsista de Iniciação Científica Antonio Carlos Vieira Coelho (atualmente professor da EPUSP, coordenador do LMPSol e orientador desta Tese): sintetizar um gel (de preferência a um sol, por ser uma fase mais concentrada) pela hidrólise a quente do produto de reação entre alumínio metálico (na forma de folhas) amalgamado e um solução aquosa de ácido acético. Como resultados da pesquisa, foram identificados os parâmetros necessários para a produção de um gel tixotrópico, constituído por pseudoboemita fibrilar. Contudo, as fibrilas tinham dimensões diferentes daquelas das preparações do Dr. Zocher, o que significava que deveriam existir variáveis que não estavam sob controle. Entretanto, o gel apresentava bom poder ligante para os pós de mordenita.

Um estudo mais detalhado desse sistema (alumínio em folhas, amalgamado + solução aquosa de ácido acético), incluindo estudos do envelhecimento térmico em meio aquoso dos produtos de reação, foi o objetivo principal da Dissertação de Mestrado (NEVES, 1986) e da Tese de Doutorado (NEVES, 1991) do Prof. Roberto de Freitas Neves (atualmente professor da Universidade Federal do Pará), realizadas ambas no Grupo de Química Industrial do Departamento de Engenharia Química da EPUSP. Nesses dois trabalhos foram utilizados:

alumínio metálico em forma de folha, amalgamado por solução aquosa de cloreto de mercúrio-II; soluções aquosas de ácido acético; proporções diferentes de Al/HAc; diferentes temperaturas de reação, desde a ambiente até a de ebulição; com tempos de aquecimento contínuo de até 1.000 h, com condensação e refluxo permanente dos vapores (sistema a volume constante). A caracterização dos produtos sólidos obtidos a partir dos sóis e géis foi feita por análise química, análise térmica diferencial (DTA), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Foram também realizados ensaios de desempenho mecânico usados em Cerâmica com o objetivo de avaliar o poder ligante dos materiais produzidos. Uma sùmula desses estudos está no artigo de Neves; Souza Santos, H. e Souza Santos, P. (1991). As principais conclusões foram as seguintes:

- a) A relação molar HAc:Al deve ser 1:1 ou menor (0,5:1), e nunca maior.
- b) A concentração máxima em gramas de Al/L de mistura reacional deve ser de 27 g/L (um átomo-grama de Al), sob o risco de se perder a trabalhabilidade do sol ou do gel produzido, especialmente durante o aquecimento.
- c) A viscosidade aparente do sol (que é tixotrópica) cresce ao longo do tempo, até um máximo, observado a cerca de 100 h de aquecimento à ebulição, diminuindo com aquecimento a tempos maiores (Anexo A).
- d) O comprimento das fibrilas de pseudoboemita aumenta ao longo do tempo, até um máximo observado a cerca de 100 h de aquecimento à ebulição, tornando-se constante a partir desses tempos (Anexo A).
- e) O tempo de aquecimento à ebulição até 1.000 h aumenta a nitidez dos picos de DTA e DRX dos cristais de pseudoboemita.
- f) O aquecimento acima de 100°C (por exemplo: 200°C em autoclave) provoca a formação de um sol de boemita bem cristalizada, em cristais com o formato de ripas de perfil hexagonal.

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

A reação de alumínio amalgamado com solução aquosa de ácido acético à ebulição, por ocorrer em pH ácido, não leva à nucleação de nenhum trihidróxido; com a hidrólise do

acetato de alumínio à quente, há eliminação do ácido acético. O método é satisfatório, exceto pelo emprego de cloreto de mercúrio-II, utilizado para amalgamar o alumínio: forma-se como resíduo, o mercúrio, potencialmente prejudicial ao meio ambiente. Com as preocupações crescentes com as questões ambientais, aumentaram as críticas ao método por amalgamação e o seu emprego não foi recomendado.

Outra opção para a síntese de pseudoboemita e de hidróxido de alumínio seria utilizar a reação química entre solução aquosa de ácido acético ou água e um alcóxido de alumínio, tal como o isopropóxido ou butóxido secundários de alumínio, seguida de hidrólise à ebulição. Esses compostos de alumínio são produtos comerciais em países como os EUA, porém ainda não são fabricados no Brasil, o que faz com que seu custo seja elevado devido à necessidade de importação. Além disso, sua síntese também envolve o uso de mercúrio. Apesar dessas desvantagens, esses produtos também foram testados para a síntese de sóis e pseudoboemita fibrilar e foram obtidos excelentes resultados, especialmente em relação à reprodutibilidade das propriedades dos sóis (NEVES, 1986).

Contudo, haviam críticas ao uso de alumínio amalgamado (toxidez do mercúrio) e de alcóxidos de alumínio (importados); obviamente, a forma mais fácil de preparar o hidróxido de alumínio é a de reagir, em solução aquosa, um sal “comum” de alumínio (como cloreto, nitrato, sulfato ou um alumínio, como no caso do Instituto Butantã) com um hidróxido alcalino (como o de sódio, potássio de amônio). A dificuldade experimental aparece na lavagem e no controle de pH, devido à enorme capacidade de fixação de ânions e cátions que o precipitado gelatinoso de hidróxido de alumínio possui em meio aquoso e a conseqüente influência das espécies adsorvidas, tanto na recristalização dos hidróxidos, quanto na formação das aluminas que podem ser geradas pela desidroxilação dos hidróxidos. De outro lado, o hidróxido de alumínio, que cristaliza em água e que não contém nenhum composto dissolvido é a baierita, na forma de micro-cristais denominados “somatóides”, com aspectos de pirâmides ou de ampulhetas (GINSBERG; HÜTTIG; STIEHL, 1956). Adicionando-se Na^+ ou K^+ , acima de pH 7,0 especialmente, forma-se o trihidróxido gibsita, na forma de micro-prismas de base hexagonal. Se, no entanto, o cátion for NH_4^+ , cristaliza uma mistura de baierita e gibsita.

Numa segunda etapa, a partir de 1988, foi retomado o programa de estudo de sínteses de aluminas a partir de matérias-primas e precursores nacionais muito puros, com o suporte financeiro do Projeto USP-BID para os dois Grupos; foi continuado a partir de 1996 com um Projeto Temático da FAPESP.

A ALCOA do Brasil produz em Poços de Caldas, para uma variedade de usos industriais, inclusive para a síntese de compostos de alumínio, dez tipos de alumínio metálico

em pó, todos quimicamente muito puros. Alguns exemplos de resultados das pesquisas que envolvem o uso desses materiais são os alumínios em pós testados quanto à reação a 90°C com soluções aquosas de ácidos orgânicos (fórmico e acético) e outros ácidos; pseudoboemita fibrilar e sais cristalinos insolúveis (formatos e acetatos de alumínio) puderam ser preparados com sucesso, especialmente com o tipo de alumínio em pó comercial chamado 123 (resultados dos últimos cinco anos). Os trabalhos de Xavier et al. (1998) e Kiyohara et al. (2000) descrevem os métodos de preparação desses compostos, enquanto os trabalhos de Souza Santos, P. et al. (1998) e Kiyohara et al. (2003) ilustram a aplicação da pseudoboemita fibrilar preparada a partir de alumínio em pó na obtenção de membranas e esferas de α -alumina, usadas como suporte para imobilização de células de levedura em processos de fermentação alcoólica. Uma revisão das variações morfológicas apresentadas pelas aluminas formadas a partir da boemita bem cristalizada e de pseudoboemita fibrilar, observadas por microscopia eletrônica de transmissão, foi feita por Souza Santos, H. (1998). A caracterização das aluminas de transição padrões da ALCOA (STUMPF et al., 1950; WEFERS; MISRA, 1987) por microscopias eletrônicas de transmissão e de varredura, bem como uma análise crítica dos respectivos dados de difração de raios X, foram feitas por Souza Santos, P., Souza Santos, H. e Toledo (2000).

Outros trabalhos foram realizados pelo grupo como o da gibsite obtida pelo método do iodo, em substituição ao uso de mercúrio, obtendo-se microcristais lamelares de gibsite nos formatos de hexágonos e de estrelas com seis pontas. Esses resultados foram publicados, mas o problema continua sendo estudado para interpretação do efeito do iodo (SOUZA SANTOS, H.; KIYOHARA, 2000; SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P.; KIYOHARA, 2003). A comparação desses resultados com cristais de gibsite “pura”, bem como de aluminas de transição “puras” dela derivadas por transformações térmicas, não é fácil devido à dificuldade experimental em se obter gibsite pura, sem íons. Os métodos usuais utilizam ou alcóxidos de alumínio (importados) ou diálises muito precisas e cuidadosas de géis de hidróxido de alumínio precipitados a partir de soluções de cloreto de alumínio (HERBILLON, 1990). A gibsite é o produto químico que dá origem à alumina, mais importante para as indústrias de alumínio, papel, borracha e polímeros e como precursor para as indústrias de Cerâmica Avançada e Tradicional, de Catalisadores, de Adsorventes. A produção industrial mundial de gibsite é da ordem de 30 milhões de toneladas por ano, sendo o processo Bayer o mais utilizado (WEFERS, 1990). A gibsite é o único dos hidróxidos de alumínio que pode, através de transformações térmicas, produzir todas as aluminas de transição, indo até a α -alumina. As aluminas de transição foram caracterizadas pela primeira vez, por DRX, por Stumpf et al.

(1950). As transformações térmicas da gibsita segundo as duas séries (χ e γ) já foram bastante estudadas, especialmente o desenvolvimento de pós de aluminas de transição com áreas específicas elevadas. Wefers e Bell (1972, p. 40-44), e Wefers e Misra (1987, p. 54-58) revisaram e sumarizaram os resultados mais importantes desses estudos, e Wefers (1990) apresentou na literatura uma revisão dos processos industriais e laboratoriais para a produção de gibsita cristalina.

Amostras de aluminas-padrão foram caracterizadas por MET, MEV, DEAS e DRX (SOUZA SANTOS, H.; KIYOHARA, 2000; SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P.; KIYOHARA, 2003). Hidróxidos e óxidos de alumínio comerciais, nacionais e sintéticos, foram caracterizados por MET, MEV, DEAS, EDS, DRX e DTA (PASSARO, 1995; PASSARO; SOUZA SANTOS, H., 1992; SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P., 1992; ANTUNES; SOUZA SANTOS, H., 2003; SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P.; KIYOHARA, 2001). Partículas de gibsita Bayer, como por exemplo, do material ALCOA C-30, foram examinadas por MEV, e a morfologia observada foi a de aglomerados arredondados constituídos de partículas primárias tabulares e prismáticas; os aglomerados tinham diâmetros entre 40 μm e 200 μm ; cada cristal, tabular ou prismático, possuía diâmetro entre 5 μm e 10 μm (HSU, 1989; MACZURA; GOODBOY; KOENIG, 1980). A maioria dos estudos de decomposição térmica de gibsitas foi realizada nesse tipo de aglomerado de cristais produzidos pelo processo Bayer.

Recentemente, Souza Santos, H., Kiyohara e Souza Santos, P. (2000) estudaram a reação entre alumínio em pó e água, empregando iodo como um “ativador” (GITZEN, 1970) no lugar do mercúrio. 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 μm – 0,6 μm , sendo que apenas algumas partículas apresentaram diâmetros em escala nanométrica (6-7 nm). 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, P.; Neves e Souza Santos, H. (1993) apresenta boemita sintetizada pelo método hidrotérmico, obtendo-se cristais lamelares hexagonais alongados bem formados. No trabalho de Antunes, Souza Santos H. e Souza Santos P. (1996) é descrita a síntese da nordstrandita obtida, de forma reprodutível, a partir da reação de alumínio amalgamado com solução aquosa de etileno glicol, sendo os cristais em forma de estrelas.

As pesquisas do Prof. Célio Xavier e colaboradores (XAVIER, 1992; XAVIER et al., 1998; XAVIER; SOUZA SANTOS, 1992, 1995; DWECK et al., 1996; XAVIER; SOUZA SANTOS, P.; MILARE, 1992) tiveram como objetivo principal a obtenção de uma α -alumina muito pura (a partir de matérias-primas nacionais), cujas partículas possuíam diâmetro médio pequeno e valores de área específica elevados, comparáveis aos das aluminas estrangeiras de alta pureza, ditas de “alta reatividade”. Foi obtida α -alumina por pirólise do formato de alumínio a partir de 1000°C. A α -alumina queimada a 1200°C, com 99,7 % de Al_2O_3 foi moída por 60, 100 e 200 h e as áreas específicas dos pós resultantes foram obtidas por adsorção de nitrogênio, utilizando o método BET^{GL}. Os resultados acham-se na Tabela 1 com os respectivos diâmetros médios calculados a partir das áreas específicas; esses dados podem ser comparados com aqueles apresentados na Tabela 6, referentes à literatura sobre aluminas comerciais de alta pureza.

Tabela 1. Diâmetros médios calculados a partir das áreas específicas do formato de alumínio (XAVIER; SOUZA SANTOS, P., 1995).

Tempo de moagem	AE (m²/g)	Diâmetro médio (µm)
Sem moer	4,9	8,99
60 h	5,1	1,43
100 h	5,7	159
200 h	6,2	0,92

Foram obtidas α -aluminas de área específica elevada, porém há produtos comerciais com valores duas a três vezes maiores. Ainda assim estavam faltando três informações, que foram respondidas nesse trabalho: (a) as transformações dos “ouriços” de formato até os microcristais de α -alumina são pseudomórficas ou não? (b) como varia a área específica do formato ao longo das temperaturas crescentes até a formação da α -alumina? (c) há formação de alumina ou aluminas de transição com área específica elevada (“*high surface area aluminas*”, segundo Oberlander (1984))?

A decomposição térmica de cristais de sais de alumínio hidratados (cloreto, nitrato, sulfato e hidroxissulfatos ou sulfatos básicos) leva a aluminas de transição e à α -alumina (SATO; OSAWA, IKOMA, 1978; TOMASI; SOUZA SANTOS, P., 1989; TSUCHIDA et al., 1981). No caso do sulfato de “ Al_{13} ” o estudo teve início com Kiyohara et al. (2005) utilizando o procedimento baseado no trabalho desenvolvido por Furrer, Ludwig e Schindler (1992).

Como o resultado obtido a partir desse estudo foi interessante, o sulfato duplo de Al_{13} e sódio hidratado foi reproduzido para estudar sua decomposição térmica, especialmente as aluminas de transição e a α -alumina por ventura formadas.

O tema do Trabalho de Formatura de Trevisani (2004), o qual realizou a síntese do precursor (muito comumente utilizada na pilarização de argilominerais esmectíticos) a partir da hidrólise parcial de cloreto de alumínio com solução aquosa de hidróxido de sódio e precipitados com sulfato de amônio, apresentou a caracterização dos pós (precursor e aluminas obtidas por tratamento térmico) mostrando seu potencial uso na obtenção de alumina a partir de sulfato.

1.2. OBJETIVOS DA TESE

O objetivo da presente Tese é o de apresentar resultados complementares aos estudos realizados até o presente com precursores sintetizados com matérias-primas nacionais muito puras, quanto à área específica, estrutura cristalina e morfologia das fases formadas durante as transformações térmicas de hidróxidos de alumínio e alguns sais de alumínio, bem como resultados novos a respeito de outros precursores: sulfato duplo de alumínio e amônio e sulfato duplo de alumínio e sódio, preparados a partir da precipitação de soluções contendo cátions Al_{13}^{7+} com o uso de soluções de sulfato, respectivamente, de amônio e de sódio.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo serão apresentadas as informações consideradas de maior relevância para o desenvolvimento experimental da presente Tese sobre as aluminas e seus precursores, especialmente aquelas obtidas pelos grupos do LMPSol e LME.

2.1. ALUMINAS E SEUS PRECURSORES

Os precursores são substâncias que, por transformações químicas, produzem o produto final, que é a matéria-prima desejada. Para a produção de aluminas os hidróxidos e sais de alumínio são os seus precursores mais usados, os quais, após tratamento térmico, transformam-se em óxido de alumínio ou alumina, com diferentes estruturas, morfologias e distribuições granulométricas.

2.1.1. Alumina

A alumina ou óxido de alumínio ocorre na natureza na forma do mineral conhecido como *córrindon*, cuja estrutura cristalina recebe o mesmo nome do mineral. Os monocristais^{GL} de alumina podem ser incolores ou coloridos e transparentes ou opacos. Se contêm metais de transição em substituição isomórfica ao Al^{3+} em sua estrutura, são formados centros de cor; esses cristais coloridos e transparentes ou são naturais ou sintetizados para a fabricação de gemas de elevado valor comercial, como por exemplo: *safira* – azul (Fe^{3+} e Ti); *rubi* – vermelho (Cr), *topázio oriental* – amarelo (Fe^{3+} ou Ni), *ametista* – roxo (Fe, Mn, Ti) e *esmeralda oriental* – verde (V, Mo, Ni e Fe^{2+}) (SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H.; TOLEDO, 2000; WEFERS; MISRA, 1987, p. 26).

O córrindon cristaliza no sistema hexagonal-romboédrico e é a forma do óxido de alumínio termodinamicamente estável; essa estrutura cristalina é formada na decomposição térmica dos precursores naturais ou sintéticos mencionados, usualmente, acima de 1000°C. Os precursores naturais são geralmente as rochas denominadas bauxitos e argilas aluminosas, que são constituídos essencialmente por um ou vários hidróxidos de alumínio, tais como o

diásporo, a gibsitita e a boemitita. Os precursores sintéticos mais comuns são os hidróxidos cristalinos (gibsitita, baierita, nordstrandita, boemitita, pseudoboemitita e diásporo), hidróxido de alumínio não-cristalino (amorfo) e hidratos cristalinos de sais de alumínio (sulfato, nitrato, alumínio de amônio, cloreto, formato e acetato).

As aluminas formadas a partir de hidróxidos de alumínio cristalinos a temperaturas abaixo de 1000°C foram chamadas de *aluminas de transição* e designadas com as letras gregas¹: gama (γ), delta (δ), teta (θ), capa (κ), qui (χ) e eta (η) (SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H.; TOLEDO, 2000; WEFERS; MISRA, 1987, p. 26); a estrutura córindon foi chamada de α -alumina. Outras formas de alumina de transição têm sido propostas, mas há duas que são mais comumente mencionadas na literatura, as formas ro (ρ) e iota (ι) (TOMASI, 1988, p. 7) não estando necessariamente vinculadas a um precursor hidróxido.

As aluminas de transição são diferentes entre si devido ao reordenamento estrutural que cada uma delas exibe, conferindo-lhes propriedades características. Elas são consideradas como termodinamicamente instáveis (polimorfos instáveis de alumina); no entanto, são reprodutíveis. Esse ponto de vista é sustentado pelo fato de que a estrutura do composto precursor determina o tipo e a seqüência das formas de transição no curso da decomposição térmica (WEFERS; MISRA, 1987, p. 26). Na Tabela 2 são apresentados os sistemas cristalinos^{GL} das aluminas - α e de transição.

Tabela 2. Sistema cristalino da α -alumina e das aluminas de transição (WEFERS; MISRA, 1987, p. 55).

Alumina	Sistema cristalino	Parâmetro de rede, nm			Densidade [g/cm ³]
		a	b	c	
α	Hexagonal	0,4758	---	1,2991	3,98
γ	Tetragonal	0,562	0,780	---	3,20
δ	Ortorrômbico	0,425	1,275	1,021	3,20
	Tetragonal	0,790	---	2,340	
η	Cúbico	0,790	---	---	2,5-3,6
θ	Monoclínico	1,124	0,572	1,174	3,56
χ	Cúbico	0,795	---	---	3,0
	Hexagonal	0,556	---	1,344	
κ	Hexagonal	0,773	0,778	0,292	3,1-3,3

¹ A utilização de letras gregas era uma forma antiga de identificação comumente praticada em Química para distinguir entre os compostos de mesma composição química, porém com propriedades físico-químicas diferentes.

As aplicações mais comuns das aluminas de transição são as de catalisador, adsorvente e suporte de catalisador, devido à sua área específica elevada, a qual é mantida quando a temperatura de trabalho está abaixo de 800°C, sendo a γ -alumina a mais utilizada. (FARIA; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H., 2002; HORIUCHI et al., 2001; CAI et al., 2003; KIYOHARA et al., 2000). Na Tabela 3 são apresentadas as principais aplicações das aluminas de transição.

Tabela 3. Principais aplicações das aluminas de transição (ALCOA, 2002a).

Aplicação	Função	Característica principal
Eletrofusão	Fonte de Al_2O_3	Pureza e reatividade
Vidros	Fonte de Al_2O_3	Pureza e inércia química
Grês porcelanato	Elevar resistência mecânica / brancura	Reatividade e inércia química
Esmaltes e fritas	Elevar resistência química e à abrasão	Reatividade e inércia química
Engobes	Conferir opacidade / alvura	Tamanho do cristal primário
Fibras cerâmicas	Fonte de Al_2O_3	Pureza e reatividade
Fundentes	Fonte de Al_2O_3	Reatividade e inércia química
Escória sintética	Correção do teor de Al_2O_3 da escória	Pureza e inércia química
Tintas	Elemento antiabrasivo	Elevada dureza

O termo “alumina ativa” pode ser usado de três maneiras diferentes: (a) quando a alumina exibe uma propensão para adsorção de água e outros componentes gasosos e líquidos; (b) em tecnologia de catalisadores significa aluminas com área específica elevada (maior que 100 m²/g) e atividade química considerável; (c) em indústrias cerâmicas (incluindo as de refratários), pode ser usado como uma contração do termo “alumina reativa”. Aluminas reativas são aluminas em pó que podem ser sinterizadas mais facilmente que aluminas em pó comuns (VALENZUELA-DÍAZ; SOUZA SANTOS, P., 2001). O termo “alumina ativada” é patenteado pela Alcoa (ANÔNIMO, 1949) e utilizado para descrever as aluminas de transição que têm a capacidade de catalisar certas reações químicas e quimissorver várias espécies moleculares e iônicas. Essa reatividade ocorre no processo de desidroxilação e está diretamente relacionada com os defeitos da estrutura das aluminas de transição (WEFERS; MISRA, 1987, p. 60).

As aluminas de transição costumam não ser consideradas polimorfos verdadeiros da α -alumina, pois, a temperaturas baixas, podem conter ânions OH residuais, sendo, por isso, chamadas por alguns autores de *polimorfos metaestáveis de alumina* (SOUZA SANTOS, P.;

SOUZA SANTOS, H.; TOLEDO, 2000; WEFERS; MISRA, 1987, p. 26), os quais são distinguidos por suas diferenças estruturais, como pode ser observado nas curvas de difração^{GL} de raios X da Figura 1.

A α -alumina (Figura 2) não é uma alumina de transição. Ela é a estrutura termodinamicamente estável formada pelo aquecimento das aluminas κ e θ a partir de 1000°C ou formada a 500°C pela desidroxilação do diásporo (SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H.; TOLEDO, 2000; RAJENDRAN; BHATTACHARYA, 1999). Na Tabela 4 são apresentadas as principais aplicações de α -alumina.

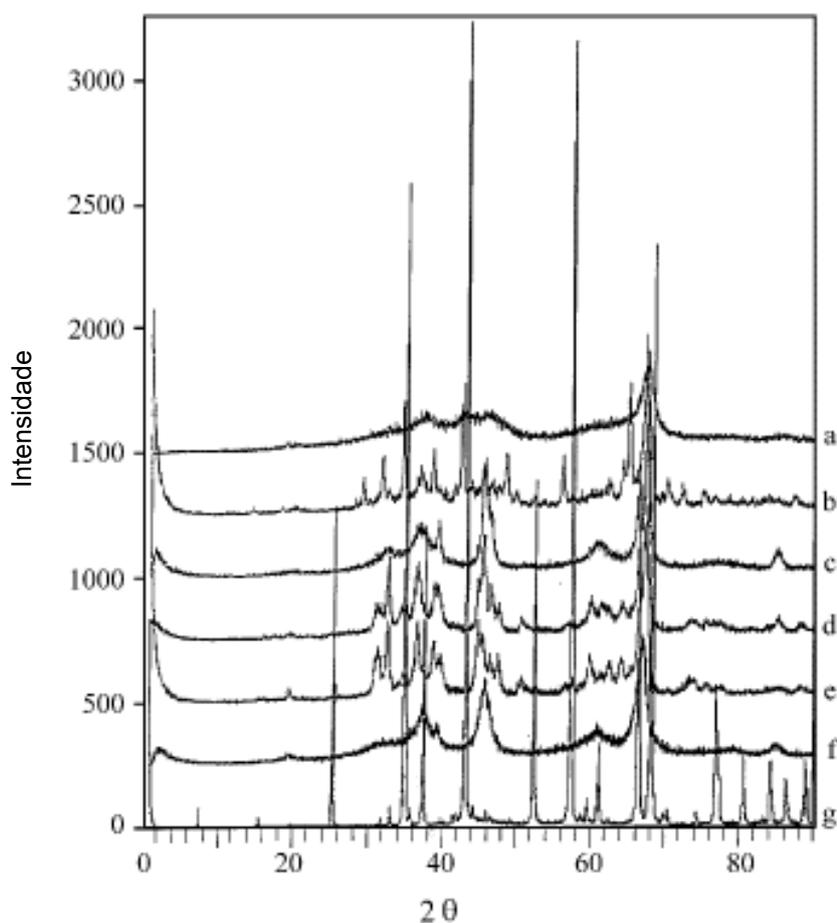


Figura 1. Curvas de difração de raios X para os pós de: (a) χ -alumina; (b) κ - alumina; (c) γ - alumina; (d) δ - alumina; (e) θ - alumina; (f) η - alumina; (g) α - alumina (SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H.; TOLEDO, 2000).

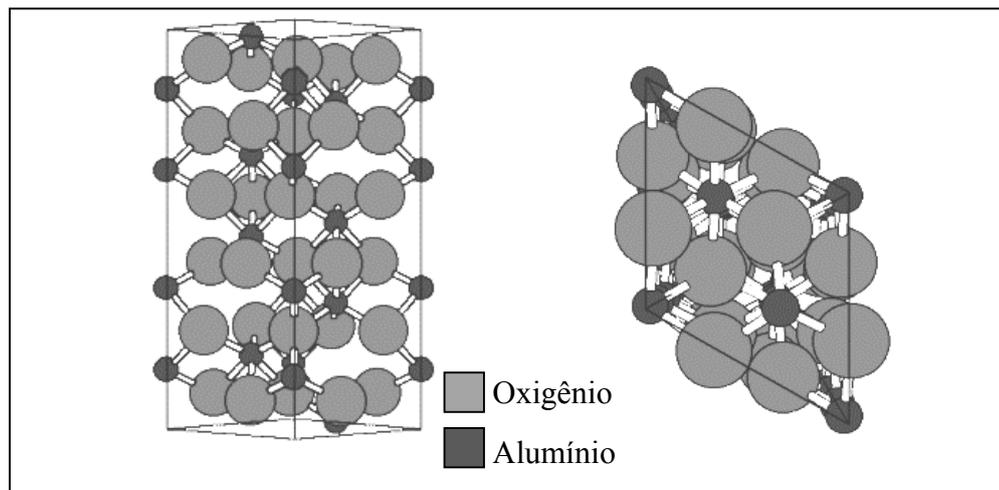


Figura 2. Arranjo cristalino da α -alumina (THE OHIO STATE UNIVERSITY).

Tabela 4. Principais aplicações de α -alumina (ALCOA, 2002b, 2002c).

Aplicação	Função	Característica principal
Vidros	Fonte de Al_2O_3	Pureza e inércia química
Cerâmicas de alta alumina	Fonte de Al_2O_3	Estabilidade reológica e granulométrica
Rolos cerâmicos	Aumento da refratariedade da matriz, contribuição ao empacotamento do refratário e formação de compostos aluminosos	Estabilidade térmica, reológica e granulométrica
Isoladores elétricos	Elevar resistência elétrica	Inércia química
Elementos de moagem	Fonte de Al_2O_3	Estabilidade reológica e granulométrica
Refratários	Aumento da refratariedade da matriz, contribuição ao empacotamento do refratário e formação de compostos aluminosos	Estabilidade térmica, reológica e granulométrica
Esmaltes e fritas	Elevar resistência química e à abrasão	Inércia química

A β -alumina (Figura 3), na realidade, não é uma alumina de transição, mas sim um composto químico formado entre um óxido metálico monovalente e alumina. Ela foi chamada dessa forma (dentro da nomenclatura química antiga) por Rankin e Merwin em 1916, pois a consideraram como a segunda forma de alumina. No entanto, trabalhos subsequentes mostraram que a presença do óxido metálico monovalente era necessária para a formação da β -alumina (WEFERS; MISRA, 1987, p. 1).

O composto pode ser identificado pela seguinte fórmula: $R_2O \cdot n Al_2O_3$, onde n pode ser entre 5 e 11, e R como sendo Na, K, Rb, Li, Ag, entre outros. Quando n é 11, este

composto é chamado de β -alumina e, quando n é 5, β'' -alumina. A β'' -alumina ocorre sempre junto com $-\beta$ independente do método de preparação. A região de coexistência das duas fases é mostrada na Figura 4 (WAKINO, 1984; WEFERS; MISRA, 1987, p. 40).

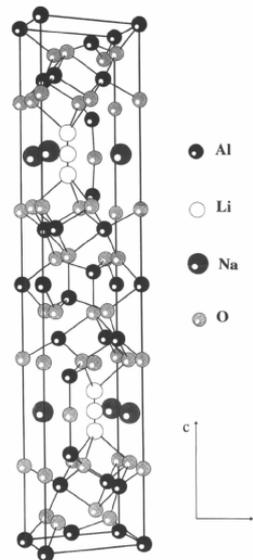


Figura 3. Célula unitária de Li^+/Na^+ β -alumina (EDSTROM, 1997).

Os íons de metais alcalinos podem se mover facilmente na face [R-O] que é ocupada pelos íons do óxido metálico monovalente, resultando em condução iônica. Tal comportamento se deve à estrutura de camadas da β -alumina, que está igualmente na origem de onde suas propriedades de condutividade elétrica, expansão térmica e resistência mecânica são anisotrópicas (PARK et al., 2004; WAKINO, 1984; WEFERS; MISRA, 1987, p. 40).

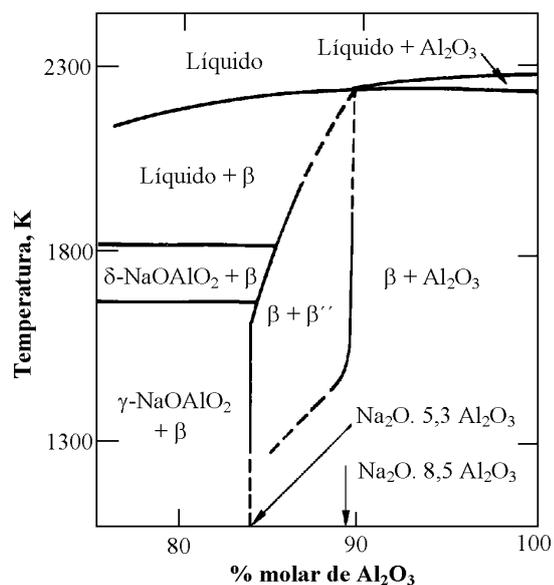


Figura 4. Diagrama de fase do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (WEFERS; MISRA, 1987, p. 40).

2.1.2. Produção de aluminas e alumínio

A alumina (sem especificar qual delas) pode ser preparada por um grande número de processos químicos diferentes, seja para sua produção em pequena escala, no caso de projetos especiais, seja para sua produção em grande escala, utilizada pela indústria, seja no desenvolvimento de novas rotas de síntese.

A partir do bauxito, que é uma rocha residual constituída essencialmente por um ou mais hidróxidos de alumínio, na maioria das vezes acompanhados por argilominerais (como a caulinita), hidróxido de ferro, dióxido de titânio, quartzo e material orgânico; (SOUZA SANTOS, P. 1989, p. 342), é possível obter aluminas por meio de tratamentos térmicos. Aquecendo o bauxito a 500°C, há a desidroxilação do hidróxido de alumínio e a formação de uma alumina de elevada área específica; esse bauxito aquecido ou “bauxito ativado” é usado industrialmente para descorar hidrocarbonetos sólidos e líquidos, e para secar hidrocarbonetos líquidos. O mesmo bauxito ativado é usado pela Indústria Petroquímica, no chamado *processo Claus*, para recuperar o enxofre, a partir do H₂S existente no gás natural e em gases de refinarias de petróleo, segundo a equação: $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{S}$. O bauxito também é usado para produzir industrialmente alumina para a produção de alumínio (alumina metalúrgica ou alumina Bayer) e para Cerâmica Tradicional (alumina Bayer e alumina eletrofundida). Todas essas aluminas são obtidas via transformações térmicas e têm a estrutura cristalina do mineral córindon (α -alumina). Elas possuem teores significativos de ferro, sódio e silício, como impurezas, as quais não afetam as aplicações em Cerâmica Tradicional, porém, são prejudiciais nos usos em Cerâmica Avançada, Adsorventes e Catalisadores.

A produção industrial de alumina para cerâmica tradicional e avançada é baseada no processo Bayer (Figura 5), o qual foi desenvolvido para a produção do alumínio. A matéria-prima principal é o bauxito. No processo de aquecimento em soda cáustica, o hidróxido de alumínio é extraído e dissolvido formando uma solução de aluminato de sódio. Então, segue o processo de separação do Fe₂O₃, TiO₂, SiO₂ e outros resíduos insolúveis; adicionam-se cristais-sementes e a solução é resfriada e agitada, o qual produz o hidróxido de alumínio cristalino gibsite (NAGAI; KIMURA, 1984; SOUZA SANTOS, P., 1989, p. 344).

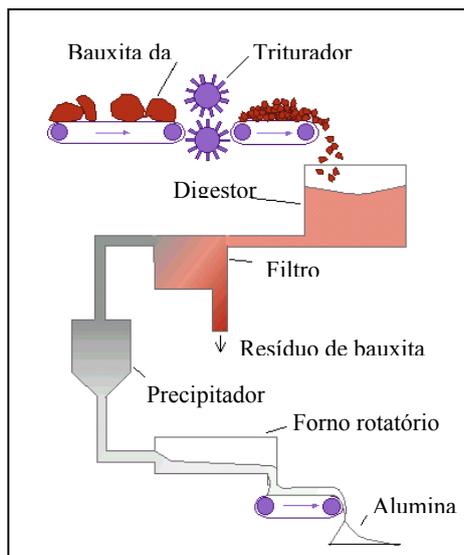


Figura 5. Esquema do processo Bayer (THE INTERNATIONAL ALUMINUM INSTITUTE, 2000).

A α -alumina é produzida quando a gibsitita é decomposta termicamente à 1000°C. Normalmente a α -alumina é a principal forma cristalina usada em Cerâmica.

No processo Bayer há pequenas variações praticadas por fabricantes diferentes que influenciam as características do produto final. Como exemplo pode-se citar os métodos *européu* e *americano*. O método *européu* utiliza uma grande quantidade de semente e produz a chamada gibsitita radial. Neste caso, a cristalização é controlada por mecanismos de nucleação secundária e crescimento. No método *americano* as sementes são partículas grandes e de diâmetro controlado. Forma-se a gibsitita mosaico, a qual tem a sua cristalização controlada por mecanismos de aglomeração e crescimento. Esta última é mais resistente a abrasão durante seu transporte e armazenamento. O método europeu possui maior produtividade, e a alumina gerada a partir da gibsitita radial possui área específica baixa e é mais facilmente moída do que a alumina originada da gibsitita mosaico (BELAROUÏ; PONS; VIVIER, 2002).

As aluminas também são produzidas industrialmente por eletrofusão (Figura 6).

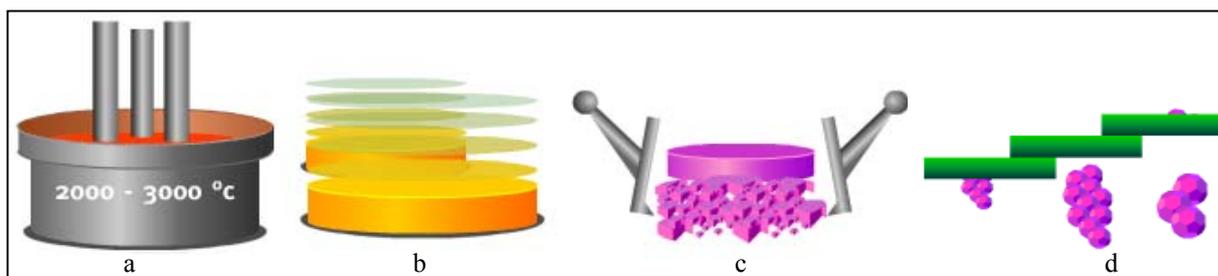


Figura 6. Seqüência do processo de eletrofusão de alumina. a) fusão, b) resfriamento; c) moagem; d) classificação (TREIBACHER SCHLEIFMITTEL BRASIL, 2004).

A alumina fundida, por ter dureza e ponto de fusão elevados, é utilizada como abrasivo e refratário. A produção em escala industrial foi iniciada para atender a necessidade de melhoria das qualidades do córindon natural e a reprodutibilidade das mesmas. Há vários tipos comerciais de alumina fundida. Elas diferem principalmente na composição química e no tamanho do cristal (sendo este dependente da taxa de resfriamento). Alguns dos tipos de alumina fundida são: (1) marrom; (2) branca; (3) rosa e rubi; (4) monocristalina; e (5) preta. Na Tabela 5 observa-se a composição química e as matérias-primas usadas na obtenção dos tipos de alumina fundida citados (CICHY, 1990).

Tabela 5. Composição química e as matérias-primas usadas na obtenção de alguns tipos de alumina fundida (CICHY, 1990).

Matérias-primas	Alumina calcinada	Alumina calcinada + FeCr ₂ O ₄	Alumina calcinada + Cr ₂ O ₃	Bauxito	Bauxito, pirita e coque	Bauxito e coque	Bauxito e coque
Composição %	Branca	Rosa	Rubi	Preta	Monocristalina	Marrom	Marrom escuro
Al ₂ O ₃	99,53	98,79	96,77	71,7	99,27	96,66	94,12
TiO ₂	-	0,28	0,25	4,25	0,57	2,30	3,05
SiO ₂	0,04	0,18	0,11	12,00	0,03	0,60	1,65
Fe ₂ O ₃	0,10	0,33	0,18	8,30	0,08	0,30	0,20
Na ₂ O	0,33	0,23	0,61	-	0,05	0,02	0,03
Cr ₂ O ₃	-	0,07	2,03	-	-	-	-
MgO	-	-	0,04	1,20	-	0,12	0,55
CaO	-	0,12	0,01	2,60	-	-	0,40
C	0,03	0,02	-	-	-	-	0,04

A *alumina marrom* é produzida a partir de diferentes matérias-primas, tais como: bauxita e coque; ela apresenta duas variações principais: (1) alta titânia (3,0-3,5 % TiO₂) e (2) baixa titânia (2,0-2,7 % TiO₂). A matéria-prima para produzir *alumina branca* é a alumina calcinada. A coloração das *aluminas rosa, vermelha e rubi* depende da quantidade de óxido de cromo misturado à alumina calcinada: (1) rosa – 0,07-0,20 % Cr₂O₃; (2) vermelho – 0,20-0,70 % Cr₂O₃; e (3) rubi – 1,50-2,50 % Cr₂O₃. A *alumina monocristalina* consiste de um único cristal formado na presença de um sulfeto, as matérias-primas podem ser: bauxita, sucata de ferro, coque, pirita, cal ou carbonato de sódio. A fusão da bauxita em ambiente redutor dá origem à *alumina preta* (CICHY, 1990).

Apesar do processo Bayer ser o mais difundido para a produção de alumina em larga escala, outros foram propostos e patenteados, tais como os processos Gardanne, Pedersen, cal-soda e Haglund. Esses processos foram desenvolvidos para se adequarem às condições das matérias-primas, como por exemplo, bauxitos com alto teor de sílica ou bauxitos diaspóricos. Todos foram desenvolvidos, utilizados industrialmente e abandonados entre as décadas de 20 e 40 do século XX, em sua maioria substituídos pelo processo Bayer devido ao custo mais baixo deste (XAVIER, 1992).

A dissolução e re-precipitação em solução podem reduzir a concentração de pequenas impurezas. Essa é uma técnica utilizada comercialmente para a produção de alumina, com uma pureza acima de 99,995 %, a partir do alumínio $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Ele é dissolvido em solução aquosa a quente e reprecipitado durante o resfriamento da mesma, ocorrendo a redução da concentração de impurezas, como álcalis e metais de transição (REED, 1995, p. 57).

No âmbito laboratorial, o uso do método de sol-gel^{GL} em processamento cerâmico tem vantagens como grau de pureza (Tabela 6) e homogeneidade elevadas, distribuição de tamanho de partícula estreita, em comparação às técnicas de processamento convencionais baseadas no pó (BOCCACCINI; KAYA, 2002).

Tabela 6. Especificações de aluminas de pureza elevada (REED, 1995, p. 71).

Característica	Queimada		
	$> 90 \% \gamma$	85 % α	α
Fase cristalina	$> 90 \% \gamma$	85 % α	α
Pureza (%)	99,99	99,99	99,99
Tamanho de partícula primária (μm)	0,01	0,15	$< 0,5$
Área específica (m^2/g)	115	10	5-50
Tamanho de aglomerado (μm)	2	0,6	0,5
Densidade do cristal (g/cm^3)	3,67	3,98	3,98
Densidade aparente (g/cm^3)	0,12	0,51	-

Na síntese química, via solução, as características físicas de um pó cerâmico são controladas pelas variáveis dos processos de nucleação, crescimento e envelhecimento em solução. A cristalização a partir de uma solução supersaturada ocorre, normalmente, em duas etapas (Figura 7): (a) fase de separação, ou nascimento (*birth*) de novos cristais: quando há a reunião de alguns átomos para formar uma estrutura periódica ordenada tridimensional – o núcleo – o qual já mostra faces, embora seja somente do tamanho de poucas unidades de células unitárias, e (b) crescimento desses cristais: como o núcleo atrai mais átomos eles

tomam posições nas duas faces de acordo com sua periodicidade tridimensional (BORCHARDT-OTT, 1995, p. 30; MYERSON, 1993, p. 43). Estes dois processos são conhecidos como nucleação e crescimento cristalino, respectivamente, que ocorrem, por exemplo, na formação de hidróxidos e sais de alumínio.

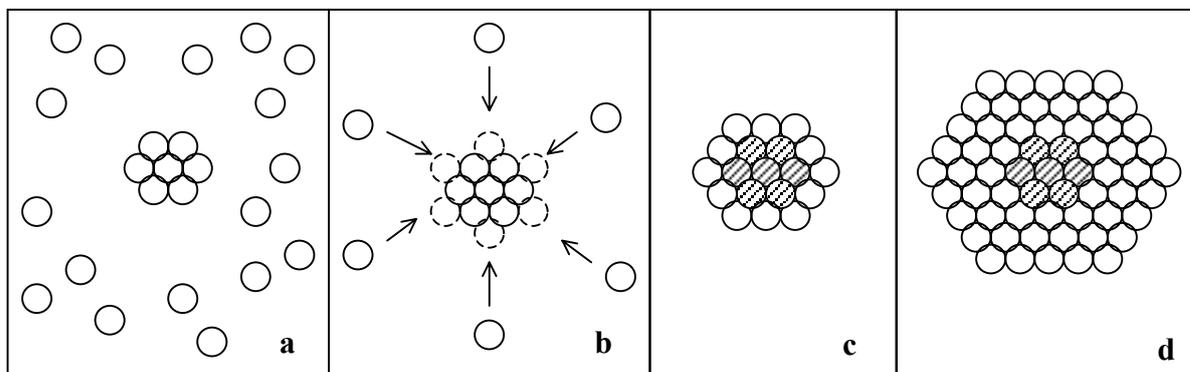


Figura 7. Nucleação e crescimento do núcleo para um cristal ilustrado em duas dimensões. a) núcleo; b) átomos aderem ao núcleo; c) cresce uma nova camada sobre as faces do núcleo; d) a formação de um cristal pela adição de várias camadas de átomos (BORCHARDT-OTT, 1995, p. 30).

Neste caso, a forma do cristal é determinada pela sua taxa de nucleação e crescimento, sendo fortemente influenciada durante a cristalização pela presença de impurezas e pelo próprio solvente (MYERSON, 1993, p. 65). Como exemplo de influência do meio, podem ser citados estudos que mostram que os íons de sódio e potássio influenciam a morfologia dos cristais de gibsitita, sendo prismas curtos de base hexagonal e aglomerados^{GL} arredondados quando na presença de sódio (gibsitita Bayer) e em forma de prismas alongados de base hexagonal na presença de potássio (gibsitita Weiser) (WEFERS; MISRA, 1987, p. 10); na ausência desses íons ocorre a formação de baierita ao invés de gibsitita., com cristais com morfologias completamente diferentes: pirâmides e ampulhetas, chamadas de “somatóides” (ANTUNES; SOUZA SANTOS, 2003).

As aluminas também podem ser obtidas a partir de sais de alumínio. Neste caso, há dois grupos: os sais de alumínio hexacoordenados $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$, como por exemplo, cloretos, sulfetos e nitretos, e o grupo dos que formam oligômeros, também chamados policátions, a partir da hidrólise de soluções de alumínio pela adição de soluções de hidróxido havendo uma complexação dos cátions metálicos numa estrutura polimérica.

O Al_{13} é um oligômero^{GL}, foco de vários estudos, que possui uma estrutura de Keggin (Figura 8), proposta pela primeira vez por Johansen (1960a, 1960b, 1962, 1966), também conhecido como um complexo de alumínio tridecamérico de composição geral $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, sendo constituído por um alumínio em coordenação tetraédrica

com quatro oxigênios, no centro, cercado por 12 unidades nas quais o Al se encontra em coordenação octaédrica, como pode ser visto na Figura 8.

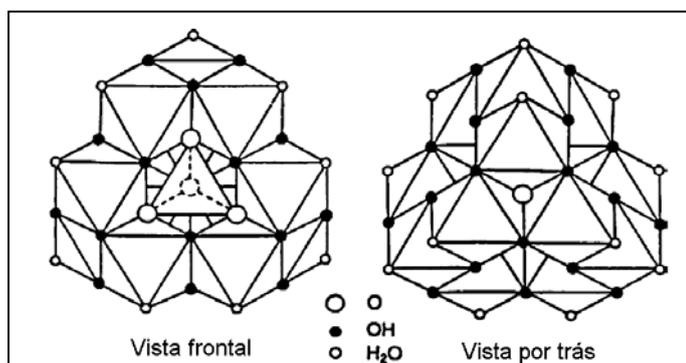


Figura 8. Modelo do complexo de Keggin Al_{13} [F9].

Este complexo é conhecido por se formar em soluções de Al^{3+} por meio da adição de soluções de hidróxidos, sendo que ao ser precipitado na forma de sulfato retém a estrutura do complexo (FURRER; LUDWIG; SCHINDLER, 1992; KLOPROGGE et al., 1995; KLOPROGGE; FROST, 1998; KLOPROGGE; RUAN; FROST, 2001). O Al_{13} , é de interesse comercial, devido à sua atividade antitranspirante^{GL} (clorohidrato de alumínio), sua capacidade de controlar a viscosidade de argilas caulínicas e sua capacidade de formar estruturas denominadas “argilas pilarizadas” quando adicionado a esmectitas utilizáveis como filtros moleculares, catalisadores (KLOPROGGE et al., 1992; PERRY; SHAFRAN, 2001; POPHRISTIC; KLEIN, 2004) e suporte de catalisadores metálicos.

Os cristais do “sulfato de Al_{13} ” podem apresentar morfologias diferentes: tetraédricas, agulhas, retângulos monoclinicos e partículas arredondadas, as quais dependem das condições de síntese (velocidade de adição de reagentes, temperatura, agitação, presença de impurezas, envelhecimento) (KLOPROGGE et al., 1992; TSUCHIDA; KITAMURA; INAGKI, 1995; WANG; MUHAMMED, 1999).

2.1.3. Polimorfismo e isomorfismo

Todos os cristais são sólidos, porém nem todos os sólidos são cristalinos. Um sólido não-cristalino é frequentemente referido como um sólido amorfo. Muitos materiais podem formar sólidos cristalinos ou amorfos, dependendo das condições de crescimento. Alguns

materiais podem formar cristais de mesma composição, mas com arranjos de átomos formando estruturas tridimensionais diferentes (MYERSON, 1993, p. 33). Outros podem ter composições e estruturas diferentes e apresentarem a mesma forma quando observado em microscópio.

Uma dada espécie química pode ter mais que uma estrutura cristalina possível: isso é chamado de *polimorfismo*. Em processos de cristalização envolvendo um material que apresenta polimorfismo, é muito comum um polimorfo instável aparecer primeiro e então se transformar na forma estável. Esta observação é sumarizada pela “regra das etapas de Ostwald” (MYERSON, 1993, p. 38), algumas vezes referida como “Lei das reações sucessivas”, a qual diz que em qualquer processo, o estado no qual é obtido inicialmente não é o mais estável, mas o estado menos estável que é mais próximo em termos de mudança de energia livre, em relação ao estado original. Isso significa que num processo de cristalização, a fase sólida inicial pode ser o polimorfo menos estável que então se transformará sucessivamente em formas mais estáveis até a forma estável ser atingida, nas condições do sistema. Com alguns sistemas isto pode significar a formação de uma fase sólida “amorfa” à difração de raios X, seguida pela transformação para uma fase cristalina menos estável e finalmente a transformação para a fase estável (MYERSON, 1993, p. 38).

No estudo da decomposição térmica de sais de alumínio, como alumínio de amônio e hidratos de cloreto, nitrato e sulfato (SATO; OZAWA; IKOMA, 1978); sulfato duplo de amônio e alumínio (BLENDELL, BOWEN; COBLE, 1984), observa-se uma fase “amorfa” à difração de raios X, mal caracterizada, antes da formação de uma alumina de transição cristalina.

Também é muito comum espécies diferentes terem estruturas cristalinas idênticas. Isso significa que os átomos estão localizados nas mesmas posições relativas na estrutura. Obviamente, espécies que têm a mesma estrutura têm átomos presentes em proporção estequiométrica similar. Cristais que têm a mesma estrutura são chamados de isoestruturais. Se cristais de espécies diferentes são isoestruturais e têm o mesmo tipo de ligação química, eles também terão dimensões de célula unitária^{GL} muito similares e parecerão macroscopicamente quase idênticos. Isto é conhecido como *isomorfismo*^{GL} (MYERSON, 1993, p. 39).

2.1.4. Hidróxidos de alumínio como precursores

Os hidróxidos de alumínio cristalinos costumam ser chamados industrialmente de trihidratos de alumina, monohidratos de alumínio e alumina hidratada, o que sugere que esses compostos sejam de óxidos hidratados de alumínio. É uma nomenclatura errada porque são hidróxidos verdadeiros, não possuindo em sua estrutura química água de hidratação e sim grupos hidroxilas – (OH) e/ou oxi-hidróxidos – O – (OH) ligados ao Al^{3+} detectáveis na estrutura cristalina por espectroscopia no infravermelho (NEVES, 1991, p. 5). Os cristais dos hidróxidos de alumínio sintéticos possuem dimensões coloidais ou nanométricas e são insolúveis em água.

Há cinco hidróxidos de alumínio cristalinos sintéticos, sendo três trihidróxidos (*gibbsite*, *baierita* e *nordstrandita*) e dois monohidróxidos (*diásporo* e *boemita*). Os hidróxidos sintéticos costumam ser chamados pelos nomes dos minerais de que têm a mesma estrutura cristalina. Além destes há um hidróxido de alumínio amorfo à difração de raios X^{GL} , porém cristalino à difração de elétrons (*pseudoboemita*), o qual é apenas sintético (SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H., TOLEDO, 2003). Os trihidróxidos são polimórficos entre si, bem como os monohidróxidos.

A *gibbsite* cristaliza no sistema monoclinico e a sua densidade é de $2,42 \text{ g/cm}^3$. Seu hábito é geralmente pseudohexagonal tabular, enquanto que o da gibbsite sintética é determinado pelas condições de cristalização^{GL} (NEVES, 1991, p. 5; SOUZA SANTOS, H.; KIYOHARA; SOUZA SANTOS, P., 2000). Usualmente, a gibbsite, seja natural (microcristais de gibbsite de hábito pseudohexagonal são componentes normalmente presentes em bauxitas brasileiras (TEZAKI, 1976) e em argilas altamente aluminosas (SOUZA SANTOS et al., 2005, 2006)) seja sintética, apresenta-se comumente na forma de partículas tabulares ou prismáticas de base hexagonal (MACKENZIE; FOLLET; MELDAU, 1975; SWEEGERS et al., 2001). A cinética de desidroxilação da gibbsite em aluminas depende do tamanho do microcristal desse precursor (BHATTACHARYA et al., 2004).

Os cristais de *baierita* apresentam-se morfologicamente como “somatóides”, com aspectos de pirâmides ou de ampulhetas, de dimensões entre micrométrica e nanométrica; cristaliza no sistema monoclinico e tem densidade de $2,53 \text{ g/cm}^3$ (NEVES, 1991, p. 5).

Os cristais de *nordstrandita* são monoclinicos e têm o hábito cristalino na forma de “estrelas” planas ou não, com um número variado de pontas (NEVES, 1991, p. 5).

O mineral *diásporo* cristaliza no sistema ortorrômbico, tem hábito prismático-hexagonal e densidade de $3,44 \text{ g/cm}^3$ (NEVES, 1991, p. 5). O diásporo tem pouca aplicação por ser raramente encontrado na Natureza ou ter síntese cara (SOUZA SANTOS, 1989, p. 344): ele só pode ser obtido sinteticamente pelo método hidrotérmico em temperaturas elevadas (acima de 400°C) (NEVES, 1991, p. 5). Bauxitos constituídos por diásporo são muito procurados para produção de refratários altamente aluminosos, porque é o único hidróxido que forma a α -alumina a 550°C . Não são conhecidos depósitos no Brasil.

O mineral *boemita* cristaliza no sistema ortorrômbico, tem hábito pseudo-hexagonal tabular e possui densidade de $3,01 \text{ g/cm}^3$ (NEVES, 1991, p. 5). Pode ser obtida sinteticamente por síntese hidrotérmica acima de 150°C , dentre outras rotas.

Na Tabela 7 são apresentadas as principais aplicações dos hidróxidos de alumínio sintéticos.

Tabela 7. Principais aplicações dos hidróxidos de alumínio (ALCOA, 2002d).

Aplicação	Função	Característica principal
Sulfato de alumínio	Fonte de alumínio	Pureza, reatividade e inércia química
Vidros	Fonte de Al_2O_3	Pureza, reatividade e inércia química
Impermeabilizantes	Formar aluminato de sódio	Pureza, reatividade e inércia química
Policloreto de alumínio	Fonte de alumínio	Pureza, reatividade e inércia química
Espumas de poliuretano	Aumentar densidade	Baixa umidade e distribuição granulométrica
Resinas epóxi	Retardância de chamas e supressão de fumaça	Degradação endotérmica a 300°C
Zeólitas e catalisadores	Fonte de alumínio	Pureza, reatividade e inércia química
Fluoreto de alumínio	Fonte de alumínio	Pureza, reatividade e inércia química
Recobrimento superficial de TiO_2	Fonte de alumínio	Pureza, reatividade e inércia química

A *pseudoboemita* é considerada por alguns amorfa ou não-cristalina à difração de raios X, porém é cristalina à difração de elétrons (SOUZA SANTOS, H.; VALLEJO-FREIRE; SOUZA SANTOS, P., 1953). No sentido estrito da palavra significa “boemita falsa”, o que não é verdade, pois se trata de uma boemita com estrutura cristalina defeituosa ou mal cristalizada cuja composição química é $\text{Al}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, sendo $2 > x > 1$ (SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P.; KIYOHARA, 2001). Obtém-se por aquecimento de hidróxido de alumínio não-cristalino à difração de raios X e de elétrons (gelatinoso) em meio aquoso entre 90°C e 120°C (SOUZA SANTOS, H.; VALLEJO-FREIRE; SOUZA SANTOS, P., 1953).

Na Figura 9 observam-se as seqüências de transformação térmica dos cinco hidróxidos de alumínio cristalinos e do “gelatinoso” (gel ou pseudoboemita fibrilar). A partir da análise das mesmas pode-se concluir que (SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H.; TOLEDO, 2000):

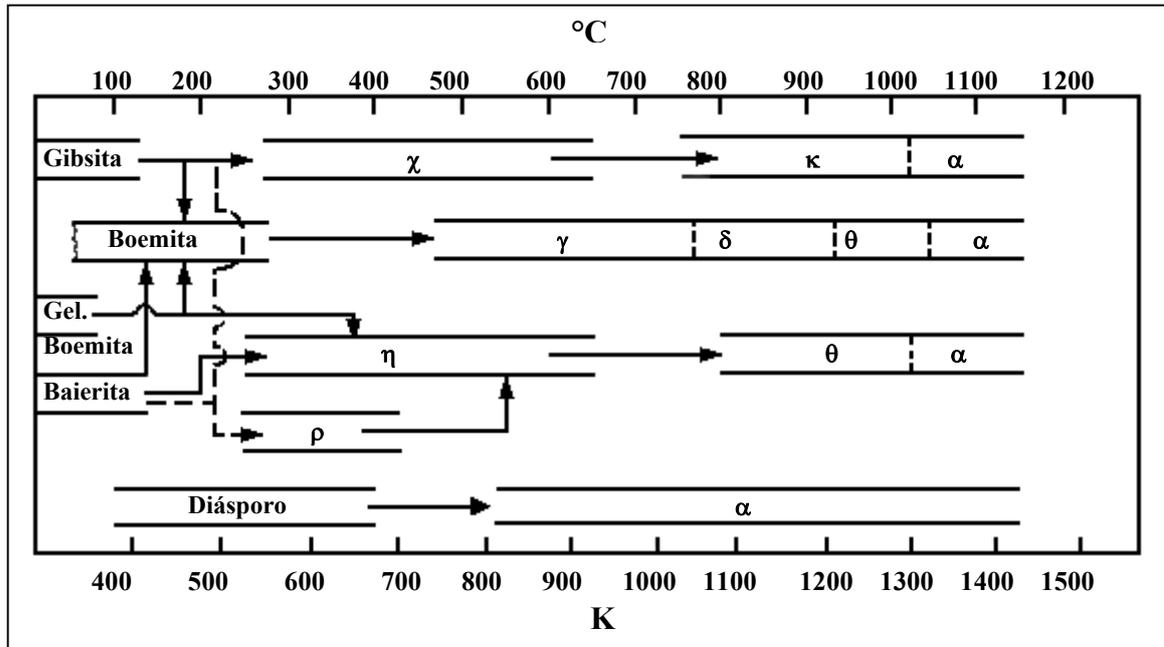


Figura 9. Seqüência de transformação térmica de hidróxidos de alumínio (WEFFERS; MISRA, 1987, p. 47).

- Todas as aluminas de transição podem ser produzidas a partir da gibbsita.
- A gibbsita é o único hidróxido de alumínio que produz cristais de χ -alumina por desidroxilação térmica.
- A κ -alumina é formada somente a partir do aquecimento da χ -alumina e que a sua transformação em α -alumina ocorre acima de 1000°C.
- A γ -alumina pode ser produzida apenas por desidroxilação da boemita e da pseudoboemita.
- A δ -alumina é produzida somente a partir da γ -alumina.
- A θ -alumina pode ser produzida por duas rotas: a partir de alumina δ ou η .
- A η -alumina pode ser produzida por duas rotas: a partir de baierita ou de pseudoboemita.
- O diásporo é o único hidróxido de alumínio cristalino que não produz aluminas de transição, mas que produz α -alumina a 550°C.
- A nordstrandita, que não é mencionada na figura, apresenta a mesma seqüência de transformações térmicas da baierita (WEFFERS; MISRA, 1987, p. 48).

2.1.5. Envelhecimento de hidróxidos de alumínio em meio aquoso

O termo envelhecimento (*aging*) aplicado a precipitados envolve a mudança de suas propriedades em função do tempo, isto é, perda de água, crescimento de cristais, recristalização, decréscimo de área específica e perda de substâncias co-precipitadas (IUPAC, 1997f).

Uma das transformações físicas mais freqüentes que ocorre no envelhecimento a frio ou a quente é o chamado crescimento de grãos finos ou *maturação de Ostwald*, onde partículas ou cristais têm composição química idêntica, porém diâmetros (D_1 e D_2) e áreas específicas (AE_1 e AE_2) diferentes, sendo estas expressas pela Equação 1 (NEVES, 1991, p. 12):

$$AE = \frac{6}{\rho \cdot D} \quad (1)$$

onde ρ é a densidade em g/cm^3 da partícula ou cristal e D seu diâmetro em cm.

Se $D_2 > D_1$, então $AE_1 > AE_2$; essa diferença de área específica gera uma diferença de energia superficial^{GL}, utilizável como energia livre termodinâmica. Essa maior energia livre da partícula ou cristal de diâmetro menor faz com que ela se dissolva espontaneamente no líquido que a envolve e se deposite ou cristalize na partícula de maior diâmetro (D_2) que, em consequência, cresce espontaneamente, chegando até se coalescer^{GL} a outras partículas ou cristais, formando agregados^{GL} (não aglomerados). Assim, precipitados com partículas de diferentes dimensões, se deixadas durante algum tempo a uma dada temperatura em solução saturada, apresentam a maturação de Ostwald espontaneamente (MYERSON, 1993, p. 60; NEVES, 1991, p. 12).

Em particular, cátions altamente hidratados propiciam a formação de estruturas pouco ordenadas, as quais retêm quantidades consideráveis de água molecular (adsorvida e coordenada). O envelhecimento em contato com a solução-mãe leva à transformação das fases metaestáveis, o que freqüentemente envolve a dissolução concomitante da fase menos estável e a re-precipitação da próxima forma termodinamicamente mais estável. Alguns precipitados amorfos podem passar por rearranjos internos (como desidratação, e ordenação cristalina) antes de efetivamente nuclear o precipitado secundário. Processos de ordenação progressivos em fase sólida, acompanhados da liberação de água e que resultam num precipitado mais cristalino, tem sido demonstrados em muitos géis de hidróxidos. Íons pequenos, polímeros e outros aditivos podem exercer influência significativa nas propriedades, estabilidade e taxa de

transformação das fases metaestáveis, assim como nas propriedades (tamanho, forma e composição) dos produtos do envelhecimento (PARFITT, 1983, p. 229).

Os hidróxidos de alumínio apresentam baixa solubilidade em água destilada, mesmo a quente; por outro lado, devido ao seu caráter anfótero, são bastante solúveis em soluções aquosas de ácidos e de hidróxidos alcalinos, além de formarem complexos estáveis (quelatos) com alguns ácidos orgânicos (cítrico, oxálico, tartárico). Assim, o pH do meio influencia significativamente o envelhecimento (MYERSON, 1993, p. 60).

A maturação de Ostwald não ocorre no caso dos hidróxidos de alumínio, o que ocorre geralmente é uma recristalização de um hidróxido em outro hidróxido com estrutura cristalina e composição química diferentes. Esse caso é utilizado para muitas das sínteses em que se parte do hidróxido de alumínio não cristalino ou amorfo e variando tanto o pH como a composição química do meio como a temperatura pode-se ter boemita, pseudoboemita, diásporo, gibsite, baierita e nordstrandita (ANTUNES; SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P., 1996; ANTUNES; SOUZA SANTOS, H. 2003; NEVES; SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P., 1991; ROCHA, 2004, p. 11; SOUZA SANTOS, H. 1998; SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P.; KIYOHARA, 2003).

2.1.6. Sais inorgânicos de alumínio como precursores

Além dos hidróxidos de alumínio, as aluminas também podem ser obtidas a partir de alguns sais inorgânicos de alumínio, compostos esses que vem sendo estudados extensivamente há décadas (MOSELHY, 1994; SATO; OZAWA; IKOMA, 1978; WOJCIECHOWSKA et al., 1988). Os sais de alumínio são solúveis em água e podem formar cristais de dimensões micrométricas ou maiores, bastante puros.

Requisitos adicionais de pureza em relação às aluminas provenientes da gibsite do processo Bayer são atingidos pela obtenção de aluminas por outros processos químicos, de custos relativamente altos. Esses envolvem a dissolução da alumina do processo Bayer ou do alumínio metálico de alta pureza, a recristalização^{GL} de sais de alumínio (sulfatos, nitratos, cloretos, acetatos e outros) e a decomposição térmica desses que, como para os hidróxidos de alumínio, resultam em aluminas de transição ou α , de pureza muito elevada e partículas micrométricas e ou nanométricas (TOMASI, 1988, p. 3).

A produção de tubos de alumina translúcida para lâmpadas de sódio é feita a partir da alumina obtida do alumínio de amônio, sendo utilizadas em substituição às lâmpadas de mercúrio. No Brasil, até o início dos anos 90, a iluminação com lâmpadas de sódio mostrou-se pouco eficiente, pois o vidro dos bulbos não resistia à temperatura que ultrapassava os 1000°C. Nesse caso, o uso da alumina foi apontado como uma solução, visto que pode suportar mais de 1500°C, contribuindo para o aumento da vida útil da lâmpada. Essa forma de iluminação é bastante comum em aeroportos, ruas e avenidas como na USP, e requer uma resistência ao ataque químico do sódio e, para isso, a superfície deve ser perfeita, sem impureza e com grãos uniformes (RADIOBRAS, sem data). As cerâmicas avançadas produzidas a partir dessas aluminas também apresentam resistência mecânica muito elevada (TOMASI, 1988, p. 3).

Quando os sais de alumínio são utilizados como precursores, a sua decomposição térmica leva à formação de aluminas de transição e à α -alumina. Contudo, na literatura encontram-se resultados divergentes quanto aos tipos de aluminas de transição, especialmente nas temperaturas mais baixas, que se formam durante a decomposição térmica de sais de alumínio cristalinos hidratados. Essas interpretações diferentes devem-se, possivelmente, à dificuldade de identificação de algumas formas das aluminas de transição por meio das curvas de difração de raios X (TOMASI, 1988, p. 3).

2.1.7. Alumina obtida pelo método Pechini

A síntese de materiais cerâmicos preparados pelo método dos precursores poliméricos, baseado na patente de Pechini (1967), vem sendo apontada por vários pesquisadores (HERNÁNDEZ; GONZÁLEZ, 2002; LESSING, 1989) como uma técnica promissora, na qual as características inerentes ao processo permitem controlar a formação das fases. Nesse método, cátions (dissolvidos a partir de sais) são misturados a um álcool polidroxilado (como o etilenoglicol) e um ácido hidroxicarboxílico (como o ácido cítrico) em temperaturas moderadas, da ordem de 70°C, para favorecer a solubilidade dos componentes. Na continuação do aquecimento e homogeneização da mistura ocorre uma reação de poliesterificação (polimerização por condensação) entre 100°C e 200°C, onde a maior parte da água gerada, como produto, é removida resultando numa resina polimérica viscosa, a qual constitui o precursor polimérico.

Esse precursor é o veículo químico utilizado para sustentar os cátions metálicos até que os mesmos sejam oxidados, nucleiem e cresçam como partículas cerâmicas. O precursor assim formado passa, então, por uma série de tratamentos térmicos com a finalidade de promover a oxidação e a cristalização das partículas cerâmicas. A incorporação dos dopantes é feita na etapa posterior à polimerização. A síntese de materiais cerâmicos pelo método Pechini tem como vantagens sobre outras metodologias químicas (LESSING, 1989) o fato dos cátions metálicos estarem ligados quimicamente às cadeias poliméricas da resina, e a viscosidade desta. Estas características evitam que os cátions se movam para outras posições resultando numa distribuição heterogênea dos componentes. Pelo contrário, favorece o controle da estequiometria, da morfologia, da microestrutura do pó resultante e da pureza das fases obtidas.

Dentre os vários materiais possíveis de serem sintetizados por tal método encontra-se a alumina. Trabalhos como o de Gouvêa, Savaglia Neto e Capocchi (1999) e Castro (2005) apresentam resultados sobre a aplicação do método na produção de aluminas com potencial tecnológico ou o controle do seu polimorfismo através da utilização de dopantes. O desenvolvimento de tais trabalhos sugere uma competição entre os fenômenos de solubilização e de segregação de dopantes, sendo este o mecanismo responsável pela alteração da estabilidade relativa das fases formadas.

2.2. TRANSFORMAÇÕES TÉRMICAS

A maior parte das matérias-primas da Indústria Cerâmica Tradicional é natural: caulim, *ball clay*, argila refratária, quartzito, feldspato. A Indústria Cerâmica Avançada praticamente só utiliza matérias-primas sintéticas, as quais são produtos de indústrias de processamento químico; são na maioria, compostos químicos inorgânicos, obviamente em forma de pós. As substâncias químicas utilizadas para, através de reações químicas, produzirem as matérias-primas para a Cerâmica Avançada, Adsorventes e Catalisadores foram chamadas “materiais de partida” (*starting materials*) (BURKE; REED; WEISS, 1970) e, atualmente são chamados “precursores” (LEE; POPE, 1994, p. 3).

Sabe-se da química do estado sólido que há compostos químicos sólidos que, com a elevação da temperatura, transformam-se em outros compostos químicos sólidos, já na forma de pó, sem a intervenção de uma fase líquida; em outras palavras, por meio de uma reação

química no estado sólido. Exemplos antigos são: (a) calcita maciça, a 1000°C, produz “cal viva” em pó, segundo a equação: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$; (b) carbonato básico de magnésio (pó), a 700°C, produz “magnésia ativa” em pó, segundo a equação: $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{MgO} + 4\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Portanto, a síntese de óxidos metálicos pela transformação térmica dos precursores é um excelente exemplo de reação química no estado sólido (BURKE; REED; WEISS, 1970, p. 39; LEE; POPE, 1994, p. 61).

A reação química no pó ocorre em cada “partícula última”^{GL} do pó, seja ela um monocristal ou aglomerado de monocristais, não havendo interações entre as partículas. Geralmente, acima de 1000°C pode-se iniciar a sinterização entre as partículas de óxido que estão em contato entre si.

Considerando o monocristal, a reação química de produção do óxido pode produzir um gás, a uma temperatura elevada; conforme a estrutura cristalina e a composição química do precursor. Esse gás, saindo do monocristal sob pressão, pode “explodir” o monocristal, de forma que os monocristais de óxido formados apresentam menores tamanhos de partícula que os monocristais do precursor, o que pode ser interessante, pois há um grande aumento da área específica, não sendo possível prever a morfologia dos monocristais do óxido formado.

A outra possibilidade é a de que um gás escape por difusão através da estrutura cristalina do óxido formado, sem destruí-la; nesse caso, o óxido mantém a morfologia do cristal precursor: esse cristal com morfologia “herdada” do precursor chama-se *pseudomorfo* do cristal do precursor (DENT GLASSER; GLASSER; TAYLOR, 1962). O exemplo mais citado em Cerâmica Tradicional é o da reação da caulinita a 600°C: $\text{Caulinita} \rightarrow \text{Metacaulinita} + 2\text{H}_2\text{O}$.

As placas de perfil hexagonal aparecem intactas após a queima a 600°C nas imagens em microscópio eletrônico^{GL} de transmissão. Outro fenômeno que pode ocorrer nas transformações térmicas desse tipo é o fato de certos planos de átomos ou íons permanecerem intactos e formarem planos da estrutura cristalina do óxido, isto é, como se os planos do precursor orientassem o posicionamento de planos do produto; o fenômeno, em três dimensões chama-se *topotaxia* e a transformação é dita *topotática*; em duas dimensões este fenômeno é denominado por *epitaxia*. Tais reações são chamadas de *reações ordenadas* e foram revistas por Brindley (1963), Dent, Glasser e Taylor (1962). A reação química a 900°C/1200°C do argilomineral talco, formando enstatita e cristobalita e representada pela equação: $\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ (talco) \rightarrow 6 MgSiO_3 (enstatita) + 2 SiO_2 (cristobalita) + 2 H_2O é uma reação ordenada topotática. Os eixos cristalográficos e os parâmetros das células

unitárias do talco (T) e da enstatita (E) estão relacionados como se segue: a_T (5,3 Å) // c_E (5,2 Å); b_T (9,16 Å) // b_E (8,8 Å); d (001)_T (18,84 Å) // a_E (18,2 Å) (SOUZA SANTOS, H.; YADA, 1988).

2.3. MATERIAIS PARTICULADOS E SEUS CONSTITUINTES

2.3.1. Definições

As indústrias de fabricação de produtos cerâmicos tradicionais e avançados, de materiais e produtos adsorventes e de catalisadores sólidos são indústrias de processamento químico. O processo químico industrial utiliza reações químicas de forma controlada e dirigida, em escala industrial ou piloto (conversões químicas), para transformar as matérias-primas (reagentes químicos naturais ou sintéticos, com teores controlados de impurezas) em produtos acabados ou semimanufaturados. As matérias-primas das indústrias de cerâmica, de adsorventes e de catalisadores são, na maioria, *materiais particulados* ou *pós*. São raros os casos de matérias-primas minerais que, naturalmente, são pós; exemplos são as argilas e os diatomitos.

As partículas de um pó podem estar: (a) individualizadas: são partículas “últimas” ou “primárias”; (b) em grupos, ligadas por forças fracas: são os “agregados” que correspondem aos “aglomerados fracos” (*weak agglomerates*); são facilmente dispersáveis ou separadas, liberando as partículas “últimas”; (c) em grupos, ligadas por forças muito fortes: são os “aglomerados”; correspondem aos “aglomerados sólidos” (*solid agglomerates*) (ONODA; HENCH, 1978); a individualização das partículas é bastante difícil ou impossível. A partícula “última” é a que permite a utilização de toda a “área específica” da mesma, dada pela Equação 1 (vide p. 27) supondo que todas as partículas tenham a mesma morfologia – cubo ou esfera – e o mesmo tamanho, fato que raramente ocorre na prática.

Assim, procura-se produzir pós de compostos químicos inorgânicos em que: (a) as partículas sejam na maioria “últimas”, ou então com os menores teores de agregados e de aglomerados; (b) as partículas tenham diâmetros médios suficientemente pequenos para elevar ao máximo a área específica. Exemplificando: mármore micronizado fino tem diâmetro médio de 2,5 µm e área específica de 3,2 m²/g, enquanto o carbonato de cálcio por

recarbonatação tem diâmetro médio de 0,3 μm e área específica de 6,8 m^2/g (D'ALMEIDA, 1991). Dependendo do processo de produção do pó, a partícula “primária” pode ser um monocristal ou um aglomerado de monocristais.

As partículas dos pós utilizados nas indústrias de cerâmica, de adsorventes e de catalisadores devem interagir ou entre si (cerâmica) ou com substâncias do meio em que se encontram (adsorventes e catalisadores); obviamente, essas interações são feitas através da superfície externa das partículas. Em consequência, quanto maior for a área externa da população de partículas de um pó, por unidade de massa do material das partículas, maior será a capacidade de interação do pó como matéria-prima.

A grandeza utilizada para medir essa propriedade, tanto da partícula, como do pó recebe o nome (normatizado pela IUPAC) de área específica (*specific surface area*); é a área superficial de uma partícula de densidade ρ (g/cm^3) e diâmetro ϕ (cm). A unidade internacional IUPAC de área específica é m^2/g , podendo ser também, para valores pequenos, ser expressa em cm^2/g . A área específica dos pós pode ser medida experimentalmente pelo método adsorção de nitrogênio a 77K (temperatura do nitrogênio líquido), utilizando os métodos matemáticos BET e BJH^{GL} para tratamento dos dados. O método BET permite o cálculo de um diâmetro médio representativo dos tamanhos e das diferentes morfologias das partículas do pó: esse diâmetro é chamado de *diâmetro de área específica* (d_{AE}) e é calculado pela equação 1 (vide p. 27). Pelo método BJH calcula-se a distribuição de poros usando a equação de Kelvin (Anexo B).

Os pós cerâmicos são produzidos por cominuição ou reação química. No caso da cominuição alguns pontos devem ser considerados: (a) a forma da partícula é determinada pelas características de fratura do material e deste modo é impossível controlá-la. Durante a moagem pode ocorrer aglomeração e isto leva a produção de partículas de formas aproximadamente esféricas; (b) há um limite mínimo para o tamanho de partícula, primeiramente devido à tenacidade inerente das partículas submicrométricas; c) durante a moagem o controle da atmosfera determinará a natureza química da superfície da partícula (MYERSON, 1993, p. 58). Os pós obtidos a partir de reações químicas são formados por cristais que se originam de soluções supersaturadas, pela nucleação e crescimento dos cristais (como descrito na p. 20). Em termos práticos, as características físicas e químicas dos pós são melhor controladas pelos processos que utilizam reações químicas do que pelos de cominuição (MYERSON, 1993, p. 58).

Após a síntese é necessário secar o pó de forma a evitar ou minimizar a aglomeração das partículas, podendo ser de várias maneiras, como por exemplo, ao ar ou por *nebulização*^{GL}

(*spray drying*). A nebulização é uma técnica bastante utilizada para produção e secagem de pós de partículas de dimensões coloidais (com diâmetro de 10-20 μm) ou fibras de uma grande variedade de óxidos, carbetos e metais (Figura 10). A secagem rápida, que ocorre em fração de segundo, reduz a segregação (REED, 1995, p. 58).

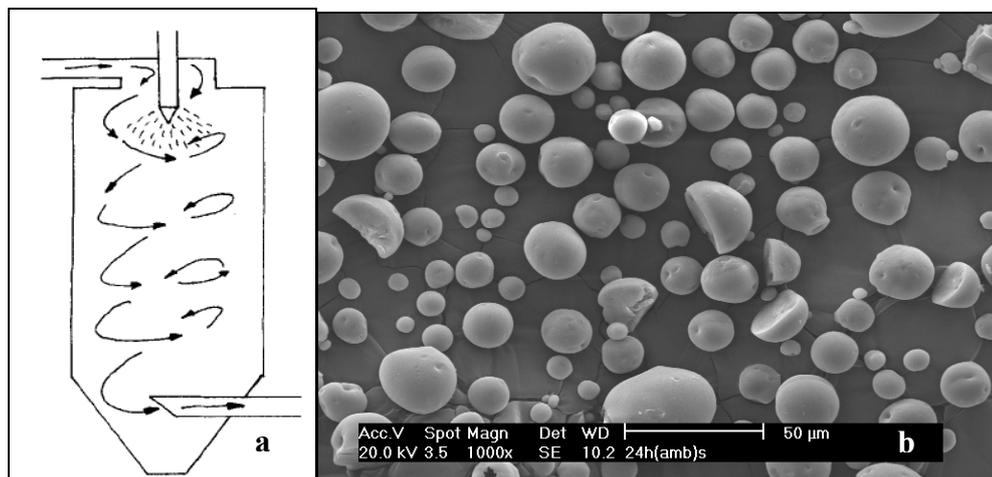


Figura 10. (a) Nebulizador (*spray dryer*); (b) Micrografia de varredura de partículas de pseudoboemita fibrilar (material produzido para esta Tese), secas por nebulização.

2.3.2. Características das partículas

A caracterização detalhada de pó cerâmico inclui morfologia da partícula, distribuição de tamanho de partícula, determinação de área específica, determinação de porosidade (distribuição de volume poroso e de tamanho de poros) e determinação da densidade média aparente e real, além de composição química global e de superfície (RING, 2001, p. 43; 44).

Um pó costuma ser preparado, quer pela cominuição de rochas maciças, quer por meio de uma reação química específica e em nenhum dos casos há o controle preciso da morfologia das partículas ou dos cristais. As características que são usualmente controladas dos pós das matérias-primas naturais para cerâmica, adsorventes e catalisadores são o tamanho das partículas e a sua distribuição granulométrica. A Indústria Cerâmica Tradicional, por exemplo, utiliza feldspatos e quartzitos, moídos sendo que o formato da partícula moída é determinado principalmente pelas características de fratura do material que está sendo moído e, portanto, é impossível controlar tal parâmetro na cominuição. Bauxitos usados como adsorventes e catalisadores apresentam essa mesma dificuldade. O controle da distribuição granulométrica das matérias-primas naturais após a moagem é feito por peneiras

padronizadas; abaixo de 44 μm (peneira ABNT n^o 325) é feita pelas técnicas de sedimentação ou de hidrociclones.

Para a conversão química é desejável que as respectivas matérias-primas (pós, no caso) tenham curvas de distribuição granulométrica planejadas e as morfologias dos pós de cada uma sejam as adequadas ao processo utilizado. Revisões sobre as diferentes reações químicas utilizadas para a síntese de pós, constituídos por compostos químicos inorgânicos, encontram-se nas referências (HENCH; ULRICH, 1986, p. 463; LEE; POPE, 1994; RAHAMAN, 1995, p. 54; REED, 1995, p. 54-66).

No caso dos materiais preparados no âmbito da presente Tese, estamos mais interessados na área específica dos precursores e das aluminas que a partir deles foram produzidas.

2.3.2.1. Morfologia das partículas

A questão da morfologia da partícula é um problema complexo e ainda estão sendo desenvolvidos métodos para tentar caracterizar adequadamente a variedade de formas de partículas de um pó e seus efeitos sobre o sistema particulado (KAYE, 1999, prefácio). A morfologia das partículas é uma propriedade de difícil quantificação, a qual é geralmente usada para expressar algum atributo da partícula, tal como o comprimento ou diâmetro (BEDDOW; MELOY, 1980a, p. 83). A importância prática da análise da forma das partículas é que ela pode: (a) ajudar na identificação do material que compõe as partículas; (b) influenciar as propriedades físico-químicas de um pó; (c) elucidar o processo de formação, e (d) afetar o comportamento do pó em suas aplicações (BEDDOW; MELOY, 1980a, p. 71). Há duas maneiras para analisar a morfologia das partículas: uma por analisadores de imagem (modelamento matemático) e outra por microscopia (óptica ou eletrônica).

No caso do emprego de analisadores de imagem, esses foram desenvolvidos por quatro pesquisadores na década de 60 do século XX, utilizando um novo método que permite caracterizar as partículas quantitativamente. Schwartz, Meloy, Ehrlich, e Beddow e Philip aplicaram as séries de Fourier para descrever a forma da partícula. Usando esta técnica, a forma da partícula pode ser desmembrada em séries de números, com significado físico. Deve ser ressaltado que, em tal metodologia, resultados inesperados são comuns. Por exemplo, tomando-se um material homogêneo tal como o quartzo e moendo-o, o resultado não é uma

ou duas formas diferentes de partícula, mas cerca de cinco (BEDDOW; MELOY, 1980b, p. 86).

Para caracterizar uma partícula por esse método, toma-se a área projetada da mesma e registram-se pontos no seu contorno. Utilizando coordenadas polares é possível confrontar o raio da partícula com aquele da área projetada e, por intermédio de transformadas de Fourier, obter os coeficientes de Fourier. Estes coeficientes e os seus ângulos de fase associados descrevem a silhueta da partícula fora de qualquer nível de erro especificado. Cada um dos coeficientes possui o seu próprio significado físico. Por exemplo, o coeficiente zero é o raio da partícula; o primeiro coeficiente é o erro associado à localização do centro de área da partícula; o segundo coeficiente é a medida da razão de aspecto; e o terceiro coeficiente é a medida da triangularidade da partícula. Cada um dos coeficientes de elevada ordem tem o seu próprio significado (BEDDOW; MELOY, 1980b, p. 87).

A forma das partículas afeta o comportamento físico do pó. Obviamente, partículas perfeitamente arredondadas fluem muito mais facilmente do que partículas alongadas. Partículas que são tetragonais em forma contendo ângulos agudos formam melhores areias de moagem do que partículas arredondadas. Com a técnica de análise da forma através das séries de Fourier obtêm-se informações suficientes para fornecer as especificações necessárias (BEDDOW; MELOY, 1980b, p. 97).

Quanto à forma das partículas analisada por microscopia, é necessário estabelecer critérios de referência devido à complexidade em descrever formas irregulares de sólidos tridimensionais. No Atlas de McCrone centenas de partículas diferentes foram fotografadas, de modo a formar um “catálogo” das formas padrão (BEDDOW; MELOY, 1980b, p. 86). Outro critério é o de comparação com as formas mostradas na Tabela 8, onde nomes e formas tradicionais são utilizados. Outras formas irregulares são descritas de maneira a se imaginar como é o perfil tradicional de cada partícula, tarefa que nem sempre é fácil. Se houverem variações de formas no mesmo pó, nem sempre é possível caracterizar essa variação por meio de uma descrição individual das partículas.

A avaliação por analisadores de imagem é mais demorada em relação à microscopia, além de ter menos equipamentos disponíveis. O método é escolhido de acordo com o objetivo da pesquisa.

Tabela 8. Classificação das formas das partículas (BEDDOW; MELOY, 1980a, p. 68; D'ALMEIDA, 1991, p. 55).

Partículas	Forma
Acicular	Agulha
Angular	Irregular com arestas agudas ou grosseiramente poliédricas
Cristalina	Geométrica, desenvolvida livremente em um meio fluido
Dendrítica	Geométrica ramificada
Fibrosa	De fibras regulares ou irregulares
Laminar	Geométrica com aspecto de escamas
Granular	Aproximadamente equidimensional, mas não esférica
Irregular	Geométrica com ausência de qualquer simetria
Nodular	Geométrica irregular de contornos arredondados
Esférica	Geométrica de esfera

A forma das partículas afeta propriedades reológicas de suspensões, a eficiência da filtração ou centrifugação, a densidade do sólido, as propriedades de fluxo do sólido e as características superficiais (como a reatividade).

Na Tabela 9 mostra-se que a aglomeração, assim como o fluxo (capacidade das partículas deslizarem), são influenciados pelo tamanho das partículas e por forças de Van der Waals. Quanto menores as partículas, maior a força de atração entre elas, maior a aglomeração e menor o fluxo, portanto, havendo a necessidade de se utilizar maior quantidade de aditivo de processamento. Ao contrário, quanto maiores as partículas, menor a força de atração entre elas, menor a aglomeração e maior o fluxo, isso ocorre devido à maior estabilidade de energia da superfície das partículas.

Tabela 9. Características do material particulado (BEDDOW; MELOY, 1980a, p. 77).

Parâmetro	Material granulado	Pó	Colóide
Tamanho (μm)	> 44	44 – 1	< 1
F_A vs. F_w	$F_A \ll F_w$	$F_A = F_w$	$F_A \gg F_w$
Fluxo	Bom (<i>free flowing</i>)	Pequeno	Muito pequeno
Aglomeração	Mínimo	Espontâneo	Espontâneo
Vol. Ads./Vol. Par.	Insignificante	Significante	Muito significativa

Nota: F_A é a força atrativa de Van der Waals. F_w é o peso da partícula. Vol. Ads./Vol. Par. é o volume de aditivo de processamento adsorvido relativo ao volume da partícula.

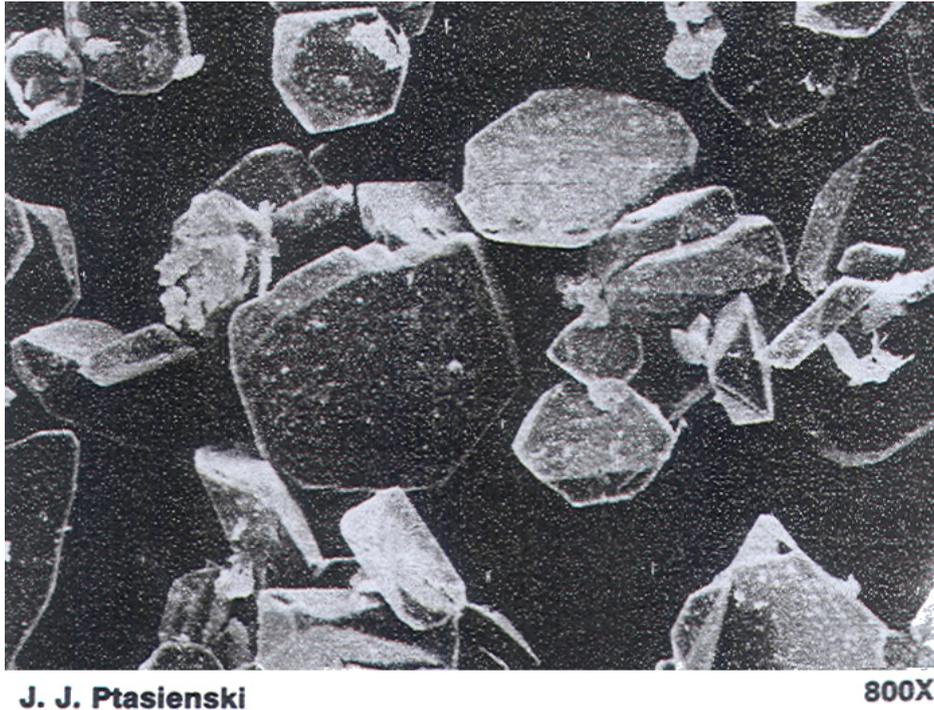
Devido à forma irregular das partículas, são necessárias muitas dimensões para especificar completamente a forma das mesmas. Uma única partícula pode ter um número

infinito de diâmetros estatísticos (RING, 2001, p. 57). Se a partícula for um cubo ou esfera (isométrica), um único número é suficiente para definir o tamanho da partícula: o lado do cubo ou o diâmetro da esfera. Se a partícula for uma placa quadrada ou um cilindro (anisodiamétrica: uma dimensão muito menor do que as outras), são necessários dois números para definir o tamanho da partícula: o lado e a espessura da placa ou o comprimento e o diâmetro do cilindro. O quociente entre esses dois números (lado/espessura ou comprimento/diâmetro) é chamado de *fator de forma (aspect ratio)*. Deve ser lembrado sempre que o valor do fator de forma não é a medida do tamanho da partícula e sim da *anisometria* das duas medidas. Essas partículas são chamadas *bidimensionais*^{GL}.

Partículas com formas geométricas regulares tridimensionais^{GL}, como um paralelepípedo reto, são fáceis de serem quantificadas, mas três números, no mínimo, são necessários. Para partículas de formato irregular, repletas de ângulos ou partículas arredondadas irregulares, muitas vezes com superfícies rugosas ou com buracos, representa um problema complexo a quantificação dimensional. Uma solução aproximada, porém trabalhosa, para esses casos é o de considerar a partícula incluída entre três pares de planos paralelos (paralelepípedo com volume mínimo), cujas seis dimensões (três lados e três ângulos) caracterizam o tamanho das partículas irregulares.

2.4. TEXTURA SUPERFICIAL DE CRISTAIS E PARTÍCULAS DE α -ALUMINA SINTÉTICA

A α -alumina (α -Al₂O₃) é a forma cristalina termodinamicamente estável do óxido de alumínio. Na forma natural é o mineral coríndon. Hábitos hexagonais regulares tabulares e prismáticos do coríndon são comuns, como pode ser visto na Figura 11, que mostra cristais hexagonais de coríndon.



J. J. Ptasienski

800X

Figura 11 – Micrografia de varredura de cristais hexagonais de corindon (WEFERS; MISRA, 1987, p. 54-58).

A Figura 12 mostra, esquematicamente, a morfologia hexagonal regular tabular de um cristal de corindon, indicando o ângulo interno das faces de 120° e o seu complemento de 60° .

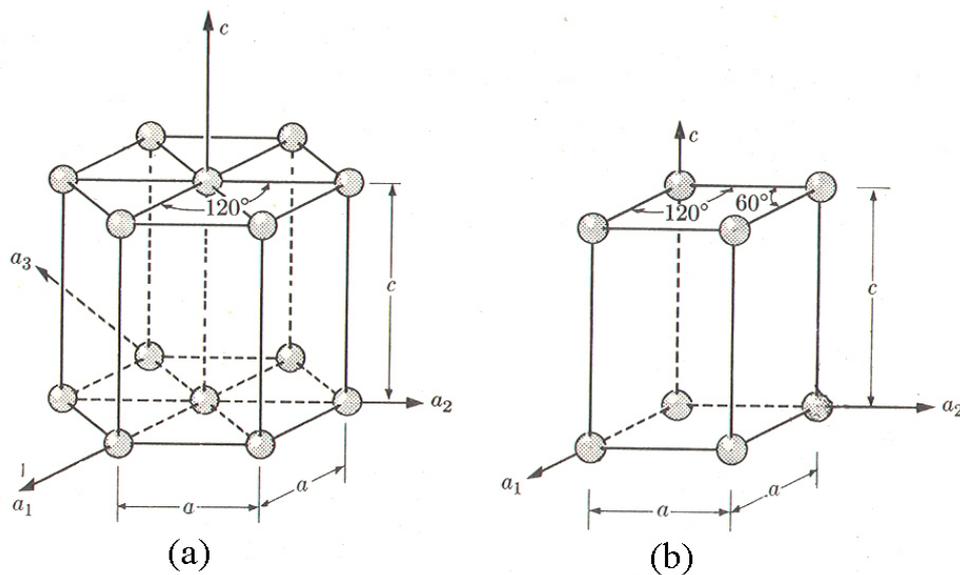


Figura 12. Representação esquemática de células unitárias hexagonais simples, que são reproduzidas na morfologia hexagonal regular tabular de um cristal de corindon. (a) Representação hexagonal. (b) Representação rômbrica, indicando o ângulo de 60° que é complemento ao ângulo de 120° .

O termo “hábito” é usado para descrever os tamanhos relativos das faces de um cristal; há três tipos fundamentais de hábitos cristalinos (BORCHARDT-OTT, 1995, p.29): (a) “equant”; (b) planar ou tabular; (c) prismático ou acicular. Esses hábitos fundamentais de um cristal estão esquematicamente ilustrados na Figura 13 para uma base hexagonal. Cristais de α -alumina sintéticos podem apresentar toda essa variedade de hábitos ou morfologias (de “equants” a agulhas e “whiskers”), com dimensões variando de 0,03 μm a 30.000 μm em materiais disponíveis comercialmente (GITZEN, 1970, p.20).

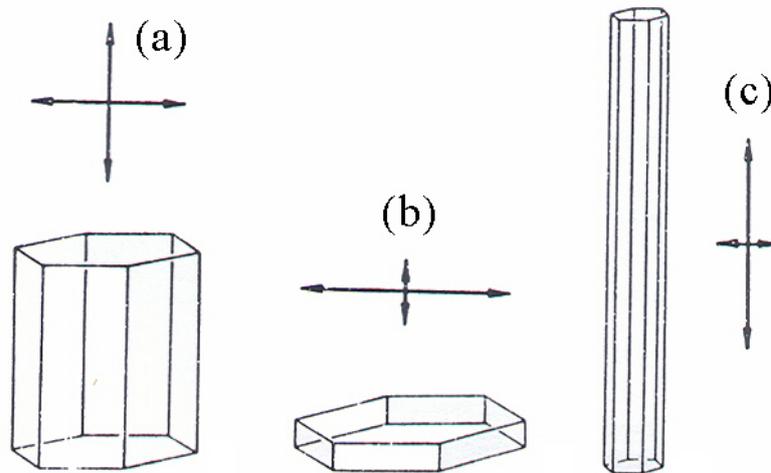


Figura 13. Três tipos fundamentais de hábitos cristalinos (a) “equant”; (b) planar ou tabular; (c) prismático ou acicular (BORCHARDT-OTT, 1995, p.29).

A α -alumina é sintetizada, normalmente, pelo aquecimento ou “queima” a partir de 1000°C/1100°C de algumas aluminas de transição (seguindo uma das séries de transformações: série χ : gibsita \rightarrow χ -alumina \rightarrow κ -alumina \rightarrow α -alumina; ou série γ : gibsita \rightarrow boemita \rightarrow γ -alumina \rightarrow δ -alumina \rightarrow θ -alumina \rightarrow α -alumina) ou a partir do mineral diásporo – AlOOH. Outro procedimento industrial para a cristalização de α -alumina é o de liquefazer qualquer forma de alumina acima de 2030°C e resfriar o líquido dentro de moldes: há cristalização de α -alumina, em cristais com dimensões até milimétricas, da superfície livre para o centro do molde. Em lingotes de α -alumina eletrofundida, produzida a partir de gibsita Bayer, muitas vezes cristais de α -alumina crescem nas superfícies curvas; foram descritos por Baumann (1956) e por Gitzen (1970) como “agulhas esqueléticas” e “formas dendríticas”, crescendo frequentemente na direção do eixo c . A Figura 14, reproduzida do artigo citado de Baumann, mostra que os cristais esqueléticos centimétricos de α -alumina tem “formato de Y” e que os lados do “Y” formam ângulos de 60° e de 120° (lembrando os ângulos da morfologia tabular hexagonal apresentada na Figura 12); no mesmo artigo, um corte fino normal ao eixo

c (eixo longo) de um cristal de α -alumina mostra (Figura 15) uma “*feathery structure*”, isto é, uma “estrutura em plumagem”, formada por unidades que são as formações em “Y”.

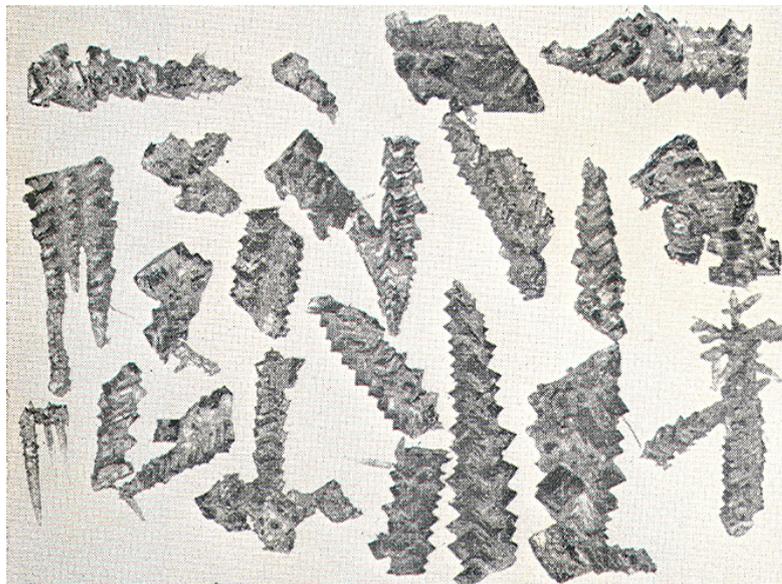


Figura 14. Cristais esqueléticos centimétricos de α -alumina (BAUMANN, 1956).

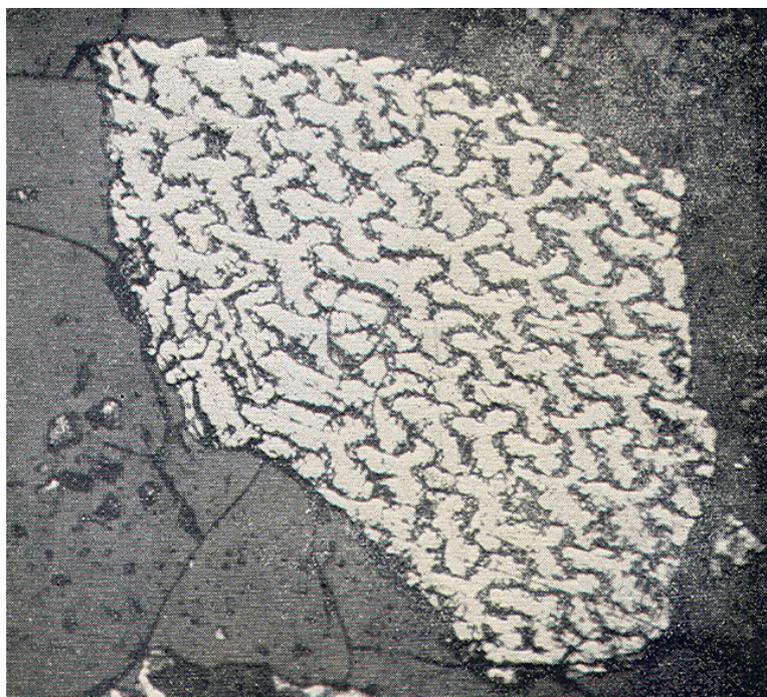


Figura 15. Corte fino normal ao eixo c (eixo longo, de um cristal de simetria trigonal) de um cristal de α -alumina mostrando uma “*feathery structure*”, isto é, uma “estrutura em plumagem”, formada por unidades que são formações em “Y”. A alumina a partir da qual a foto foi obtida é uma alumina eletrofundida, de qualidade de abrasivo, e contém 5 % de Zr e 2 % de Ti (BAUMANN, 1956).

Essas observações mostram que é o hábito tabular hexagonal perfeito (euédrico) dos cristais de α -alumina natural (coríndon) ou sintética (sinterizada em presença de íons fluoreto) (GITZEN, 1970, p. 24), é diferente do hábito de cristais com estrutura de “plumagem” observados no resfriamento de alumina eletrofundida.

Em 1969, Waldie publicou micrografias de varredura de esferóides de 150 μm de diâmetro de α -alumina, conformados por fusão em forno de plasma com a temperatura da ordem de 10000K (10.273°C) (WALDIE, 1969). Os esferóides apresentaram um relevo superficial (Figura 16) que foi chamado por Waldie de dendrítico; esse relevo lembra, mas não é igual àquele observado na Figura 15, de Baumann (1956). Contudo, Cruz (1993) mostrou micrografias de varredura de esferóides ou partículas esferoidizadas de α -alumina, formadas em forno de plasma a 10.000K, a partir de α -alumina ALCOA A-2 (composta de cristais tabulares milimétricos), em cujo relevo dendrítico superficial formações em “plumagem” podem ser observadas (Figura 17).

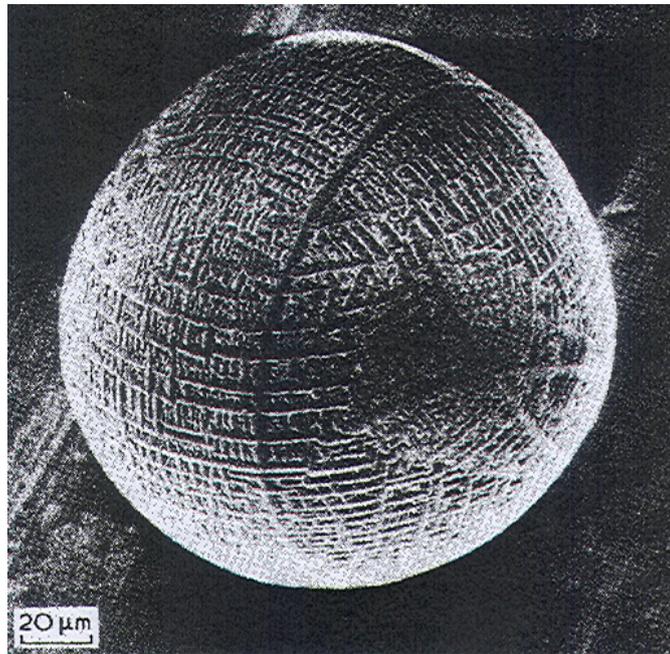


Figura 16. Micrografias de varredura de esferóides de α -alumina, conformados por fusão em forno de plasma com a temperatura da ordem de 10000K (10.273°C) (WALDIE, 1969).

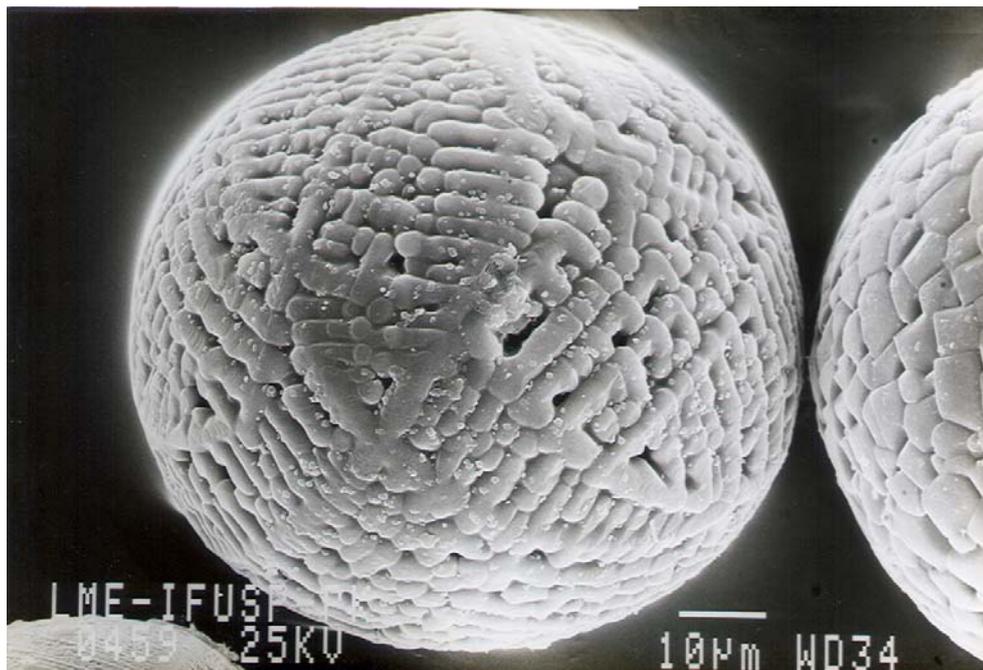


Figura 17. Micrografia de varredura de esferóides ou partículas esferoidizadas de α -alumina, formadas em forno de plasma a 10.000K, a partir de α -alumina ALCOA A-2, em cujo relevo dendrítico superficial formações em “plumagem” podem ser observadas (CRUZ, 1993)

Souza Santos, H. e Toledo (1994), estudando as fases de transformação térmica de cristais ripiformes de boemita – AlOOH – “bem cristalizada”, observaram a formação de cristais com o formato em “Y”. Djuricic et al. (1997) estudaram a transformação térmica da boemita hidrotérmica pura e dopada com zircônio até 1200°C , também em cristais ripiformes; a 1200°C observaram cristais com formato em “Y” com dimensões nanométricas (Figura 18). Essa mesma morfologia havia sido observada por Badkar e Bailey (1976) em corpos de prova prensados e aquecidos a 1230°C de α -alumina, obtidos por sinterização a partir de alumina-theta originada de pseudoboemita fibrilar comercial; os cristais em “Y” foram chamados “*finger-like crystals*”, isto é, cristais parecidos com dedos das mãos. A Figura 19 é adaptada do esquema de Badkar e Bailey para mostrar que o crescimento “*finger-like*” dos cristais de α -alumina tende aos ângulos $60^{\circ}/120^{\circ}$ da estrutura hexagonal-romboédrica da α -alumina e dos cristais tabulares euédricos de córindon.

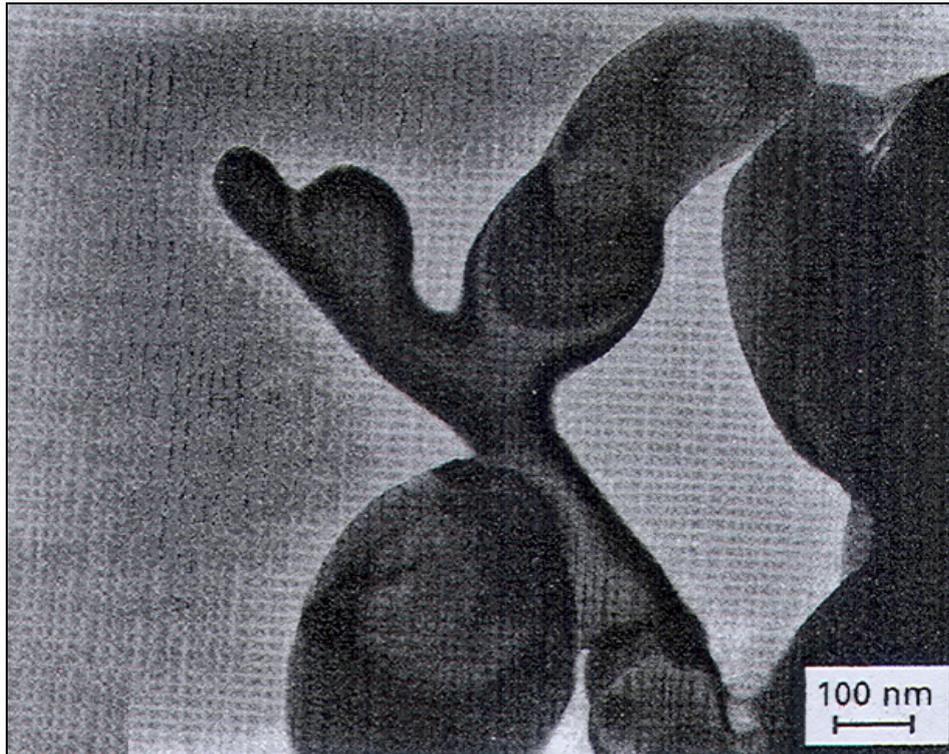


Figura 18. Cristais ripiformes de boemita hidrotérmica aquecidos a 1200°C, nos quais se pode notar cristais com formato em “Y” com dimensões nanométricas. (DIJURICIC et al., 1997).



Figura 19. Figura adaptada do esquema de Badkar e Bailey para mostrar que o crescimento “*finger-like*” dos cristais de α -alumina tende aos ângulos $60^\circ/120^\circ$ da estrutura hexagonal-romboédrica da α -alumina e dos cristais tabulares euédricos de coríndon. (BADKAR; BAILEY, 1976)

Nesta Tese, nas séries de aquecimentos de vários dos precursores estudados, será mostrado que é possível obter partículas de α -alumina com relevo superficial em “Y” ou “*feather like*” (em “plumagem”), com morfologia esférica ou não-esférica, a partir de 1100°C/1200°C.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os procedimentos utilizados para obtenção e caracterização dos diferentes precursores.

3.1. OBTENÇÃO DOS PRECURSORES DE ALUMINAS

3.1.1. Monohidroxicarbonato de alumínio monohidratado

Na preparação de aluminas, tendo o monohidroxicarbonato de alumínio monohidratado (chamado simplificarmente, nesta Tese, de *formato de alumínio*), de fórmula $\text{Al(OH)(HCOO)}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, como precursor, foi utilizada uma reação química entre alumínio metálico em pó e o ácido fórmico, sem o uso de mercúrio (XAVIER et al., 1998; XAVIER; SOUZA SANTOS, P., 1995). Essa preparação foi baseada em trabalhos de Xavier et al. (1998), que visaram a produção e a caracterização, de amostras sintetizadas de formato de alumínio e de aluminas obtidas por decomposição térmica, por difração de raios X (DRX), análise térmica diferencial (DTA), análise termogravimétrica (ATG) (DWECK et al. 1996) e microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e de transmissão (MET) (XAVIER et al., 1998; XAVIER; SOUZA SANTOS, P., 1995).

3.1.1.1. Materiais

Para a síntese do formato de alumínio foram utilizados os seguintes reagentes: água destilada; ácido fórmico (P. A.), da CAAL (Casa Americana de Artigos para Laboratório Ltda) e alumínio em pó, tipo 123, da ALCOA.

3.1.1.2. Síntese

O procedimento de síntese do formato de alumínio (XAVIER, 1992; XAVIER; SOUZA SANTOS, P., 1995) em escala laboratorial consistiu em três etapas:

- I – Mistura dos reagentes: adição de 268 mL de ácido fórmico e 54 g de alumínio em pó em 900 mL de água deionizada. O ácido fórmico foi colocado em excesso em relação à quantidade estequiométrica para a formação do triformato de alumínio.
- II – Aquecimento da mistura com agitação: feito em manta de aquecimento com controlador de temperatura, mantido constante à temperatura de $95 (\pm 2)^\circ\text{C}$, bem como o volume sob refluxo, durante 40 h.
- III – Separação dos cristais por filtração à vácuo, lavagem com água destilada e secagem do produto da reação em estufa a 100°C (nessa temperatura, não há desidratação do sal).

3.1.2. Monohidróxido diacetato de alumínio

O monohidróxido diacetato de alumínio (chamado nesta Tese, simplificada, de acetato de alumínio), de fórmula $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{OO})_2$, foi sintetizado pela reação entre alumínio em pó e solução aquosa de ácido acético, a 96°C . A preparação desse precursor foi baseada em trabalhos anteriores dos grupos em que foram apresentados resultados de síntese e a caracterização de acetato de alumínio e de fases por decomposição térmica através de DRX, MEV, MET e DTA (XAVIER et al., 1998).

3.1.2.1. Materiais

Para a síntese do acetato de alumínio foram utilizados os seguintes reagentes: água destilada; ácido acético (P. A.), da Labsynth, Diadema (SP) e alumínio em pó, tipo 123, da ALCOA.

3.1.2.2. Síntese

O procedimento em escala laboratorial para obtenção do acetato de alumínio (XAVIER et al., 1998) consiste nas seguintes etapas:

I – O pó de alumínio e o ácido acético (HAc) foram adicionados nessa ordem, antes da temperatura atingir 90 °C, num balão de três bocas contendo água sob agitação e aquecimento, em seguida o sistema foi isolado. A relação entre os reagentes foi de Al : HAc : H₂O = 27 g : 30 g : 900 g (o que equivale a 1Al : 2HAc : 50H₂O).

II – Realizou-se o resfriamento da superfície externa livre do balão para controlar a formação da espuma gerada pela liberação de hidrogênio durante a reação do alumínio com o ácido acético e a água. A espuma se forma após o sistema atingir 90°C.

III – Após o término da reação do alumínio (aproximadamente 2 h), o sol formado foi mantido a 90 (± 5) °C, sob agitação contínua. O sol é constituído inicialmente, por partículas de Al(OH)₃ não-cristalino e de Al(OH)₂Ac, as quais cristalizarão ao longo do tempo de envelhecimento térmico a 90 °C.

IV – Decorrido o tempo de reação, a suspensão foi resfriada naturalmente. A secagem foi realizada ao ar e o material produzido foi moído em almofariz até o pó passar completamente por peneira ABNT #100 (abertura 0,143 mm).

3.1.3. Gibsita pelo método do iodo

A gibsita é o precursor mais importante para a síntese de aluminas. Nesta Tese ela foi sintetizada por uma rota original usando iodo como ativador para a reação de alumínio em pó em água. Em trabalhos anteriores dos grupos foram apresentados resultados da síntese e a caracterização da gibsita por DRX, MET, DEAS (SOUZA SANTOS, H.; KIYOHARA, 2000) e microanálise elementar por EDS (MA) (SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H.; KIYOHARA, 2003). As amostras aquecidas foram caracterizadas por DRX, MET, DEAS, EDS (SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H.; KIYOHARA, 2001), AE (VIEIRA COELHO et al., 2007) e MEV entre as temperaturas ambiente e 1500°C.

3.1.3.1. Materiais

Para a síntese da gibsite foram utilizados os seguintes reagentes: água destilada; e etanol 95 %, da F. Maia; iodo 99,8 %, da Mogi Glass e alumínio em pó, tipo 123, da ALCOA.

3.1.3.2. Síntese

O procedimento em escala laboratorial para obtenção da gibsite pelo método do iodo (SOUZA SANTOS, P. et al., 1996) consiste nas seguintes etapas:

I – Em um balão foram colocados: 500 mL de água; 27,0 g de alumínio em pó e 50 mL de solução de iodo (5,0 g de cristais de iodo dissolvidos em 50 mL de etanol 95 %). O sistema foi agitado por uma hora para homogeneização e aquecido a $60 (\pm 5) ^\circ\text{C}$ em manta controlada por termostato; um condensador de resfriamento por água estava ligado ao balão.

II – A reação levou aproximadamente duas semanas para o alumínio reagir completamente. A dispersão branca foi centrifugada em tubos de polietileno em uma centrífuga marca Servall, a 3500 rpm por 30 min. O sedimento branco foi lavado quatro vezes com seu volume original de etanol 95 %. O sedimento branco de hidróxido de alumínio foi seco a $60 ^\circ\text{C}$ por 24 h, depois do que o pó branco estava pronto para a caracterização.

3.1.4. Pseudoboemita fibrilar

A pseudoboemita é um hidróxido de alumínio (boemita - $\text{AlO}(\text{OH})$) “mal cristalizado”. O termo fibrilar denota a morfologia típica das partículas que constituem esse composto. Trabalhos anteriores do grupo apresentam uma série de resultados de caracterização das amostras de pseudoboemita fibrilar por DRX, MET, DTA (NEVES; SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P., 1991), determinação da perda ao fogo (PF), difração eletrônica (DE) (SOUZA SANTOS, H.; KIYOHARA; SOUZA SANTOS, P., 1996), MEV (SOUZA SANTOS, P. et al., 1996) e DEAS (FARIA; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H., 2002). As amostras de pseudoboemita aquecidas de 200°C a 1500°C (intervalo

de 100°C) foram caracterizadas por DRX, MEV, MET, AE e DEAS (SOUZA SANTOS, H.; KIYOHARA; SOUZA SANTOS, P., 1996; SOUZA SANTOS, P. et al., 1998). No trabalho de Rocha (2004) também foram apresentados dados de DRX, MEV e AE de pseudoboemita fibrilar envelhecida em três tempos diferentes, e a influência dos processos utilizados para a secagem e produção dos pós de pseudoboemita fibrilar começaram a ser estudados.

3.1.4.1. Materiais

Para a síntese da pseudoboemita fibrilar foram utilizados os seguintes reagentes: água destilada; ácido acético (P. A.), da Labsynth, Diadema (SP) e alumínio em pó, tipo 123, da ALCOA.

3.1.4.2. Síntese

O procedimento de síntese da pseudoboemita fibrilar é idêntico ao da produção laboratorial de acetato de alumínio, descrito no item 3.1.2, porém com proporções diferentes de $\text{Al} : \text{Hac} : \text{H}_2\text{O} = 1\text{Al} : 0,5\text{Hac} : 50\text{H}_2\text{O}$ e três tempos de maturação de 24 h, 48 h e 168 h. A secagem do sol de pseudoboemita fibrilar foi realizada ao ar e por “*spray drying*” (secagem por nebulização).

3.1.5. Sulfato duplo de alumínio e amônio hidratado (“ $\text{Al}_{13}\text{-NH}_4$ ”)

O procedimento de síntese dos pós de sulfato duplo de alumínio e amônio hidratado (chamado simplificada, nesta Tese, de “ $\text{Al}_{13}\text{-NH}_4$ ”) utilizado foi desenvolvido a partir de adaptações de métodos existentes na literatura e na tentativa de se aproximar do método de síntese do “sulfato de Al_{13} ” (VIEIRA COELHO, 1991; FURRER; LUDWIG; SCHINDLER, 1992). O procedimento se divide em duas etapas: na primeira, é feita a síntese da solução contendo o “ Al_{13} ”, e na segunda é feita a precipitação desse cátion utilizando

sulfato de amônio. Trabalhos anteriores de caracterização das amostras aquecidas a 780, 900, 1000 e 1100°C (temperaturas escolhidas de acordo com a curva de ATG) por DRX, determinação de AE e porosidade (PR) e morfologia por MEV (TREVISANI, 2004) mostraram a formação de alumina de transição acima de 780°C e α -alumina acima de 1000°C. Os grupos se interessaram em estudar a evolução térmica deste composto, pois o alumínio encontra-se numa estrutura diferente do hexacoordenado, chamada de íon de Keggin (vide pg. 22).

3.1.5.1. Materiais

Para a síntese do “Al₁₃-NH₄” foram utilizados os seguintes reagentes: água destilada; cloreto de alumínio hexahidratado (AlCl₃.6H₂O), da Riedel-de Haen Ag Seelze-Hannover, pureza de 99,5 %; hidróxido de sódio (NaOH), da Labsynth, Diadema (SP), dosagem de NaOH: mín 97,0 % e sulfato de amônio, da Labsynth, Diadema (SP).

3.1.5.2. Síntese

O procedimento de síntese do “Al₁₃-NH₄” (TREVISANI, 2004) em escala laboratorial consiste nas seguintes etapas:

- I. Adicionaram-se 600 mL da solução 0,30 M de hidróxido de sódio, por gotejamento lento e sob agitação, à 300 mL de solução aquosa 0,25 M de cloreto de alumínio hexahidratado, em erlenmeyer de 2 L.

A relação $R = OH^- / Al^{3+}$ que determina a formação de Al₁₃ deve estar entre 2,1 a 2,5 (BOTTERO, J. Y. et al., 1987). O cálculo de R é o seguinte:

$$R = \frac{[OH^-]}{[Al^{3+}]} = \frac{0,60 L \times 0,30 \text{ molar}}{0,30 L \times 0,25 \text{ molar}} = 2,4$$

- II. Adicionaram-se 100 mL de água destilada. Em seguida, colocou-se a solução em frascos de vidro, vedados, que foram mantidos em estufa a 60°C por 2 h. Caso fosse observada a

formação de precipitados no final desse período de maturação, a solução deveria ser descartada.

- III. Após o tempo de maturação, resfriou-se a solução naturalmente. À 500 mL da mistura resfriada foram adicionados 375 mL de solução 0,1 M de sulfato de amônio.
- IV. Depois da adição ter sido feita, a solução resultante deve ficar à temperatura ambiente por dois dias. O “Al₁₃-NH₄” cristaliza na forma de um pó branco. Os cristais foram lavados por decantação duas vezes com água destilada e secos ao ar à temperatura ambiente.

3.1.6. Sulfato duplo de alumínio e sódio hidratado (“Al₁₃-Na”)

A síntese do sulfato duplo de alumínio e sódio monohidratado (chamado nesta Tese, simplificada, de “Al₁₃-Na”), adotada nesta Tese, foi baseada no procedimento descrito por Furrer, Ludwig, Schindler (1992), visto que o método produzia cristais tetraédricos bem formados, com dimensões da ordem de 100 µm a partir da estrutura do íon de Keggin.

3.1.6.1. Materiais

Para a síntese do “Al₁₃-Na” foram utilizados os seguintes reagentes: água destilada; cloreto de alumínio hexahidratado (AlCl₃.6H₂O), da Riedel-de Haen Ag Seelze-Hannover, pureza: 99,5 %; hidróxido de sódio (NaOH), da Labsynth, Diadema (SP), dosagem de NaOH: mín 97,0 %; e sulfato de sódio, da Casa da Química.

3.1.6.2. Síntese

A síntese do “Al₁₃-Na” consiste das seguintes etapas:

I – Aquecimento de 25 mL de solução 0,25 M de cloreto de alumínio a 80°C em banho-maria. Adição de 60 mL de solução 0,25 M de hidróxido de sódio por gotejamento lento (aproximadamente 4 mL/min) e sob agitação magnética constante.

A relação $R = OH^- / Al^{3+}$ que determina a formação de Al_{13} deve estar entre 2,1 a 2,5 (BOTTERO, J. Y. et al., 1987). O cálculo de R é o seguinte:

$$R = \frac{[OH^-]}{[Al^{3+}]} = \frac{0,60 L \times 0,25 \text{ molar}}{0,25 L \times 0,25 \text{ molar}} = 2,4$$

II – Resfriamento da mistura à temperatura ambiente.

III – À mistura resfriada foram adicionados 62,5 mL de solução 0,1 M de sulfato de sódio, sob agitação. A mistura foi deixada em repouso por dois dias à temperatura controlada de 25°C e o precipitado seco ao ar à temperatura ambiente.

3.2. TRATAMENTOS TÉRMICOS

A maioria dos materiais sintetizados e secos foram aquecidos, em presença de ar, velocidade de aquecimento de 10°C/min, em temperaturas entre 200°C e 1200°C (em alguns casos até 1500°C; intervalo de 100°C), com tempo de residência de 4 h no patamar de queima. Os dois sulfatos foram calcinados com tempo de residência de 24 h no patamar de queima. Em todos os casos, o resfriamento do forno foi natural.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DAS ALUMINAS

As amostras aquecidas foram caracterizadas por DRX, MEV, MET e BET, a fim de que fossem observadas as variações nas fases cristalinas, AE, VP e morfologia das aluminas entre a temperatura ambiente e 1200°C.

3.4. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.4.1. Difração de raios X

Os materiais em pó produzidos, quer antes de qualquer tratamento térmico (apenas secos ao ar ou em temperaturas de no máximo 100°C), quer após tratamento térmico, foram analisados por difração de raios X. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X Philips X'PERT MPD, do LMPSol / PMT / EPUSP, equipado com uma fonte de cobre (radiação $K\alpha$). As análises foram realizadas por passos de 0,02° (2θ , normalmente entre ângulos $2\theta = 1^\circ$ e 90° com tempo de acumulação de 1 s por passo). Para a identificação das fases presentes foram utilizados tanto o banco de dados do ICDD (International Centre for Diffraction Data), como artigos de referência publicados na literatura que serão citados na discussão dos resultados.

3.4.2. Análises térmicas

Os equipamentos utilizados para a análise térmica foram da BP Engenharia, Sumaré, SP; do Laboratório de Microestrutura do Departamento de Engenharia e Construção Civil (PCC) da EPUSP (NETZSCH modelo STA 409 PG), do NUPEGEL-USP (DTG 60H Shimadzu) e do Laboratório de Materiais Inorgânicos Lamelares do IQ-USP (NETZSCH modelo STA 409 PC), nas seguintes condições: atmosfera N_2 (5,0 analítico), vazão 60 mL/min e taxa de aquecimento: 10°C/min.

3.4.3. Área específica

Todas as amostras em pó, tanto dos precursores, como das aluminas a partir deles obtidas por tratamento térmico, foram analisadas para a determinação de área específica. Para tanto, todas as amostras foram submetidas a um pré-tratamento para a eliminação de umidade:

aquecimento por uma noite a 100°C, ao ar, seguido por um aquecimento sob vácuo na mesma temperatura, até ser atingida uma pressão menor que 0,1 mmHg.

A área específica foi sempre calculada através do método BET multiponto (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938), a partir de dados de isotermas de adsorção de nitrogênio (pureza 99,999 %; Air Liquide) a 77K. A faixa de pressões de vapor, empregada para o cálculo, foi de 0,01 a 0,99. Para a obtenção dos dados de adsorção foi utilizado um equipamento Micromeritics ASAP 2010.

Para a maioria das amostras, foram obtidos dados de adsorção suficientes para a construção de isotermas completas de adsorção e de dessorção. A partir desses dados, foram feitos cálculos relativos à porosidade das amostras pelos métodos BET e BJH (Anexo B).

3.4.4. Microscopias eletrônicas de transmissão e de varredura

Amostras em pó, tanto dos precursores, quanto das aluminas a partir deles obtidas por tratamento térmico, foram observadas por microscopia eletrônica de transmissão e/ou de varredura. Os microscópios utilizados foram os seguintes:

- *Microscopia de Transmissão*^{GL}: microscópio Philips CM200, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Física Geral (DFG) do IFUSP, operando a 200 kV; esse mesmo microscópio foi utilizado como câmara de difração eletrônica para caracterizar, por SAED, fases cristalinas da alumina presentes em algumas amostras; da mesma forma, foi empregado para microanálise elementar por EDS em algumas amostras.
- *Microscopia de Varredura*^{GL}: microscópio JEOL modelo JSM840A, do Laboratório de Microscopia Eletrônica, do Departamento de Física Geral (DFG) do IFUSP, operando a 25 kV.
- *Microscopia de Varredura*: microscópio Philips modelo XL30, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) da EPUSP, operando a 20 kV.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das análises referentes aos precursores utilizados.

4.1. MONOHIDROXIFORMATO DE ALUMÍNIO MONOHIDRATADO

O monohidroxicarbonato de alumínio monohidratado (que será chamado a seguir no texto simplesmente de carbonato de alumínio), obtido sinteticamente, é um hidroxissal e cristaliza em aglomerados de partículas aciculares (“ouríços”), como é mostrado na Figura 20.

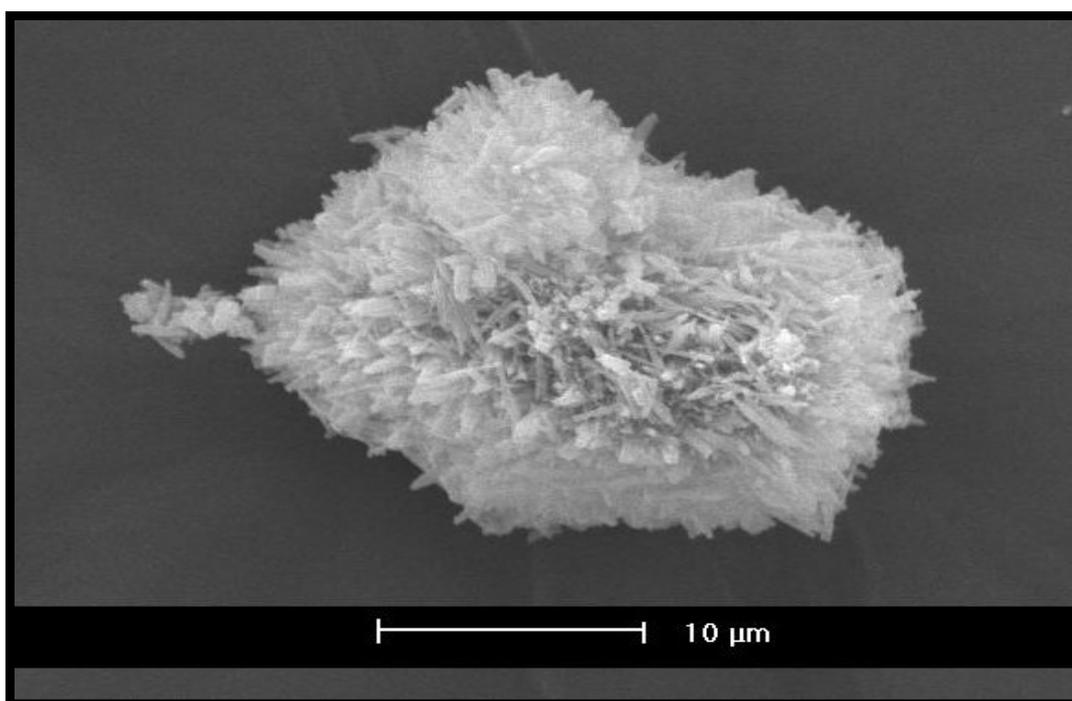


Figura 20. Micrografia de varredura do carbonato de alumínio cristalizado em aglomerados de agulhas (“ouríços”).

As curvas de difração de raios X exibidas na Figura 21 indicam que o precursor carbonato de alumínio está estruturado numa fase cristalina que, sob aquecimento, decompõe-se a partir de 300°C, originando uma fase aparentemente não-cristalina, “amorfa” à difração de raios X, e que a partir de 700°C começa a se reorganizar como óxido (Al_2O_3) na fase

crystalina γ . A 900°C observa-se o início do aparecimento das raiais mais intensas da α -alumina, e com a continuidade do aquecimento de 900°C para 1000°C verifica-se a transformação completa da fase γ para α , conforme apresentado na Figura 21.

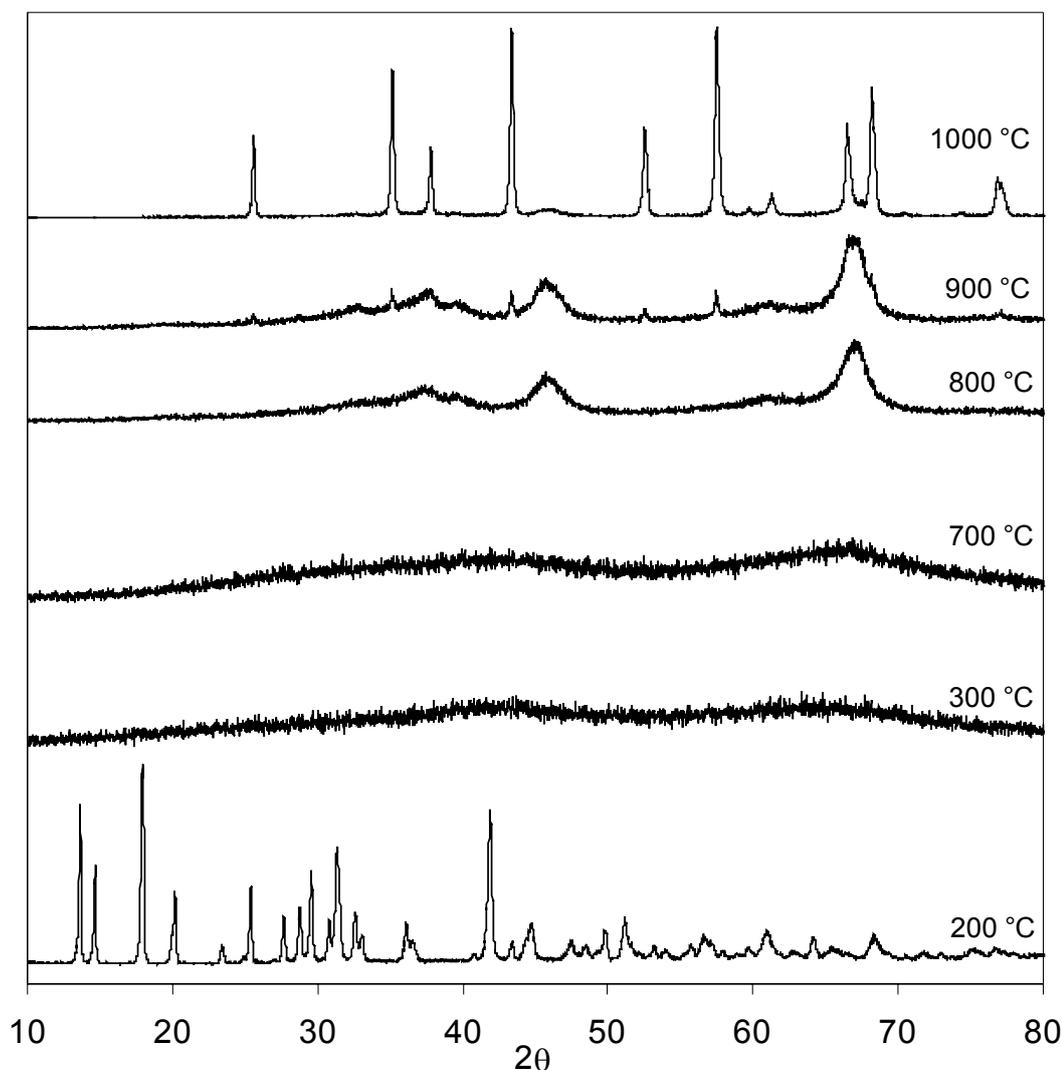


Figura 21. Curvas de difração de raios X de amostras de formato de alumínio decompostas nas temperaturas entre 200°C e 1000°C (XAVIER; SOUZA SANTOS, P., 1992).

O precursor cristalino formato de alumínio evolui na seguinte seqüência de transformações de fases, de acordo com o observado por DRX:

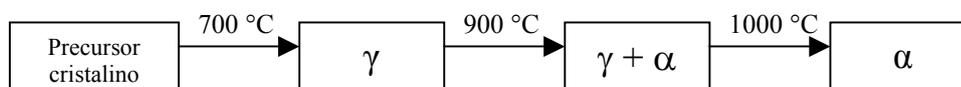


Figura 22. Representação esquemática da seqüência de transformações de fases das aluminas obtidas a partir do formato de alumínio.

Na Figura 23 são apresentados os resultados de análise térmica (ATG, DTG e DTA), e na Tabela 10 são fornecidas as perdas de massa obtidas experimentalmente (a partir da curva de ATG) entre a temperatura ambiente e 1100°C, em intervalos de 100°C. A fórmula teórica do formato de alumínio é $\text{Al}(\text{OH})(\text{HCOO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, sendo que a literatura (XAVIER et al., 1998) indica que comumente o número de moléculas de água de cristalização x é igual a 1.

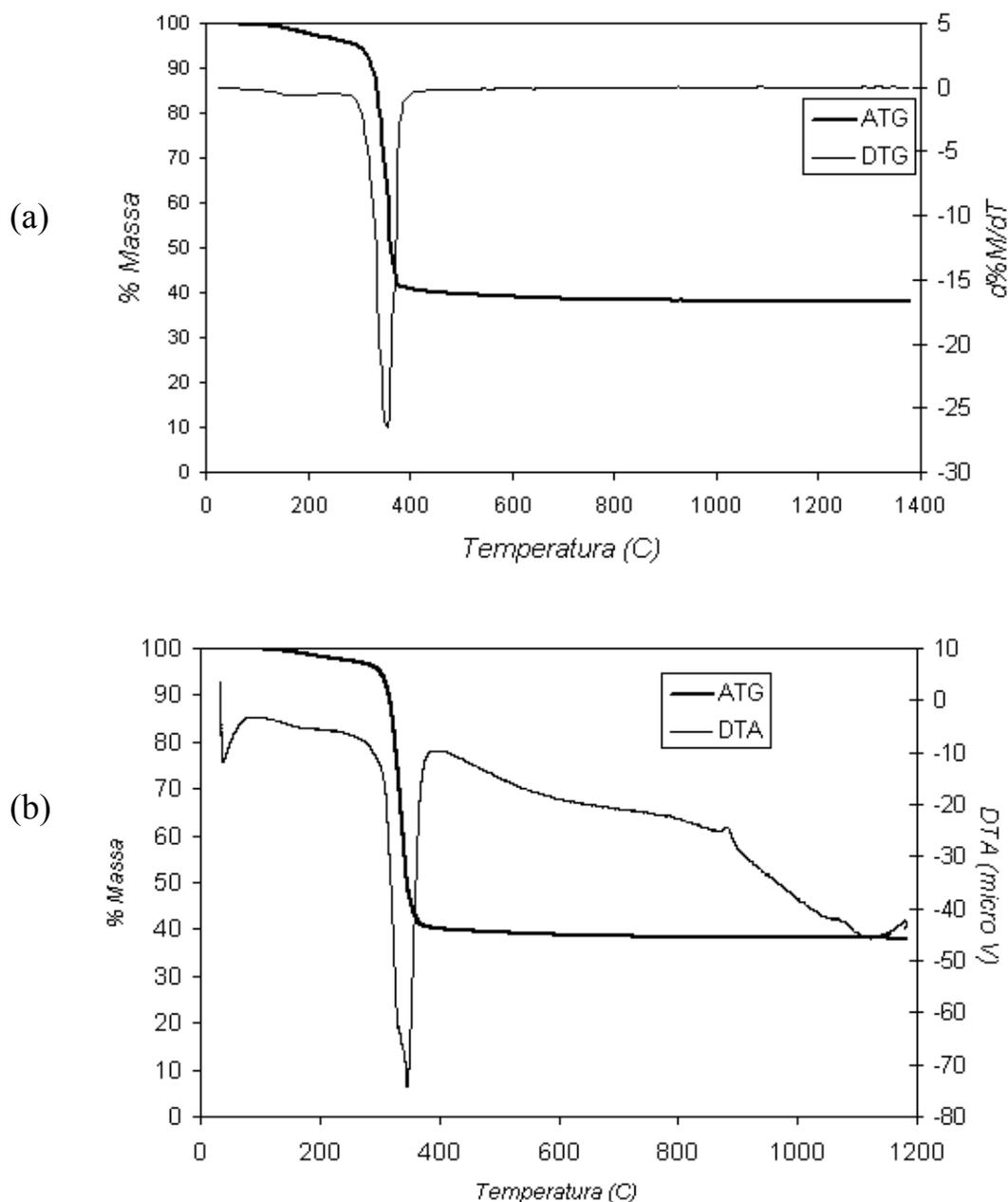


Figura 23. Gráficos com resultados de análise térmica do precursor formato de alumínio: (a) ATG e DTG; (b) ATG e DTA.

Assumindo que o número de moléculas de água de cristalização seja o da literatura ($x=1,0$), assumindo que o produto final da decomposição térmica é uma alumina sem contaminação, de composição Al_2O_3 , conforme indicado na equação (2) (XAVIER et al., 1998),



as variações de massa teóricas relativas às perdas da água de cristalização, de água originada de desidroxilação e de decomposição do grupo (HCOO) e de CO_2 originado igualmente da decomposição do grupo (HCOO) podem ser calculadas como será apresentado a seguir.

Chamando o formato de alumínio $Al(OH)(HCOO)_2 \cdot H_2O$ de [FORMATO1], temos:

$$\% \text{ perda}_{[água \text{ de cristalização}]} = \frac{2 H_2O}{2 [FORMATO1]} \times 100 = \frac{2 \times 18}{304} \times 100 = 11,8\%$$

$$\% \text{ perda}_{[hidroxilas]} = \frac{1 H_2O}{2 [FORMATO1]} \times 100 = \frac{1 \times 18}{304} \times 100 = 5,92\%$$

$$\% \text{ perda}_{[águas \text{ de decomposição}]} = \frac{2 H_2O}{2 [FORMATO1]} \times 100 = \frac{2 \times 18}{304} \times 100 = 11,8\%$$

$$\% \text{ perda}_{[carbono]} = \frac{4 C + 4 O}{2 [FORMATO1]} \times 100 = \frac{4 \times 12 + 4 \times 16}{304} \times 100 = 36,8\%$$

$$\sum \% \text{ perdas} = 66,4\%$$

Tabela 10. Perdas de massa do formato de alumínio obtidas experimentalmente (a partir da curva de ATG) entre a temperatura ambiente e 1100°C.

T (°C)	% massa	Δ (%massa)	
		intervalo	acumulativo
25	100,00	0,00	0,00
100	99,60	0,40	0,40
200	97,62	1,98	2,38
300	94,86	2,76	5,14
400	40,78	54,09	59,22
500	39,63	1,15	60,37
600	39,03	0,60	60,97
700	38,60	0,43	61,40
800	38,35	0,25	61,65
900	38,25	0,10	61,75
1000	38,12	0,13	61,88
1100	38,06	0,05	61,94

A perda de massa total teórica é superior à perda de massa total observada experimentalmente, sendo que a mesma amostra foi analisada em dois laboratórios diferentes, sendo obtidos valores experimentais concordantes (os valores apresentados foram obtidos no IQ-USP; ensaio realizado no NUPEGEL-USP resultou numa perda de massa total de 61,96 %). Esse fato pode ser explicado somente se a fórmula de partida, retirada da literatura, não for a que foi mencionada. Caso a quantidade de moléculas de água de cristalização fosse menor que 1,0, a perda experimental menor que a teórica então poderia ser explicada.

A quantidade de moléculas de água pode ser estimada se for assumido que as perdas de massa devido tanto à desidroxilação quanto às decomposições do grupo $(\text{HCOO})_2$ são fixas. Essas perdas correspondem a 54,61 %. A diferença entre esse valor e o valor total experimental (7,34 %) seria, portanto, devido à perda de águas de cristalização. O número de moléculas de água de cristalização x poderia então ser estimado a partir da expressão:

$$\frac{18x}{134 + 18x} \times 100 = 7,34$$

e, assim, $x = 0,59$. A fórmula para o formato de alumínio seria então $\text{Al}(\text{OH})(\text{HCOO})_2 \cdot 0,59\text{H}_2\text{O}$ e a perda de água de hidratação seria igual a 7,34 %, sendo as outras perdas parciais iguais às calculadas para o [FORMATO1] com uma água de hidratação, pela hipótese assumida para a estimativa.

A curva DTG apresenta um mínimo em torno de 340°C, correspondendo à máxima velocidade de perda de massa devido às reações de decomposição do formato de alumínio. Este pico coincide com o máximo de um evento endotérmico observado na curva de DTA. A curva de DTA também apresenta um pequeno cotovelo exotérmico em torno de 890°C, evento esse que ocorre sem nenhuma variação de massa. Uma interpretação desse evento seria o início da cristalização da α -alumina a partir da γ -alumina, o que pode ser observado através das curvas de DRX apresentadas na Figura 21: pode ser notado o início da cristalização da α -alumina através da aparição dos picos mais intensos dessa fase cristalina sem que aconteça a desaparecimento dos picos referentes à γ -alumina.

Idealmente, a área sob o pico de DTA seria proporcional ao calor envolvido na transformação térmica que ocorre na faixa de temperatura na qual o pico é observado, porém existem vários fatores que, entretanto, influenciam o gráfico da DTA (taxa de aquecimento, atmosfera, geometria do forno e do porta-amostras, condutividade térmica, tamanho de

partícula, quantidade de amostra, entre outros), inviabilizando a conversão da área em calor. Por esse motivo, e pelo fato de que foi utilizado mais de um equipamento para as análises térmicas, esse dado não será empregado como comparativo entre os precursores.

As Figuras 24 e 25 exibidas a seguir apresentam a evolução da área específica (BET), do volume de poros (obtido pelo método BJH a partir das isotermas de dessorção) e de um diâmetro de poros considerado representativo de cada temperatura de aquecimento (igual ao diâmetro correspondente ao máximo observado em cada distribuição de volume de poros em relação aos diâmetros de poros; volumes de poros calculados pelo método BJH). Os valores numéricos utilizados para a construção dos gráficos apresentados nas figuras são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Área específica BET, volume cumulativo de poros (calculado a partir da isoterma de dessorção; método BJH) e máximo principal (em Å) observado nas curvas de distribuição de volume adsorvido em poros (calculado a partir da isoterma de dessorção; método BJH) em relação ao volume de poros para materiais obtidos pela decomposição térmica de formato de alumínio entre a 200°C e 1100°C.

Temperatura (°C)	Área BET (m ² /g)	Volume Cumulativo de Poros (BJH Des.) (cm ³ /g)	Máximo Principal (Å)
200	5,75	0,0274	450
300	31,7	0,124	478
400	38,9	0,135	453
500	64,5	0,310	327
600	69,0	0,292	339
700	80,7	0,195	90,3
800	160	0,232	36,1
900	80,0	0,169	61,1
1000	28,5	0,126	521
1100	7,03	0,0383	468

A área específica máxima ocorre a 800°C (160 m²/g), sendo que a fase presente é a γ -alumina. A temperatura na qual é observado o máximo de AE não coincide com nenhum máximo observado em curvas de análises térmicas. A γ -alumina apresenta área específica numa faixa compreendida entre 160 m²/g (AE máxima, observada a 800°C) e 28 m²/g (AE observada a 1000°C, temperatura onde se observa a transformação de γ -alumina em α -alumina). A partir de 1000°C o material não sofre mais transformações de fases ficando estável em α -alumina; o material apresenta área específica tanto menor quanto maior a temperatura de aquecimento.

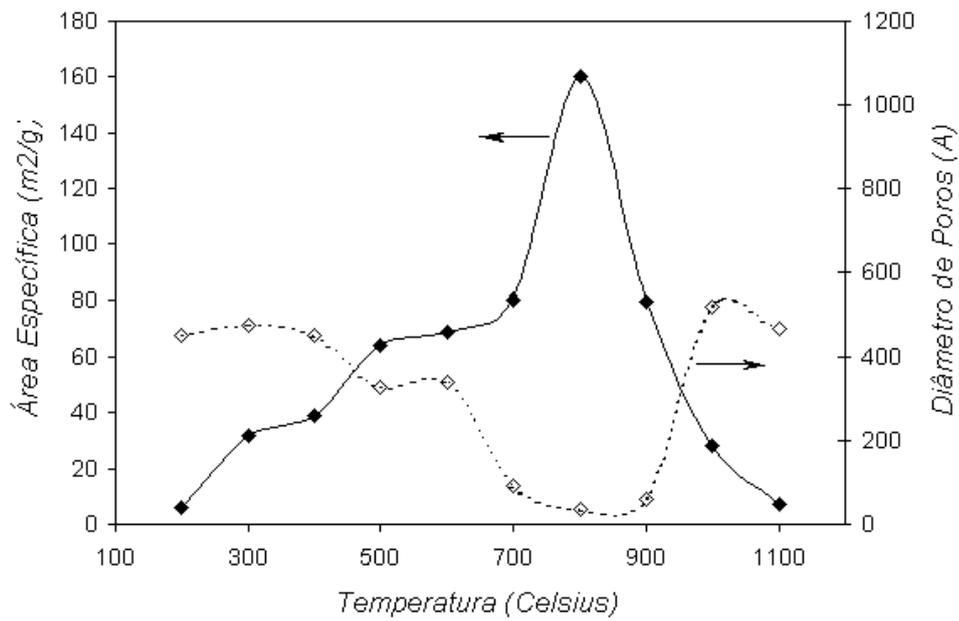


Figura 24. Valores de diâmetros de poros considerados representativos das respectivas distribuições (máximos de distribuições de volumes de poros em relação aos diâmetros; método BJH aplicado à isoterma de dessorção) e de área específica (BET) em relação à temperatura de decomposição térmica.

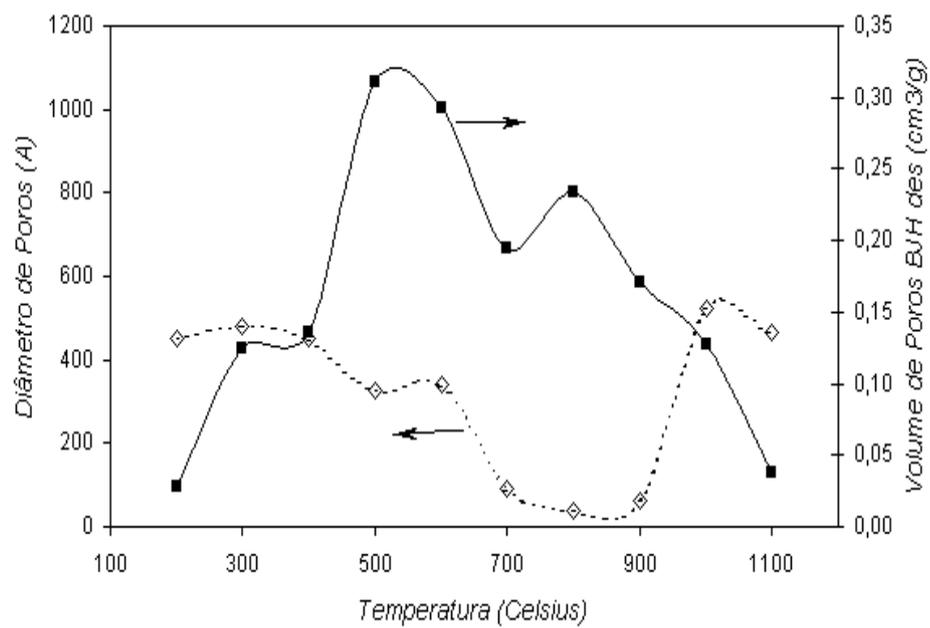
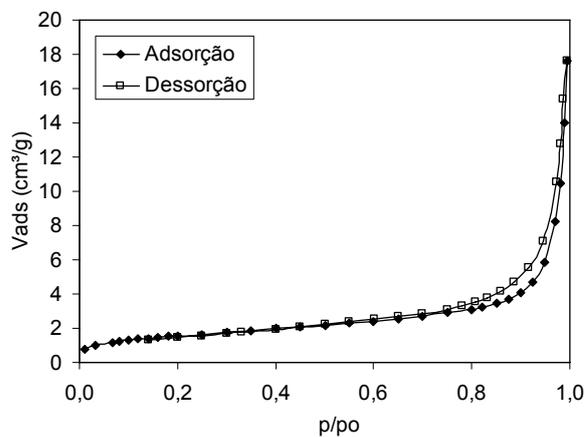
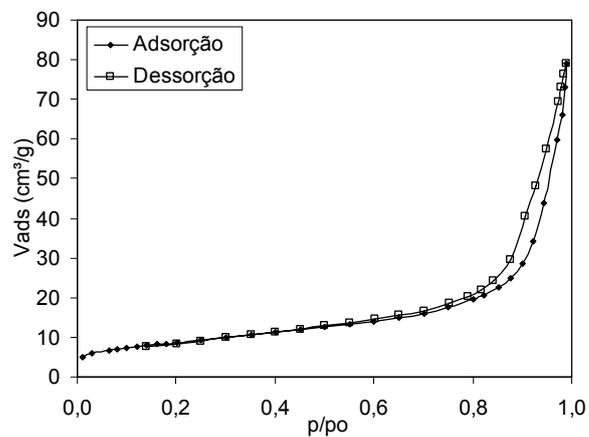


Figura 25. Valores de diâmetros de poros considerados representativos das respectivas distribuições (máximos de distribuições de volumes de poros em relação aos diâmetros; método BJH aplicado à isoterma de dessorção) e dos volumes cumulativos dos poros (método BJH, aplicado às isotermas de dessorção) em relação à temperatura de decomposição térmica.

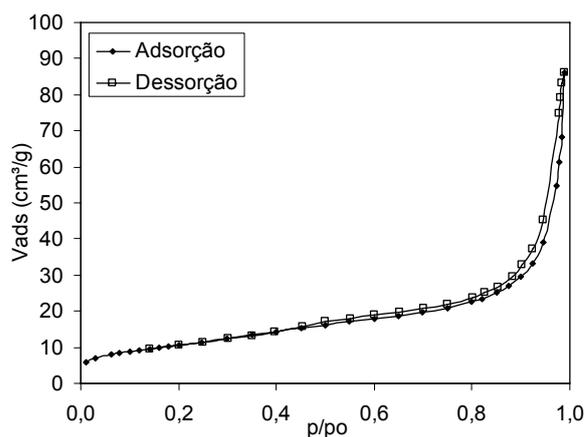
As isotermas de adsorção/dessorção relativas ao formato de alumínio aquecido entre 200°C e 1100°C são apresentadas a seguir, na Figura 26 (a)-(j).



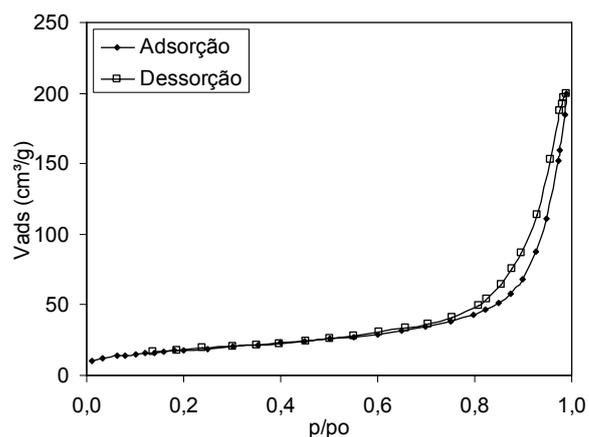
(a) 200°C



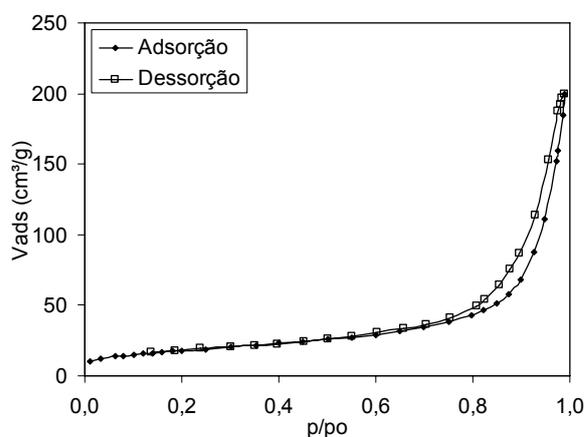
(b) 300°C



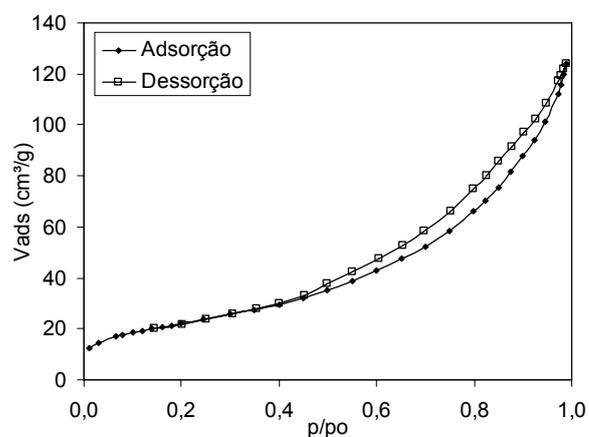
(c) 400°C



(d) 500°C



(e) 600°C



(f) 700°C

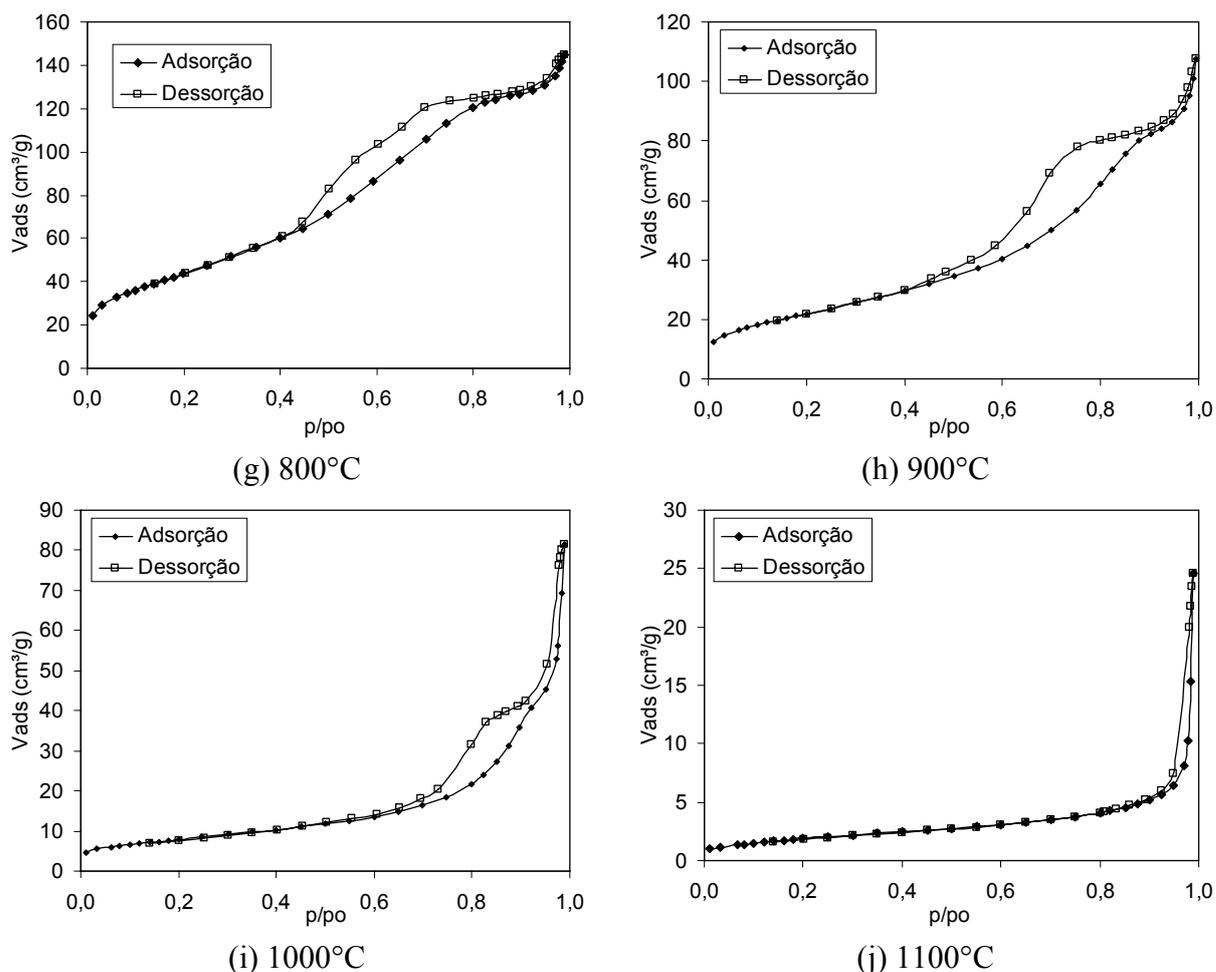


Figura 26. Isothermas de adsorção/dessorção obtidas a partir do formato de alumínio aquecido de 200°C a 1100°C.

A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), no documento organizado por Sing et al. (1985), apresenta uma classificação das isothermas de adsorção/dessorção física de gases e das histereses que podem ser observadas segundo a sua forma. A Figura 27 foi reproduzida da referência citada e apresenta a classificação que será empregada para as isothermas observadas nas séries de aquecimento dos diversos precursores.

Segundo a classificação recomendada pela IUPAC, as isothermas de adsorção/dessorção de todos os materiais aquecidos poderiam ser classificadas como sendo do tipo **IV**, uma vez que é observada uma histerese, seja em altos valores de p/p_0 (material aquecido entre 200°C a 600°C, e aquecido a 1100°C, Figuras 26 (a)-(e);(j)), seja em valores intermediários de p/p_0 (demais isothermas, Figuras 26 (f)-(i)), indicando que em todos os casos houve condensação de nitrogênio em poros presentes nos diversos sólidos produzidos a partir do aquecimento do formato de alumínio.

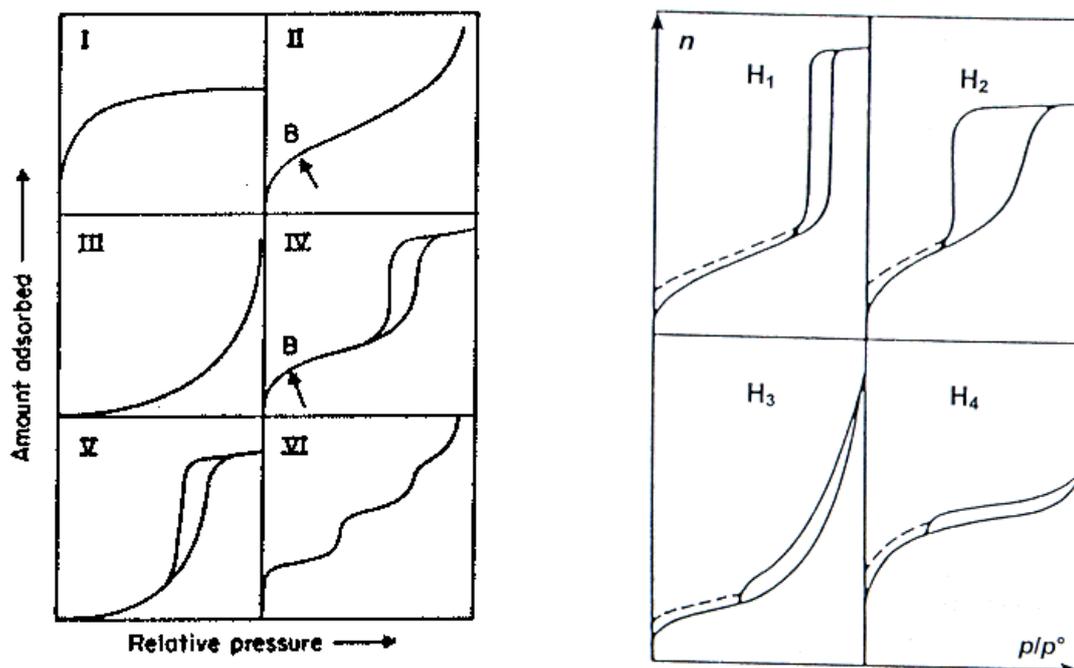


Figura 27. (a) Tipos de isothermas de fisissorção e (b) Tipos de histerese (SING et al., 1985).

De acordo com a mesma classificação, o ciclo de histerese observado nos materiais aquecidos de 200°C a 600°C poderia ser classificado como sendo do tipo **H3**, uma vez que não é observada nas Figuras 26 (a)-(e) nenhuma limitação de adsorção de nitrogênio em valores elevados de p/p_0 ; segundo a literatura, tal forma de histerese é observada em agregados de partículas primárias que têm hábito lamelar, e indicam a adsorção de nitrogênio nos poros em forma de fenda que existem entre as partículas primárias que constituem os agregados. As partículas de formato de alumínio não apresentam forma lamelar, como foi observado por MEV, apresentam antes uma forma acicular, mas a interpretação de que a forma de histerese corresponde a poros entre partículas, poros esses em forma de fenda, ainda é válida.

O ciclo de histerese observado no material aquecido a 700°C também poderia ser classificado como sendo do tipo **H3**, uma vez que não é observada nenhuma limitação de adsorção em valores elevados de p/p_0 . No entanto, há uma diferença em relação às isothermas relativas aos materiais obtidos por aquecimento na faixa de 200°C a 600°C, uma vez que é observada histerese devido à condensação de nitrogênio em valores de p/p_0 intermediários (e não somente em valores elevados de p/p_0), indicando a existência de uma população de poros de menor diâmetro ao lado dos poros maiores. Essa nova distribuição de poros, diferente da observada em aquecimentos a temperaturas inferiores, pode ser evidenciada se forem

analisadas as curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (obtidas a partir do tratamento dos dados das isotermas de dessorção de nitrogênio utilizando o método BJH (GREGG; SING, 1982)), apresentadas na Figura 28[⊗]. Observando essas curvas, pode-se notar que enquanto o material obtido por aquecimento a 200°C apresenta uma distribuição praticamente monomodal (forma de distribuição de volume de poros que é representativa dos materiais produzidos pelo aquecimento do formato de alumínio entre 200°C e 600°C), com máximo de volume adsorvido em poros com diâmetro entre 400 Å e 500 Å, o material obtido por aquecimento a 700°C apresenta uma distribuição sem um máximo definido, com adsorção numa faixa de poros com diâmetros que vão desde algumas centenas de Å até 30-40 Å, sendo que o máximo de adsorção observado fica em torno de poros com diâmetro de 90 Å.

As isotermas de adsorção/dessorção dos materiais aquecidos a 800°C e 900°C apresentam-se diferentes das observadas em materiais aquecidos nas temperaturas inferiores (Figuras 26 (g)-(h)), podendo as histereses ser classificadas como sendo do tipo **H2**, indicativas da presença de condensação capilar em mesoporos. A distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros para a amostra aquecida a 800°C é dada na Figura 28, e, apesar de ainda apresentar uma pequena quantidade de nitrogênio adsorvida em poros com diâmetro da ordem de algumas centenas de Å (máximo local de 500 Å), apresenta adsorção de nitrogênio considerável em poros de dimensões entre 30 e 60 Å. Algo similar acontece com o material aquecido a 900°C (cuja distribuição não é apresentada na figura), com somente uma diferença: não é observada adsorção importante em poros com diâmetros grandes (que correspondem, nas isotermas de adsorção/dessorção, a altos valores de p/p_0).

Com a decomposição térmica a 1000°C, as isotermas de adsorção/dessorção apresentam uma histerese que se assemelha a uma composição das histereses observadas a 800°C-900°C (região de valores de p/p_0 intermediários) e a 200°C (região de altos valores de p/p_0), indicando a presença de duas populações distintas de poros. Essa observação é confirmada pela curva de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (Figura 28): é observado o aumento do volume adsorvido em poros com diâmetros de algumas centenas de Å (máximo de volume adsorvido em poros com 500 Å de diâmetro), embora se mantenha ainda uma população de poros com diâmetros em torno de 80-90 Å.

[⊗] É importante frisar que as distribuições de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros apresentadas na Figura 28 se referem apenas aos poros que são preenchidos em valores intermediários de p/p_0 ; os microporos, que são preenchidos com nitrogênio a baixos valores de pressões parciais, não estão incluídos nessas distribuições.

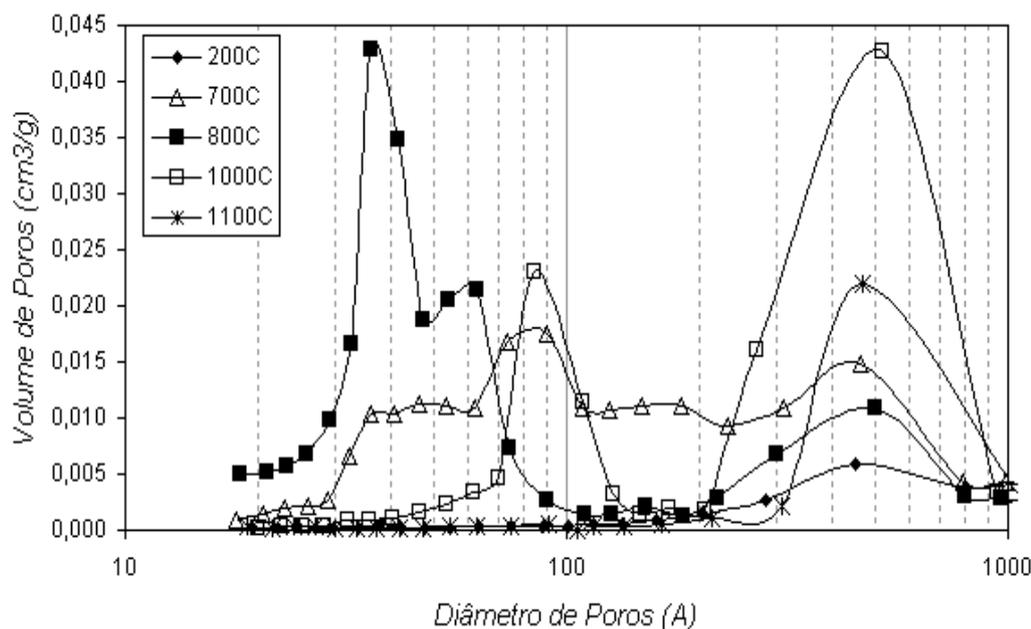


Figura 28. Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (obtidas a partir do tratamento dos dados das isotermas de dessorção de nitrogênio utilizando o método BJH) para materiais produzidos a partir da decomposição térmica do precursor formato de alumínio.

As isotermas de adsorção/dessorção obtidas a partir do material aquecido a 1100°C tem forma similar à observada nas isotermas referentes ao formato de alumínio aquecido a 200°C, podendo ser classificadas da mesma maneira: isoterma do tipo **IV**, com histerese do tipo **H3**. Os diâmetros de poros se apresentam em uma distribuição praticamente monomodal, com máximo entre 400 Å e 500 Å.

Os materiais decompostos termicamente foram observados por MEV a fim de verificar se as transformações térmicas evidenciadas por DRX, pelas análises térmicas e pelas medidas de adsorção de nitrogênio tinham repercussão na morfologia das partículas.

Após aquecimento do precursor a 300°C, segundo os dados de DRX, não é observada uma fase cristalina. Não foram observadas por MEV alterações nem na morfologia, nem na textura superficial das partículas produzidas por decomposição térmica do formato de alumínio a essa temperatura. Como não foi observada alteração morfológica nas partículas após aquecimento a 300°C, pode-se dizer que as partículas obtidas após transformação de fase do precursor formato de alumínio para a fase não cristalina à difração de raios X são pseudomorfas do precursor formato de alumínio.

As Figuras 29, 30 e 31 apresentam, respectivamente, micrografias eletrônicas de varredura de materiais produzidos a partir do aquecimento de formato de alumínio a 900°C, 1000°C e 1300°C.

Após a decomposição térmica a temperaturas iguais ou superiores 700°C e inferiores a 1000°C, novamente segundo os resultados de DRX a fase presente é a γ -alumina; a 900°C, portanto, essa é fase presente. No entanto, conforme pode ser observado na Figura 29, a mudança de fase não se refletiu em alterações de morfologia e textura superficial que pudessem ser observadas dentro do limite de resolução da microscopia eletrônica de varredura. Da mesma forma que no aquecimento a 300°C, como não foi observada alteração morfológica após aquecimento a 900°C, pode-se dizer que as partículas de γ -alumina são pseudomorfas em relação às fases existentes em temperaturas mais baixas.

Após a decomposição térmica a 1000°C, a fase identificada por DRX é a α -alumina. No entanto, conforme pode ser observado na Figura 30, a mudança de fase não se refletiu em alterações de morfologia e textura superficial que pudessem ser observadas dentro do limite de resolução da microscopia eletrônica de varredura.

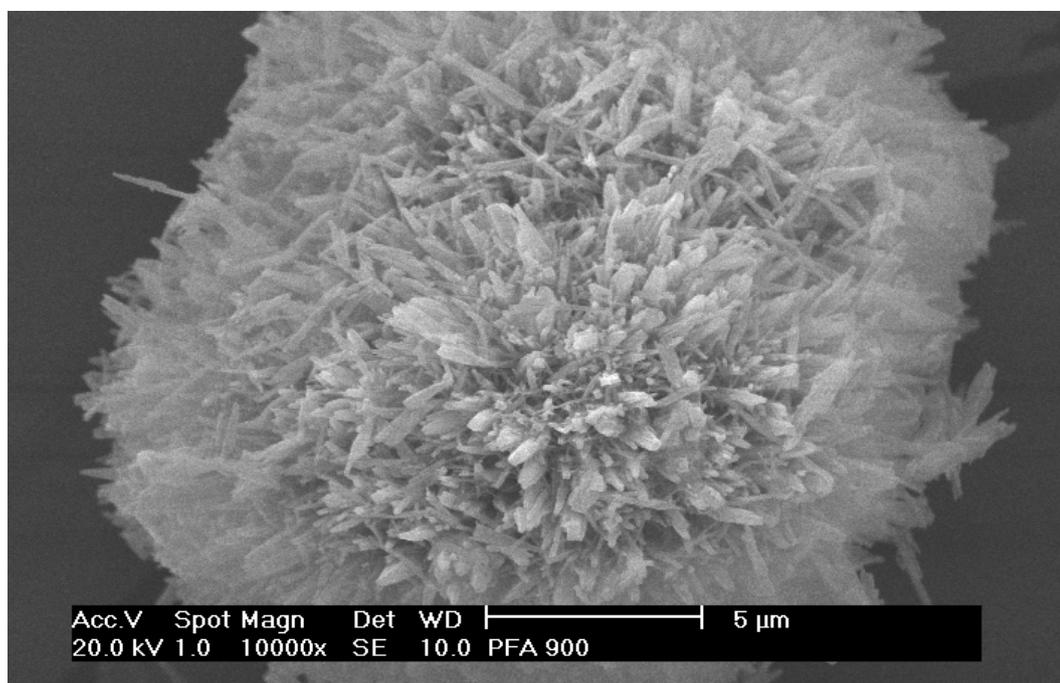


Figura 29. Micrografia de varredura de aglomerado de partículas obtido a partir do precursor formato de alumínio aquecido a 900°C.

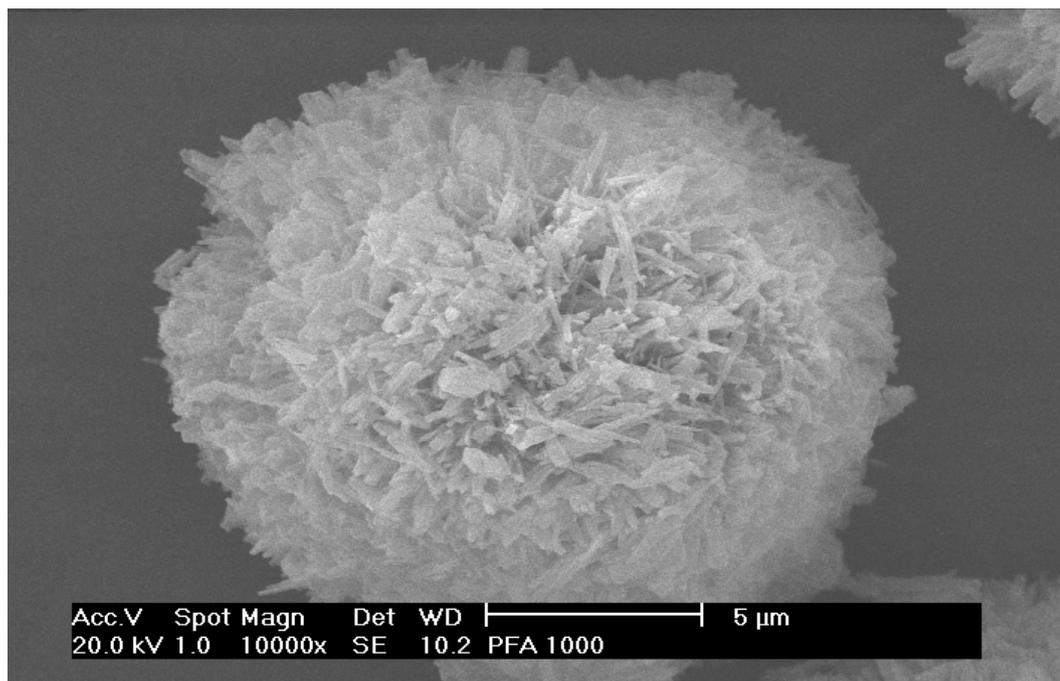


Figura 30. Micrografia de varredura de aglomerado de partículas obtido a partir do precursor formato de alumínio aquecido a 1000°C.

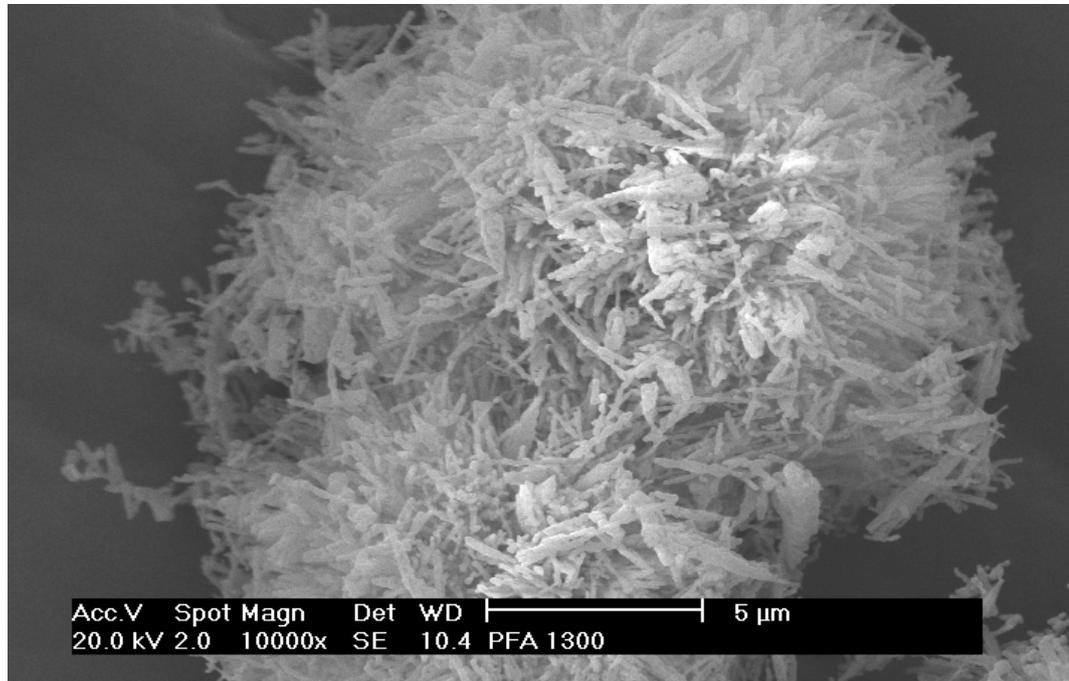
Na Figura 31 é apresentada a micrografia de varredura de aglomerados de cristais aciculares (“ouríços”) de α -alumina (identificados como tal por DRX) obtidos a partir do precursor formato de alumínio aquecido a 1300°C [⊗]. Nessa Figura também pode ser observado o pseudomorfismo das partículas de α -alumina obtidas a partir do precursor, uma vez que a forma acicular das partículas originais não é perdida mesmo após aquecimento a 1300°C, ainda que sinais indicativos de um início de sinterização possam ser notados (arredondamento de pontas de partículas aciculares e agregação de “agulhas”, por exemplo).

Nos detalhes apresentados nas Figuras 31 (b)-(c) podem ser vistas na superfície dos aglomerados microestruturas que não eram visíveis em materiais aquecidos em temperaturas mais baixas: essas microestruturas são resultado da formação de α -alumina. Essa microestrutura não apresenta o formato em “Y” observado em α -alumina por diversos autores (SOUZA SANTOS, H.; TOLEDO, 1994; DJURICIC et al. 1997; BADKAR; BAILEY, 1976); isso pode ser devido ao fato de que os cristais do precursor, por serem aciculares, não

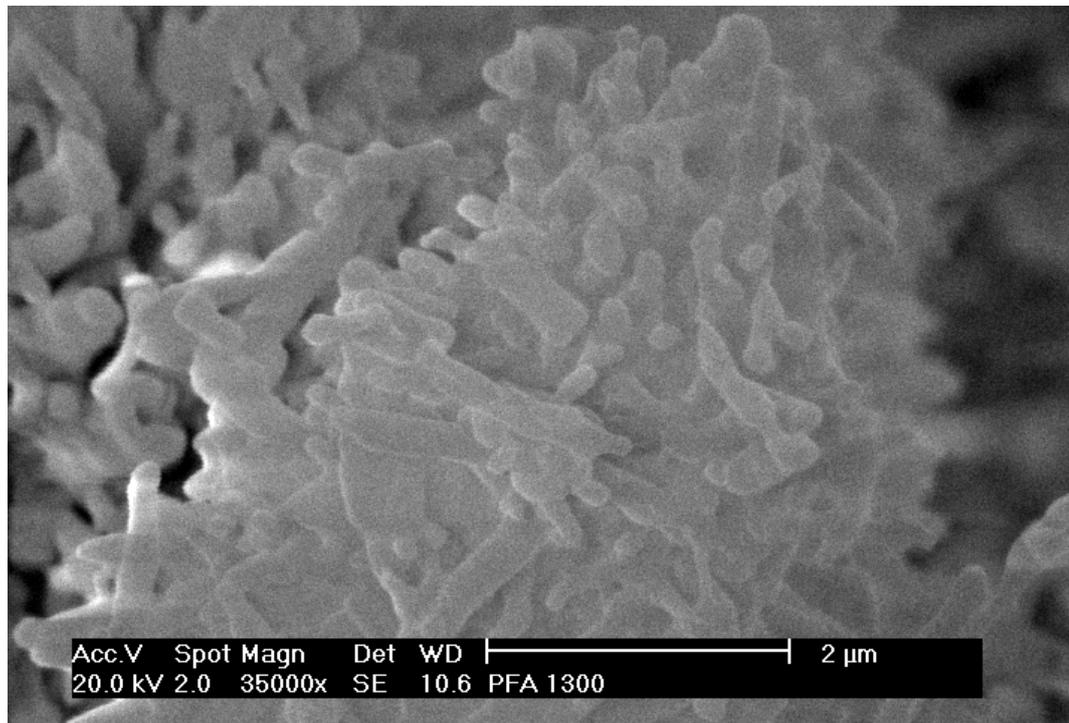
[⊗] O precursor também foi aquecido a 1300°C, não tendo sido obtidas as isotermas de adsorção e dessorção para o material obtido, e somente dados que permitiram o cálculo de sua área específica (5,84 m²/g); por esse motivo não foi incluído o valor correspondente na curva na Figura 24. A fase identificada por DRX no material aquecido a 1300°C foi a α -alumina.

permitirem a formação da figura do “Y”, privilegiando apenas a direção paralela à sua maior dimensão.

(a)



(b)



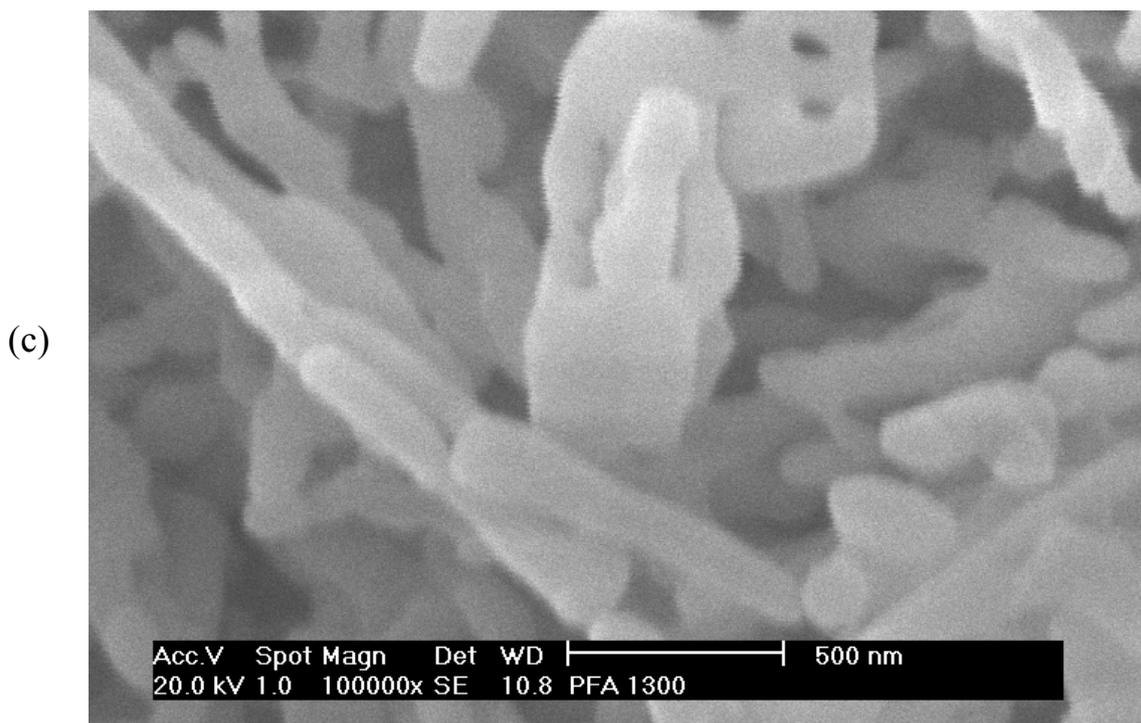


Figura 31. Micrografias de varredura de aglomerado de partículas aciculares de α -alumina obtido a partir do precursor formato de alumínio decomposto termicamente a 1300°C: (a) aglomerado inteiro; (b) detalhe do aglomerado; (c) outro detalhe do aglomerado, com maior aumento. Nos detalhes (b) e (c) é possível visualizar a textura superficial.

As Figuras 24 e 25, apresentadas anteriormente, serão úteis para a interpretação dos eventos que ocorrem ao longo das transformações térmicas sofridas pelo formato de alumínio, interpretação essa que também será apoiada pelos resultados das análises térmicas, de DRX e de MEV, e que será feita por faixa de temperatura.

200°C-400°C: a morfologia dos aglomerados de partículas do formato de alumínio aquecido a 200°C, observada por MEV, permanece a mesma do material de partida (não aquecido), ou seja, “ouriços” formados por partículas aciculares. Essa morfologia observada a 200°C não muda com o aquecimento até 400°C.

É observado um aumento de área específica e um aumento no volume de poros com a temperatura na faixa de 300°C-400°C em relação aos valores observados a 200°C (os valores de área específica observados a 300°C e 400°C constituem uma espécie de “degrau” na curva da evolução de área específica com a temperatura) que não é acompanhado por uma variação significativa nos valores dos diâmetros dos poros (obtidos através dos máximos das curvas de distribuição de volumes de poros). Nessa faixa de temperatura ocorre praticamente toda a perda de massa observada por ATG (ver Figura 23), o que explica o aumento do volume de poros, que é devido à perda de massa que ocorre ao longo da decomposição do formato de

alumínio. As reações de decomposição liberam uma quantidade significativa de gases (H_2O e CO_2), de acordo com a perda de massa observada experimentalmente por ATG entre 200°C e 400°C (56,85 %), que são liberados continuamente ao longo do aquecimento. A decomposição explica a perda do padrão cristalino do formato de alumínio, observado ainda após aquecimento a 200°C, e não mais observado depois do aquecimento a 300°C; a partir dessa temperatura, e também na curva obtida a partir do material aquecido a 400°C, não é observada uma fase cristalina por DRX. A liberação constante de gases poderia explicar a existência de uma fase sem ordem cristalina detectada por DRX, uma vez que a saída de água e CO_2 dificultaria sobremaneira a organização do material restante no sólido em uma fase com ordem detectável por DRX.

O aumento de área específica observado nesse intervalo de temperatura pode ser explicado pela geração de poros devido à decomposição do formato de alumínio. A criação de poros gera superfícies (a superfície interna de poros gerados pela liberação de gases, muito provavelmente o efeito principal, mas também superfícies externas, não limitantes de poros, podem ser geradas), que correspondem ao aumento da área acessível ao nitrogênio (área que é, portanto, detectável por adsorção).

500°C-600°C: a morfologia dos aglomerados de partículas do material, segundo o observado por MEV, permanece como “ouriços” formados por partículas primárias aciculares.

O aumento na área BET observado nessa faixa de temperaturas é fruto do aumento do volume de poros com menor diâmetro – dois fatores que vão no sentido de criar maiores valores de área por unidade de massa. Os valores de área específica observados a 500°C e a 600°C constituem uma espécie de “segundo degrau” na curva de evolução da área específica com a temperatura.

É observado um aumento no volume de poros com a temperatura que é acompanhado por uma variação no diâmetro dos poros – é observada uma diminuição no diâmetro dos máximos das distribuições de volumes de poros em relação aos diâmetros. Nessa faixa de temperatura praticamente não ocorre perda de massa adicional observada por ATG, o que dificulta uma explicação para o aumento do volume de poros, que não seria devido à decomposição do formato de alumínio. Pode estar ocorrendo nessa faixa de temperaturas um rearranjo no material existente (não-cristalino ou criptocristalino à difração de raios X), sem perda de massa e sem a formação de uma fase cristalina detectável por DRX, que geraria mais poros (e, conseqüentemente, mais superfícies).

Também nessa faixa de temperatura não é observada uma fase cristalina por DRX, o que não quer dizer que uma fase criptocristalina à difração de raios X (ou seja, uma fase com alguma ordem cristalina, mas com cristais de dimensões muito pequenas), não possa existir, por exemplo, a γ -alumina poderia já estar se nucleando na forma de cristais diminutos, não detectáveis por DRX seja pelas suas dimensões, seja pela sua elevada desordem. Xavier e Souza Santos, P. (1992), que estudou esse mesmo sistema anteriormente, propôs a existência de uma alumina de transição, mais comum nas seqüências de transformações de tri-hidróxidos de alumínio (a χ -alumina), a partir de aquecimento a 300°C. Qualquer uma dessas hipóteses poderia ser válida, necessitando de um estudo detalhado e específico. Assim sendo, a natureza da fase presente após a decomposição térmica do formato de alumínio na faixa de 300°C a 700°C ainda falta ser determinada.

700°C-900°C: a morfologia dos aglomerados de partículas do material, segundo o observado por MEV, permanece como “ouriços” formados por partículas aciculares.

É observada uma diminuição no volume de poros com a temperatura que é acompanhada por uma variação no diâmetro dos poros – é observada uma significativa diminuição no diâmetro dos máximos das distribuições de volumes de poros em relação aos diâmetros. A 700°C é observada a formação de γ -alumina, que é a alumina de transição presente em toda essa faixa de temperaturas. Os poros observados, com diâmetros da ordem de dezenas de Å, podem ser poros internos às partículas primárias aciculares, e seriam os responsáveis pelo aumento da área específica, que ocorre mesmo com a diminuição do volume poroso, em outras palavras, um volume, mesmo menor, de poros pequenos gera mais superfície por unidade de massa do que o mesmo volume (ou mesmo um volume superior) de poros com diâmetro maior. Nessa faixa de temperaturas é observada claramente uma alteração na distribuição de poros através das isotermas de adsorção/dessorção. Também nessa faixa de temperaturas é observado o valor máximo de área específica, a 800°C (160 m²/g),

Esse aumento de área específica, acompanhado pela formação de γ -alumina, ocorre sem alteração na massa do material, uma vez que não é observada alteração de massa na curva de ATG. Como não há uma alteração de morfologia observável por MEV, pode-se dizer que a transformação do precursor até a γ -alumina é pseudomórfica.

A 900°C observa-se o início do aparecimento das raias mais intensas da α -alumina. O surgimento da fase α é acompanhado pela diminuição significativa da área específica.

Acima de 1000°C: a morfologia dos aglomerados de partículas do material, segundo o observado por MEV, permanece como “ouriços” formados por partículas primárias aciculares, mas que vão adquirindo bordas arredondadas com o aumento da temperatura.

Nessa faixa de temperaturas acontece a transformação da γ -alumina em α -alumina, sem variação de massa. A morfologia das partículas primárias, tendo permanecido a mesma, permite dizer que a transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ também é pseudomórfica.

Nessa faixa de temperatura observa-se uma diminuição de volume de poros e um significativo aumento no diâmetro de poros. Com a transformação $\gamma \rightarrow \alpha$, os poros pequenos, internos às partículas primárias seriam eliminados, restando apenas os poros entre as partículas, que têm diâmetros da mesma ordem de grandeza dos poros observados nos materiais aquecidos a baixas temperaturas. O volume de poros diminui, provavelmente já devido à sinterização de partículas primárias de α -alumina (indício de que tal esteja ocorrendo é o arredondamento das partículas aciculares). A diminuição da área específica observada pode ser explicada tanto pela diminuição do volume de poros, quanto pelo aumento do seu tamanho, em outras palavras, o aumento da temperatura, acompanhado pela transição $\gamma \rightarrow \alpha$, elimina superfícies, através da eliminação dos poros pequenos existentes nas partículas da alumina γ e do início do processo de sinterização.

4.2. MONOHIDRÓXIDO DIACETATO DE ALUMÍNIO

O monohidróxido diacetato de alumínio (que será chamado a seguir no texto simplesmente de acetato de alumínio), obtido sinteticamente, cristaliza em aglomerados de placas como é mostrado na Figura 32.

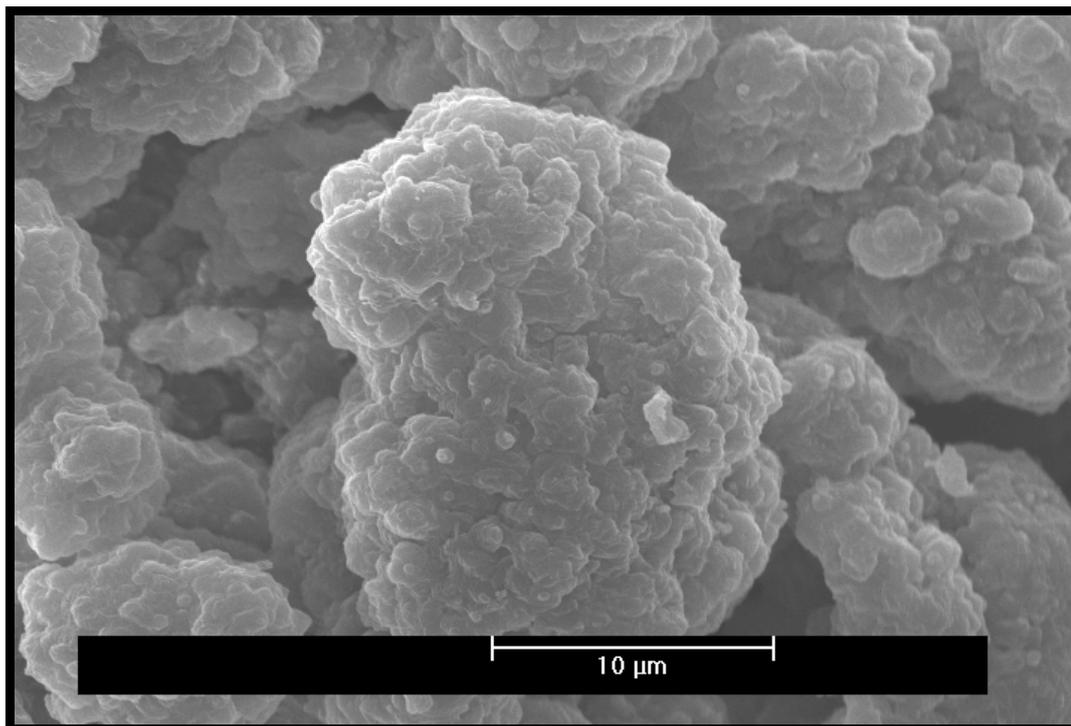


Figura 32. Micrografia de varredura de aglomerados de cristais de acetato de alumínio.

As curvas de difração de raios X apresentadas na Figura 33 indicam que o precursor acetato de alumínio está estruturado numa fase cristalina que, sob aquecimento, decompõe-se a partir de 300°C, originando uma alumina de transição (γ -alumina) que, a partir de 750°C, apresenta uma transformação para δ -alumina. Na continuidade do aquecimento, a partir de 1000°C a δ -alumina se transforma em α -alumina.

Dessa forma, o precursor cristalino acetato de alumínio evolui na seqüência de transformações de fases representada na Figura 34.

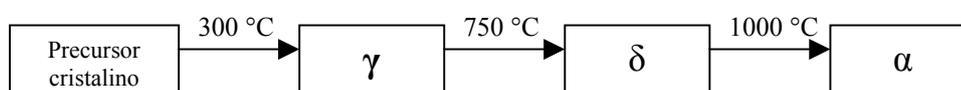


Figura 34. Representação esquemática da seqüência de transformações de fases das aluminas obtidas a partir do acetato de alumínio.

Na Figura 35 são apresentados os resultados de análise térmica (ATG e DTA), e na Tabela 12 são dadas as perdas de massa obtidas experimentalmente (a partir da curva de ATG) entre a temperatura ambiente e 1100°C, em intervalos de 100°C. A fórmula teórica do acetato de alumínio é $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

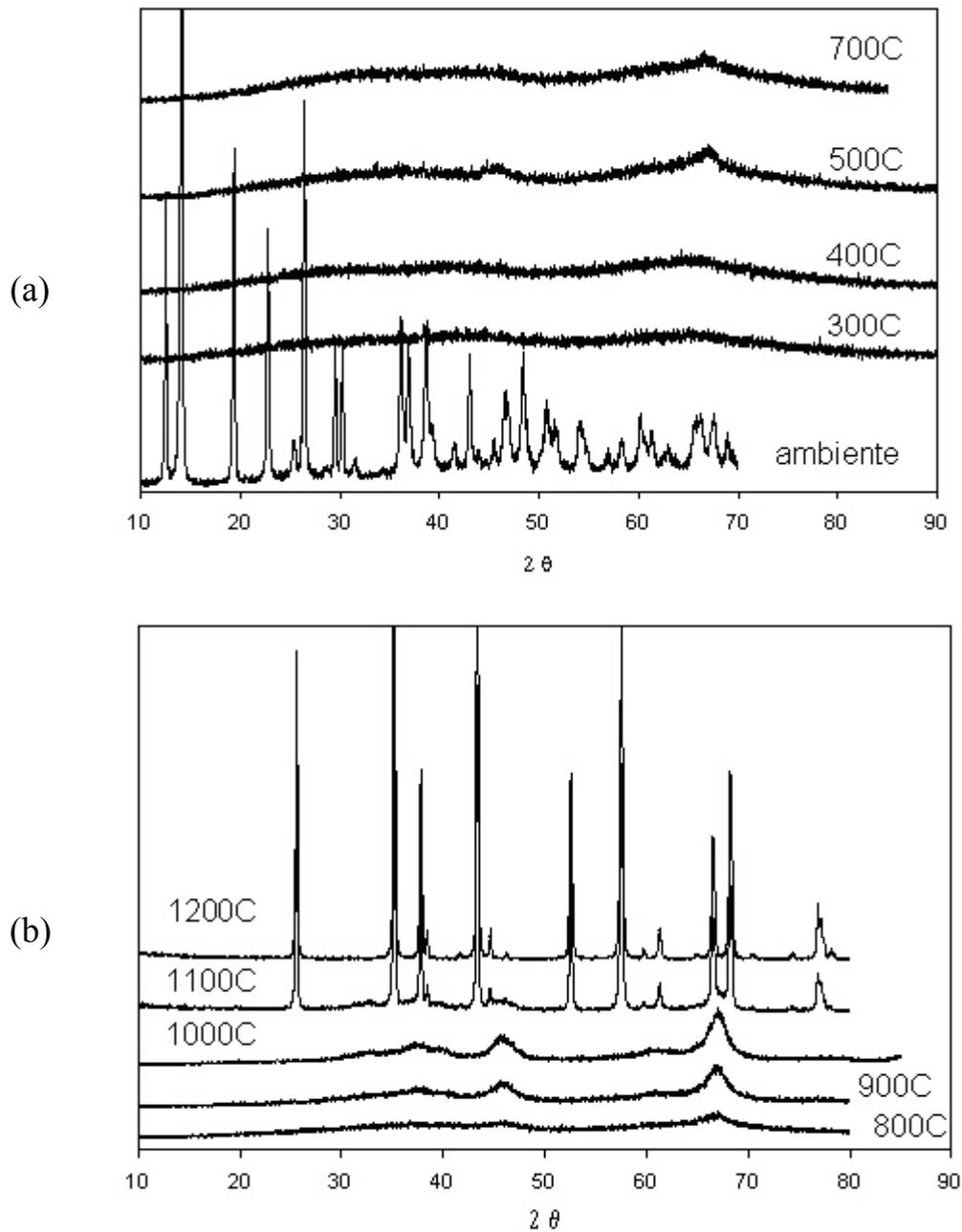


Figura 33. Curvas de difração de raios X de acetato de alumínio original e aquecido a diferentes temperaturas. (a) Material original e aquecido até 700°C. (b) Material aquecido entre 800°C e 1200°C (KIYOHARA et al., 2000).

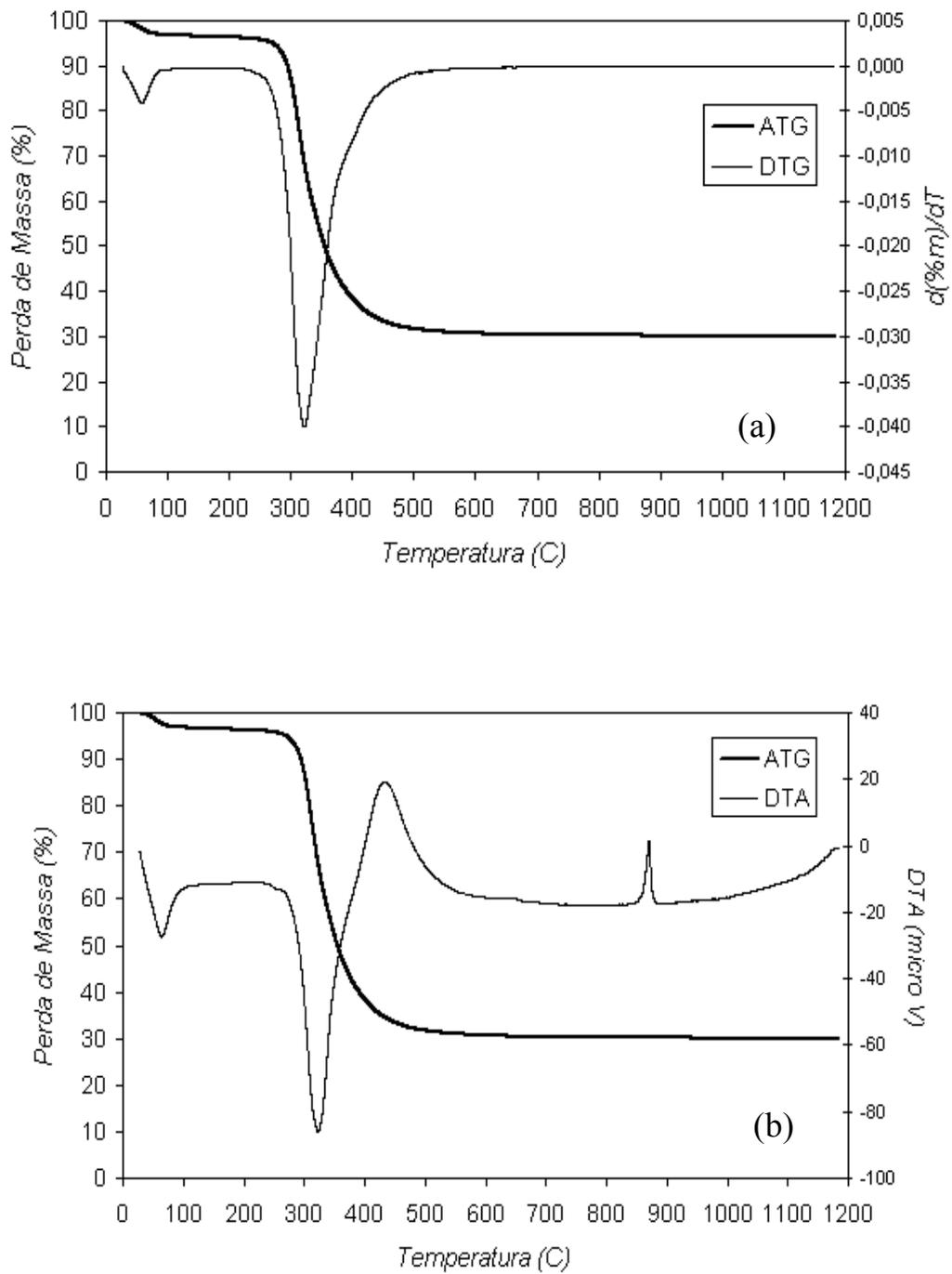
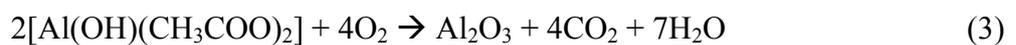


Figura 35. Gráficos com resultados de análise térmica do precursor acetato de alumínio: (a) ATG e DTG; (b) ATG e DTA.

Assumindo a fórmula teórica apresentada e que o produto final da decomposição térmica é uma alumina sem contaminação, de composição alumina, conforme indicado na equação (3),



as variações de massa teóricas relativas às perdas de água originada de desidroxilação e de decomposição do grupo (CH₃COO), e de CO₂ originado igualmente da decomposição do grupo (CH₃COO) podem ser calculadas como será apresentado a seguir.

Chamando o acetato de alumínio Al(OH)(CH₃COO)₂ de [ACET], temos:

$$\% \text{ perda}_{[\text{hidroxilas}]} = \frac{1 H_2O}{2 [ACET]} \times 100 = \frac{1 \times 18}{324} \times 100 = 5,56\%$$

$$\% \text{ perda}_{[\text{águas na decomposição}]} = \frac{6 H_2O}{2 [ACET]} \times 100 = \frac{6 \times 18}{324} \times 100 = 33,3\%$$

$$\% \text{ perda}_{[\text{carbono}]} = \frac{8 C}{2 [ACET]} \times 100 = \frac{8 \times 12}{324} \times 100 = 29,6\%$$

$$\sum \% \text{ perdas} = 68,5\%$$

Tabela 12. Perdas de massa do acetato de alumínio obtidas experimentalmente (a partir da curva de ATG) entre a temperatura ambiente e 1100°C.

T (°C)	% massa	Δ (% massa)	
		intervalo	acumulativo
25	100,0	0,0	0,0
100	96,8	3,21	3,21
200	96,3	0,53	3,73
300	87,6	8,64	12,4
350	52,5	35,1	47,5
400	38,4	14,1	61,6
450	33,4	5,02	66,6
500	31,6	1,75	68,4
600	30,6	1,02	69,4
700	30,3	0,37	69,7
800	30,2	0,07	69,8
900	30,1	0,07	69,9
1000	30,0	0,09	70,0
1100	29,9	0,09	70,1

O valor da perda de massa experimental é maior do que a perda de massa teórica, e isso pode ser explicado considerando que o material analisado não estava seco ao ser colocado no equipamento de análise térmica. A curva de DTG (Figura 35(a)) apresenta um mínimo indicativo de uma perda de massa entre a temperatura ambiente e 100°C, que poderia ser devido à evaporação da umidade contida no material analisado. No entanto, se for

descontada a porcentagem de perda de massa até 100°C (3,21 %) da perda experimental, chega-se a um valor de 66,9 %, inferior ao valor teórico, calculado assumindo-se que a fórmula do composto precursor é $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

A curva de DTA apresenta um primeiro mínimo endotérmico em torno de 65°C, correspondendo à máxima velocidade de perda de massa devido provavelmente à perda da umidade presente no sólido analisado. Esse mínimo corresponde a um mínimo na curva de DTG. O mínimo endotérmico mais intenso observado na curva de DTA se localiza a 326°C, e corresponde a um mínimo observado na curva de DTG na mesma temperatura. Nessa região de temperaturas, entre 300°C e 350°C, é observada a maior perda de massa segundo os dados de ATG (35,1 % segundo a Tabela 12), e deve corresponder principalmente à perda de água, tanto originada de desidroxilação, quanto do início da decomposição dos grupos acetato (CH_3COO).

Um máximo exotérmico é observado na curva de DTA em torno de 440°C, devendo provavelmente corresponder principalmente à decomposição dos grupos acetato, com a formação de água e de CO_2 ; a curva de DTG é assimétrica do lado de altas temperaturas, indicando que a perda de massa (resultado de uma reação exotérmica, segundo a curva de DTA) se prolonga até temperaturas mais elevadas.

Outro máximo endotérmico é observado na curva de DTA a de 870°C, mas, ao contrário do que acontece em todos os acidentes térmicos anteriores, não é acompanhado por uma perda de massa. Esse acidente exotérmico não tem interpretação clara. Ele poderia ser devido ao início da transformação de fase da alumina de transição existente nessa temperatura δ -alumina para α -alumina; no entanto, essa transição somente aparece por DRX depois da calcinação a 1100°C.

A Figura 36 apresenta as curvas da evolução da área específica BET, da área relativa a microporos e da área externa das partículas, excluindo os microporos[⊠] (área específica externa = área BET - área de microporos), para as aluminas preparadas pelo aquecimento do acetato de alumínio. Os valores numéricos utilizados para a construção dessas curvas são apresentados na Tabela 13.

[⊠] *macroporos* = poros com dimensões acima de 50nm; *mesoporos* = poros com dimensões entre 2nm e 50nm; *microporos* = poros com dimensões abaixo de 2nm (SING et al., 1985).

Tabela 13. Evolução das áreas específicas BET, áreas específicas relativas a microporos e áreas específicas externas entre a temperatura ambiente e 1100°C.

Temperatura (°C)	Área BET (m ² /g)	Área de Microporos (m ² /g)	Área Externa (m ² /g)
25	22,8	2,27	20,5
250	308	n.obs.	308
300	352	94,6	257
400	101	13,2	87,7
500	120	29,9	90,3
600	119	12,8	106
700	125	19,3	106
800	98,2	9,35	88,9
900	80,7	9,08	71,6
1000	9,50	1,87	7,63
1100	7,59	0,38	7,21

n.obs. : não foi observada microporosidade a partir do tratamento dos dados experimentais

Para a evolução térmica desse precursor, ao contrário do observado no caso do formato de alumínio, é observada a existência de uma população de microporos, o que pode aumentar o valor de área específica BET se um aumento correspondente real de área de sólido devido à condensação de nitrogênio nos microporos (sendo o volume condensado em baixos valores de p/p_0 considerado pelo método BET como sendo nitrogênio recobrando superfícies livres; essa, aliás, é uma das limitações do método BET).

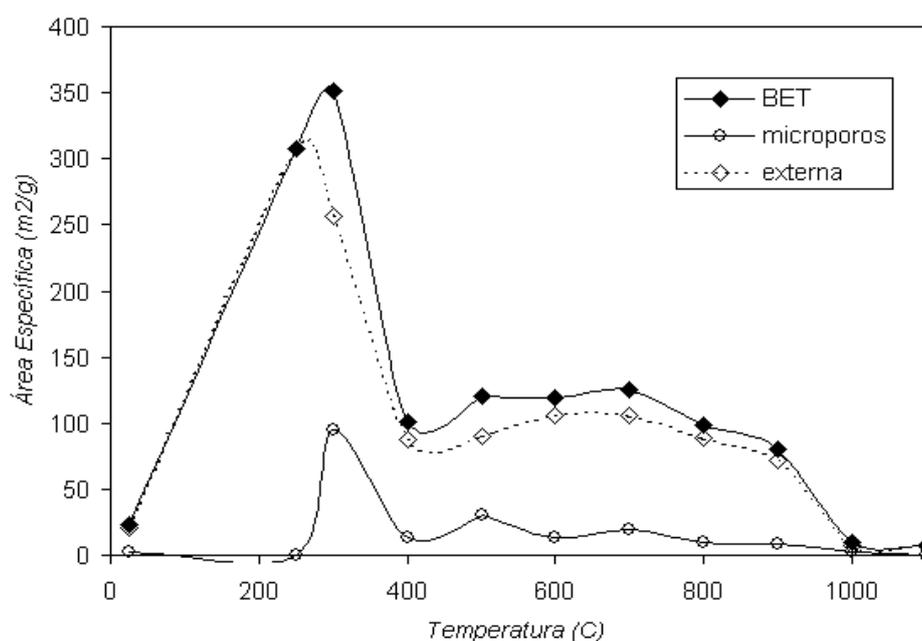


Figura 36. Curvas de área específica BET, área correspondente a microporos e área externa (diferença entre as duas anteriores) dos materiais preparados a partir do aquecimento do acetato de alumínio entre 250°C e 1100°C.

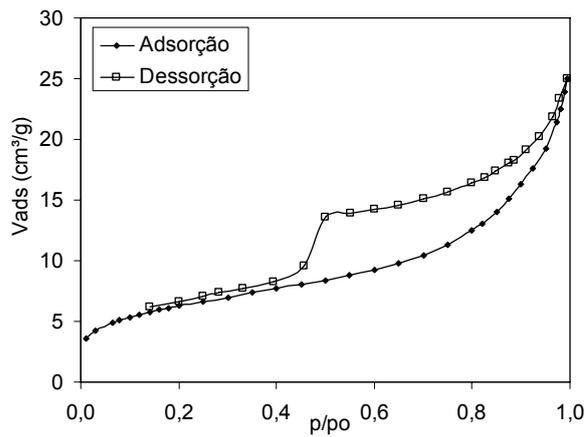
O máximo valor de área específica externa (área específica externa = área BET - área de microporos), igual a $308 \text{ m}^2/\text{g}$, é observado no sólido produzido pelo aquecimento do precursor a 250°C , temperatura na qual começam a ocorrer com intensidade as reações de decomposição do acetato. Nessa temperatura ainda não é observada a existência de microporosidade. A 300°C , temperatura próxima da temperatura do máximo de velocidade de perda de massa observado por DTG, a área BET é máxima ($352 \text{ m}^2/\text{g}$), mas também é máxima a área devido à microporos ($94,6 \text{ m}^2/\text{g}$), de modo que a área BET calculada a 300°C a partir dos dados experimentais está superestimada por causa do nitrogênio condensado nos microporos.

É importante ressaltar que nessa faixa de temperatura, em torno de 300°C , ocorre uma série de fenômenos que certamente estão interligados: perda de massa significativa, causada pelas reações de desidroxilação e decomposição do precursor, que produzem gases em quantidade; aumento importante na área específica, com aparecimento de microporosidade; na curva de difração de raios X, desaparecimento do padrão do precursor e aparecimento de uma curva DRX característica de uma alumina de transição (γ -alumina).

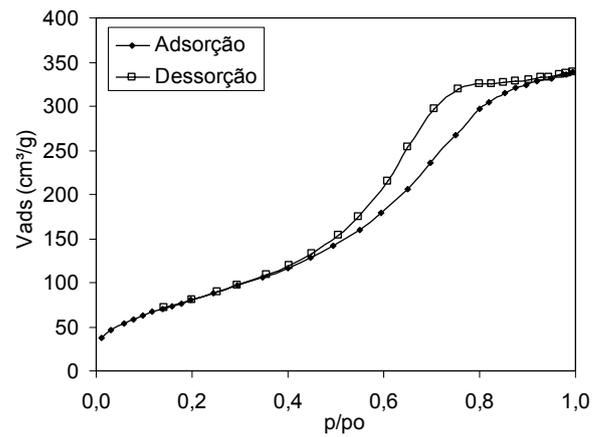
O valor da área específica devido a microporosidade cai rapidamente com o aquecimento, o mesmo acontecendo com a área específica (tanto BET, quanto externa), mas até 700°C são observadas tanto áreas BET quanto áreas externas superiores a $100 \text{ m}^2/\text{g}$, o que permite classificar, de acordo com Oberlander (1984), as aluminas produzidas por aquecimento do precursor acetato de alumínio nessas temperaturas como sendo “aluminas de elevada área específica” (“*high surface area aluminas*”).

A transição $\gamma \rightarrow \delta$ é acompanhada por uma diminuição da área específica externa, o mesmo ocorrendo com a área relativa aos microporos. Na faixa de temperatura onde a δ -alumina é estável (800°C - 900°C), a área externa diminui com o aumento da temperatura, sendo praticamente mantida a área devido aos microporos. Com a formação de α -alumina (1000°C), há uma diminuição acentuada tanto da área específica, quanto da área relativa aos microporos. A acentuada diminuição da área específica que ocorre quando se forma α -alumina também foi observada no caso da evolução térmica do precursor formato de alumínio.

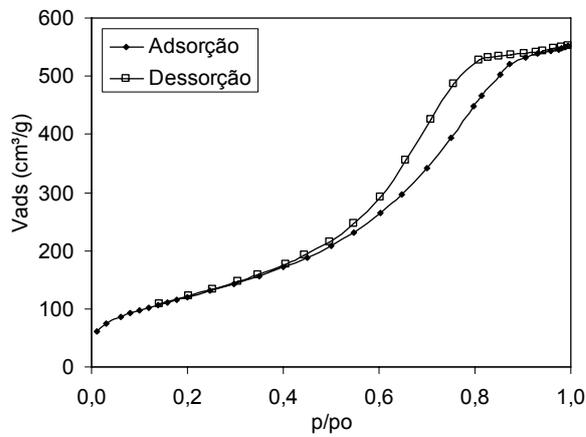
As isotermas de adsorção/dessorção relativas ao acetato de alumínio original e aquecido entre 200°C e 1100°C são apresentadas a seguir, nas Figuras 37 (a)-(k).



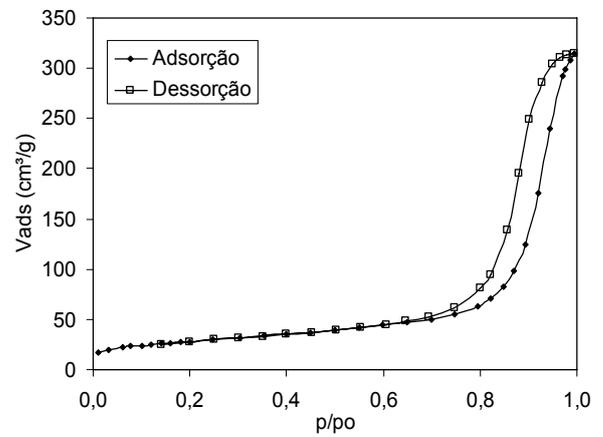
(a) acetato original (não aquecido)



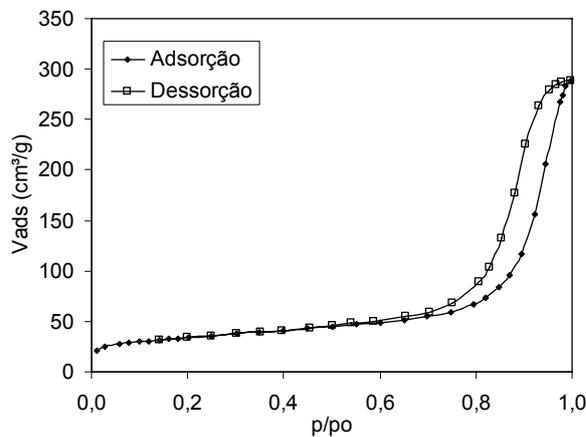
(b) 250°C



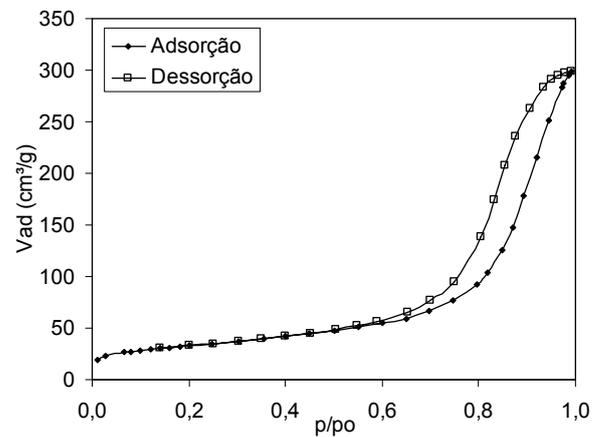
(c) 300°C



(d) 400°C



(e) 500°C



(f) 600°C

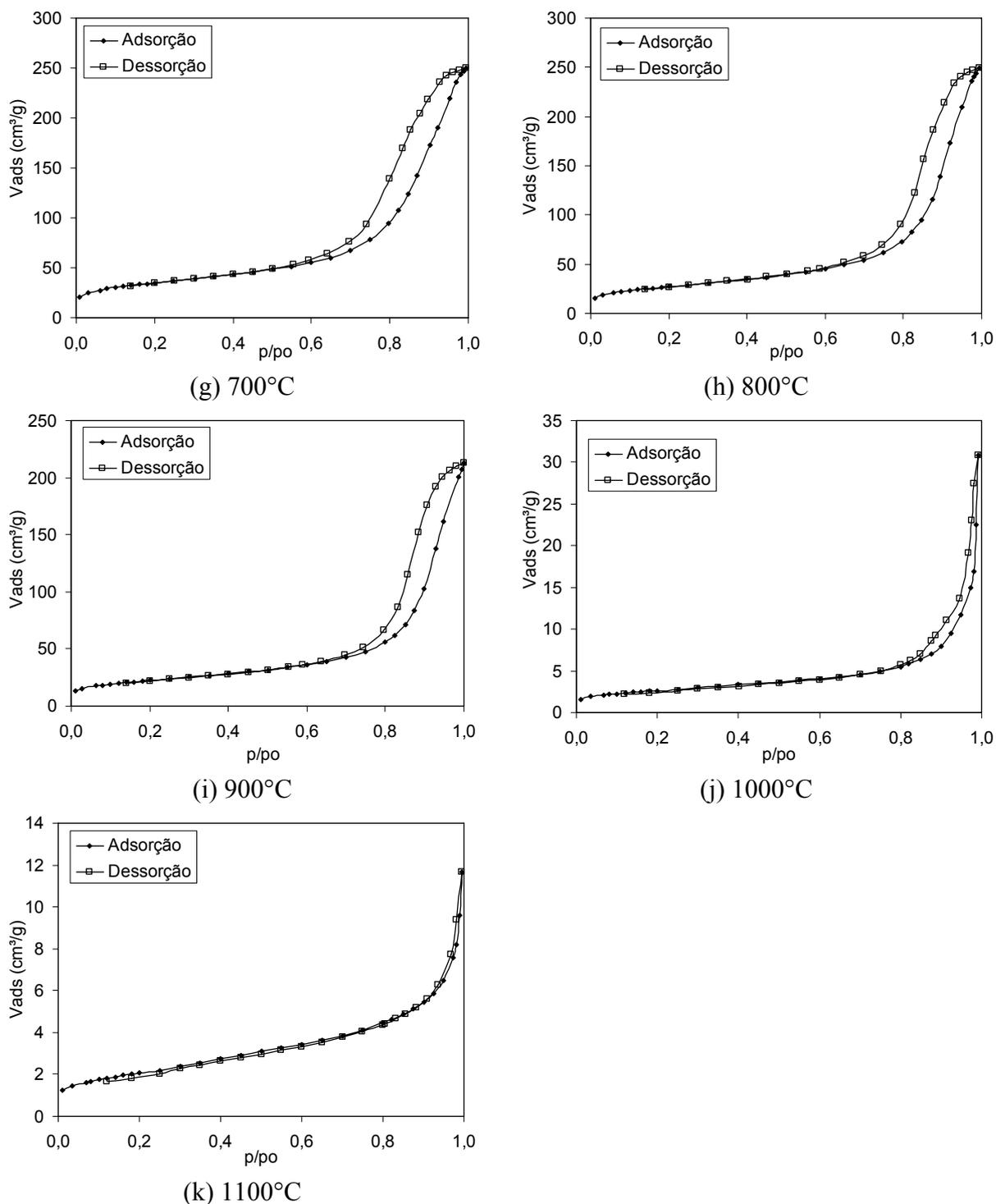


Figura 37. Isotermas de adsorção/dessorção obtidas a partir de acetato de alumínio não aquecido e aquecido de 200°C a 1100°C.

Segundo a classificação recomendada pela IUPAC (SING et al., 1985), as isotermas de adsorção/dessorção em quase todos os materiais tanto o material original, quanto os aquecidos, poderiam ser classificadas como sendo do tipo **IV** (Figura 27a), uma vez que sempre é observada uma histerese, indicando que em todos os casos houve condensação de

nitrogênio em poros presentes nos diversos sólidos produzidos a partir do aquecimento do formato de alumínio. A exceção é a isoterma do material aquecido a 1100°C, que não apresenta histerese definida, sendo, portanto, classificada como sendo do tipo II.

De acordo com a mesma classificação, os ciclos de histerese observados nos materiais poderiam ser classificados da seguinte maneira:

- **Material não aquecido:** misto entre o tipo H2 e o tipo H4 (Figura 27b). O tipo H4 indica a existência de aglomerados de partículas lamelares, e é caracterizado pela ausência de limitação de adsorção de nitrogênio em valores elevados de p/p_0 . Já o tipo H2 corresponde, segundo a referência da IUPAC que vem sendo usada como base para a interpretação, a materiais constituídos de aglomerados de partículas onde o sistema de poros é particularmente difícil a interpretar, podendo corresponder a poros onde o diâmetro interno é menor do que a abertura (chamados na literatura de poros do tipo “*ink bottle*”), ou então a um sistema poroso onde existam interconexões entre os poros [⊗];
- **250°C e 300°C:** nos materiais aquecidos nessas duas temperaturas, são observadas isotermas de tipo H2 mais bem definidas, com baixa adsorção de nitrogênio acima de valores de $p/p_0 = 0,9$;
- **400°C e 900°C:** nesses materiais é observada uma histerese similar à de tipo H1. A isoterma H1 é característica de materiais constituídos por aglomerados de partículas, com uma distribuição final de dimensões de mesoporos (localizados entre as partículas) que é bem homogênea. No entanto, ao contrário do que é observado em uma histerese puramente do Tipo H1, onde tanto a adsorção, quanto a dessorção ocorrem em valores de p/p_0 bem definidos (que aparecem na forma de ramos de adsorção e dessorção praticamente verticais nas isotermas, ver Figura 27(b)), no caso dos materiais aquecidos entre 400°C e 900°C os ramos de adsorção e dessorção, apesar de aproximadamente paralelos, não são verticais, o que indica uma distribuição mais alargada de tamanho de mesoporos;
- **1000°C:** é observada isoterma de tipo H3, característica de agregados de partículas lamelares, o que levaria à existência de poros em fenda entre as partículas, com dimensão

[⊗] “Many porous adsorbents (e.g. inorganic oxide gels and porous glasses) tend to give Type H2 loops, but in such systems the distribution of pore size and shape is not well-defined. Indeed, the H2 loops, is specially difficult to interpret: in the past it was attributed to a difference in mechanism between condensation and evaporation processes occurring in pores with narrow necks and wide bodies (often referred to as ‘ink bottle’ pores), but it is now recognized that this provides an over-simplified picture and the role of network effects must be taken into account” (SING et al., 1985).

de abertura de poros relativamente elevada, conforme indicado pela ausência de limitação de adsorção para valores elevados de p/p_0 ;

- **1100°C**: é observada isoterma de tipo II, característica de materiais não porosos, ou apenas apresentando macroporos agregados de partículas lamelares, o que levaria à existência de poros em fenda entre as partículas, com dimensão de abertura de poros relativamente elevada, conforme indicado pela ausência de limitação de adsorção para valores elevados de p/p_0 .

Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (BJH - dessorção de nitrogênio (GREGG; SING, 1982)) para alguns dos materiais produzidos a partir da decomposição térmica do precursor acetato de alumínio são dadas na Figura 38. Essas curvas são apresentadas a fim de evidenciar as distribuições de poros (excetuando-se microporos) nos materiais obtidos nas diversas temperaturas.

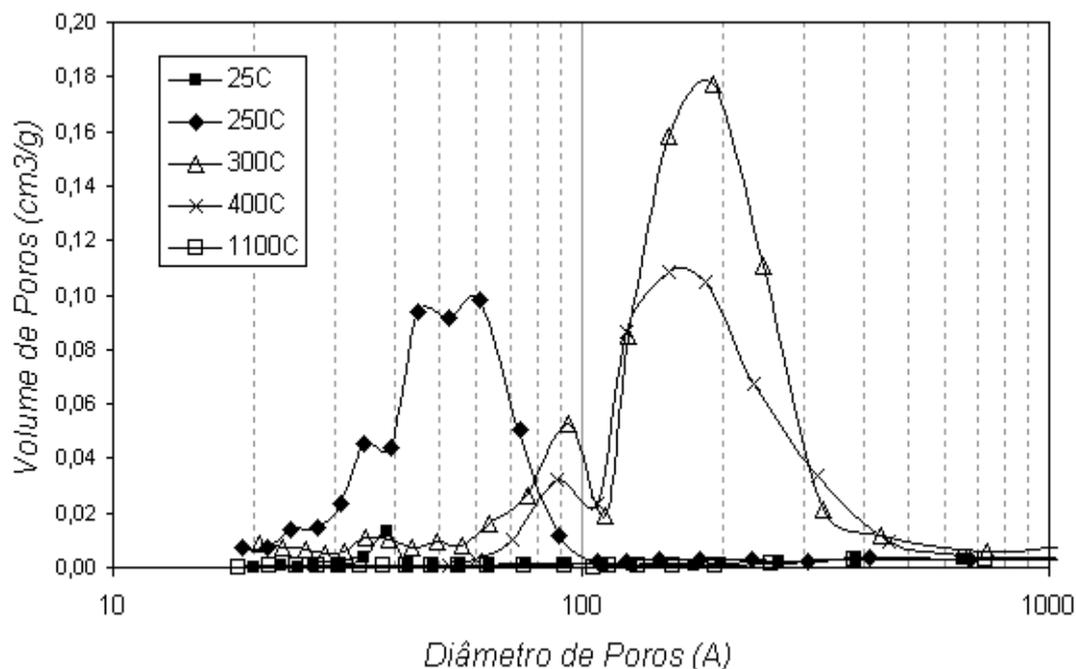


Figura 38 – Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (obtidas a partir do tratamento dos dados das isotermas de dessorção de nitrogênio utilizando o método BJH) para materiais produzidos a partir da decomposição térmica do precursor acetato de alumínio.

Essas curvas mostram que o aquecimento a 250°C do material original leva a um grande aumento do volume de poros com diâmetros em torno de 50 Å. O aquecimento a 300°C mostra uma distribuição de poros na qual o maior volume se desloca para poros com um máximo em torno de 200 Å, portanto, o aquecimento a 300°C gera uma nova população

de poros. Uma população de poros com as mesmas dimensões também existe depois do aquecimento a 400°C, porém com diminuição do volume total adsorvido. Após aquecimento a 500°C e 600°C, distribuições de volumes de poros com máximos aproximadamente nos mesmos valores de diâmetro da distribuição obtida a 400°C (em torno de 200 Å) são observadas, também com volumes adsorvidos similares. Os valores dos diâmetros nos quais os máximos de volume adsorvido são observados permanecem aproximadamente os mesmos até 900°C, com variações nos valores dos volumes adsorvidos acumulados que seguem aproximadamente a mesma evolução dos valores de área específica (Figura 39). Essa observação permite que se especule que entre 400°C e 900°C estaria acontecendo uma diminuição constante de volume de poros acessíveis ao nitrogênio, e que esse seria um dos fenômenos que causariam a diminuição da área específica.

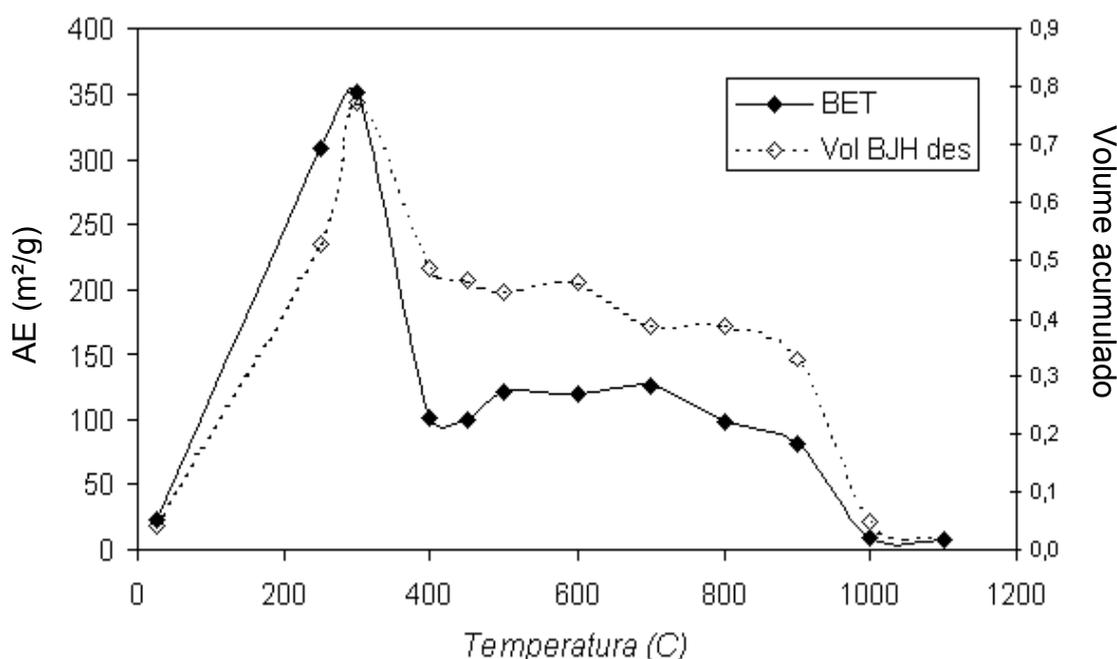


Figura 39 – Evolução dos valores de área específica BET e de volume acumulado de poros (obtido a partir do tratamento dos dados das isotermas de dessorção de nitrogênio utilizando o método BJH) com a temperatura de aquecimento para os materiais produzidos a partir do aquecimento do precursor acetato de alumínio.

Os materiais decompostos termicamente foram observados por MEV a fim de verificar se as transformações térmicas evidenciadas por DRX, pelas análises térmicas e pelas medidas de adsorção de nitrogênio tinham repercussão na morfologia das partículas.

As Figuras 40, 41 e 42 apresentam, respectivamente, micrografias eletrônicas de varredura de materiais produzidos a partir do aquecimento de acetato de alumínio a 300°C, 800°C e 1200°C.

Após aquecimento do acetato de alumínio a 300°C, segundo os dados de DRX, é observada γ -alumina, e como pode ser visto na Figura 40, não são observadas alterações nem na morfologia, nem na textura superficial das partículas produzidas por decomposição térmica do precursor a essa temperatura. Como também não foi observada alteração morfológica nas partículas, pode-se dizer que as partículas obtidas após transformação de fase do acetato de alumínio para a γ -alumina são pseudomorfas do precursor.

Após a decomposição térmica a 750°C, novamente segundo os resultados de DRX, a fase presente é a δ -alumina. No entanto, conforme pode ser observado na Figura 41 (material aquecido a 800°C, também δ -alumina), da mesma forma que para o caso do precursor formato de alumínio, a mudança de fase não se refletiu em alterações de morfologia e textura superficial que pudessem ser observadas dentro do limite de resolução da microscopia de varredura. Assim, como também não foi observada alteração morfológica após aquecimento a 750°C, pode-se dizer que as partículas de δ -alumina são pseudomorfas em relação às partículas de γ -alumina existentes em temperaturas mais baixas.

Na Figura 42 é apresentada a micrografia de varredura de aglomerados de cristais lamelares de α -alumina (identificados como tal por DRX) obtidos a partir do precursor formato de alumínio aquecido a 1200°C. Nessa Figura também pode ser observado o pseudomorfismo das partículas de α -alumina obtidas a partir do precursor, uma vez que a forma das partículas originais não é perdida mesmo após aquecimento a 1200°C

Na mesma figura pode ser visto no detalhe a presença de microestruturas na superfície das partículas nos aglomerados, microestruturas essas que não eram visíveis em materiais aquecidos em temperaturas mais baixas: essas microestruturas são resultado da formação de α -alumina. Essa microestrutura apresenta o formato em “Y” observado em α -alumina por diversos autores (SOUZA SANTOS, H.; TOLEDO, 1994; DJURICIC et al. 1997; BADKAR; BAILEY, 1976).

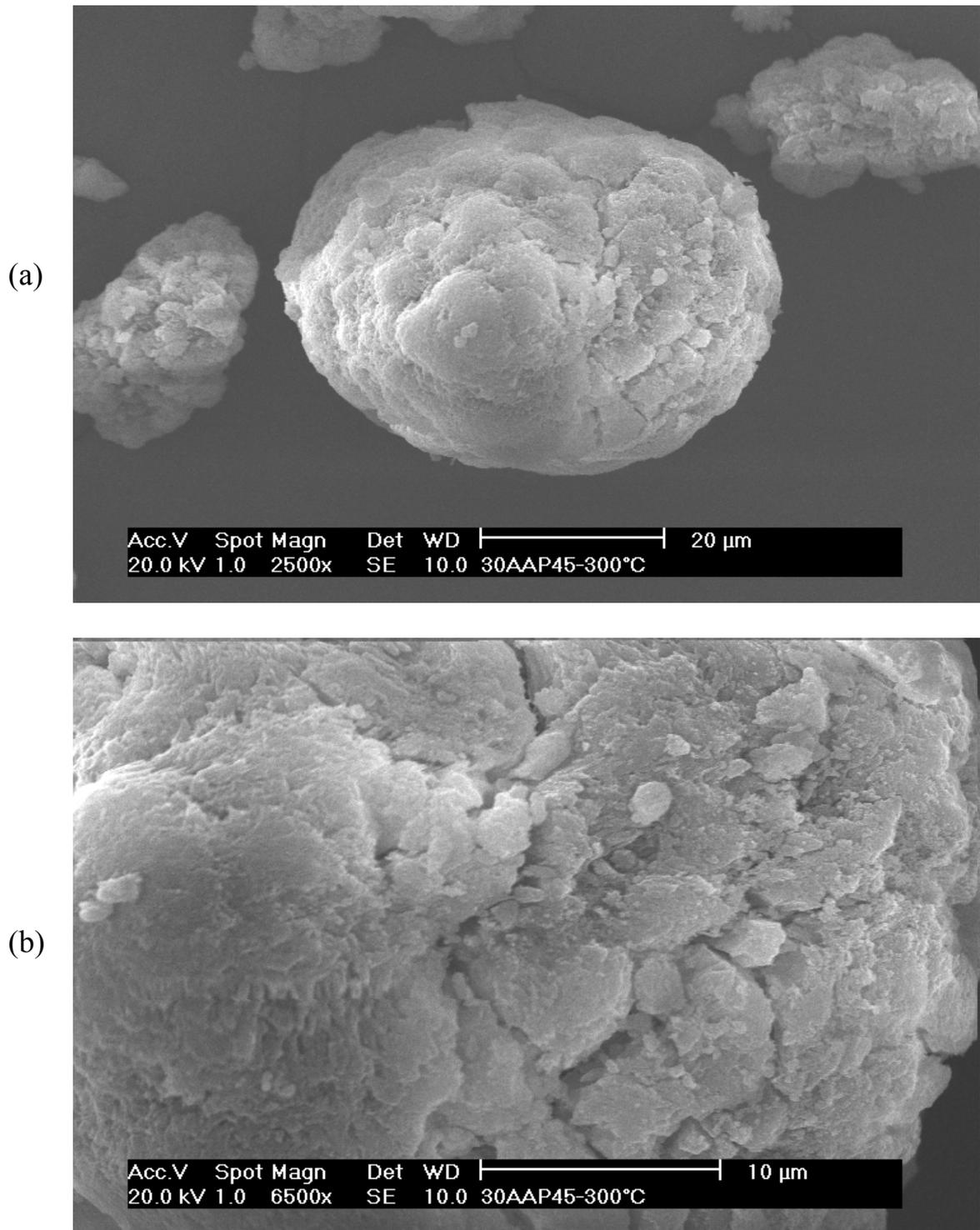


Figura 40. Micrografia de varredura de aglomerado de partículas obtidas a partir do precursor acetato de alumínio aquecido a 300°C: (a) aglomerado inteiro; (b) detalhe do aglomerado apresentado em (a).

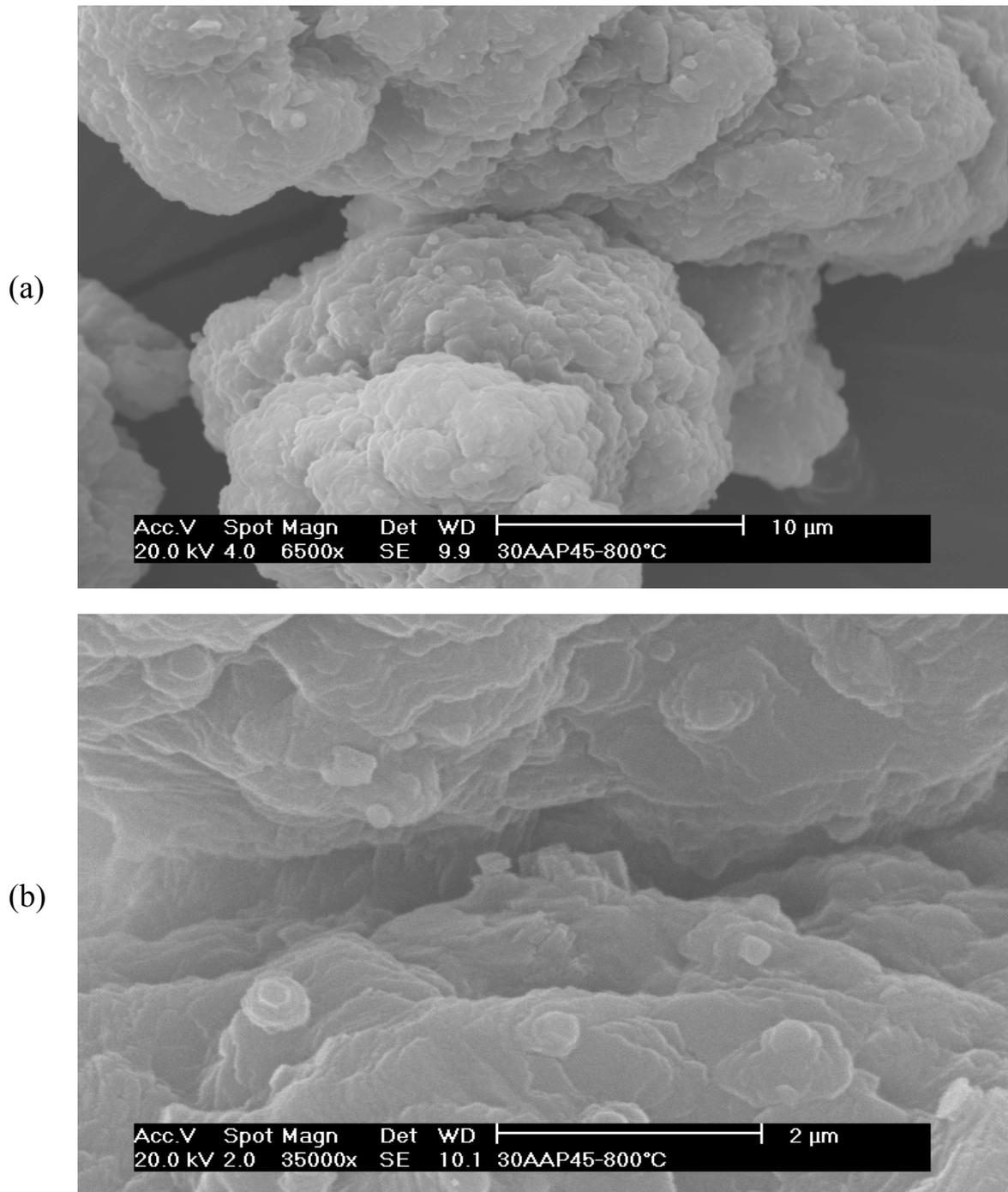


Figura 41. Micrografia de varredura de aglomerado de partículas obtidas a partir do precursor acetato de alumínio aquecido a 800°C.

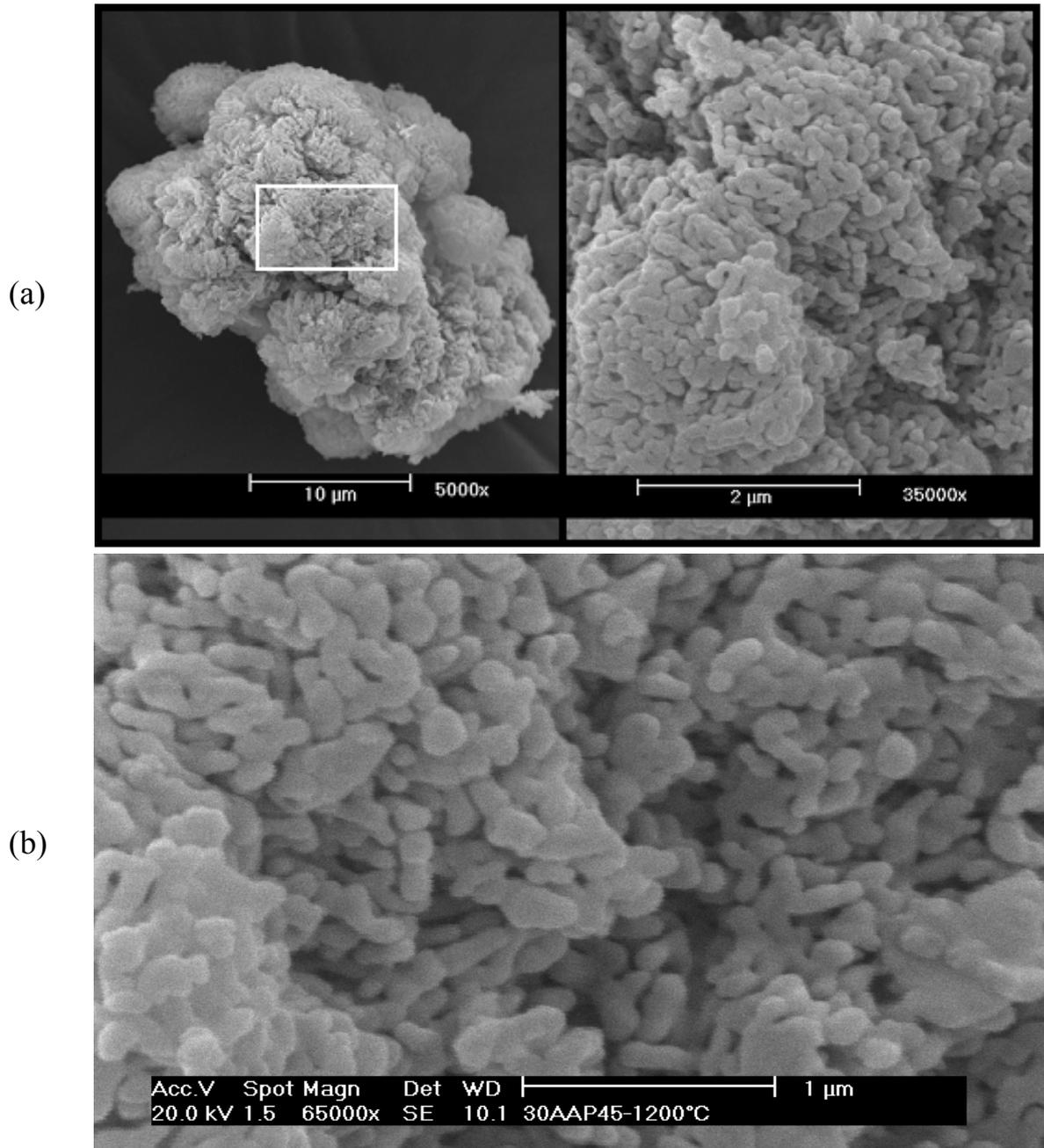


Figura 42. Micrografia de varredura de aglomerado de partículas obtidas a partir do precursor formato de alumínio aquecido a 1200°C: (a) aglomerado inteiro e primeiro detalhe; (b) detalhe em maior aumento do que o apresentado em (a). A microestrutura em “Y” pode ser vista nos detalhes da micrografia.

A seguir, será feita uma interpretação dos eventos que ocorrem ao longo das transformações térmicas sofridas pelo acetato de alumínio, interpretação essa que será apoiada pelos resultados das análises térmicas, de DRX e de MEV, e que será apresentada por faixa de temperatura.

Precursor não aquecido: o precursor formato de alumínio apresenta-se na forma de aglomerados de partículas lamelares, e já possui uma área específica significativa (22,8 m²/g),

podendo por si só ser considerado um sólido ativo, segundo a literatura (GREGG, 1958). Antes de ser aquecido, o precursor também já apresenta certa microporosidade.

250°C: o precursor começa a sofrer decomposição térmica com o aquecimento a partir de 240°C, segundo mostram os resultados de ATG. Essa decomposição é endotérmica, como mostram os resultados de DTA. O aquecimento do precursor a 250°C leva o material a apresentar um aumento de área específica de mais de 16 vezes ($AE_{250C} = 308 \text{ m}^2/\text{g}$) em relação à área específica do precursor não aquecido ($AE_{\text{precursor}} = 22,8 \text{ m}^2/\text{g}$). A decomposição do acetato a partir de 250°C é evidenciada pela mudança na forma das isotermas de adsorção/dessorção: as isotermas do material aquecido a 250°C indicam a presença de um sistema poroso complexo, com interconexões entre poros, causado pela decomposição do precursor, que é acompanhada pela geração de gases.

Entre 250°C e 300°C: ocorre a formação de microporos, o que superestima o valor da área específica BET a 300°C; descontando o valor da área correspondente aos microporos (a condensação de nitrogênio nos microporos é equivalente ao nitrogênio que recobriria 94,6 m^2/g), entre 250°C e 300°C é observada uma diminuição de 16,5 % na área específica. Da mesma forma que no caso do material aquecido a 250°C, as isotermas do material aquecido a 300°C também indicam a presença de um sistema poroso complexo, com interconexões entre poros, causado pela decomposição do precursor, que é acompanhada pela geração de gases; tais indicações, apesar de já existirem nas isotermas do precursor, apresentam-se de forma clara nas isotermas dos materiais aquecidos a 250°C e a 300°C. Segundo a DRX, a partir de 300°C não é mais observada a curva do acetato de alumínio, sendo observada a γ -alumina como fase estável. Entre 200°C e 300°C ocorre apenas 7,82 % da perda de massa total observada na faixa de aquecimento estudada nesta Tese para esse precursor; os gases perdidos nessa faixa de temperatura, apesar de constituírem uma perda de massa restrita, são responsáveis pelo estabelecimento de um sistema poroso que responde pelas maiores áreas específicas observadas na evolução térmica desse precursor.

Entre 300°C e 400°C: a decomposição prossegue, acompanhada por uma significativa eliminação de microporos (área correspondente aos microporos a 400°C é mais de sete vezes menor do que a observada a 300°C), uma diminuição da área específica (em torno de três vezes menor do que a 300°C) e uma alteração na forma das isotermas de adsorção/dessorção, que passam a indicar a existência de aglomerados de partículas apresentando um sistema de poros com dimensões definidas; a perda de massa continua nessa faixa de temperatura, sendo a mais importante observada ao longo de toda a evolução térmica do precursor (em torno de

74 % da massa que é perdida ao longo de toda a evolução térmica é perdida nessa faixa de temperatura). Nessa faixa de temperatura, a fase observada por DRX ainda é a γ -alumina.

Entre 400°C e 500°C: a decomposição prossegue. É observado por DTA um acidente exotérmico nessa faixa de temperaturas, o que indica que outras reações, diferentes das que acontecem em temperaturas mais baixas. É observada uma perda de massa nessa faixa de temperatura de pouco mais de 10 % da perda total observada ao longo de toda a decomposição térmica do precursor. O sistema de poros estabelecido a 400°C, que permitiria uma troca de gases com o meio externo, não é alterado pelas perdas de massa causadas por essas reações, mas microporos voltam a ser criados. Não é observada alteração nas isotermas de adsorção/dessorção, a área relativa aos microporos volta a aumentar, dobrando em relação ao valor observado no material aquecido a 400°C. No entanto, nessa faixa de temperaturas, microporos voltam a ser criados, e a área específica apresenta um aumento da ordem de 18 %, ambos aumentos provavelmente causados pelas reações de decomposição que ocorrem nessa faixa de temperatura. Entre 400°C e 500°C a fase observada por DRX ainda é a γ -alumina.

Entre 500°C e 600°C: a perda de massa é muito pequena (1,5 % da perda total; praticamente toda a perda de massa observada na faixa de aquecimento de 500°C), indicando que praticamente toda a perda de massa observada na faixa de aquecimento estudada já ocorreu antes de 500°C. Nessa faixa de temperatura ainda é observado o final do acidente exotérmico que teve seu máximo em torno de 440°C; o valor de área específica externa a 600°C é em torno de 10 % maior em relação ao valor observado a 500°C (a área específica BET é praticamente igual), mas a área correspondente aos microporos cai pela metade; a forma das isotermas de adsorção/dessorção permanece inalterada, indicando que o sistema de poros ainda é similar àquele estabelecido a 400°C. Entre 500°C e 600°C a fase observada por DRX ainda é a γ -alumina.

Entre 600°C e 700°C: a perda de massa entre 600°C e 700°C é muito pequena (em torno de 0,5 % da perda total). Nessa faixa de temperatura ainda não é observado nenhum acidente na curva de DTA. O valor de área específica BET a 700°C é ligeiramente superior em relação ao valor observado a 600°C, mas a área correspondente aos microporos é maior, o que é de difícil interpretação, uma vez que nessa faixa de temperaturas não existem perdas de massa que poderiam ser responsáveis pela geração de microporos; esses poderiam ser gerados devido a movimentações atômicas relativas a rearranjos estruturais, uma vez que numa temperatura um pouco superior (750°C) será observada uma transição de fase. A forma

das isotermas de adsorção/dessorção permanece inalterada, indicando que o sistema de poros ainda é similar àquele estabelecido a 400°C. Entre 600°C e 700°C a fase observada por DRX ainda é a γ -alumina.

750°C: nessa temperatura ocorre a transição de fase $\gamma \rightarrow \delta$, sem que seja observado nenhum evento térmico por DTA, nem perda de massa.

800°C: a 800°C, temperatura na qual a δ -alumina é estável, é observada uma diminuição na área específica (da ordem de 20 %) e na área correspondente aos microporos; a forma das isotermas de adsorção/dessorção permanece inalterada, indicando que o sistema de poros ainda é similar àquele estabelecido a 400°C.

870°C: em torno de 870°C ocorre um acidente exotérmico na curva de DTA, que indica a possibilidade da formação da θ -alumina segundo a literatura (MACKENZIE, 1957, p. 313).

900°C: a 900°C tanto podem coexistir δ -alumina e θ -alumina, como somente θ -alumina. A distinção apenas por DRX não foi possível, e o acidente exotérmico a 870°C é um indício da existência de θ -alumina. Nessa temperatura é observada uma nova diminuição no valor máximo de área específica (da ordem de 18 %), praticamente sem perda adicional de massa; a forma das isotermas de adsorção/dessorção permanece inalterada, indicando que sistema de poros ainda é similar àquele estabelecido a 400°C.

1000°C-1200°C: a partir de 1000°C a única fase observada por DRX é a α -alumina. A área específica cai para valores inferiores aos observados no precursor (9,50 m²/g a 1000°C e 7,59 m²/g a 1100°C; precursor: 22,8 m²/g). A forma das isotermas de adsorção/dessorção é alterada, indicando que o sistema de poros não é mais similar àquele estabelecido a 400°C: a 1000°C existiriam poros em forma de fenda entre aglomerados de partículas lamelares, e a 1100°C os aglomerados apresentariam apenas macroporos. A morfologia observada no sólido de partida - aglomerados de cristais lamelares - se mantém até 1000°C: as transformações são pseudomórficas até essa temperatura. Após aquecimento a 1200°C microestruturas na superfície das partículas nos aglomerados são vistas por MEV, microestruturas essas que não são visíveis em materiais aquecidos em temperaturas mais baixas: essas microestruturas são resultado da formação de α -alumina. Essas microestruturas apresentam o formato em “Y” observado em α -alumina por Souza Santos, H. e Toledo (1994); Djuricic et al. (1997) e Badkar e Bailey (1976).

4.3. GIBSITA – MÉTODO DO IODO

Na Figura 43 é apresentada uma micrografia de transmissão de cristais lamelares bem formados de gibsita sintetizados pelo método desenvolvido por Souza Santos, P.; Souza Santos, H. e Kiyohara (2000), que usa iodo como “ativador” (esse material será chamado a seguir de *gibsita-I*). Os seus diâmetros estão no intervalo de 0,2 μm – 0,6 μm , e eles apresentam perfil hexagonal, sendo que a maioria dos cristais tem espessura bastante fina. Esses cristais são similares àqueles utilizados em recobrimento de papel (HUDSON; MISRA; WEFERS, 1985), e têm morfologia completamente diferente daquela observada em aglomerados de gibsita Bayer.

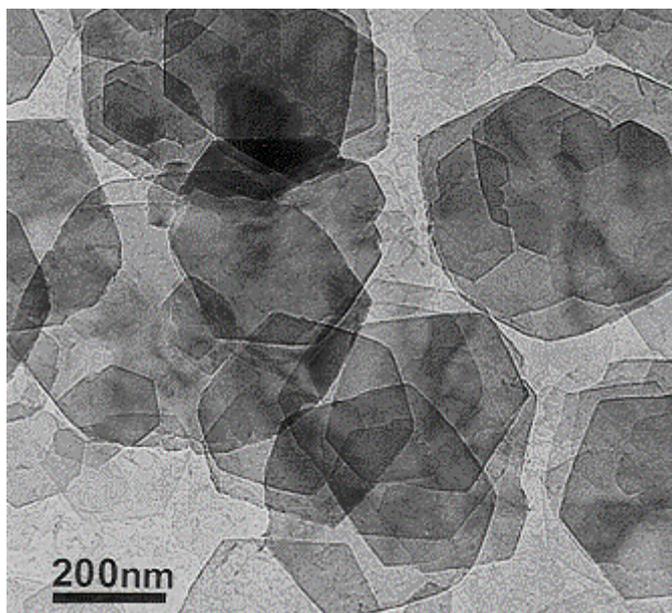


Figura 43. Micrografia de transmissão de cristais lamelares bem formados de gibsita (VIEIRA COELHO et al., 2007).

A curva de DTA apresentada na Figura 44 mostra um intenso pico endotérmico que tem início em 250°C, com máximo de intensidade em 300°C-320°C. Nenhum pico endotérmico foi observado na faixa de 525°C-550°C, uma indicação da ausência de boemita ($\text{AlO}(\text{OH})$), que poderia estar presente seja na forma de impureza, seja na forma de um produto de desidroxilação parcial da gibsita. O pico endotérmico observado corresponde, então, à desidroxilação completa dos cristais de gibsita, de acordo com a seguinte equação:



Essa reação ocorre quando cristais de gibsita são pequenos, finos e não estão aglomerados, de modo que o vapor d'água produzido na reação é livre para escapar. Nessas condições, a série de transição χ é aquela que se desenvolve no aquecimento, começando a 273°C, segundo a literatura (WEFERS; MISRA, 1987, p. 54-58).

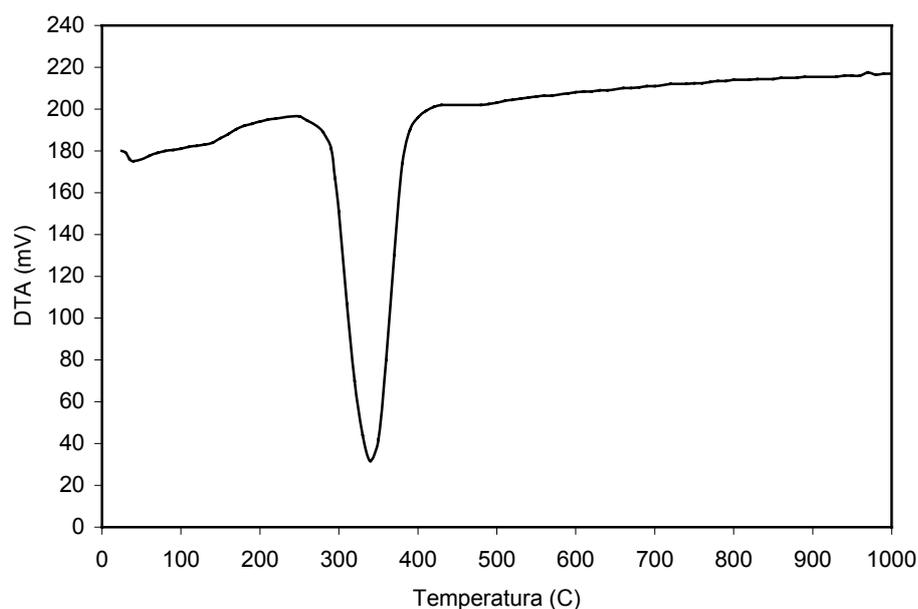


Figura 44. Curva de DTA de cristais lamelares bem formados de gibsita.

Através da análise das curvas de DRX (Figura 45^a), podem ser observadas as seguintes transformações de fases na *gibsita-I*: (a) a χ -alumina começa a se formar a 200°C; (b) esta permanece como única fase até 900°C; (c) κ -alumina é observada apenas em um pequeno intervalo de temperaturas (900°C - 1000°C); (d) a cristalização de α -alumina começa a 1000°C, uma vez que as linhas mais intensas dessa fase são observadas na curva de DRX obtida a partir de material aquecido nessa temperatura. A partir de 1000°C, não são mais observados picos referentes à κ -alumina nas curvas de DRX. Materiais aquecidos em temperaturas superiores a 1000°C mostram curvas de DRX que indicam que sinterização e crescimento de cristais de α -alumina ocorrem de forma contínua (observação feita devido ao aumento de intensidade e diminuição da largura à meia altura dos picos nas curvas de DRX). As Figuras 45(a)-(c) apresentam algumas das curvas de DRX obtidas a partir de material

decomposto termicamente entre 200°C e 1500°C (são apresentadas apenas algumas curvas, representativas das transições de fases mencionadas no texto).

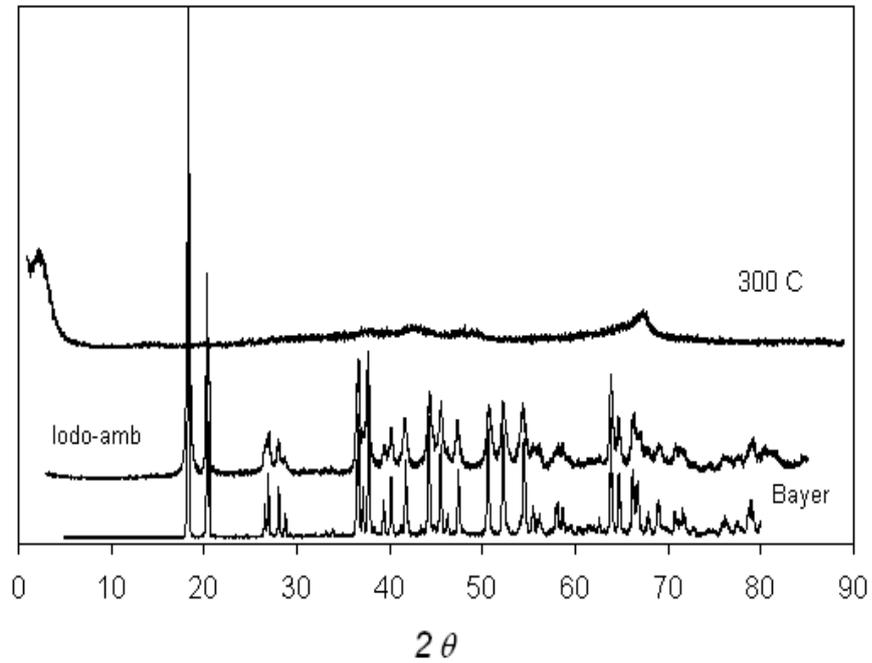


Figura 45a. Curva de DRX de *gibbsite-I* original (sem aquecimento) e aquecida a 300°C. A curva de DRX da gibbsite Bayer é mostrada com a finalidade de comparação.

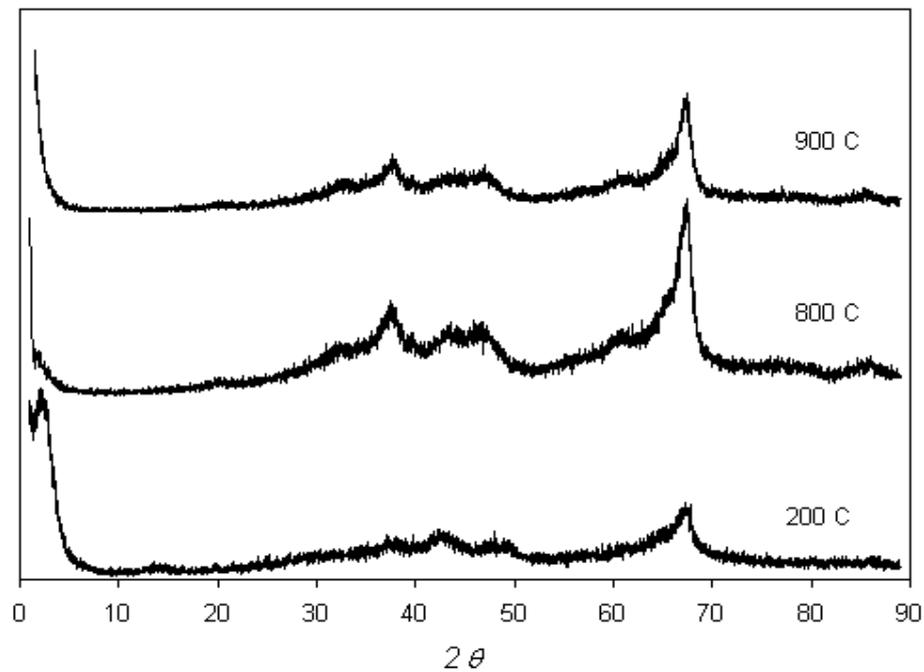


Figura 45b. Curva de DRX de *gibbsite-I* aquecida a 200°C, 800°C e 900°C.

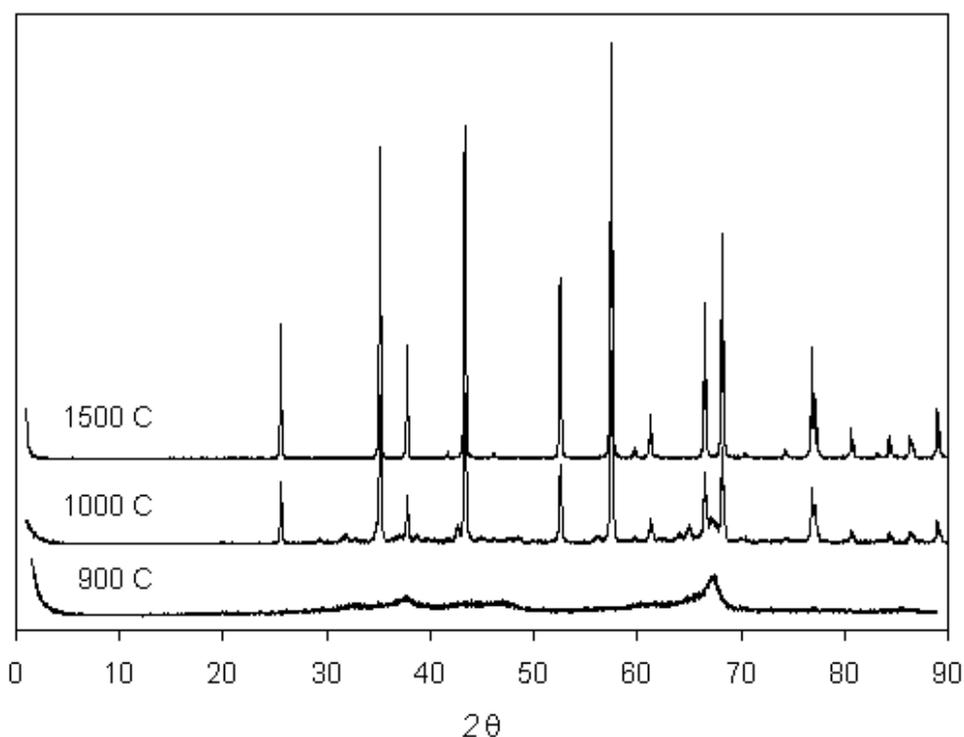


Figura 45c. Curva de DRX de *gibbsite-I* aquecida a 900°C, 1000°C e 1500°C.

A *gibbsite-I* evolui, portanto, na seguinte seqüência de transformações de fases:

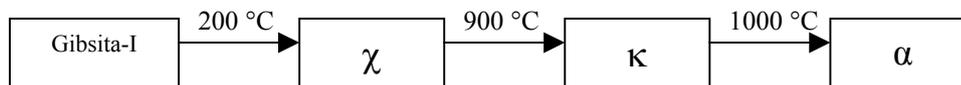


Figura 46. Representação esquemática da seqüência de transformações de fases observadas a partir do aquecimento da *gibbsite-I*.

Em relação às temperaturas de transformação da gibbsite Bayer segundo a série χ mencionada por Wefers e Misra (1987), as temperaturas observadas nas transformações sofridas pela gibbsite-I são distintas: (a) a χ -alumina começa se formar a 200°C, enquanto essa temperatura na literatura é de 273°C; (b) a χ -alumina permanece estável até 900°C, enquanto esse limite na literatura é de 753°C; (c) a faixa de estabilidade da κ -alumina é menor na *gibbsite-I* (900°C-1000°C) do que a mencionada na literatura (753°C-1020°C).

Os valores de áreas específicas BET, áreas específicas relativas a microporos e áreas específicas externas são apresentados na Tabela 14. Os valores de área específica referente aos microporos foram calculados através do tratamento dos dados das isotermas de adsorção segundo o método “t-plot” (GREGG; SING, 1982; WEBB; ORR, 1997).

Tabela 14. Evolução das áreas específicas BET, áreas específicas relativas a microporos e áreas específicas externas da gibsita-I entre a temperatura ambiente e 1200°C.

Temperatura (°C)	Área BET (m ² /g)	Área de Microporos (m ² /g)	Área Externa (m ² /g)
25	31,2	1,88	29,3
200	142	28,2	114
300	362	5,78	356
400	293	n.obs.	293
500	211	n.obs.	211
600	194	n.obs.	194
700	162	n.obs.	162
800	109	3,36	105
900	109	8,70	100
1000	25,9	1,75	24,2
1200	9,57	n.obs.	9,57

n.obs. : não foi observada microporosidade a partir do tratamento dos dados experimentais

A variação da área específica da gibsita-I segundo a temperatura de calcinação é apresentada na Figura 47, juntamente com curva análoga para a gibsita Bayer, construída a partir de dados da literatura (WEFERS; MISRA, 1987) e a curva de DTA para a *gibsita-I* (a mesma apresentada na Figura 43).

O valor da área específica BET da gibsita-I original (sem aquecimento) é de 31,2 m²/g, valor que é superior ao do hidróxido de alumínio Hydral, material que tem o mesmo formato de partícula primária (os valores variam entre 6 m²/g e 12 m²/g para os dois tipos desse material, segundo a literatura (HUDSON; MISRA; WEFERS, 1985)). Na gibsita-I original é observada a presença de microporos (área equivalente = 1,88 m²/g), resultando numa área específica externa igual a 29,3 m²/g.

Após aquecimento a 200°C, é observado um aumento significativo da área específica BET (a área específica BET a 200°C é mais de quatro vezes e meia a área do material original). É notado também um expressivo aumento na microporosidade, cujo valor de área específica equivalente passa a 28,2 m²/g (15 vezes o valor observado na gibsita-I original).

O máximo da curva de área específica BET é 362 m²/g, (mais do dobro do valor observado a 200°C) e ocorre a 300°C, aproximadamente a mesma temperatura do máximo da reação endotérmica de desidroxilação e correspondente à temperatura de transformação da gibsita-I em χ -alumina. A microporosidade, no entanto, diminui em relação à observada no material aquecido a 200°C. Esse valor máximo de área específica observado é próximo do

valor da máxima área específica reportado na literatura que é de 370 m²/g, para uma gibsita Bayer aquecida a 400°C. Como em ambos os casos, tanto na gibsita-I quanto na gibsita Bayer, a fase identificada no ponto de máxima área específica foi a χ -alumina, não deve ser a natureza da fase presente a responsável pela diferença na temperatura na qual a área máxima é atingida. Essa diferença deve ter sido causada pelo menor tamanho médio e pela menor espessura dos cristais de gibsita-I (que, além disso, aparecem mais como cristais isolados do que como aglomerados de cristais) em relação aos aglomerados de cristais da gibsita Bayer.

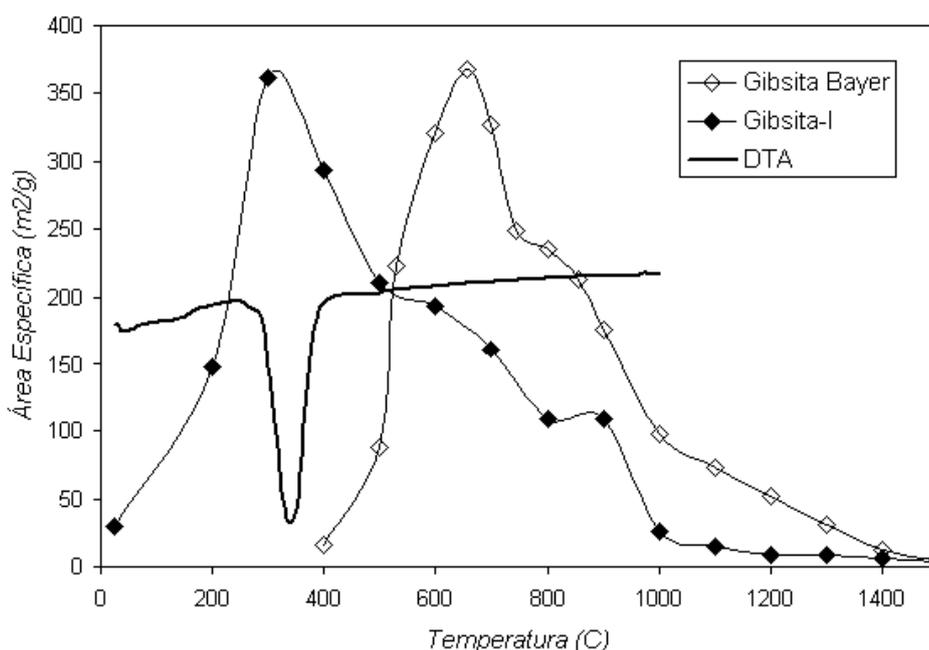
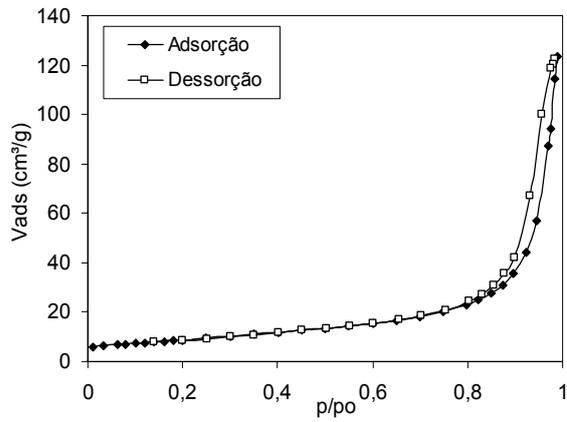


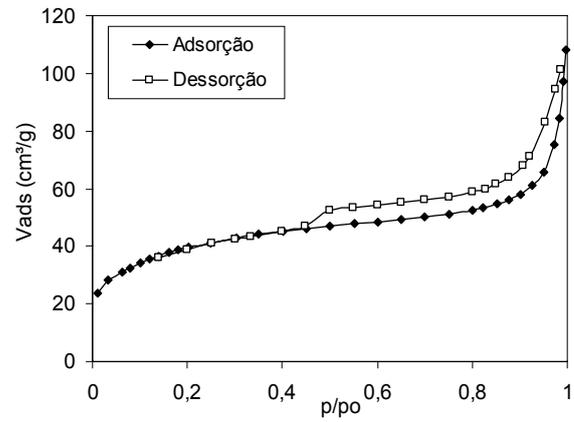
Figura 47. Curvas de DTA e área específica da evolução térmica da *gibsita-I* (VIEIRA COELHO et al., 2007).

A transição de fase $\kappa \rightarrow \alpha$, que ocorre a 1000°C leva a uma diminuição significativa da área específica BET, que apresenta valor similar ao encontrado na amostra original, sem no entanto eliminar totalmente a microporosidade, o que ocorre após aquecimento a 1200°C. Nessa temperatura é observada uma diminuição ainda maior na área específica BET, que passa a apresentar valor da ordem da metade do valor da gibsita-I original.

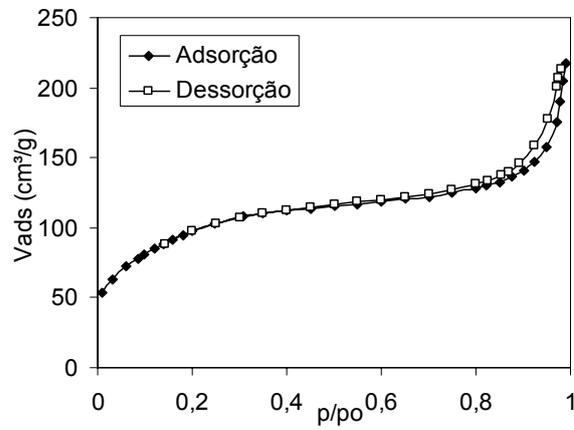
As isotermas de adsorção/dessorção relativas à gibsita-I original e aquecida entre 200°C e 1200°C são apresentadas a seguir, nas Figuras 48 (a)-(k). Também são apresentadas a seguir, nas Figuras 49 (a)-(c), curvas de distribuição de volume de poros em relação aos diâmetros de poros (obtidas a partir do tratamento dos dados das isotermas de dessorção de nitrogênio utilizando o método BJH) para os mesmos materiais.



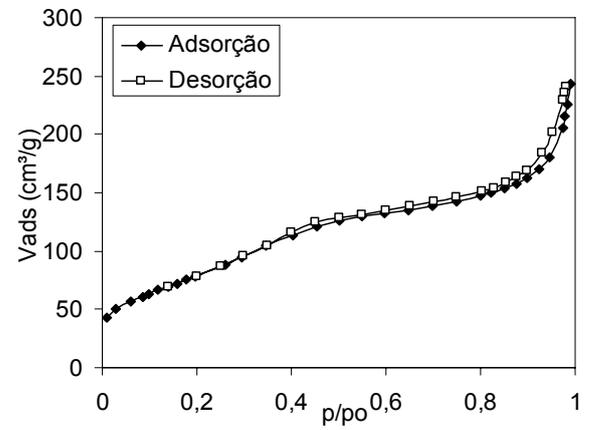
(a) ambiente



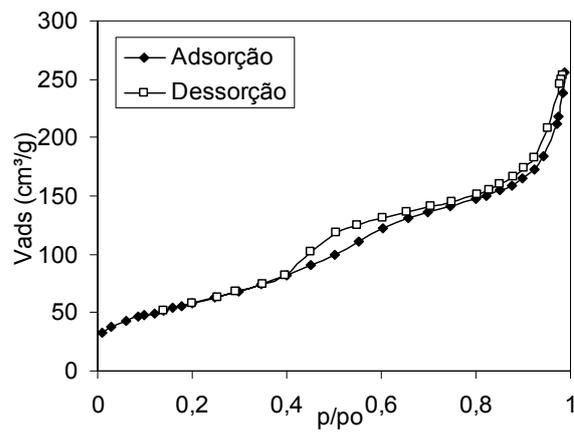
(b) 200°C



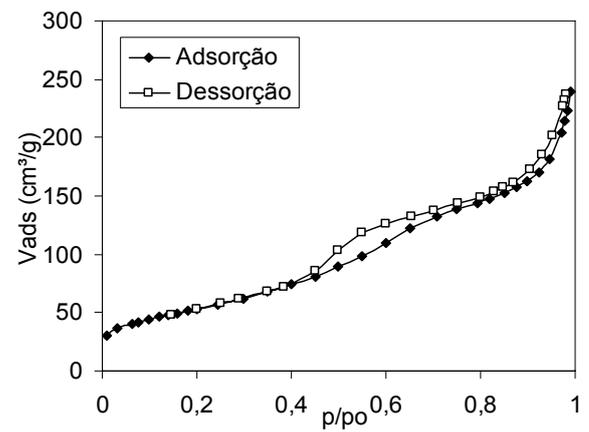
(c) 300°C



(d) 400°C



(e) 500°C



(f) 600°C

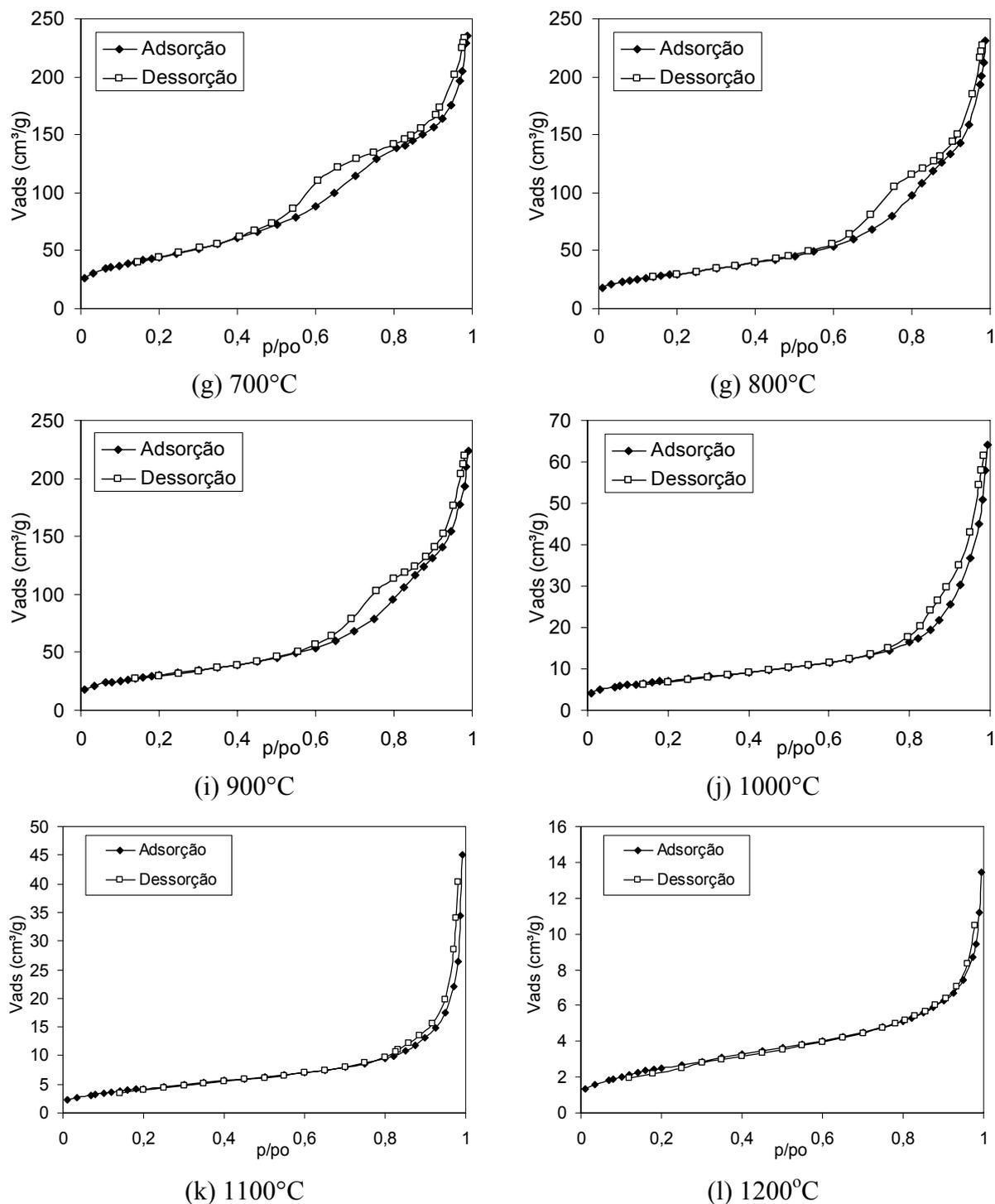


Figura 48. Isothermas adsorção/dessorção obtidas a partir de gibsita-I não aquecida e aquecida entre 200°C e 1200°C.

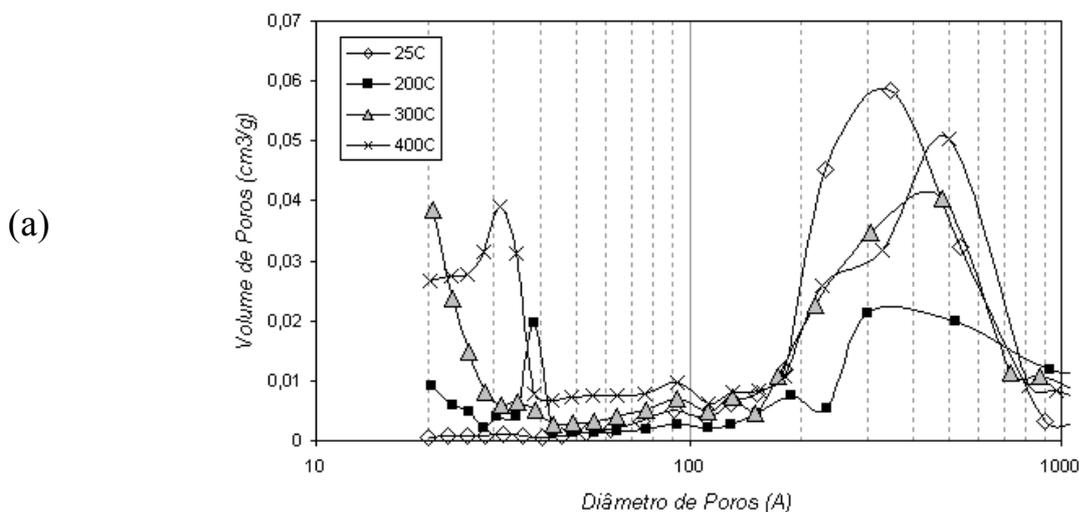
Segundo a classificação recomendada pela IUPAC (SING et al., 1985), as isothermas de adsorção/dessorção tanto na gibsita-I original, quanto nos materiais aquecidos na faixa de 200°C-1000°C poderiam ser classificadas como sendo do tipo **IV**, uma vez que é observada

uma histerese, seja em altos valores de p/p_0 (material não aquecido; aquecido a 300°C e a 400°C; material aquecido a 1000°C), seja em valores intermediários de p/p_0 (demais isotermas). Em todos os sólidos citados houve condensação de nitrogênio nos poros existentes.

De acordo com o aumento de temperatura, os ciclos de histerese observados poderiam ser classificados como será apresentado a seguir.

Para a gibsitita-I original, não aquecida, a isoterma é do tipo **H3**, uma vez que não é observada nas Figuras 48 (a) nenhuma limitação de adsorção de nitrogênio em valores elevados de p/p_0 ; segundo a literatura, tal forma de histerese é observada em agregados de partículas primárias que têm hábito lamelar, e indicam a adsorção de nitrogênio nos poros em forma de fenda que existem entre as partículas primárias que constituem os agregados. As partículas de gibsitita-I apresentam forma lamelar, como foi observado por MET, e a interpretação dos resultados é a de que a forma da histerese corresponde a poros entre partículas, poros esses em forma de fenda;

Após aquecimento a 200°C, a isoterma é do tipo **H4**, pois não é observada na Figura 48 (b) uma limitação de adsorção de nitrogênio em valores elevados de p/p_0 , sendo também observada adsorção em valores intermediários de p/p_0 e um aumento significativo de adsorção de nitrogênio a baixos valores de p/p_0 em relação ao observado no material não aquecido. Segundo a literatura, tal forma de histerese é observada em agregados de partículas primárias que têm hábito lamelar, indicam a adsorção de nitrogênio nos poros em forma de fenda que existem entre as partículas primárias que constituem os agregados, e também podem indicar a existência de microporos (que seriam os responsáveis pela adsorção em baixos valores de p/p_0);



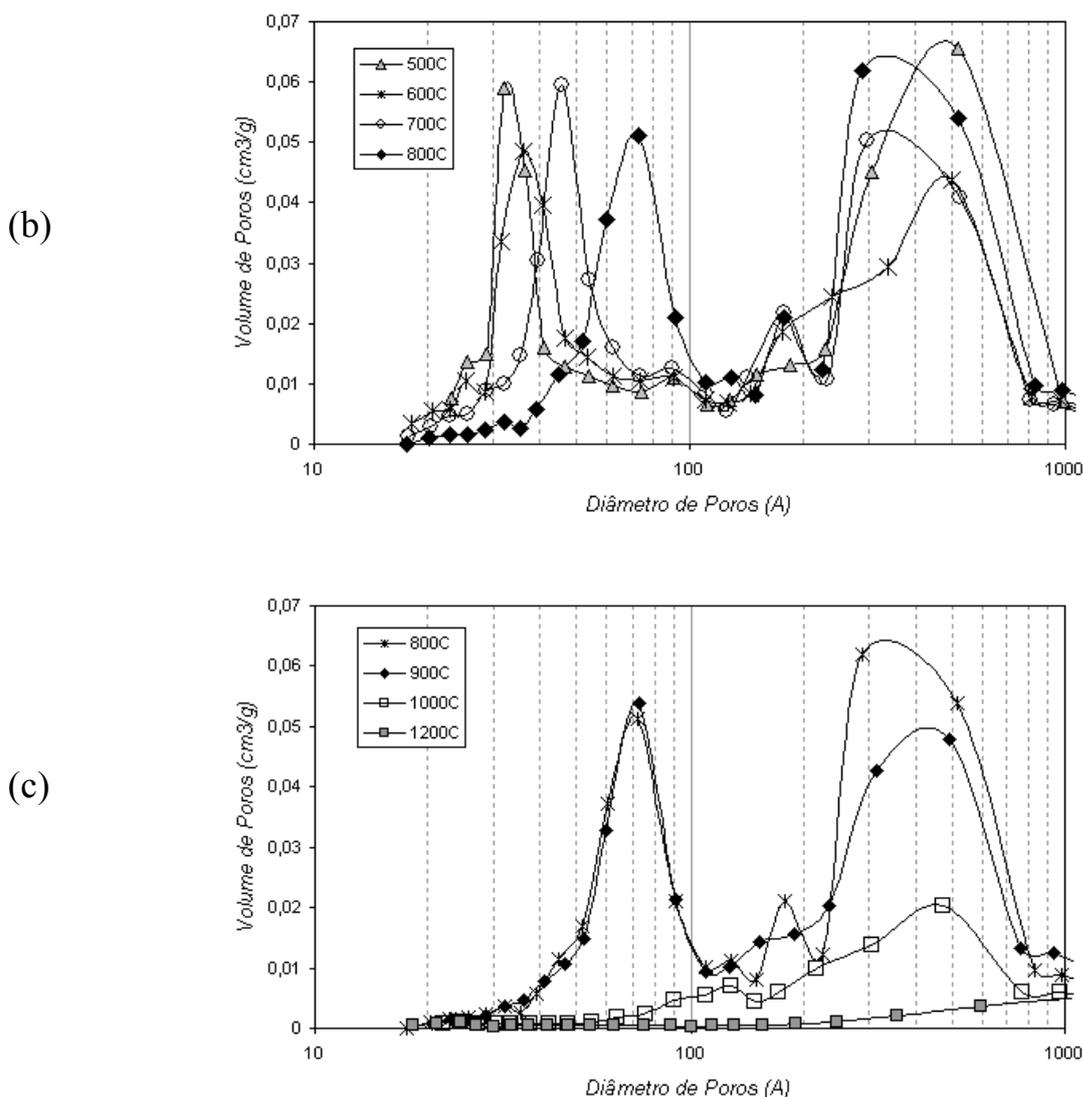


Figura 49. Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (obtidas a partir do tratamento dos dados das isotermas de dessorção de nitrogênio utilizando o método BJH) para a gibsita-I e para materiais produzidos a partir de sua decomposição térmica.

A histerese verificada entre as isotermas obtidas a partir do material aquecido a 300°C, apesar de ser menos visível do que as do material aquecido a 200°C, também poderia ser classificada como uma isoterma do tipo **H4**, pois não é observada na Figura 48 (b) uma limitação de adsorção de nitrogênio em valores elevados de p/p_0 , sendo também observada adsorção em valores intermediários de p/p_0 e um aumento significativo de adsorção de nitrogênio a baixos valores de p/p_0 em relação ao observado no material não aquecido. A distribuição de volume de poros apresentada na Figura 48 (a) mostra uma adsorção de nitrogênio significativa em poros com dimensões entre 30 Å e 20 Å, que poderiam ser os responsáveis pela elevada área específica.

Uma “mescla” dos tipos **H3** e **H4** é observada nas isotermas relativas aos materiais aquecidos de 400°C a 900°C (Figuras 48 (d)-(i)). Essa “mescla” pode ser caracterizada por dois “segmentos” distintos do ciclo de histerese, o primeiro em valores de p/p_0 intermediários, indicativos da existência de mesoporos, e o segundo em valores de p/p_0 superiores a 0,8, que tem a interpretação dada anteriormente, indicando que não há nenhuma limitação de adsorção de nitrogênio em valores elevados de p/p_0 . A existência de mesoporosidade também pode ser indicada pela inexistência de uma espécie de “patamar” ao longo de uma ampla faixa de valores de p/p_0 , como o observado nas curvas referentes ao material não aquecido e aos materiais aquecidos a 200°C e 300°C onde há um aumento de adsorção: nos materiais aquecidos entre 400°C a 900°C é observado um aumento constante de volume de nitrogênio adsorvido com o aumento da pressão parcial na sua região intermediária de valores, o que também é indicativo da existência de mesoporos. É observada também a partir de 400°C uma distribuição bimodal de poros, que se torna mais definida a partir de 500°C: uma população com diâmetros da ordem de 300-500 Å, e outra com diâmetros menores, que variam desde 31 Å (400°C) até 73 Å (800°C e 900°C) e cujo diâmetro é crescente com a temperatura de aquecimento (Figuras 48 (a)-(c)). Aquela primeira população de poros (maiores) poderia ser relacionada a poros entre partículas, que mantêm dimensões aproximadamente constantes ao longo do aquecimento; a segunda população de poros (menores) poderia ser relacionada com os poros internos nas partículas, que são gerados na decomposição da gibsitá-I e que aumentariam de tamanho com temperaturas crescentes, devido ao crescimento das dimensões dos cristais das fases presentes – o que será visto nas imagens de MET, que apresentam granulações (que seriam as aluminas de transição) que aumentam de tamanho de acordo com o aumento da temperatura (ver Figuras 50 (a)-(d) e discussão a seguir).

A 1000°C, isoterma observada é do tipo **H3**. Não é notada na Figura 48 (j) nenhuma limitação de adsorção de nitrogênio em valores elevados de p/p_0 ; a interpretação é a mesma dada no caso da isoterma do material original, não aquecido. A população de poros menores que 100 Å é muito reduzida em relação ao que existia nas temperaturas anteriores (Figura 48 (c));

Após aquecimento a 1200°C, a isoterma observada é a de tipo II, característica de materiais não porosos ou macroporosos.

A partir do aquecimento a 200°C, e de forma mais bem caracterizada após o aquecimento a 300°C, a SAED caracterizou a presença de χ -alumina em muitos cristais, pseudomorfos da gibsitá-I original, embora em muitos cristais ainda seja observada a estrutura

da gibsita-I original. A Figura 50 (a), retirada do artigo de Vieira Coelho et al. (2007) apresenta cristais de χ -alumina originados de gibsita-I aquecida a 300°C, mostrando uma granulação interna muito fina; a maioria dos cristais é de χ -alumina e, a superfície dos cristais não se apresenta como sendo lisa, como é o caso dos cristais da gibsita-I original (ver Figura 42) e esse estágio constitui o de nucleação da série χ , caracterizado pela aparição da granulação.

A partir de 300°C, e mais facilmente a 500°C/600°C, internamente às finas placas hexagonais (pseudomorfos) pode ser observado um arranjo das granulações em formas hexagonais, dando uma aparência de mosaico aos pseudomorfos. Cada grânulo é um microcristal de χ -alumina.

A Figura 50 (b) é uma imagem de MET de cristais pseudomorfos de χ -alumina obtidos a partir da calcinação de gibsita-I a 700°C. Nesses cristais, as granulações também são visíveis, com dimensões maiores dos que as observadas nos cristais aquecidos a 300°C: a granulação nos pseudomorfos é cada vez mais grosseira com temperaturas crescentes, e esse aumento de dimensões leva a uma melhor definição dos picos nas curvas de DRX e também reflexões mais intensas em SAED.

Nas imagens obtidas a partir de material aquecido a 800°C (imagens não apresentadas nesta Tese) é possível observar que vários grânulos no interior dos pseudomorfos apresentam forma hexagonal, sendo que nessa temperatura ainda é caracterizada a presença de χ -alumina, de acordo com resultados de DRX e SAED.

A 900°C (Figura 50 (c)), os grânulos no interior das partículas pseudomorfas adquirem em sua maioria o perfil hexagonal, e a presença de κ -alumina é confirmada por DRX e SAED.

Por DRX, a 1000°C somente as linhas da α -alumina são detectadas; no entanto, a micrografia eletrônica de transmissão do material aquecido a 1000°C (Figura 50 (d)) mostra claramente que ambas as fases ainda coexistem nessa temperatura:

- cristais pseudomorfos muito semelhantes aos que aparecem na Figura 50 (c), igualmente constituídos de pequenos cristais de κ -alumina;
- cristais lamelares, com bordas arredondadas e irregulares: são cristais de α -alumina, já apresentando sinais de sinterização.

A partir de 1100°C, somente cristais de α -alumina, apresentando bordas arredondadas que indicam coalescimento devido à sinterização, são visíveis.

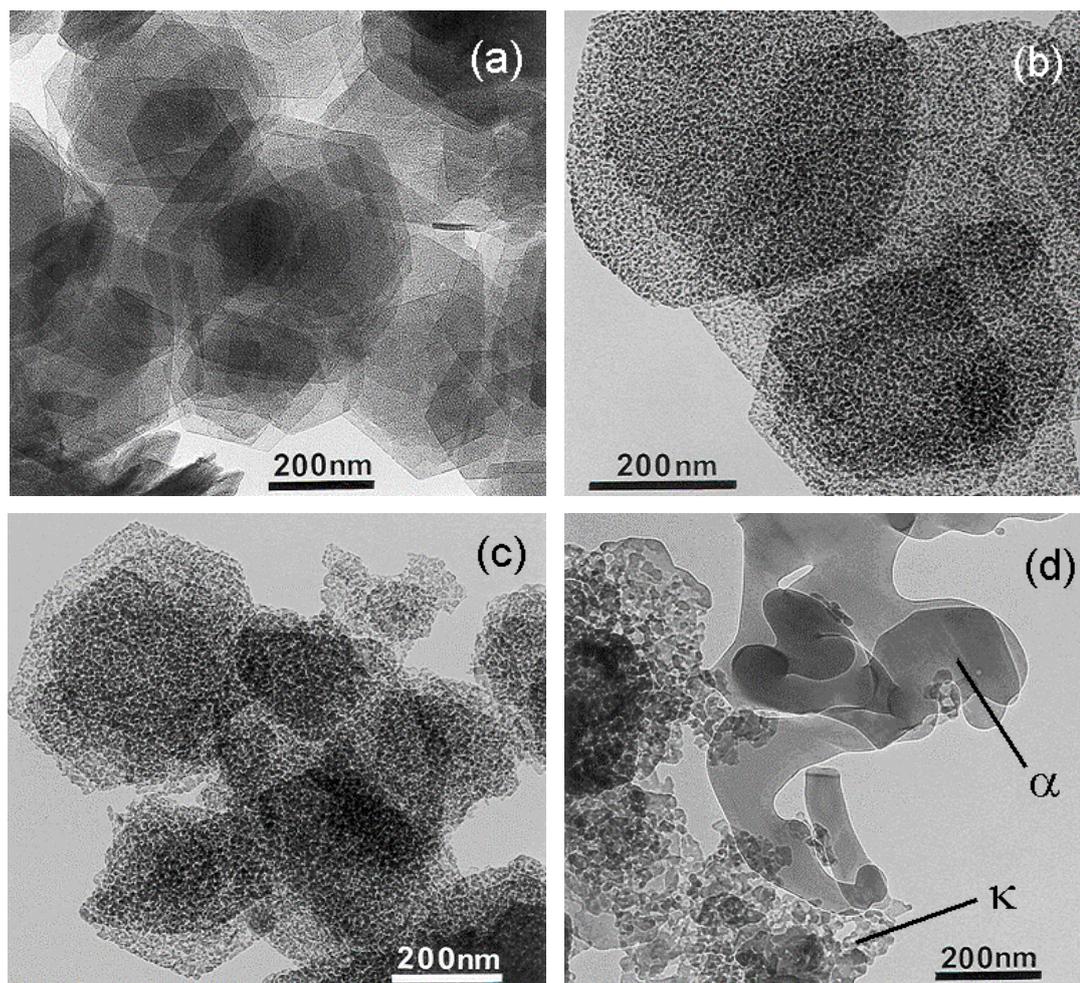


Figura 50. Imagens de MET de aluminas obtidas a partir do precursor *gibsita-I* aquecido a: (a) 300°C; (b) 700°C; (c) 900°C e (d) 1000°C (início da formação da microestrutura Y) (VIEIRA COELHO et al., 2007).

De acordo com os resultados experimentais que acabam de ser apresentados e discutidos, a seguinte interpretação dos eventos que acontecem ao longo do aquecimento da gibsita-I pode ser dada (interpretação que será apresentada por faixa de temperatura):

Precursor não aquecido: o precursor gibsita-I se apresenta na forma de aglomerados de partículas lamelares muito pequenas e muito finas, e já possui uma área específica significativa ($31,2 \text{ m}^2/\text{g}$), podendo ser considerado por si só, um sólido ativo segundo a literatura (GREGG, 1958). Antes de ser aquecido, o precursor também já apresenta uma pequena microporosidade;

200°C: a gibsita-I já começa a sofrer decomposição térmica com o aquecimento, segundo indicam a DRX, a SAED, o grande aumento de área específica BET, a aparição de microporos, a alteração da distribuição de volume de poros. A transformação de fase é endotérmica, e a fase formada é a χ -alumina. O início da decomposição se dá em

temperatura menor do que mencionada na literatura para a gibsita Bayer devido às dimensões das partículas (que são pequenas e muito finas);

300°C: temperatura em que é observado o máximo valor de área específica BET (que é compatível com o valor mencionado na literatura para a gibsita Bayer) e em torno da qual também é observado o máximo do evento endotérmico na curva de DTA. A área específica se desenvolve devido à decomposição da gibsita-I, com a liberação de água, e o volume de microporos diminui em relação àquele observado a 200°C, provavelmente devido à continuação da decomposição das partículas, que poderiam estar transformando microporos em poros com maiores dimensões. Por DRX e SAED é mais evidente a presença de χ -alumina, e por MEV uma granulação nas partículas começa a ser visível, que seria explicada pelo crescimento pseudomórfico de partículas de χ -alumina a partir da gibsita-I;

400°C-800°C: a área específica BET decresce de forma monotônica, enquanto as granulações de χ -alumina observadas por MET aumentam de tamanho; as curvas de distribuição de volumes de poros começam a apresentar uma distribuição bimodal, sendo provavelmente os poros menores aqueles existentes entre os cristais de χ -alumina que crescem de maneira pseudomórfica no interior das partículas originais de gibsita-I, e os poros maiores sendo provavelmente os poros entre partículas. Microporosidade é observada entre 700°C e 900°C, apresentando um máximo a 800°C; poderia se especular que esse máximo ocorre imediatamente antes da transformação $\chi \rightarrow \kappa$, que ocorre a 900°C;

900°C: é identificada por DRX a transição $\chi \rightarrow \kappa$. A área específica BET praticamente não se altera em relação ao valor observado a 800°C, mas a microporosidade cai. Ainda é observada uma distribuição de volume de poros que é bimodal. Essa transformação de fase não corresponde a nenhum acidente na curva de DTA. A morfologia das partículas, segundo observado por MET, não se altera, e dessa forma, a transformação que ocorre a 900°C também é pseudomórfica;

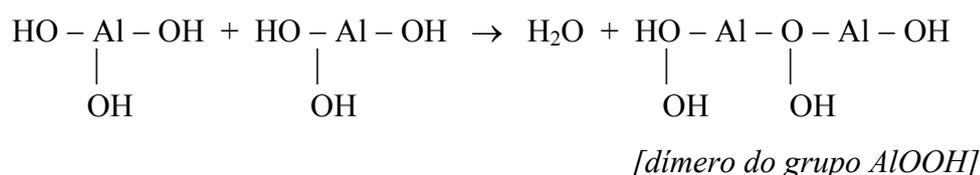
1000°C: é identificada por DRX a transição $\kappa \rightarrow \alpha$. A área específica BET cai bruscamente, atingindo um valor similar ao valor da gibsita-I original. Não é mais observada uma distribuição bimodal de volume de poros: a componente que corresponde aos poros menores praticamente desaparece. Por MET é observada ainda a coexistência de partículas de κ -alumina com partículas de α -alumina, que são perfeitamente identificáveis pelas suas maiores dimensões e contornos arredondados (que sugerem que já estejam ocorrendo, nessa temperatura, processos de sinterização);

1200°C: por DRX somente a fase α é visível. A área específica BET cai a menos de um terço do valor da gibsitá-I original. As isotermas de adsorção/dessorção indicam que o sólido produzido pelo aquecimento da gibsitá-I nessa temperatura é não-poroso ou macroporoso.

4.4. PSEUDOBOEMITA FIBRILAR

Dentre os hidróxidos de alumínio, o não-cristalino é o único com a capacidade de polimerizar em meio aquoso, devido à sua característica anfótera, por que reúne em si duas qualidades opostas: reagir tanto como base como ácido. O $\text{Al}(\text{OH})_3$ “amorfo”, sendo anfótero, reage com ácidos para formar sais que contêm 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 química:



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, 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”, e apresenta-se na forma de um material fibroso (ROCHA, 2004).

Se tomarmos a etimologia da palavra, pseudoboemita significa “boemita falsa”, o que não é verdade, pois 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 6,7 Å (0,67 nm)

(KRIVORUCHKO et al., 1978). A pseudoboemita fibrilar (PBF) não é encontrada na natureza, sendo um material sintético.

Em função do tempo de envelhecimento ela apresenta diferentes comprimentos de fibrilas: quanto maior o tempo de envelhecimento, maior o comprimento das fibrilas, porém há um tamanho crítico de fibrila que não aumenta mais em função do tempo (NEVES,1986). Micrografias de transmissão dos cristais de pseudoboemita fibrilar obtidos em tempos de envelhecimento diferentes (24 h, 48 h e 16 8h) são apresentadas nas Figuras 51, 52 e 53.

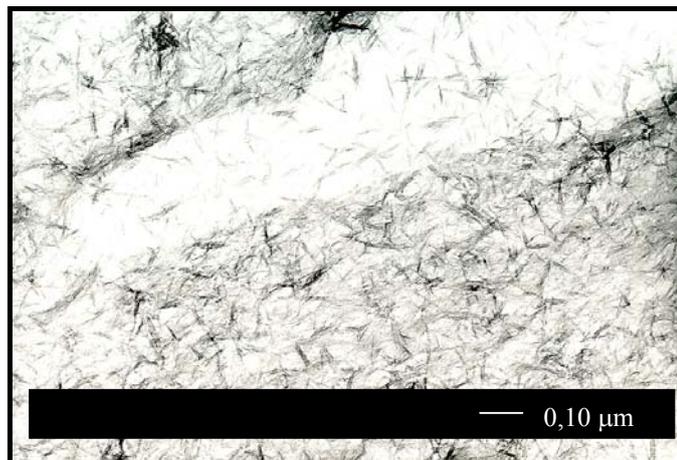


Figura 51. Micrografia de transmissão de cristais de PBF envelhecidos por 24 h (ROCHA, 2004).

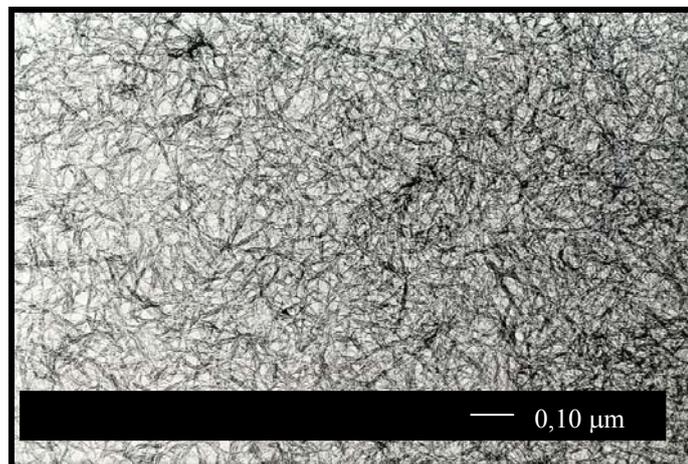


Figura 52. Micrografia de transmissão de cristais de PBF envelhecidos por 48 h (ROCHA, 2004).

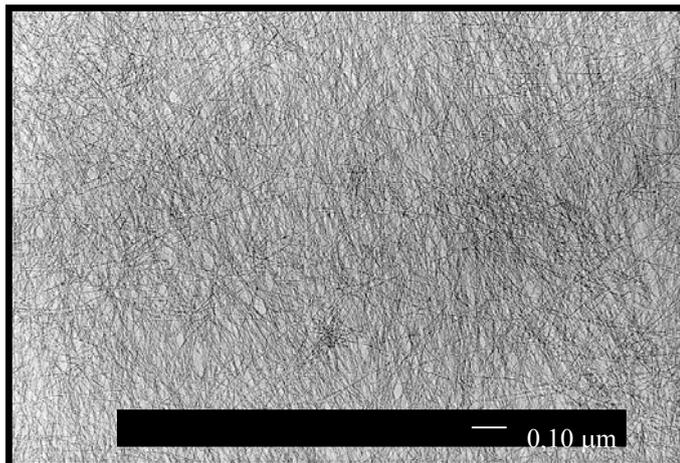


Figura 53. Micrografia de transmissão de cristais de PBF envelhecidos por 168 h (ROCHA, 2004).

Nesta Tese, são comparadas as estruturas cristalinas das aluminas formadas pela desidroxilação térmica de três pseudoboemitas preparadas a partir de sóis envelhecidos termicamente por 24 h, 48 h e 168 h. É comparado também o efeito de dois diferentes tipos de processos de secagem dos três sóis, tanto na morfologia dos pós obtidos, quanto nas suas características texturais (áreas específicas; geometria e distribuição de poros) depois do aquecimento ao ar a diversas temperaturas. Assim sendo, os resultados serão apresentados e discutidos de acordo com o tempo de envelhecimento térmico e de acordo com o processo de secagem empregado.

Para simplificar a sua denominação ao longo do texto, a pseudoboemita fibrilar será chamada de PBF, seguida de um número que indicará o tempo de envelhecimento (24, 48 ou 168), e de uma letra, indicando a forma de secagem: letra “m” para indicar a secagem ao ar (os sóis secam ao ar formando estruturas parecidas com filmes ou membranas poliméricas, por isso a letra m), e letra “s” para indicar secagem por nebulização (“*spray drying*”). Os resultados serão apresentados em três blocos, cada um referente a um tempo de envelhecimento, sendo os dois procedimentos de secagem comparados em cada um dos blocos. Comentários visando a comparação entre os três diferentes tempos de envelhecimento serão feitos ao final do presente item.

4.4.1. Pseudoboemita fibrilar envelhecida por 24 h

Uma micrografia eletrônica de varredura de partículas originais (não aquecidas) de pseudoboemita fibrilar, envelhecida por 24 h e seca ao ar (PBF24m), é mostrada na Figura 54. Imagens de MEV de partículas obtidas pela secagem do mesmo sol envelhecido por 24 h e seco por nebulização são apresentadas na Figura 55 (a)-(c).

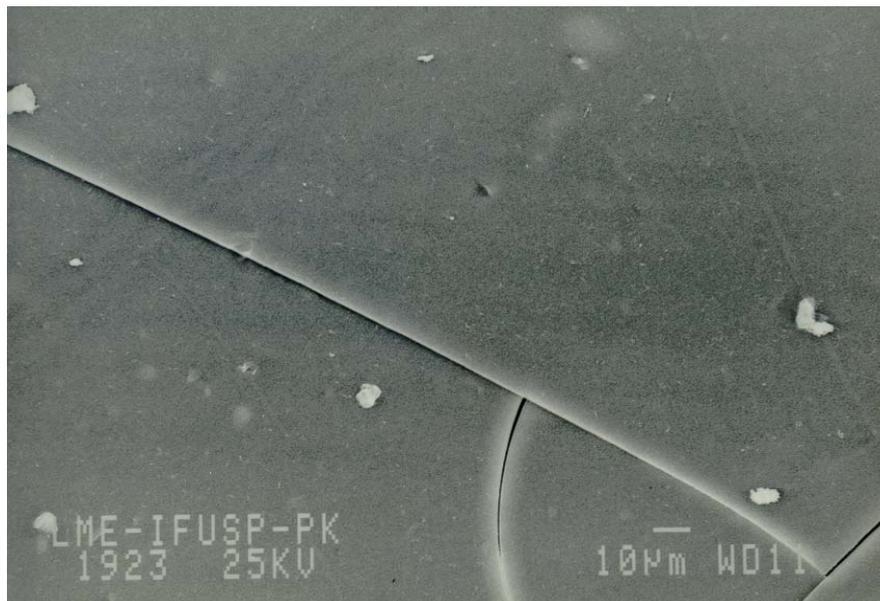
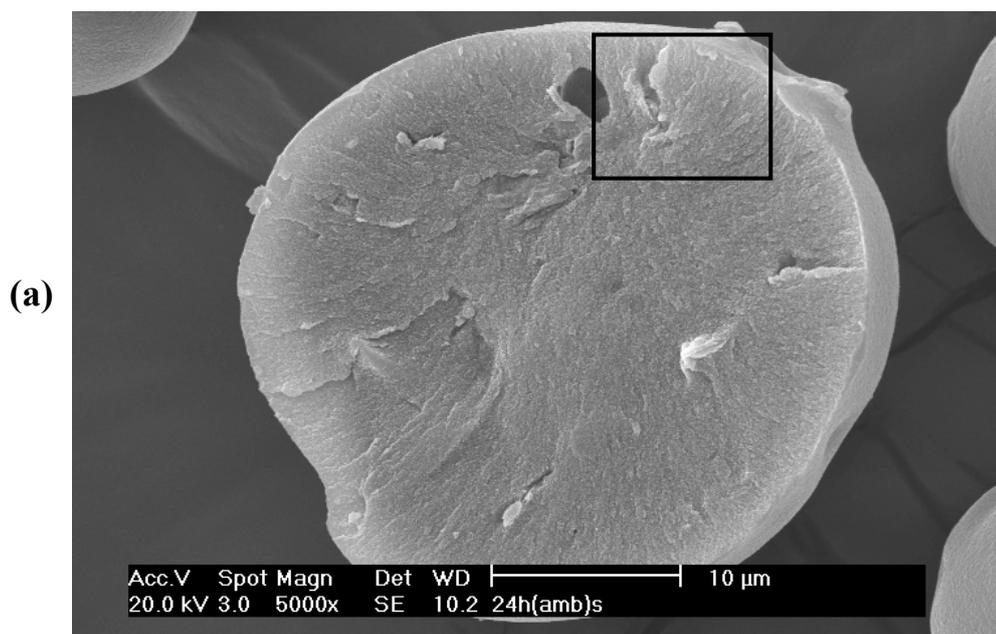


Figura 54. Micrografia de varredura de pó de PBF24m original (ROCHA, 2004).



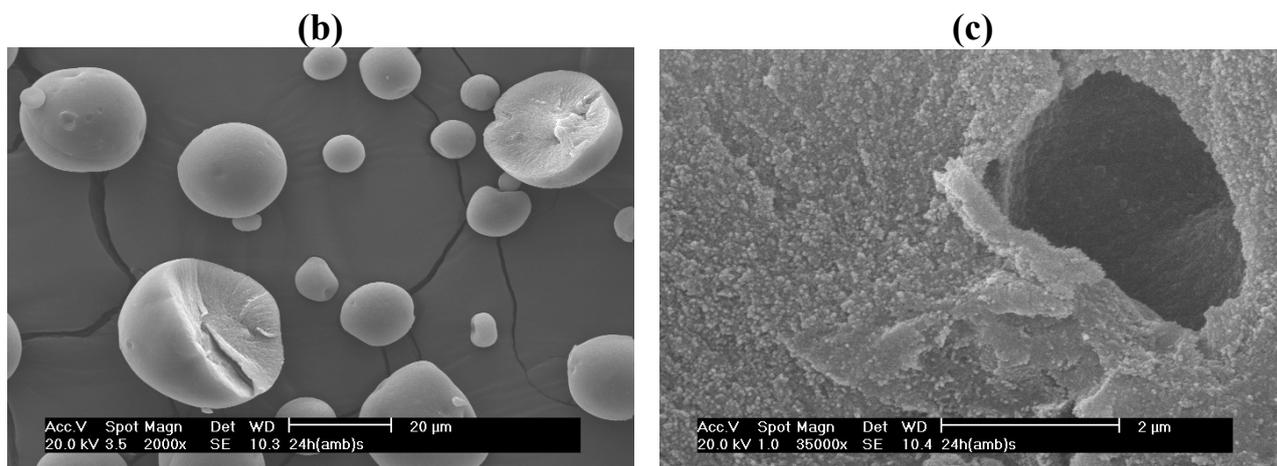


Figura 55. Micrografias de varredura de partículas de PBF24s original. (a) Partícula fragmentada mostrando a estrutura interna; (b) Conjunto de partículas mostrando a morfologia característica observada; (c) Detalhe da área da partícula indicada em (a).

O fragmento de PBF24m (Figura 54) apresenta um aspecto vítreo, com superfície lisa onde não é notada nenhuma microestrutura superficial. As fibrilas que existem no sol envelhecido por 24 h (ver Figura 51) são pequenas demais para que seja percebido qualquer tipo de microestrutura que eventualmente exista.

Na Figura 55 são apresentadas as micrografias das partículas obtidas através da secagem por nebulização (“*spray drying*”) do sol envelhecido por 24 h (PBF24s). As partículas apresentam-se como esferas aparentemente maciças, e a textura fibrilar não é observável na superfície interna em esferas fraturadas ou em suas superfícies externas. É sabido que a nebulização de suspensões leva à formação de gotículas esféricas quando da formação da névoa (ou “*spray*”) que será seco por um fluxo de gás (gás que, no caso da presente Tese, foi ar) aquecido. Dessa forma, as gotículas do sol de PBF24 foram submetidas a um fluxo de ar quente em seu processo de secagem. Com o aumento da concentração causado pela saída de solvente (água) e com o aumento da temperatura, o sol gelificou; a estrutura interna de cada gotícula formou um arranjo tridimensional (“*three-dimensional network*”) similar ao observado através de MET para sóis de psedoboemita com envelhecimento a 90°C por 24 h e 48 h por Faria et al. (2002), e é essa estrutura que é observada como “maciça” por MEV devido ao menor poder de resolução desse tipo de microscopia eletrônica. Na verdade, a estrutura não é maciça, mas porosa, similar ao que pode ser visto na Figura 56, reproduzida do trabalho mencionado de Faria et al. (2002).

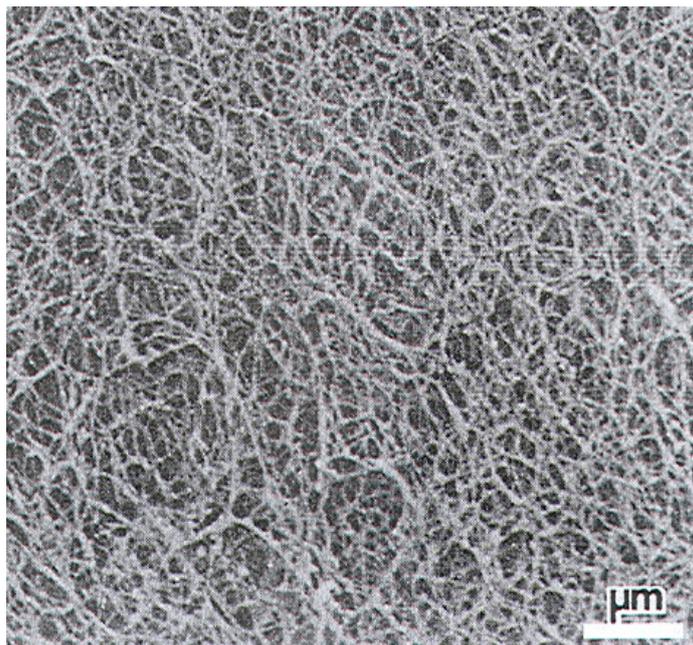


Figura 56. Micrografia de varredura de sol de pseudoboemita envelhecido a 90°C por 48 h, seco pelo método do ponto crítico, mostrando a rede emaranhada de fibrilas (“network”) (FARIA et al., 1992).

Nas Figuras 57, 58 e 59 são apresentadas curvas de DRX da PBF24m moída original (ambiente) e aquecida entre 200°C e 1400°C.

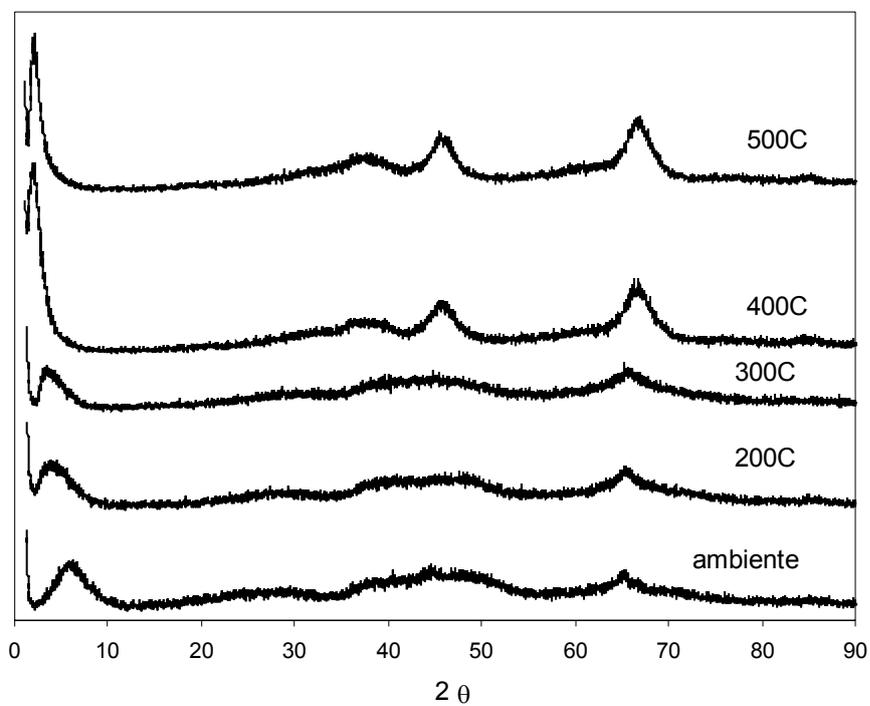


Figura 57. Curvas de DRX da PBF24m original (ambiente) e aquecida entre 200°C e 600°C (ROCHA, 2004).

A curva “ambiente” da PBF24m apresentada na Figura 57 não mostra a reflexão d_{020} típica da pseudoboemita a aproximadamente $6,70 \text{ \AA}$ - $6,80 \text{ \AA}$ ($13,2^\circ$ - $13,0^\circ$). Aparecem bandas em regiões onde aparecem reflexões da pseudoboemita e, portanto, apenas por DRX é difícil caracterizar a amostra como sendo uma pseudoboemita. Entretanto, por difração eletrônica é possível provar que a estrutura da PBF24m é efetivamente de uma pseudoboemita (SOUZA SANTOS et al, 1953; ROCHA, 2004)

A partir de 400°C aparecem as reflexões da γ -alumina. Também a partir de 400°C aparece uma reflexão em ângulos baixos, correspondendo a aproximadamente 36 \AA ($2\theta = 2,3^\circ$) – essa reflexão é devido a uma “superestrutura” formada pelas fibrilas: um arranjo ordenado em paralelo das fibrilas no material seco ar.

As reflexões observadas a 400°C se mantêm até 700°C , quando a curva DRX indica que aconteceu a transição $\gamma \rightarrow \delta$. A 900°C , ao mesmo tempo em que é observada a transição $\delta \rightarrow \theta$, começam a aparecer as reflexões mais intensas da α -alumina. A 1000°C , as reflexões mais intensas são as da α -alumina, mas ainda é notada a presença de reflexões da θ -alumina. A partir de 1100°C , somente as reflexões da α -alumina são observadas.

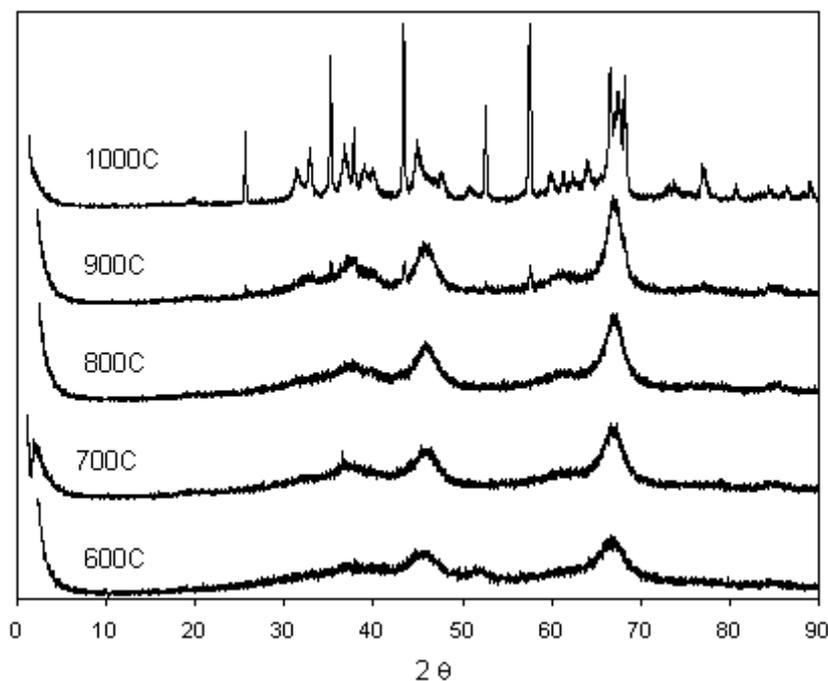


Figura 58. Curvas de DRX da PBF24m original (ambiente) e aquecida entre 600°C e 1000°C (ROCHA, 2004).

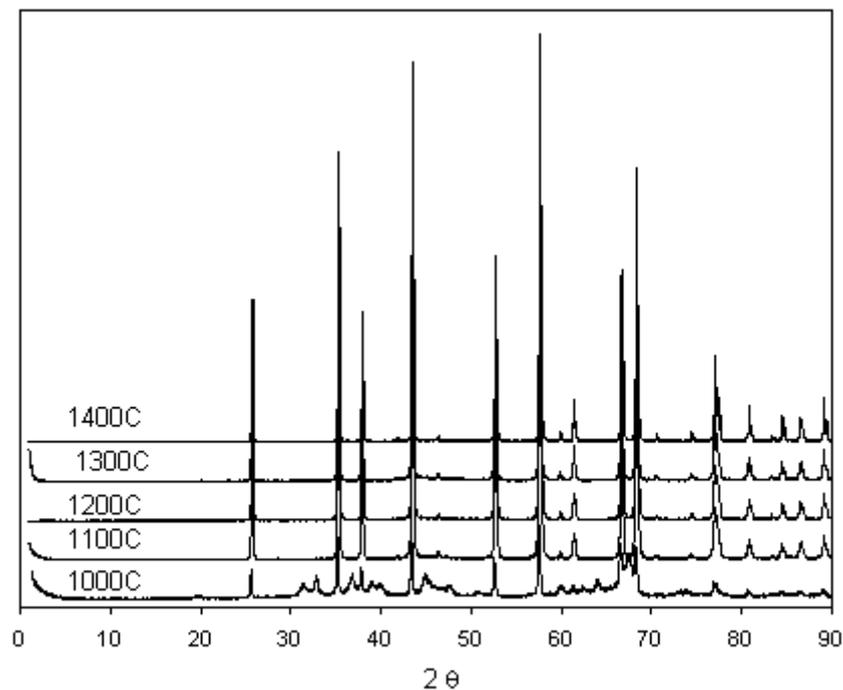


Figura 59. Curvas de DRX da PBF24m original (ambiente) e aquecida entre 1000°C e 1400°C (ROCHA, 2004).

Segundo a DRX, a PBF24m evolui com o aquecimento segundo a seqüência de transformações de fases apresentada na Figura 60.

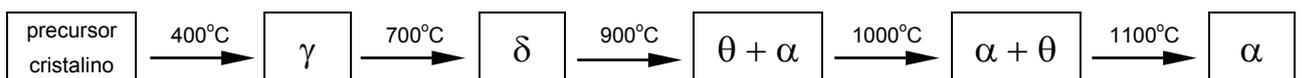


Figura 60. Representação esquemática da seqüência de transformações de fases das aluminas obtidas a partir da PBF24m.

Nas Figuras 61 e 62 são apresentadas curvas de DRX da PBF24s original (ambiente) e aquecida entre 200°C e 1100°C.

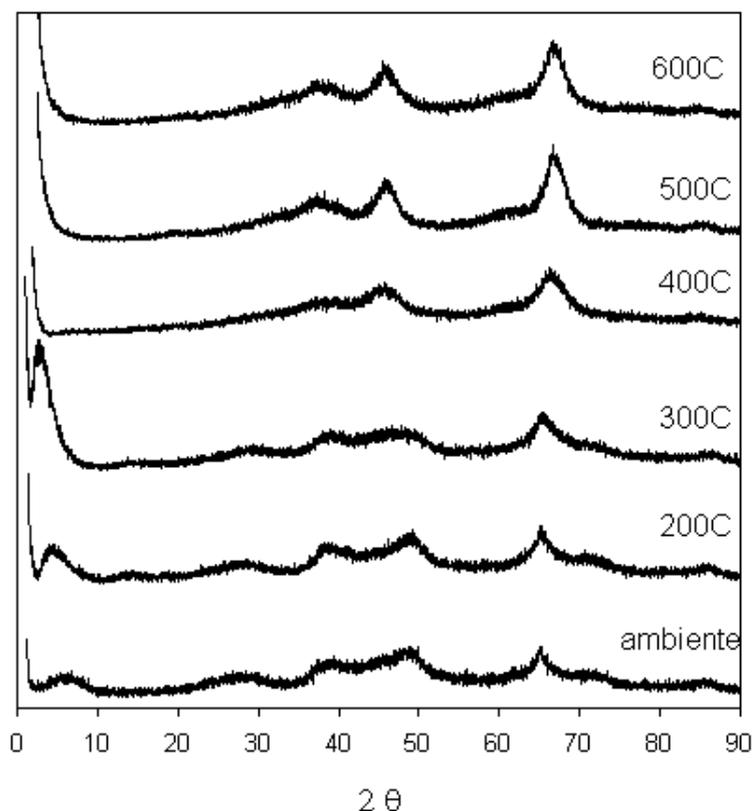


Figura 61. Curvas de DRX da PBF24s original (ambiente) e aquecida entre 200°C e 600°C (ROCHA, 2004).

A curva “ambiente” da PBF24s apresentada na Figura 61 também não mostra a reflexão d_{020} típica da pseudoboemita, tal como ocorre na PBF24m.

Contrariamente ao observado na PBF24m, não aparece a partir de 400°C uma reflexão em ângulos baixos, a aproximadamente 36 Å ($2\theta = 2,3^\circ$). No entanto, da mesma forma que na PBFm, a partir de 400°C aparecem claramente as reflexões da γ -alumina.

A evolução de 400 a 700°C observada na PBFs é similar àquela observada na PBFm: a 700°C acontece a transição $\gamma \rightarrow \delta$. A 900°C, no entanto, somente é observada a transição $\delta \rightarrow \theta$, sem que comecem a aparecer as reflexões mais intensas da α -alumina, como ocorre na PBFm. A 1000°C, as reflexões mais intensas são as da θ -alumina, e somente a essa temperatura é que começam a aparecer as raias mais intensas da α -alumina. A partir de 1100°C somente são observadas as reflexões da α -alumina.

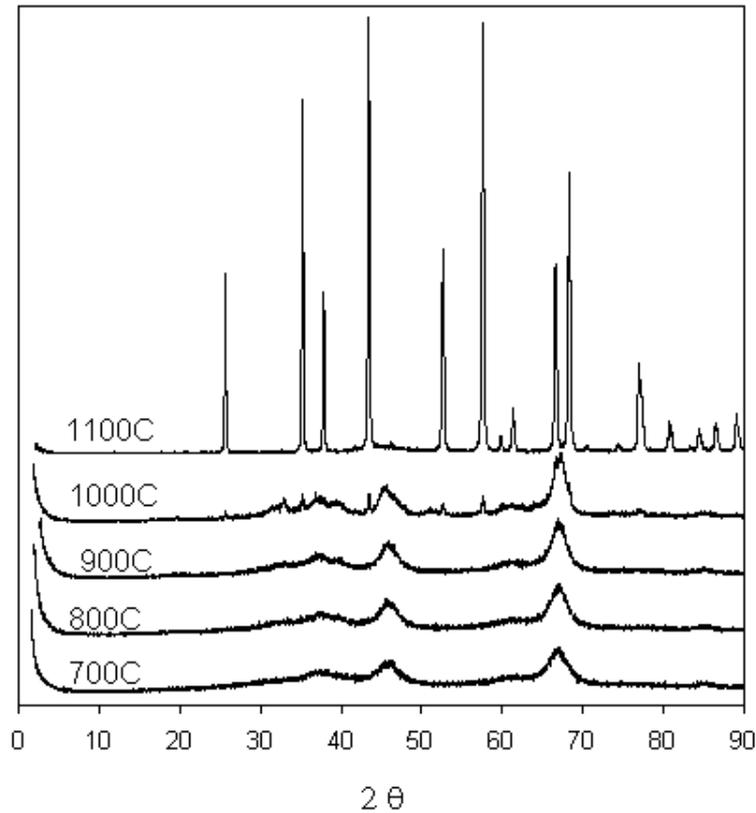


Figura 62. Curvas de DRX da PBF24s original (ambiente) e aquecida entre 700°C e 1100°C.

Segundo a DRX, a PBF24s evolui com o aquecimento segundo a seqüência de transformações de fases apresentada na Figura 63.

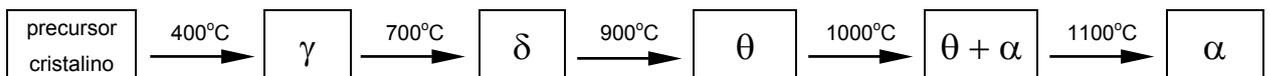


Figura 63. Representação esquemática da seqüência de transformações de fases das aluminas obtidas a partir da PBF24s.

Aparentemente, o método de secagem tem alguma influência na temperatura na qual a transição $\theta \rightarrow \alpha$ ocorre na PBF24. A PBF24 seca ao ar apresenta essa transição já a 900°C, o que não ocorre no material seco por nebulização. A secagem ao ar orienta as fibrilas de forma paralela umas em relação às outras, aproximando-as e colocando-as em contato. As partículas em contato tenderiam a reagir mais rapidamente, favorecendo a transformação de fase $\theta \rightarrow \alpha$, justamente aquela que leva de uma alumina de transição à α -alumina, a fase estável da alumina.

Devido ao fato de não se dispor de um acesso irrestrito a equipamento de análise térmica, o número de análises que pôde ser realizado foi limitado. Por isso, somente a PBF24m foi submetida às análises térmicas. Nas Figuras 64 (a)-(b) são apresentados esses resultados (ATG e DTA), e na Tabela 15 são dadas as perdas de massa obtidas experimentalmente (a partir da curva de ATG) entre a temperatura ambiente e 1100°C.

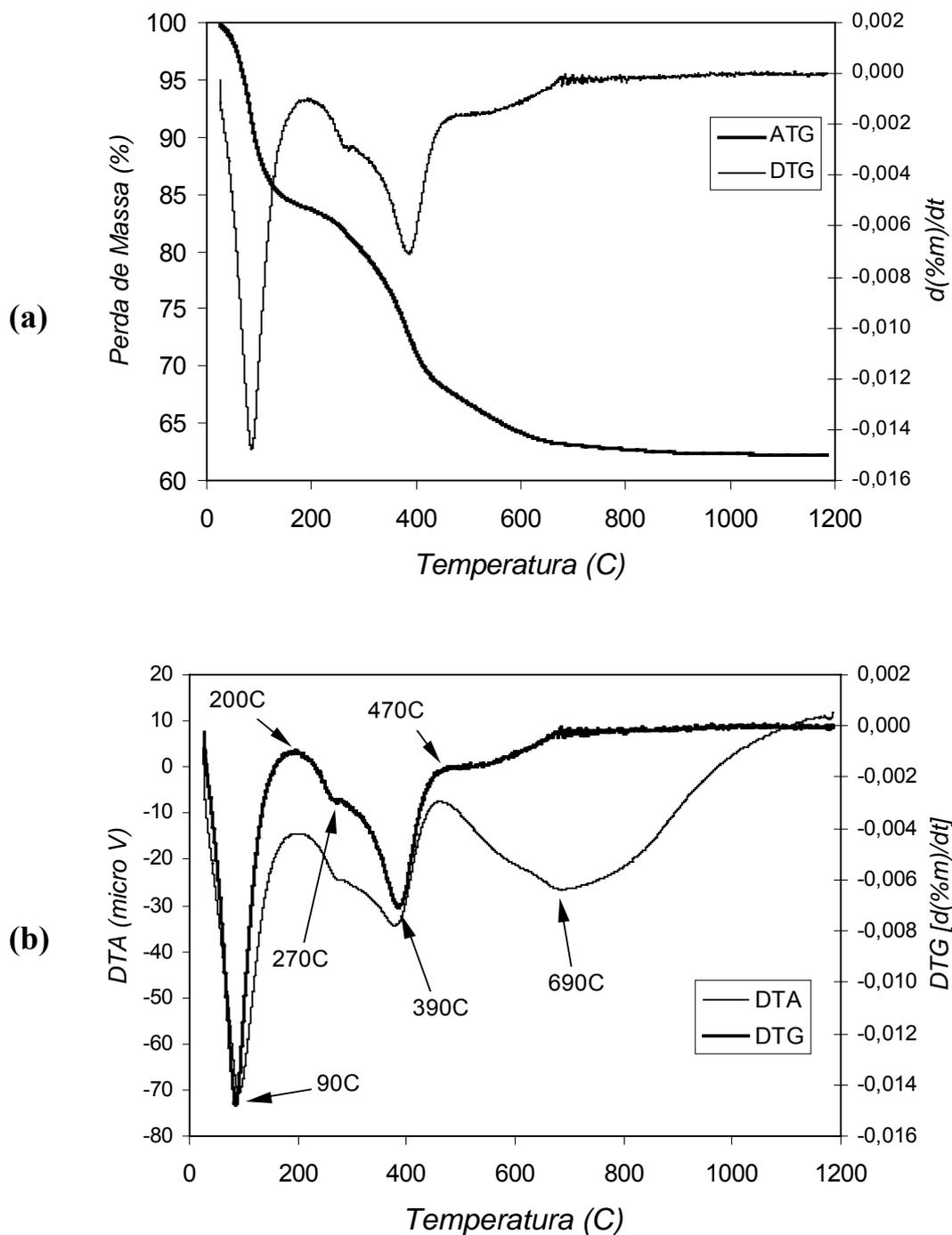


Figura 64. Gráficos com resultados de análise térmica da PBF24m: (a) ATG e DTG; (b) DTG e DTA.

Tabela 15. Perdas de massa obtidas experimentalmente (a partir da curva de ATG) para a PBF24m entre a temperatura ambiente e 1100°C.

T (°C)	%massa	Δmassa	
		intervalo	acumulada
amb	100		
50	98,3	1,72	1,72
100	88,4	9,88	11,6
150	84,7	3,73	15,3
200	83,6	1,03	16,4
250	82,4	1,29	17,6
300	79,9	2,48	20,1
350	76,5	3,35	23,5
400	71,2	5,37	28,8
500	66,7	4,43	33,3
600	64,2	2,54	35,8
700	63,1	1,07	36,9
800	62,7	0,40	37,3
900	62,4	0,28	37,6
1000	62,3	0,12	37,7
1100	62,3	0,04	37,7

As curvas de DTG e DTA são bastante concordantes, e apresentam os seguintes eventos:

- Em torno de 90°C, ocorre um mínimo na curva de DTG, concordando com um evento endotérmico intenso. Esse evento deve corresponder à perda de água presente como umidade;
- Em torno de 200°C o evento térmico que tem intensidade máxima a 90°C aparentemente termina, e tem início um novo evento, caracterizado por perda de massa menor que a observada no evento anterior; esse segundo evento também é endotérmico;
- A 270°C é observado um “cotovelo” no evento endotérmico na curva de DTA; esse “cotovelo” também aparece na curva de DTG;
- A 390°C é observada a maior intensidade do evento endotérmico iniciado a 200°C; essa é a temperatura da velocidade máxima de perda de massa segundo a curva de DTG; nessa temperatura é observada a aparição de reflexões da γ -alumina nas curvas de DRX;
- A 470°C é observada uma forte diminuição na inflexão da curva de DTG; a perda de massa prossegue com menor velocidade até em torno de 700°C; a 470°C também é observado na curva de DTA o final do pico endotérmico que apresenta máximo a 390°C, e o início de uma banda endotérmica, que apresenta máximo em torno de 690°C (temperatura próxima à temperatura na qual é observada a transformação $\gamma \rightarrow \delta$ por DRX) e que se estende praticamente até a temperatura final do ensaio;

A Figura 65 apresenta as evoluções das áreas específicas BET e externa em função da temperatura para a PBF24 seca ao ar e seca por nebulização. A Tabela 16 contém os resultados utilizados para a construção dos gráficos contidos nessa Figura, e também os resultados de volume equivalente de microporos obtidos a partir do tratamento de dados experimentais das isotermas de adsorção pelo método “*t-plot*”. As áreas específicas externas foram calculadas pela através da diferença entre as áreas específicas BET e as áreas equivalentes aos microporos.

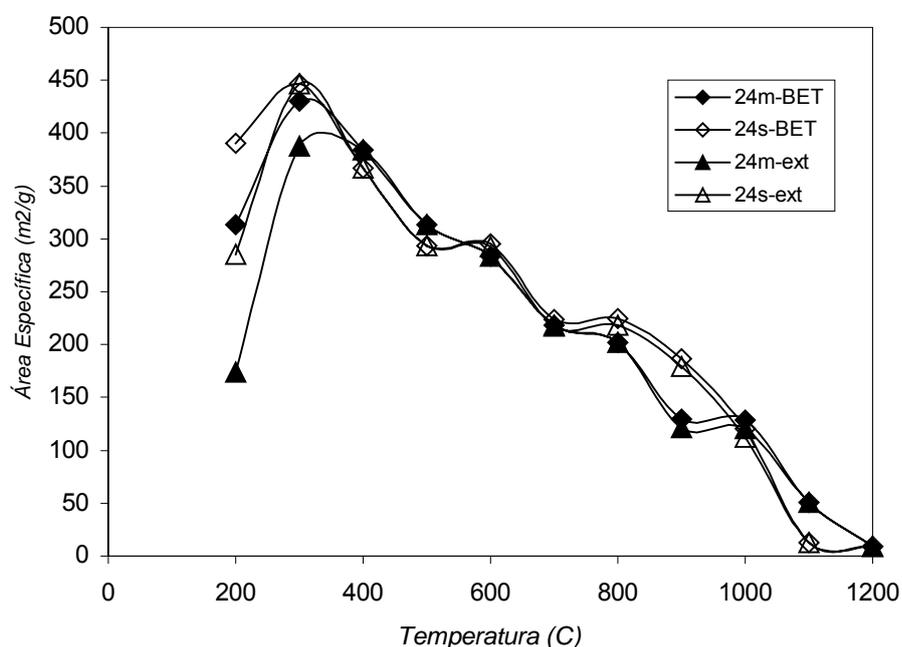


Figura 65. Evolução das áreas específicas BET (BET) e externas (ext) das pseudoboemitas PBF24m e PBF24s em função da temperatura de tratamento térmico entre 200°C e 1200°C.

Após aquecimento a 200°C, temperatura na qual, segundo os dados de ATG em torno de 16,4 % de um total de 37,8 % de perda total registrada (o que equivale a 43,3 % de toda a perda observada), é observada na PBF24m a existência de microporosidade significativa (140 m²/g de área específica equivalente ao volume de poros adsorvidos em microporos). O mesmo ocorre com a PBF24s (105 m²/g de área específica equivalente), o que indica que a microporosidade presente nesses dois materiais é gerada pela perda de massa, endotérmica, que ocorre entre a temperatura ambiente e 200°C. Quaisquer que sejam essas reações – seja simplesmente a eliminação de umidade, seja já um início de desidroxilação da pseudoboemita, há evolução de vapor d’água, que estaria deixando poros nos sólidos ao sair

para o ambiente. Com o aumento da temperatura, essa microporosidade ainda é observada a 300°C na PBFm, mas o mesmo não ocorre nessa temperatura na PBF24s. A textura da PBF24s, que é diferente daquela da PBF24m, como será discutido um pouco mais à frente no texto, poderia favorecer a troca de gases e vapores com o ambiente, favorecendo com isso o aumento das dimensões dos poros gerados, com a conseqüente eliminação dos microporos[⊗].

Tabela 16. Valores de áreas específicas BET, áreas específicas equivalentes de microporos e áreas específicas externas para as pseudoboemitas PBF24m e PBF24s entre a 200°C e 1200°C.

Temperatura (°C)	Áreas PBF24m (m ² /g)			Áreas PBF24s (m ² /g)		
	Área BET	Área de Microporos	Área Externa	Área BET	Área de Microporos	Área Externa
200	313	140	174	391	105	286
300	430	43,1	387	447	n.obs.	447
400	384	n.obs.	384	367	n.obs.	367
500	314	n.obs.	314	293	n.obs.	293
600	284	n.obs.	284	295	2,51	293
700	218	n.obs.	218	224	6,16	218
800	202	n.obs.	202	225	5,96	219
900	130	8,47	121	187	7,17	180
1000	128	8,03	120	120	7,90	112
1100	50,4	n.obs.	50,40	12,82	n.obs.	12,8
1200	9,03	n.obs.	9,03	9,37	n.obs.	9,37

n.obs. : não foi observada microporosidade a partir do tratamento dos dados experimentais

As áreas específicas BET e externa máximas ocorrem nos materiais secos pelos dois processos após aquecimento a 300°C, e apresentam a mesma ordem de grandeza (BET: 430 m²/g para PBF24m; 447 m²/g para PBF24s). Essa temperatura corresponde à temperatura na qual, nas PBF24 secas pelos dois métodos, começam a ser notados por DRX sinais do início da transição de fase PBF → γ ; em torno dessa temperatura é observado um “cotovelo” na curvas de DTA e DTG.

A partir desses máximos, as áreas específicas BET e externa decrescem de forma monotônica ao longo de todo o intervalo restante de temperaturas de aquecimento.

A alumina- γ está certamente presente, tanto na PBF24m quanto na PBF24s, após aquecimento a 400°C, continuando a ser identificada até 700°C – obter-se-ia alumina- γ ,

[⊗] É importante frisar que a eliminação de microporos não significa supressão de volume poroso – um microporo que aumenta de dimensão não é mais um microporo, e é nesse sentido que está sendo dito que o aumento de dimensões em poros, com a formação de mesoporos, “elimina” microporos. Microporos também podem ser eliminados por um processo de sinterização, e não é disso que se está tratando nessa faixa de temperaturas.

portanto, com áreas específicas elevadas (maiores que $100 \text{ m}^2/\text{g}$) a partir da decomposição térmica de sóis de PBF24, sejam secos ao ar e moídos, sejam secos por nebulização.

Na PBF24s volta a ser notada a presença de microporos a partir de 600°C e até 1000°C , o que não ocorre na PBF24m (observam-se microporos nesse último material somente a 900°C e 1000°C). Pode-se especular que a microporosidade observada a 600°C na PBF24s seria devido ao início da transição $\gamma \rightarrow \delta$, ou então poderia ser ainda causada por perdas de massa que ainda ocorreriam até 700°C (ainda foi detectada perda de massa na ATG da pseudoemita PBF24m entre 500°C e 700°C); o aumento da microporosidade observado a 900°C somente poderia ser devido à transformações que não impliquem em perda de massa (uma vez que praticamente não é observada perda de massa a 900°C), como é o caso da transformação $\delta \rightarrow \theta$. Essas transformações de fase poderiam causar rearranjos atômicos em tal escala que seriam suficientes para criar alguns “vazios” que constituiriam microporos. Contudo, não existem evidências experimentais até o momento para confirmar ou negar essa especulação.

A δ -alumina, que se forma a partir de 800°C nas pseudoemitas PBF24 (não importando o método de secagem), também apresenta área específica elevada (acima de $100 \text{ m}^2/\text{g}$) em toda a faixa de temperatura na qual é estável. O mesmo ocorre com a θ -alumina, que também apresenta tanto na PBF24m quanto na PBF24s áreas superiores a $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

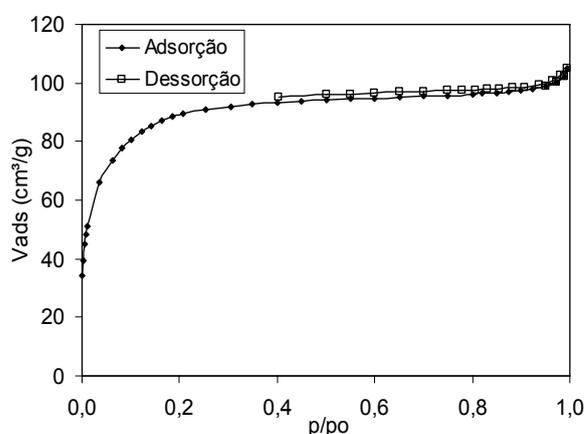
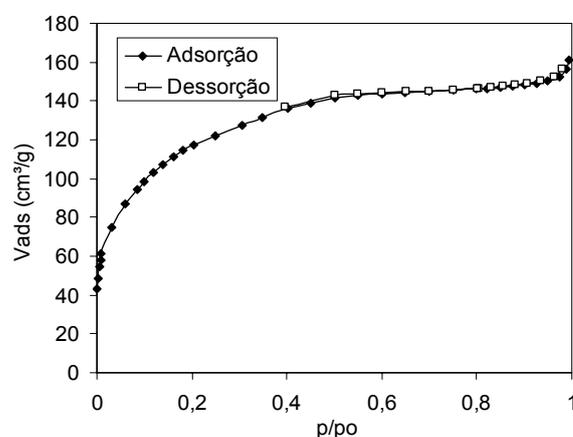
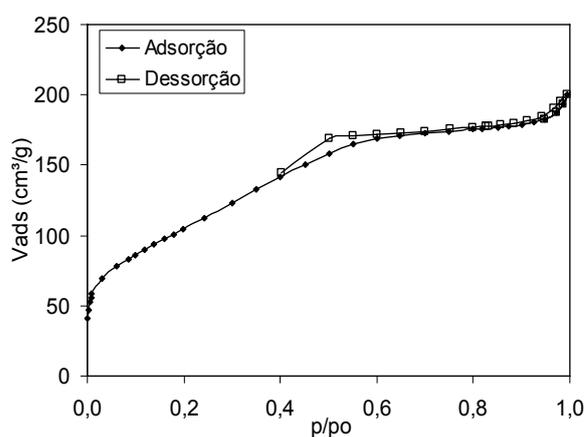
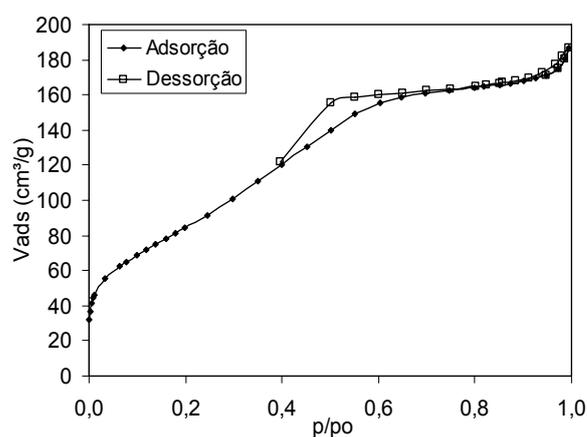
Como já mencionado anteriormente, microporosidade volta a ser observada na PBF24m a 900°C , e tal fato poderia estar ligado à transformação $\delta \rightarrow \theta$. Para essa especulação, também vale o já dito para o caso da PBF24s: não existem evidências experimentais até o momento para confirmar ou negar essa especulação.

A partir de 1100°C , com a consolidação da transformação $\theta \rightarrow \alpha$, não é mais identificada a presença de microporos; nessa faixa de temperatura, os microporos criados em temperaturas anteriores não poderiam desaparecer pelo seu crescimento causado por perda de matéria, nessa faixa de temperatura, os microporos somente seriam eliminados por processos de sinterização. Dessa forma, os microporos, uma vez criados, somente seriam eliminados quando da formação da α -alumina, transição de fase que ocorre conjuntamente a processos significativos de sinterização das partículas da fase α formada, com conseqüente diminuição de área específica e de porosidade. A área específica cai a partir de 1100°C , para valores inferiores a $100 \text{ m}^2/\text{g}$, sendo a queda muito mais importante para a PBF24s. No entanto, é importante salientar o fato de que se obteve α -alumina com área específica muito elevada

(para uma α -alumina), de mais de $50 \text{ m}^2/\text{g}$, por meio da decomposição térmica de PBF24m a 1100°C .

Com a calcinação a 1200°C , conforme esperado, as áreas específicas BET sofrem forte diminuição, chegando a valores inferiores a $10 \text{ m}^2/\text{g}$ para as duas PBF24, não importando o processo de secagem, que, dessa forma, não afeta de forma significativa o valor da área específica depois da formação da fase α .

As isotermas de adsorção/dessorção relativas a PBF24m aquecida entre 200°C e 1100°C são apresentadas a seguir, nas Figuras 66 (a)-(j).

(a) 200°C (b) 300°C (c) 400°C (d) 500°C

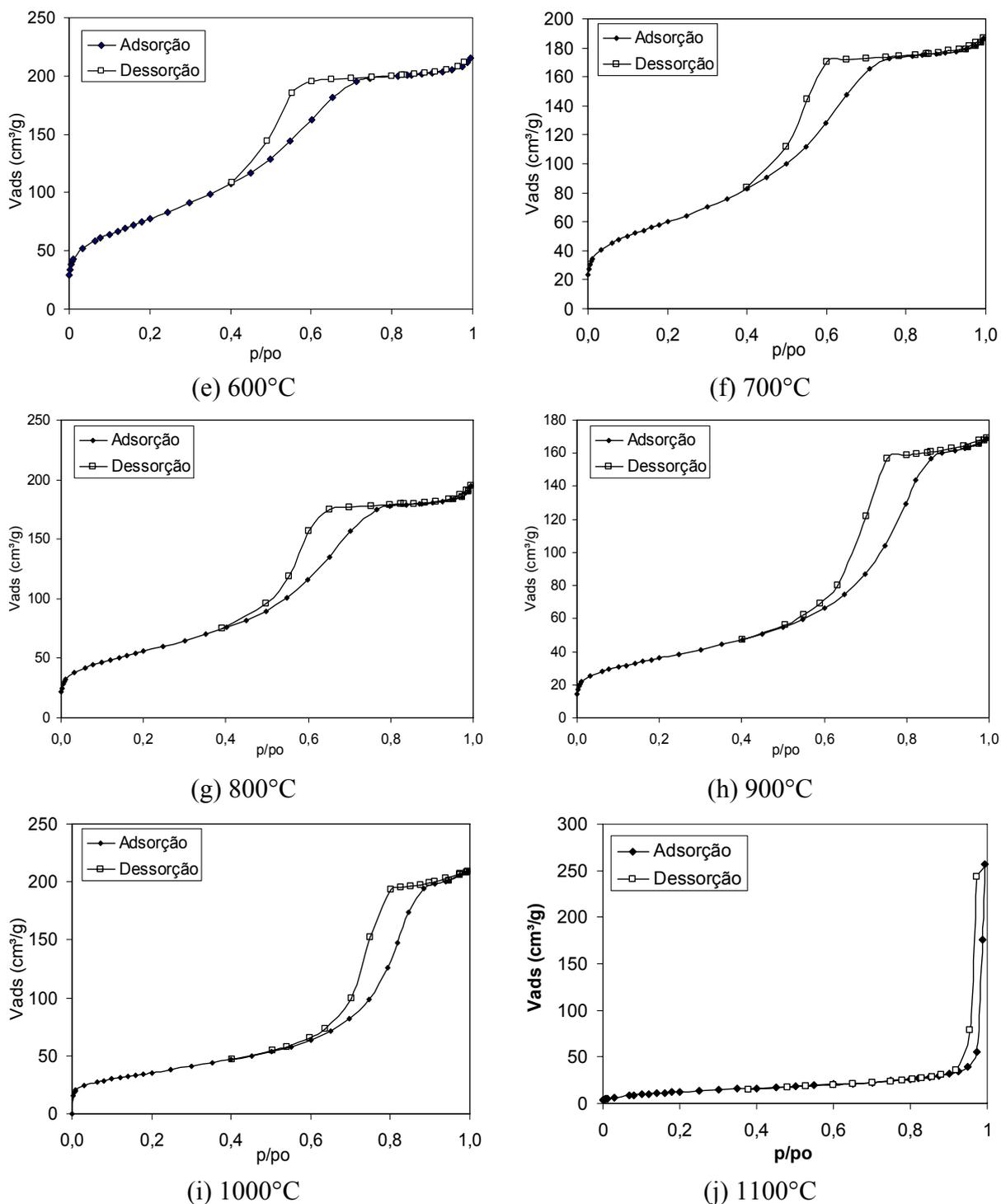


Figura 66. Isotermas de adsorção/dessorção obtidas a partir de PBF24m aquecido de 200°C a 1100°C.

As isotermas de adsorção/dessorção observadas na PBF24m aquecida entre 200°C e 1200°C podem ser classificadas, de acordo com a classificação recomendada pela IUPAC (SING et al., 1985), como é apresentado a seguir.

200°C: a isoterma poderia ser classificada como sendo uma mescla do tipo I – característica de sólido microporoso – com o tipo II, uma vez que não há restrição de adsorção em valores elevados de p/p_0 . Praticamente não é observada histerese, o que tanto pode significar que não existem mesoporos, quanto que o mecanismo de adsorção e dessorção que ocorreria nos eventuais mesoporos existentes é o mesmo, tanto na adsorção, quanto na dessorção, por exemplo, esse seria o caso se os mesoporos tivessem a forma de poros cilíndricos fechados (nesse caso, tanto a adsorção, quanto a dessorção de nitrogênio nos poros seguiriam o mesmo mecanismo, e não seria observada histerese). Não existe um limite superior de adsorção fixo, ou seja, é sempre observada adsorção mesmo em valores de p/p_0 próximos à saturação. Esse fato indica que a fração de área específica devido à área externa aos poros (poros de qualquer tamanho, micro e/ou mesoporos) é significativa em relação à área existente no interior dos poros.

300°C: a isoterma poderia ser classificada como sendo uma mescla do tipo I – característica de sólido microporoso – com o tipo IV, uma vez que não há restrição de adsorção em valores elevados de p/p_0 e uma pequena histerese é observada. O formato da isoterma de adsorção se afasta de um formato em degrau em valores de p/p_0 baixos, que é característico da existência de um grande volume de microporos, o que concorda com o menor valor de microporos calculado por “t-plot” nessa temperatura em relação àquele calculado para o sólido aquecido a 200°C. Não existe um limite superior de adsorção fixo – ou seja, é sempre observada adsorção mesmo em valores de p/p_0 próximos à saturação. Esse fato indica que a fração de área específica devido à área externa aos poros (poros de qualquer tamanho, micro e/ou mesoporos) é significativa em relação à área existente no interior dos poros.

400°C e 500°C: na PBF24m aquecida a 400°C e 500°C, as isotermas observadas poderiam ser classificadas como sendo do tipo **IV**, uma vez que sempre é observada uma histerese, sendo esta um misto entre o tipo H2 e o tipo H4. O tipo H4 é caracterizado pela ausência de limitação de adsorção de nitrogênio em valores elevados de p/p_0 ; já o tipo H2 corresponde, segundo a referência da IUPAC que vem sendo usada como base para a interpretação, a materiais constituídos de aglomerados de partículas onde o sistema de poros é particularmente difícil de interpretar, podendo corresponder a poros onde o diâmetro interno é menor do que a abertura (chamados na literatura de poros do tipo “*ink bottle*”), ou então a um sistema poroso onde existam interconexões entre os poros; um sistema de poros como tal não é difícil de ser imaginado para um aglomerado de fibrilas. Não existe um limite superior de

adsorção fixo, ou seja, é sempre observada adsorção mesmo em valores de p/p_0 próximos à saturação. Esse fato indica que a fração de área específica devido à área externa aos poros (poros de qualquer tamanho, micro e/ou mesoporos) é significativa em relação à área existente no interior dos poros.

600°C-1000°C: as isotermas apresentam histereses que são mais próximas do tipo H2, com faixas de p/p_0 bem definidas nas quais ocorre a histerese, e sem restrição de adsorção para valores elevados de p/p_0 ; a forma das isotermas indica que distribuições de poros com tamanhos relativamente bem definidos existem nesses materiais, o que será mostrado através das curvas de distribuição de volume de nitrogênio em relação ao diâmetro de poros que serão apresentadas na Figura 67. Não existe um limite superior de adsorção fixo, ou seja, é sempre observada adsorção mesmo em valores de p/p_0 próximos à saturação. Esse fato indica que a fração de área específica devido à área externa aos poros (poros de qualquer tamanho, micro e/ou mesoporos) é significativa em relação à área existente no interior dos poros.

1100°C: a isoterma apresenta histerese do tipo H1, característica de distribuição de poros bem definida; como a histerese aparece em valores elevados de p/p_0 , os poros são grandes (ver Figura 67).

Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (BJH - dessorção de nitrogênio (SING et al., 1985)) para alguns dos materiais produzidos a partir da decomposição térmica da PBF24m são exibidas na Figura 67. Essas curvas são apresentadas a fim de evidenciar as distribuições de poros (excetuando-se microporos) nos materiais obtidos a partir de aquecimentos nas diversas temperaturas.

A Figura 67 não apresenta as distribuições para a PBF24m aquecida entre 200°C e 500°C, não são observadas populações de poros definidas em nenhuma das PBF24m aquecidas nessa temperaturas (é importante ressaltar: poros com as dimensões passíveis de serem analisadas através do método BJH aplicado à isoterma de dessorção).

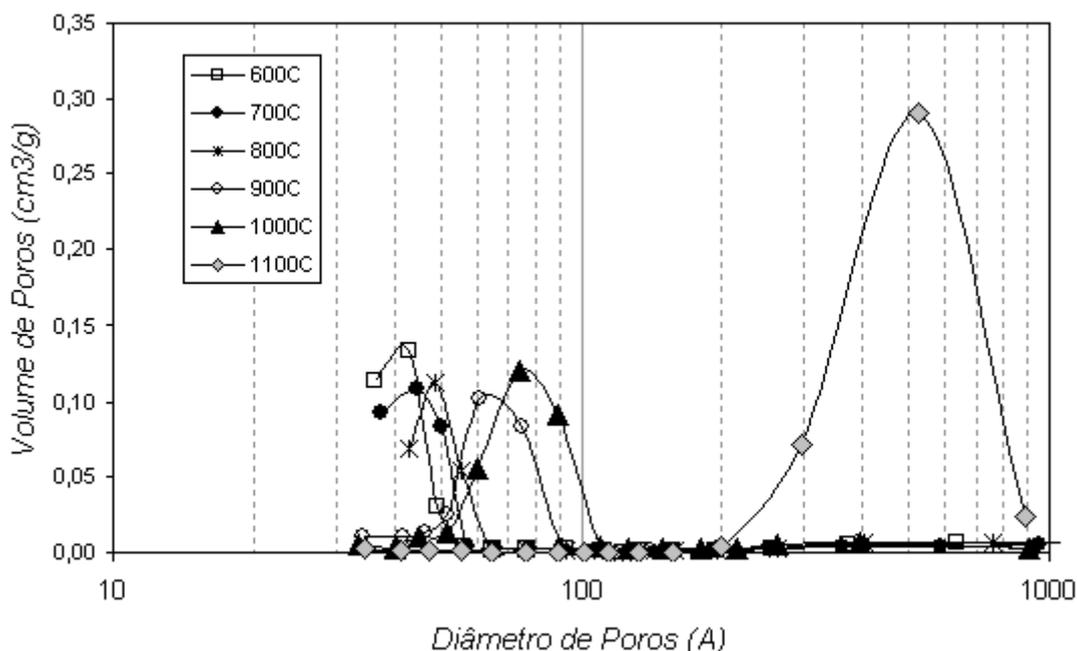
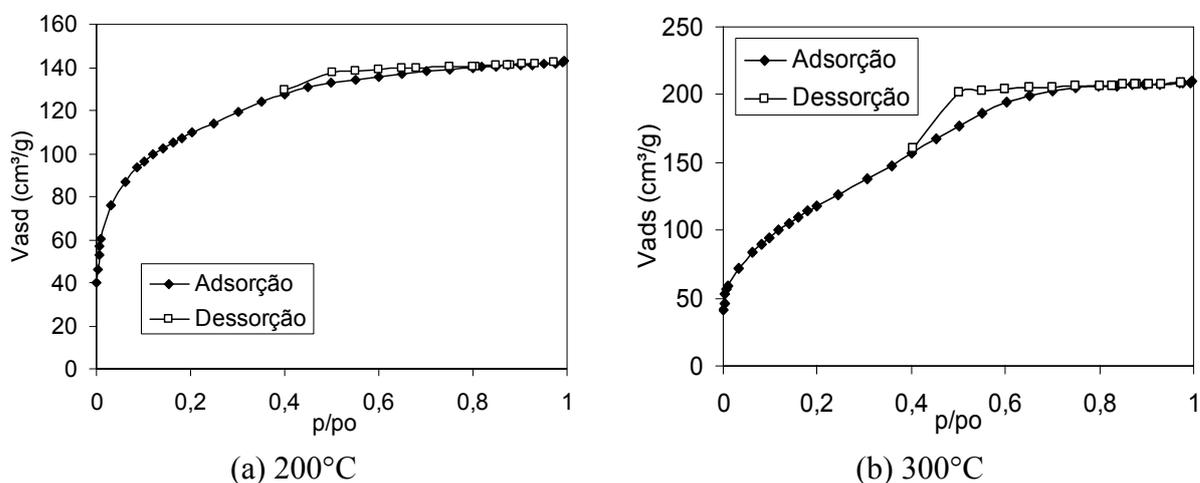
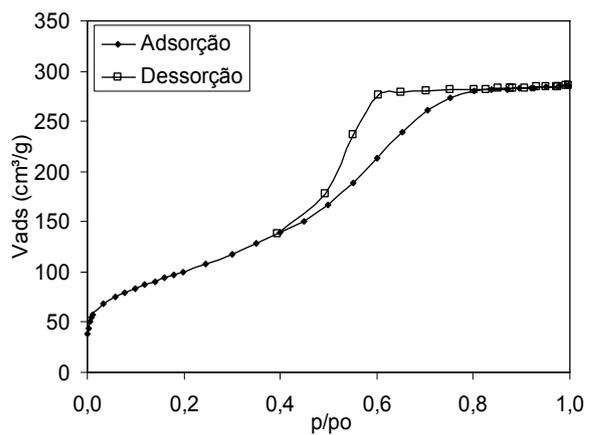


Figura 67. Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (obtidas a partir do tratamento dos dados das isotermas de dessorção de nitrogênio utilizando o método BJH) para materiais produzidos a partir de calcinação da PBF24m.

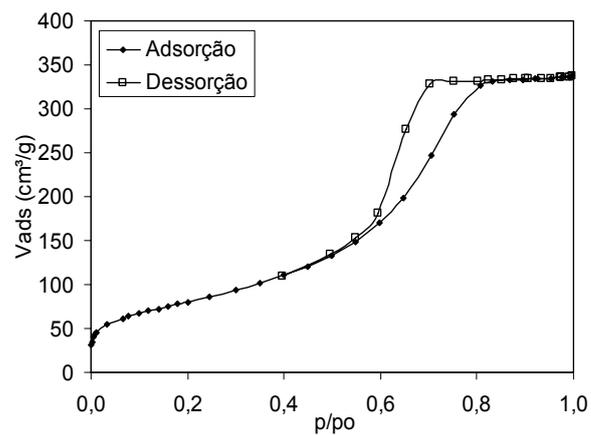
Na Figura 67 pode ser visto que a partir de 600°C há distribuições de poros monomodais, com valores de dimensões de poros nos máximos das distribuições bem definidas, e ligeiramente crescentes com o aumento da temperatura. Essas dimensões permanecem inferiores a 100 Å enquanto não acontece a transformação $\theta \rightarrow \alpha$ (1100°C), o que aumenta bruscamente o valor do máximo da distribuição.

As isotermas de adsorção/dessorção relativas a PBFs aquecida entre 200°C e 1100°C são apresentadas a seguir, nas Figuras 68 (a)-(j).

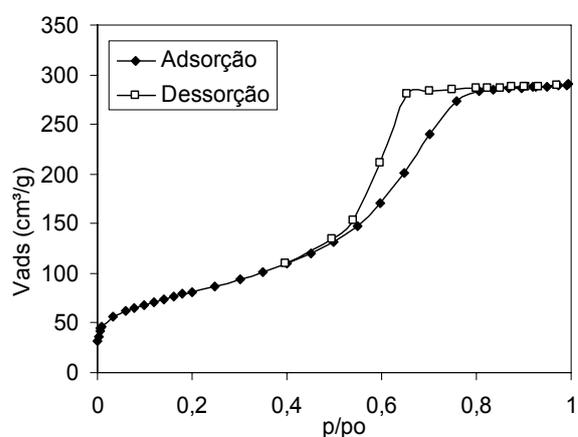




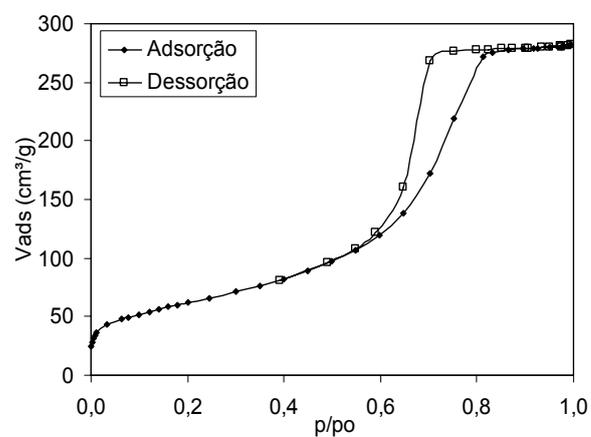
(c) 400°C



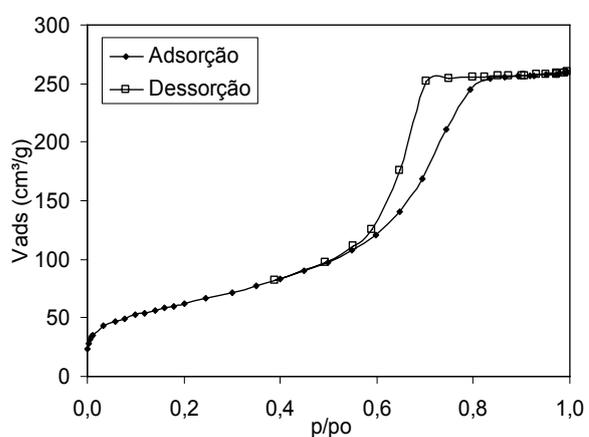
(d) 500°C



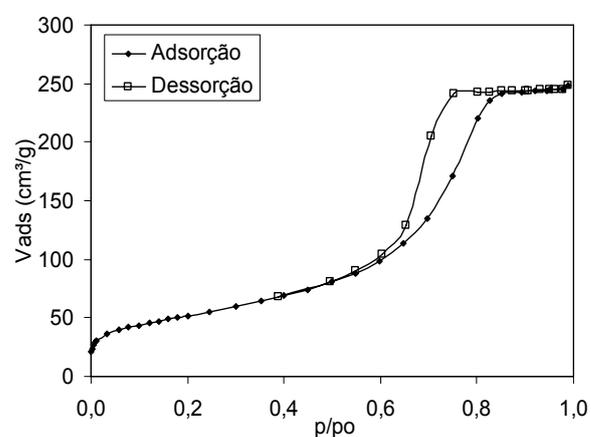
(e) 600°C



(f) 700°C



(g) 800°C



(h) 900°C

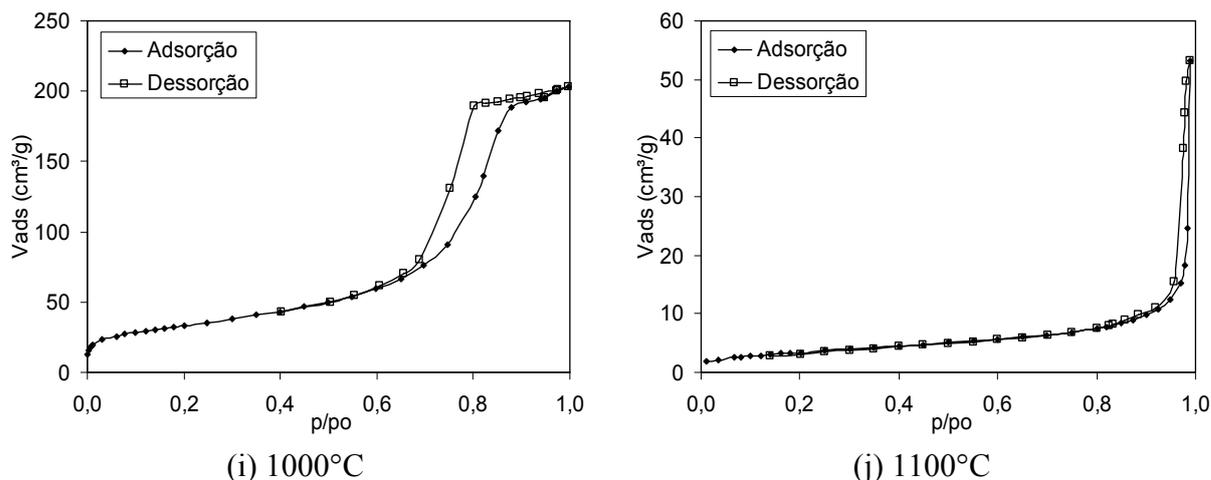


Figura 68. Isothermas de adsorção/dessorção obtidas a partir de PBF24s aquecido de 200°C a 1100°C.

As isothermas de adsorção/dessorção observadas na PBF24s aquecida entre 200°C e 1100°C podem ser classificadas, de acordo com a recomendação da IUPAC (SING et al., 1985), da forma que será apresentada a seguir.

200°C: a isoterma de adsorção apresenta um valor significativo de volume de nitrogênio adsorvido em valores baixos de p/p_0 , indicativo da presença de microporos, parecendo uma isoterma do tipo I nessa faixa de valores de p/p_0 . No entanto, a isoterma não pode ser classificada como sendo do tipo I uma vez que não há um patamar na curva de adsorção após o preenchimento dos microporos – ao contrário, a isoterma de adsorção mostra volumes adsorvidos crescentes com p/p_0 , indicando a presença de mesoporos. A isoterma, portanto, é classificada como sendo do tipo IV, por apresentar uma histerese. Esta, por sua vez, poderia ser classificada como sendo do tipo H2; o final da isoterma de adsorção inclinado indica uma população de poros que podem ter diâmetros numa faixa relativamente larga (o ramo descendente da isoterma de dessorção mais próximo da vertical indicaria uma população com diâmetros de poros bem definidos). Como se sabe que as partículas primárias são fibrilares (por MEV), o sistema poroso poderia ter a forma de canais entre as fibrilas, com diâmetros variados e com interconexões entre eles – um sistema poroso como esse resultaria em uma histerese como a observada. A existência de um limite superior de adsorção – acima de um determinado valor de p/p_0 não é mais observada uma adsorção significativa (a isoterma de adsorção é praticamente horizontal) – indica a existência de um limite superior de diâmetro de poros, e indica que é no interior dos poros que se concentra a fração mais significativa da área específica.

300°C: a isoterma é do tipo IV, e a histerese, também de tipo H2, é mais pronunciada do que a observada a 200°C, mantendo ainda o ramo descendente da isoterma de dessorção uma inclinação tal que permite dizer que a distribuição de poros não apresenta um volume de poros característico, se estendendo numa faixa ampla de valores. A interpretação a respeito do sistema poroso que pode existir nesse sólido é a mesma apresentada para o material aquecido a 200°C. A existência de um limite superior de adsorção, acima de um determinado valor de p/p_0 não é mais observada uma adsorção significativa (a isoterma de adsorção é praticamente horizontal), indica a existência de um limite superior de diâmetro de poros, sendo representativo de que é no interior dos poros que se concentra a fração mais significativa da área específica.

400°C-900°C: todas as isotermas nessa faixa de temperaturas são características do tipo IV, com histereses do tipo H2. Os ramos descentes da isoterma de dessorção são mais próximos da vertical, indicando que existe uma distribuição de tamanho de poros mais definida na PBF24s aquecida nessas temperaturas; isso pode ser notado na Figura 69 que será apresentada a seguir. Somente com os resultados de adsorção, não é possível ter uma definição a respeito da geometria dos sistemas de poros presentes nesses materiais: de acordo com as imagens de MEV, poder-se-ia especular que os poros poderiam ser cilíndricos ou em fenda, idealmente radiais ao longo das partículas esféricas da PBF24s. A existência de um limite superior de adsorção, acima de um determinado valor de p/p_0 não é mais observada uma adsorção significativa (a isoterma de adsorção é praticamente horizontal), indica a existência de um limite superior de diâmetro de poros, sendo representativo também de que é no interior dos poros que se concentra a fração mais significativa da área específica.

1000°C: a isoterma nessa temperatura é similar àquelas observadas entre 400°C e 900°C (tipo IV; histerese H2), a menos do fato de que a área relacionada às superfícies que não constituem superfícies internas de poros aparentemente é mais significativa em relação à área específica total, em valores elevados de p/p_0 , a isoterma de adsorção não é mais horizontal, apresentando certa inclinação.

1100°C: a isoterma nessa temperatura é do tipo IV, mas o ciclo de histerese é do tipo H1, característico de poros com dimensões bem definidas – por exemplo, poros cilíndricos abertos nos dois lados ou poros existentes entre aglomerados de partículas com formas e dimensões bem definidas apresentam esse tipo de histerese. A histerese se apresenta em valores elevados de p/p_0 , o que é indicativo da presença de poros com diâmetros elevados.

Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (BJH - dessorção de nitrogênio – (SING et al., 1985)) para alguns dos materiais produzidos a partir

da calcinação da PBF24s são dadas na Figura 69. Essas curvas são apresentadas a fim de evidenciar as distribuições de poros (excetuando-se microporos) nos materiais obtidos a partir de aquecimentos nas diversas temperaturas.

A Figura 69 não apresenta as distribuições para a PBF24s aquecida a 200°C e 300°C, não são observadas populações de poros definidas em nenhuma das PBF24s aquecidas nessa temperaturas (é importante destacar: poros com as dimensões passíveis de serem analisadas através do método BJH aplicado à isoterma de dessorção).

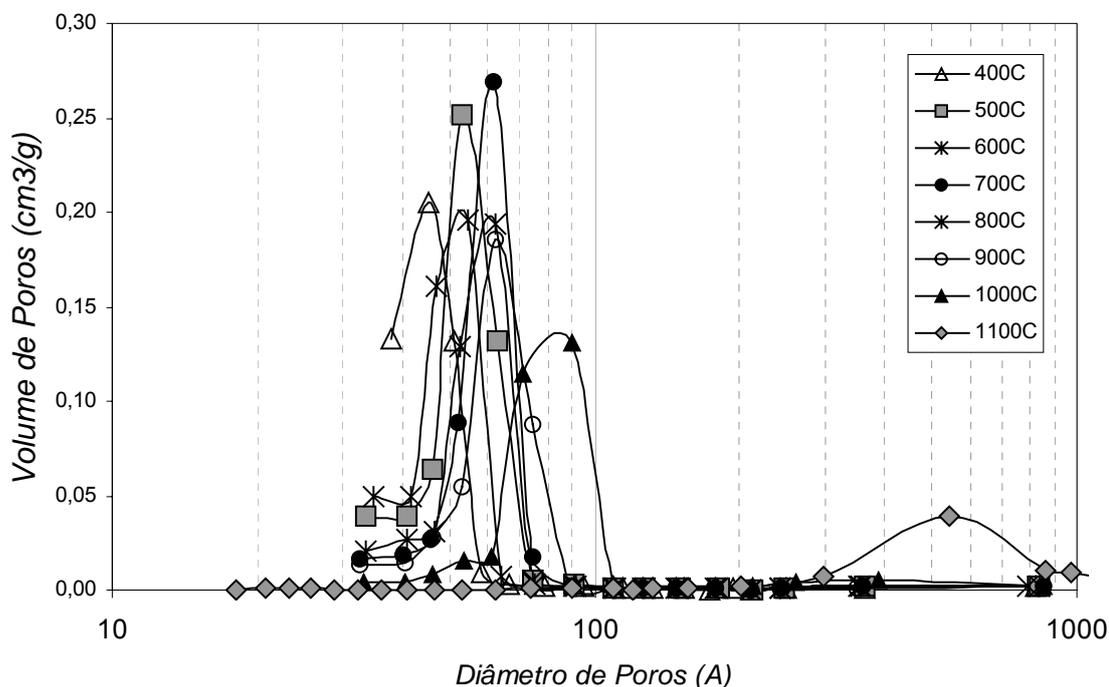


Figura 69. Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (obtidas a partir do tratamento dos dados das isotermas de dessorção de nitrogênio utilizando o método BJH) para materiais produzidos a partir de calcinação da PBF24s.

Na Figura 69 pode ser notado que a partir de 400°C as distribuições de volume de poros são monomodais, com valores de dimensões de poros nos máximos das distribuições bem definidas. Entre 400°C e 900°C esses valores de diâmetro correspondentes aos máximos nas distribuições de volume de poros se situam numa faixa estreita, entre 40 Å e 60 Å. Após aquecimento a 1000°C, o valor do máximo aumenta para algo em torno de 90 Å. O valor do diâmetro no máximo das distribuições permanece inferior a 100 Å enquanto não acontece a transformação $\theta \rightarrow \alpha$ (1100°C), o que aumenta bruscamente o valor do diâmetro correspondente ao máximo da distribuição para mais de 500 Å.

Comparando os gráficos das Figuras 67 (relativos à PBF24m) e 69 (relativos à PBF24s), pode-se dizer que nas temperaturas nas quais ainda não existe a presença de α -alumina, os volumes de mesoporos são mais importantes nos materiais produzidos a partir da PBF24 seca por nebulização do que na PBF24 seca ao ar. Poder-se-ia interpretar essa observação dizendo que há mais “volumes mesoporosos” por unidade de massa nos materiais secos por nebulização do que nos materiais secos ao ar, o que é coerente com os processos de secagem e com as imagens obtidas por MEV. Com a calcinação a 1100°C e a conseqüente formação de α -alumina, o material PBF24m, mais compacto de início, apresenta a formação de um volume de poros grandes (da ordem de 500 Å) maior do que o observado no material seco por nebulização; essa observação poderia ser explicada se for considerado que os poros originalmente presentes no material seco por nebulização poderiam estar desaparecendo na transição $\theta \rightarrow \alpha$.

Nas Figuras 70 e 71 são apresentadas micrografias de varredura respectivamente da PBF24m e da PBF24s aquecidas a 1000°C. Em ambas as figuras observa-se o pseudomorfismo das partículas de α -alumina obtidas a partir do precursor, uma vez que a forma das partículas originais não é perdida mesmo após aquecimento a 1000°C.

Em ambas as figuras são constatadas na superfície das partículas a presença de microestruturas, as quais não eram visíveis em materiais aquecidos em temperaturas mais baixas, nem nas partículas originais: essas microestruturas são resultado da formação de α -alumina. Essa microestrutura apresenta a morfologia em “Y” observada em α -alumina por diversos autores (SOUZA SANTOS, H.; TOLEDO, 1994; DJURICIC et al., 1997; BADKAR; BAILEY, 1976). No caso da PBF24m, a estrutura é notada em toda a superfície de algumas partículas, enquanto na PBF24s, somente em algumas áreas de poucas partículas. Essa observação é consistente com os dados de DRX, que mostram que na PBF24m aquecida a 1000°C a α -alumina já é a fase predominante, enquanto no caso da PBF24s a curva de DRX do material aquecido a 1000°C apresenta somente as raias mais intensas da α -alumina, indicando que nessa temperatura a transformação está apenas começando.

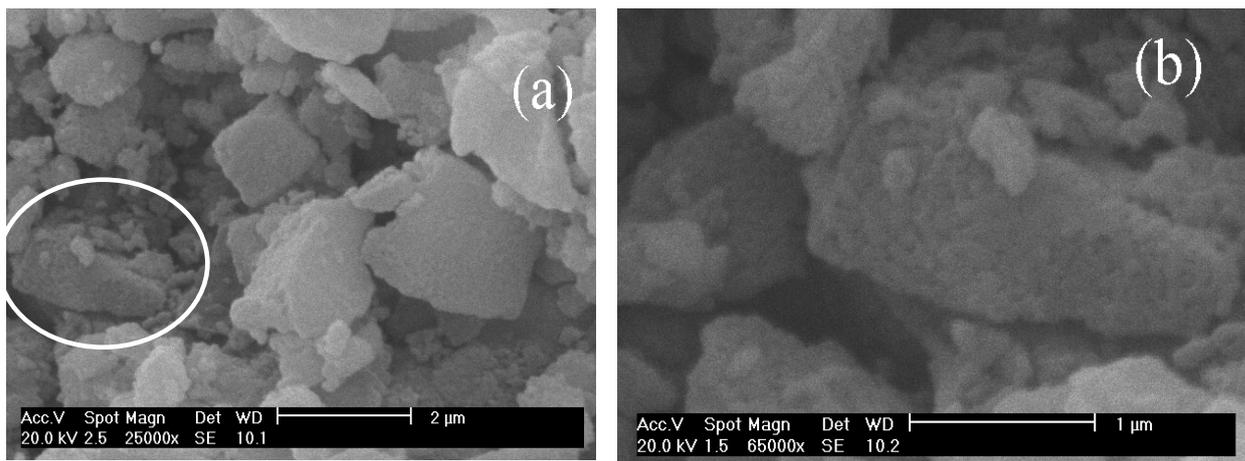


Figura 70. Micrografias de varredura de aglomerado de partículas de PBF24m moída e aquecida a 1000°C: (a) conjunto de partículas; (b) detalhe da partícula indicada em (a), com superfície apresentando microestrutura em “Y”.

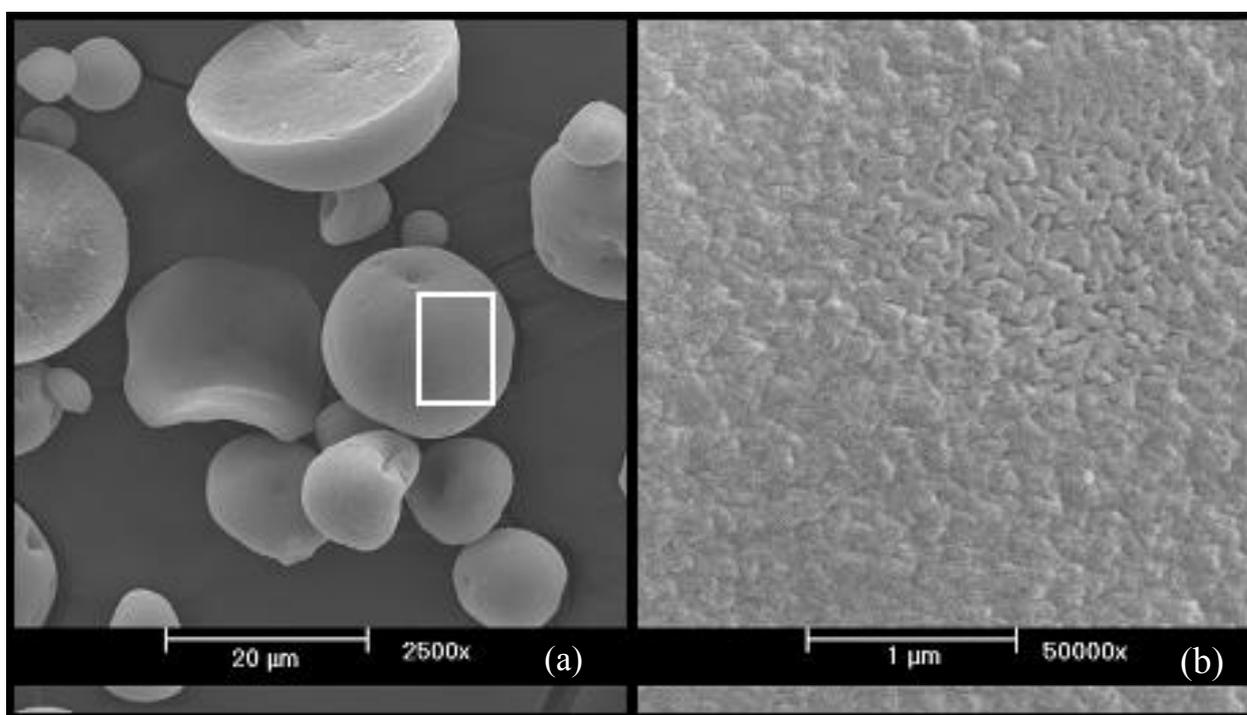


Figura 71. Micrografias de varredura de partículas de PBF24s aquecidas a 1000°C: (a) partículas; (b) detalhe da partícula apresentada em (a), com superfície apresentando uma região com microestrutura em “Y”.

Nas Figuras 72 e 73 são apresentadas micrografias de varredura respectivamente da PBF24m e da PBF24 aquecidas a 1100°C. Em ambas as imagens observam-se o pseudomorfismo das partículas de α -alumina obtidas a partir do precursor, uma vez que a forma das partículas originais não é perdida mesmo após aquecimento a 1100°C.

Também após o aquecimento a 1100°C constata-se a presença de microestruturas na superfície das partículas de PBF24m e PBF24s que apresentam o formato em “Y” relativa à

α -alumina. Nessa temperatura, nos materiais secos das duas maneiras, observa-se a superfície das partículas completamente coberta com a estrutura em “Y”.

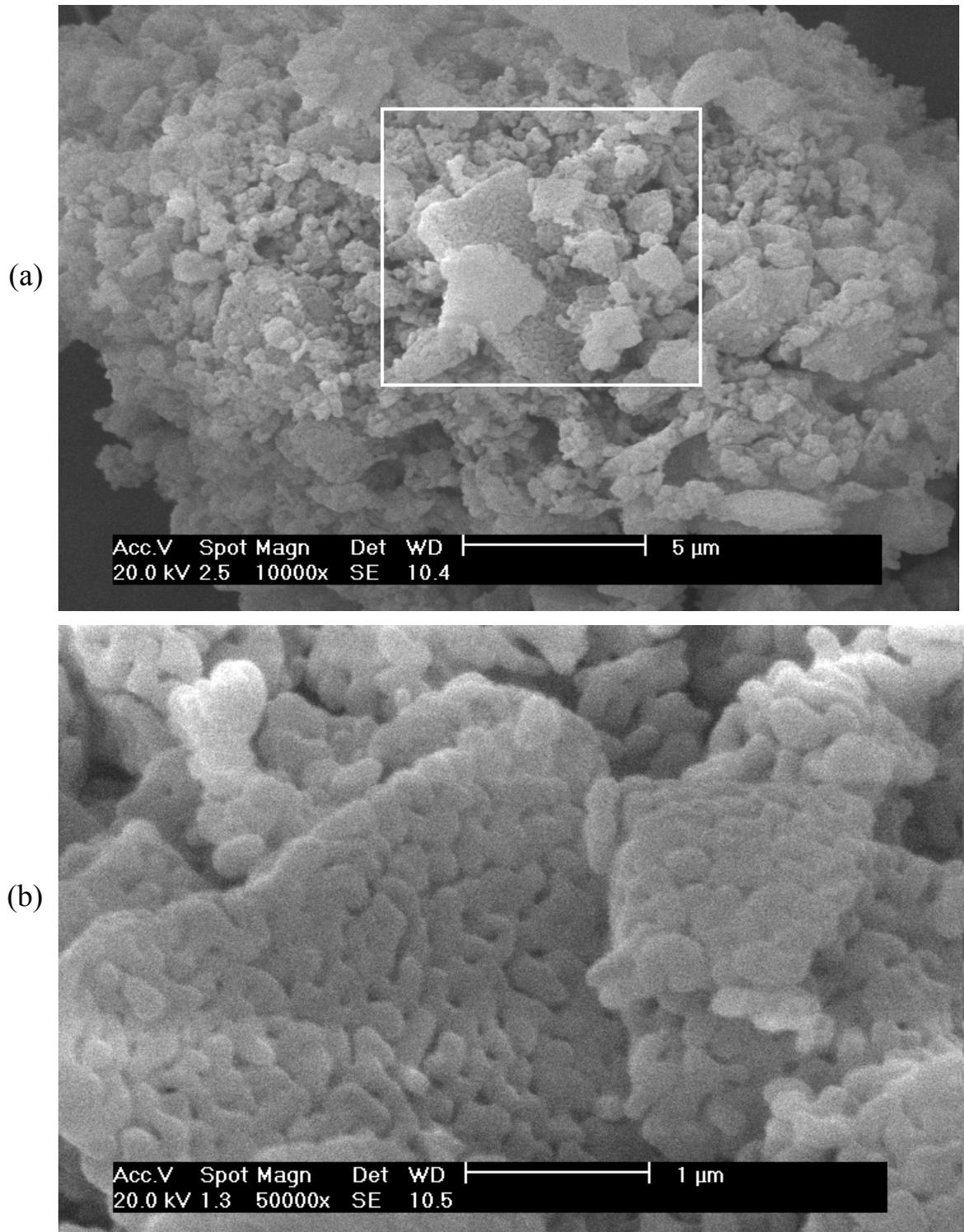


Figura 72. Micrografias de varredura de PBF24m aquecida a 1100°C: (a) conjunto de partículas; (b) detalhe da partícula indicada em (a), com superfície apresentando microestrutura em “Y”.

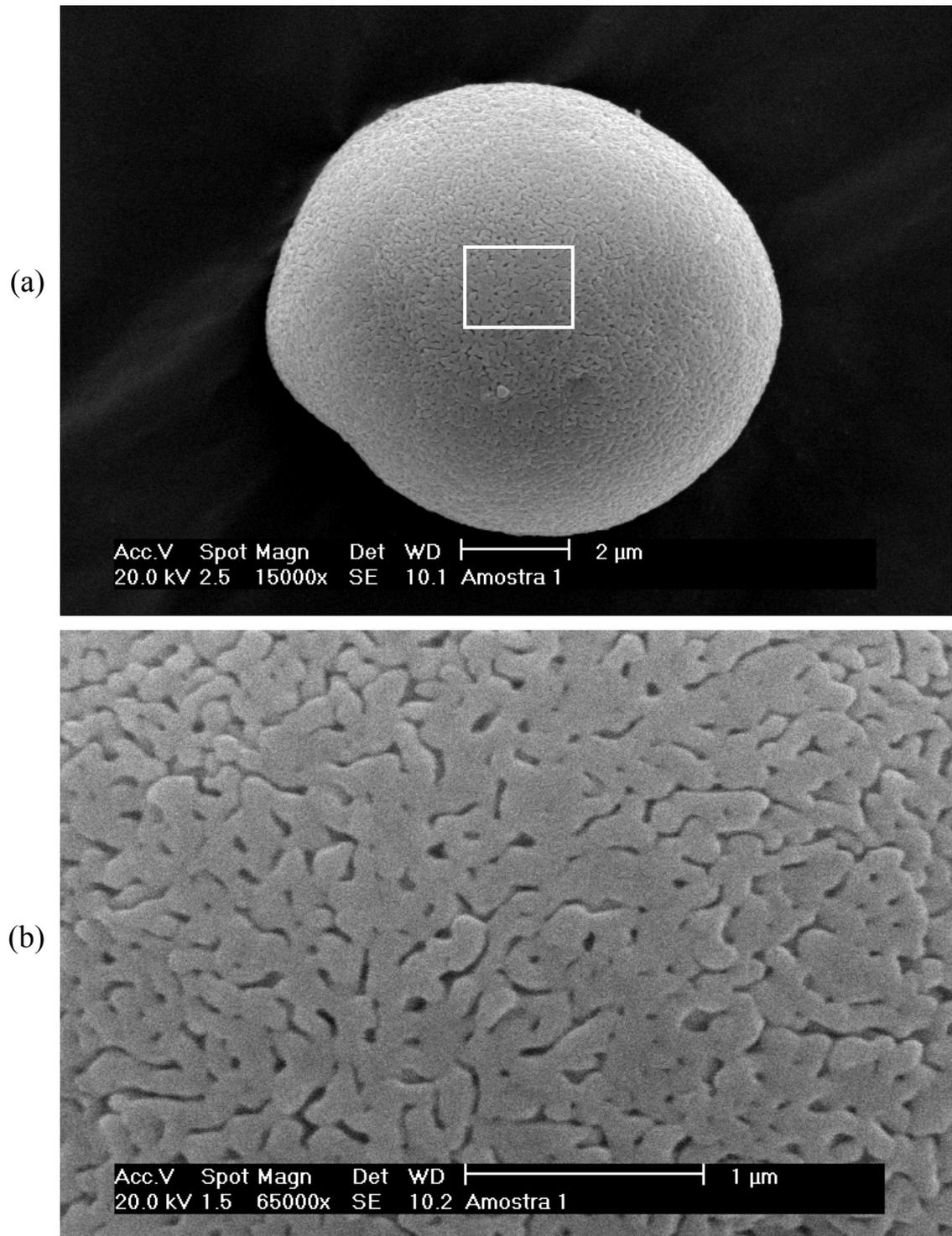


Figura 73. Micrografias de varredura de PBF24s aquecida a 1100°C: (a) partícula esférica de PBF24s; (b) detalhe da partícula em (a), com superfície apresentando microestrutura em “Y”.

4.4.2. Pseudoboemita fibrilar envelhecida por 48 h

Uma micrografia eletrônica de varredura de partículas originais (não aquecidas) de pseudoboemita fibrilar, envelhecida por 48 h e seca ao ar (PBF48m), é mostrada na Figura 74. Imagens de MEV de partículas obtidas pela secagem do mesmo sol envelhecido por 48 h e seco por nebulização (PBF48s) são apresentadas na Figura 75 (a)-(d).

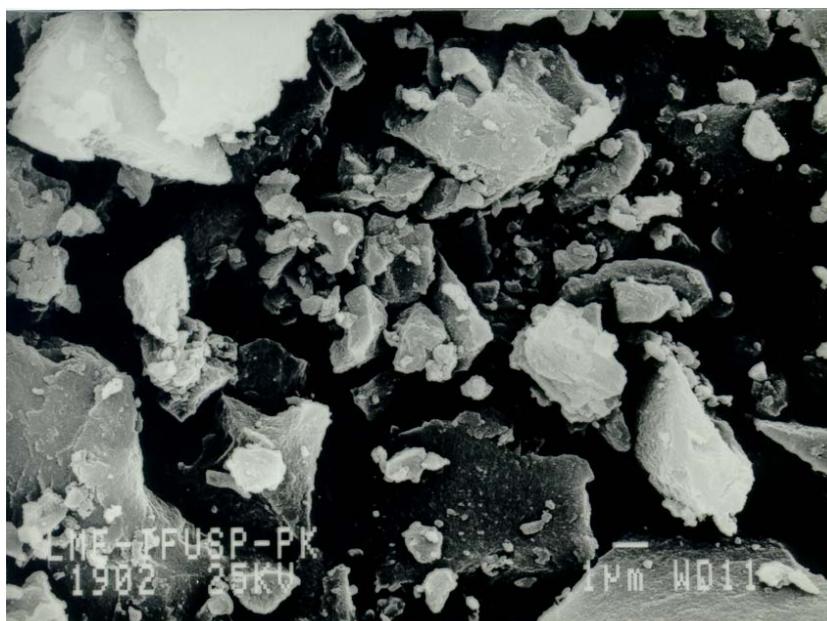
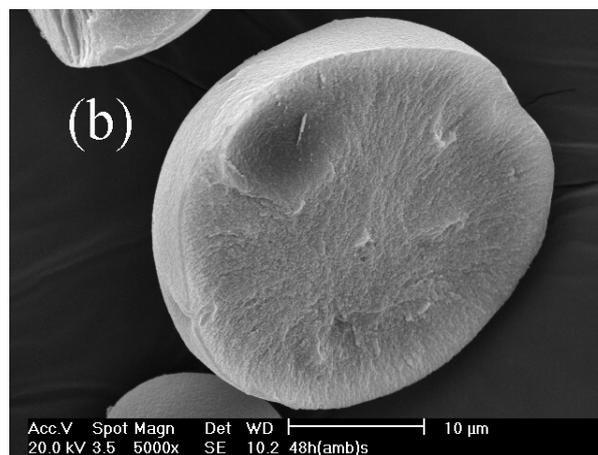
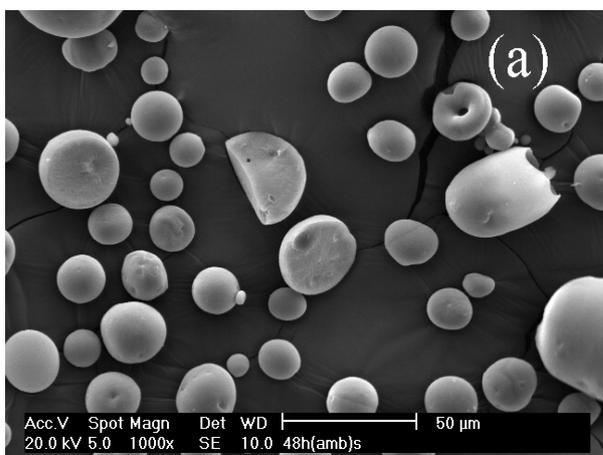


Figura 74. Micrografia de varredura de pó de PBF48m original. (ROCHA; 2004).



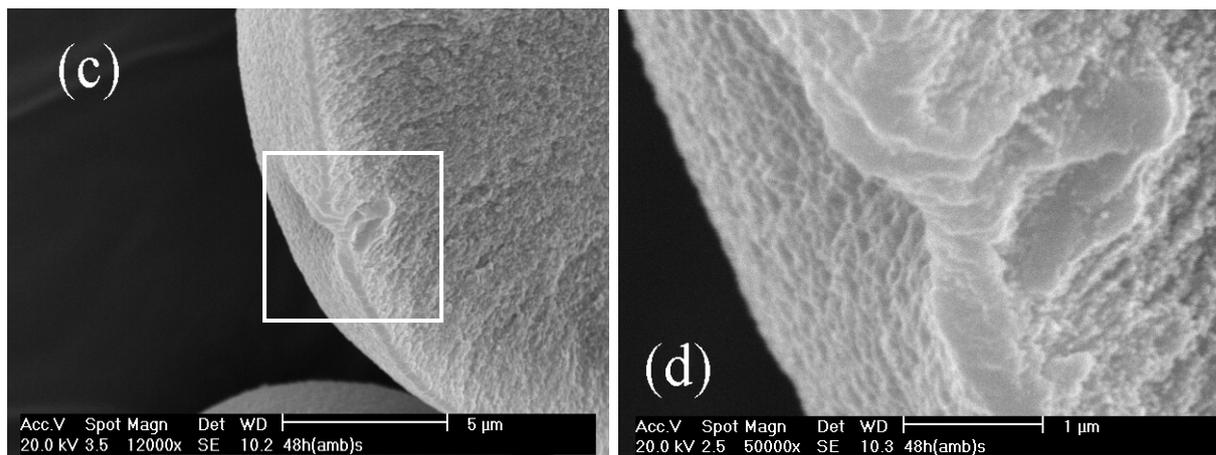


Figura 75. Micrografias de varredura de partículas de PBF48s original. (a) Partículas de PBF48s; (b) Partícula fragmentada mostrando a estrutura interna; (c) Detalhe da partícula em (b), mostrando a estrutura interna em maior aumento; (d) Maior aumento do detalhe mostrado em (c).

Embora não seja apresentado detalhe da superfície das partículas apresentadas na Figura 74, a superfície dos fragmentos de PBF48m moída, da mesma forma que no caso da PBF24m, apresenta um aspecto vítreo, com superfície lisa onde não é notada nenhuma microestrutura superficial. As fibrilas que existem no sol envelhecido por 48 h (ver Figura 52), embora maiores do que as do sol envelhecido por 24 h, ainda são pequenas demais para que seja percebido qualquer tipo de microestrutura que eventualmente exista.

Na Figura 75 são apresentadas as partículas que são obtidas através da secagem por nebulização (“*spray drying*”) do sol envelhecido por 48 h (PBF48s). Da mesma forma que no caso da PBF24s, as partículas apresentam-se como esferas aparentemente maciças, e a textura fibrilar não é observável na superfície interna em esferas fraturadas ou em suas superfícies externas. A interpretação da morfologia observada é a mesma já mencionada no caso da PBF24s.

Nas Figuras 76, 77 e 78 são apresentadas curvas de DRX da PBF48m moída original (ambiente) e aquecida entre 200°C e 1400°C.

A curva de DRX da PBF48m original, apresentada na Figura 76, mostra a reflexão d_{020} típica da pseudoboemita a aproximadamente 6,40 Å ($2\theta = 13,8^\circ$). Aparecem também todas as reflexões da pseudoboemita. Após aquecimento a 200°C, todas as reflexões da pseudoboemita permanecem; a curva da PBFm aquecida a 300°C é similar àquela observada a 200°C, sendo observada uma perda de intensidade depois do aquecimento a 300°C.

A partir de 400°C surgem reflexões da γ -alumina. Também a 400°C e a 500°C aparece uma reflexão em ângulos baixos, correspondendo a aproximadamente 36 Å ($2\theta = 2,5^\circ$), essa

reflexão é devido a uma “superestrutura” formada pelas fibrilas: um arranjo ordenado em paralelo das fibrilas no material seco ao ar.

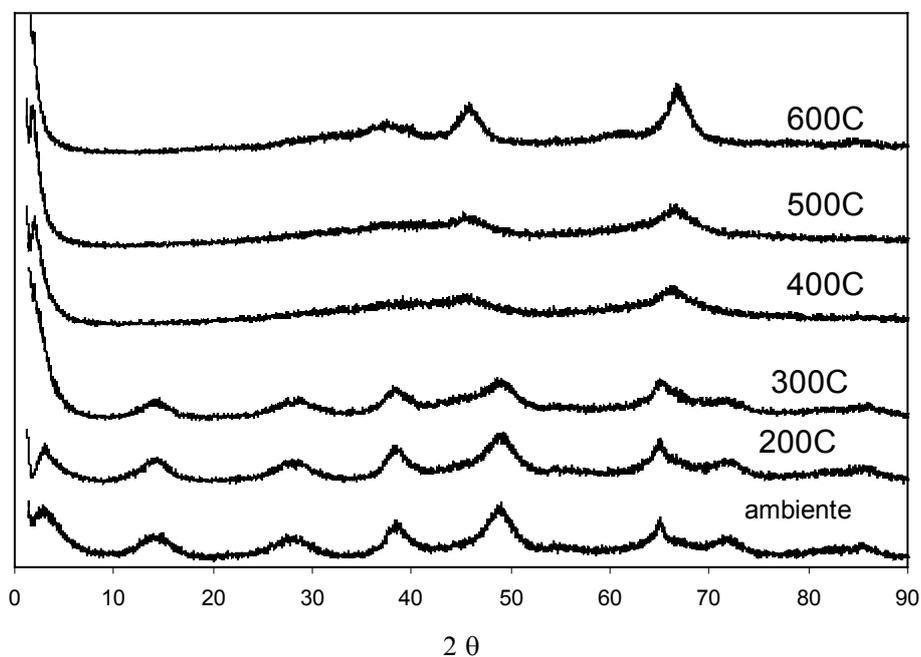


Figura 76. Curvas de DRX da PBF48m original (ambiente) e aquecida entre 200°C e 600°C (ROCHA, 2004).

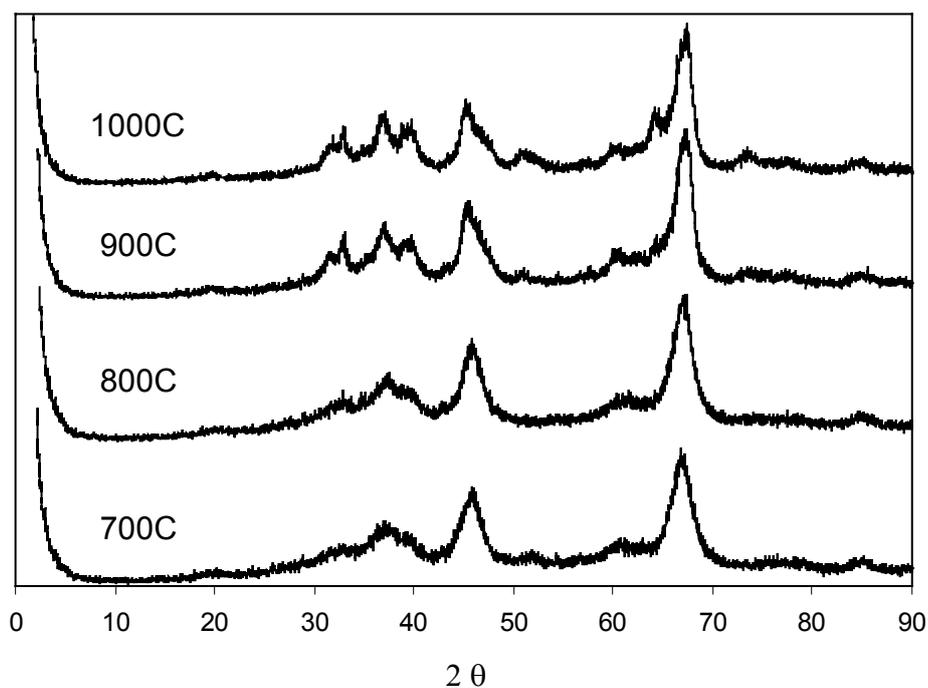


Figura 77. Curvas de DRX da PBF48m aquecida entre 700°C e 1000°C (ROCHA, 2004).

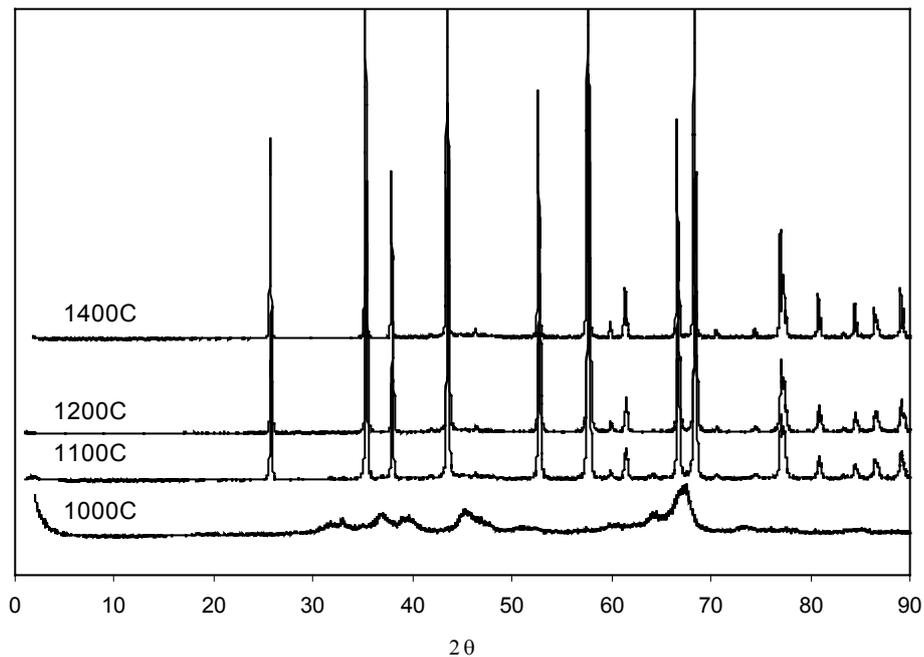


Figura 78. Curvas de DRX da PBF48m original (ambiente) e aquecida entre 1000°C e 1400°C (ROCHA, 2004).

As reflexões observadas a 400°C se mantêm até 700°C, quando a curva DRX indica que aconteceu a transição $\gamma \rightarrow \delta$. A 900°C é observada a transição $\delta \rightarrow \theta$. A 1000°C, as reflexões mais intensas ainda são as da θ -alumina. A partir de 1100°C, somente as reflexões da α -alumina são observadas.

Segundo a DRX, a PBF48m evolui com o aquecimento segundo a seqüência de transformações de fases apresentada na Figura 79.

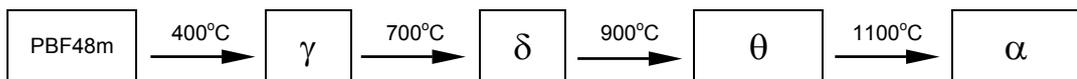


Figura 79. Representação esquemática da seqüência de transformações de fases das aluminas obtidas a partir da PBF48m.

Nas Figuras 80 e 81 são apresentadas curvas de DRX da PBF48s original (ambiente) e aquecida entre 200°C e 1400°C.

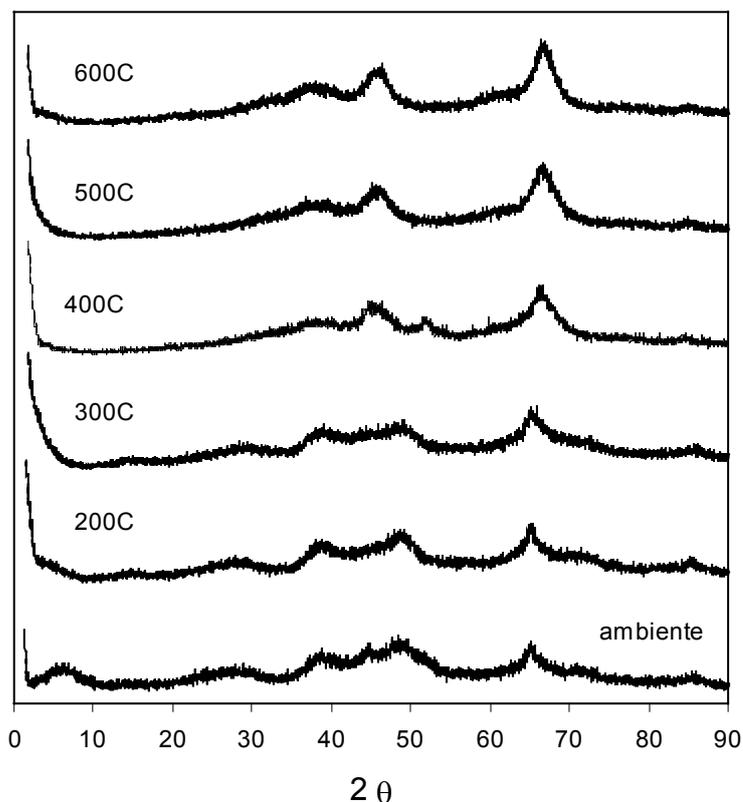


Figura 80. Curvas de DRX da PBF48s original (ambiente) e aquecida entre 200°C e 600°C (ROCHA, 2004).

A curva DRX da amostra original da PBF48s apresentada na Figura 80 não mostra a reflexão d_{020} típica da pseudoboemita, como ocorre na pseudoboemita envelhecida por 24 h; no entanto, aparecem algumas bandas um pouco mais definidas em regiões onde se esperaria encontrar as reflexões da pseudoboemita, ao contrário do que ocorre na pseudoboemita envelhecida por 24 h. Com o aquecimento a 300°C, a banda a ângulo baixo desaparece, e as outras bandas presentes a 200°C (que seriam relacionadas à pseudoboemita) permanecem.

Contrariamente ao observado na PBF48m, não aparece a partir de 400°C uma reflexão em ângulos baixos, correspondendo a aproximadamente 36 Å ($2\theta = 2,5^\circ$).

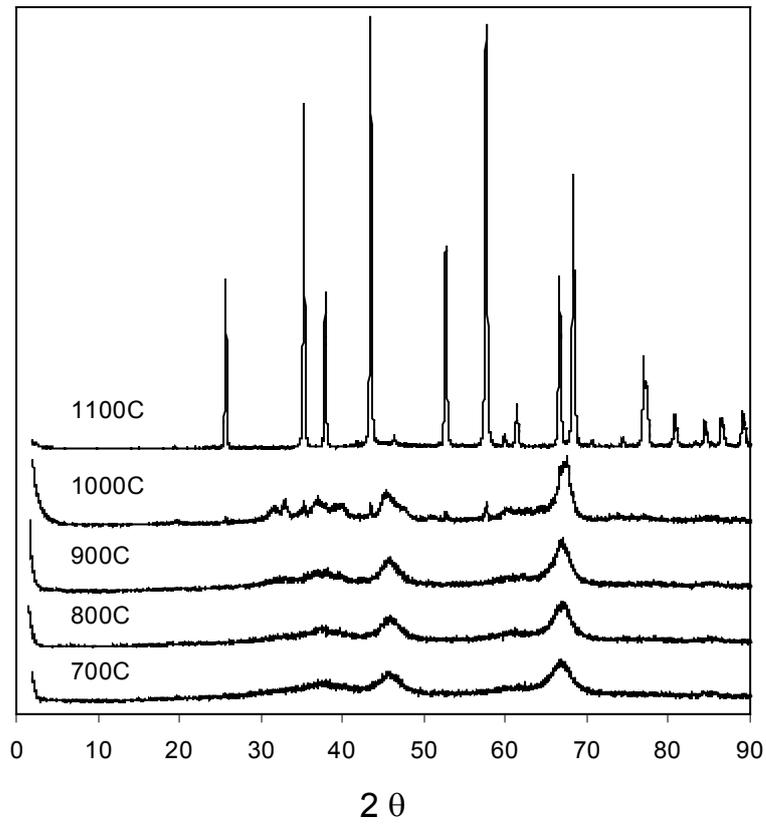


Figura 81. Curvas de DRX da PBF48s aquecida entre 700°C e 1100°C.

Da mesma forma que na PBF48m, a partir de 400°C aparecem as reflexões da γ -alumina. A evolução de 400°C a 700°C observada na PBF48s é similar àquela observada na PBF48m: a 700°C acontece a transição $\gamma \rightarrow \delta$ e a 900°C aparecem as reflexões da θ -alumina. A 1000°C, as reflexões mais intensas são as da θ -alumina, e a essa temperatura começam a aparecer as raias mais intensas da α -alumina. A partir de 1100°C aparecem somente as reflexões da α -alumina.

Segundo a DRX, a PBF48s evolui com o aquecimento segundo a seqüência de transformações de fases apresentada na Figura 82.

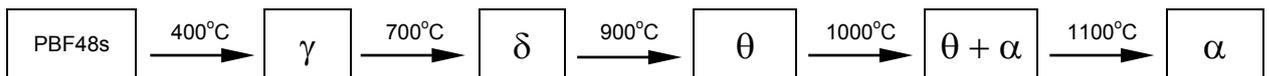


Figura 82. Representação esquemática da seqüência de transformações de fases das aluminas obtidas a partir da PBF48m.

Aparentemente, o método de secagem exerce alguma influência na temperatura na qual a transição $\theta \rightarrow \alpha$ ocorre na PBF48: a PBF48s começa a apresentar sinais dessa transição já a 1000°C, o que não ocorre no material seco ao ar

Como já mencionado anteriormente, o número de análises térmicas que pôde ser realizado no âmbito desta Tese foi limitado. Por isso, somente a PBF48s foi submetida às análises térmicas. Nas Figuras 83 (a)-(b) são apresentados esses resultados (ATG e DTA), e na Tabela 17 são dadas as perdas de massa obtidas experimentalmente (a partir da curva de ATG) entre a temperatura ambiente e 1100°C.

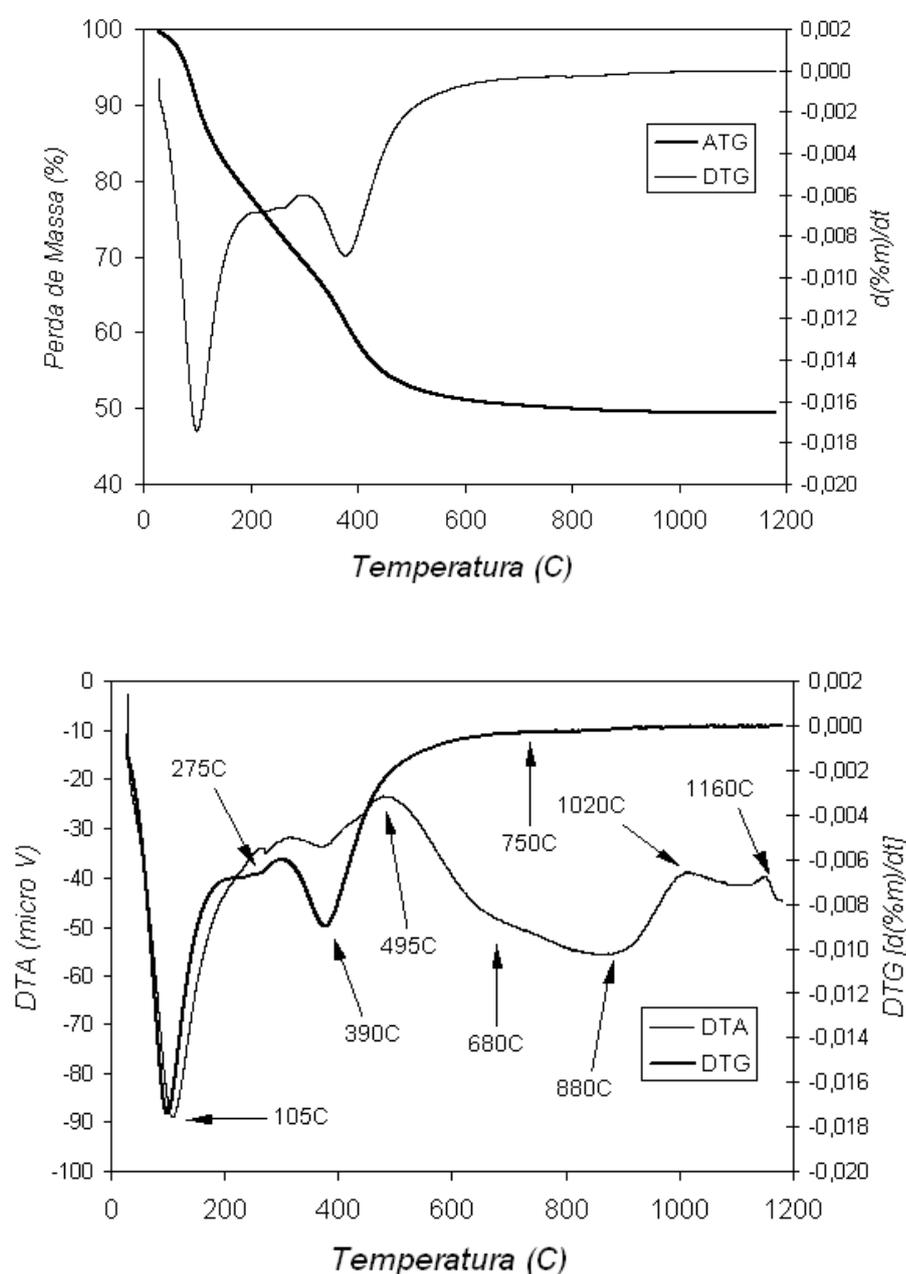


Figura 83. Gráficos com resultados de análise térmica da PBF48s: (a) ATG e DTG; (b) DTG e DTA.

Tabela 17. Perdas de massa obtidas experimentalmente (a partir da curva de ATG) para a PBF48m entre a temperatura ambiente e 1100°C.

T (°C)	%massa	Δmassa	
		intervalo	acumulada
amb	100		
50	98,7	1,31	1,31
100	90,7	8,02	9,33
150	82,7	7,96	17,29
200	78,0	4,75	22,04
250	73,5	4,49	26,53
300	69,2	4,23	30,76
350	64,7	4,56	35,32
400	58,7	5,96	41,28
500	52,8	5,91	47,19
600	51,1	1,70	48,89
700	50,4	0,72	49,62
800	49,9	0,45	50,07
900	49,6	0,33	50,40
1000	49,5	0,15	50,54
1100	49,4	0,06	50,60
1180	49,4	0,04	50,64

As curvas de DTG e DTA apresentam os seguintes eventos:

- Em torno de 105°C ocorre um mínimo na curva de DTG, concordando com um evento endotérmico intenso; esse evento deve corresponder à perda de água presente como umidade;
- A 280°C é observado um “cotovelo” no evento endotérmico na curva de DTA; esse “cotovelo” também aparece na curva de DTG;
- A 390°C é observada a maior intensidade do segundo evento endotérmico na curva de DTA; nessa temperatura é observado um segundo mínimo na curva de DTG e também é observado o surgimento de reflexões de γ -alumina por DRX;
- Por volta de 490°C é observada uma diminuição na inflexão da curva de DTG; a perda de massa prossegue com menor velocidade até em torno de 700°C; em torno de 490°C também é observado, na curva de DTA, o final do pico endotérmico cuja intensidade máxima observa-se a 390°C, e o início de uma banda endotérmica, que apresenta uma mudança de inflexão a 680°C (temperatura próxima da temperatura da transformação $\gamma \rightarrow \delta$), intensidade máxima em torno de 880°C (temperatura próxima da transformação $\delta \rightarrow \theta$) e que se estende praticamente até a temperatura final do ensaio;
- Dois pequenos eventos (“ombros”) exotérmicos são observados em temperaturas elevadas, o primeiro a 1020°C e o segundo a 1160°C.

A Figura 84 apresenta as evoluções das áreas específicas BET e externa com a temperatura para as PBF48m e PBF48s. A Tabela 18 contém os resultados utilizados para a construção dos gráficos contidos nessa Figura, e também os resultados de volume equivalente de microporos obtidos a partir do tratamento de dados experimentais das isotermas de adsorção pelo método “*t-plot*”. As áreas específicas externas foram calculadas através da diferença entre as áreas específicas BET e as áreas equivalentes aos microporos.

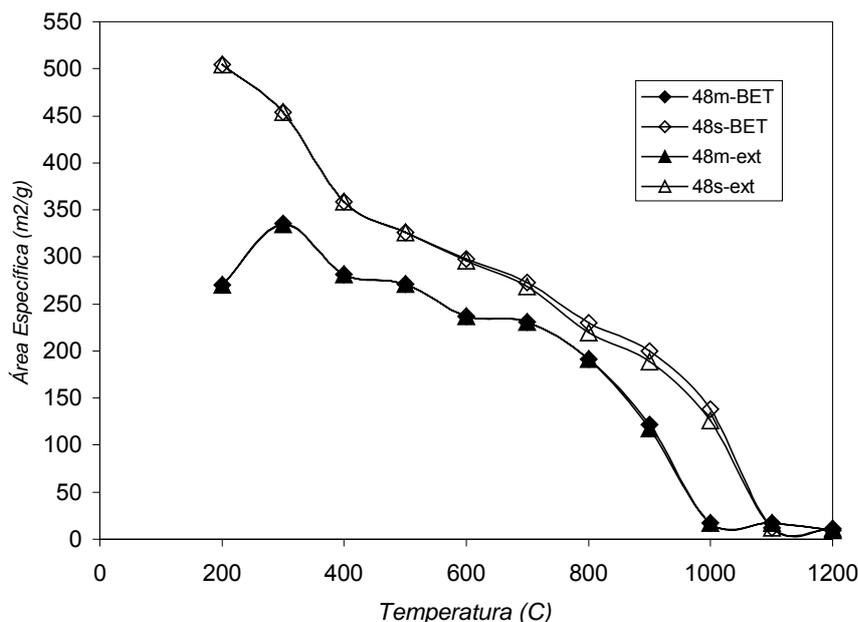


Figura 84. Evolução das áreas específicas BET (BET) e externas (ext) das pseudoboemitas PBF48m e PBF48s com a temperatura de tratamento térmico entre 200°C e 1200°C.

Tabela 18. Valores de áreas específicas BET, áreas específicas equivalentes de microporos e áreas específicas externas para as pseudoboemitas PBF48m e PBF48s entre a 200°C e 1200°C.

Temperatura (°C)	Áreas PBF48m (m ² /g)			Áreas PBF48s (m ² /g)		
	Área BET	Área de Microporos	Área Externa	Área BET	Área de Microporos	Área Externa
200	270	n.obs.	270	505	n.obs.	505
300	336	0,709	335	454	n.obs.	454
400	281	n.obs.	281	359	n.obs.	359
500	271	n.obs.	271	326	n.obs.	326
600	236	n.obs.	236	298	1,99	296
700	231	n.obs.	231	273	4,27	269
800	191	n.obs.	191	230	10,1	220
900	122	4,70	117	200	11,2	188
1000	17,0	n.obs.	17,0	138	12,0	126
1100	17,0	n.obs.	17,0	12,0	n.obs.	12,0
1200	9,11	n.obs.	9,11	11,2	n.obs.	11,2

n.obs. : não foi observada microporosidade a partir do tratamento dos dados experimentais

Ao contrário do que foi observado nos materiais envelhecidos por 24 h, onde aparentemente não há efeito significativo do processo de secagem na área específica, um efeito significativo do processo de secagem pode ser observado na área específica BET dos materiais envelhecidos por 48 h: os materiais secos por nebulização, comparados aos materiais secos ao ar e aquecidos nas mesmas temperaturas, apresentam sempre valores de área específica BET e externa maiores.

Novamente ao contrário do observado nos materiais preparados a partir da PBF24, somente é observada microporosidade em alguns materiais: na PBF48m aquecida a 900°C, e nas PBF48s aquecidas entre 600°C e 1000°C; em todos os casos a área específica equivalente aos microporos atinge no máximo 8,7 % do valor da área específica BET. No caso da PBF48m a microporosidade é observada quando a fase observada por DRX é a θ -alumina; para a PBF48s a microporosidade é notada numa faixa de temperatura onde todas as aluminas de transição existem e se transformam, sendo que ela é máxima a 1000°C, quando a fase principal é a θ -alumina, mas já existem sinais por DRX da do início da formação de α -alumina. Assim sendo, pelo fato de que a área específica equivalente aos microporos não apresenta valores elevados, a discussão que se segue será baseada apenas na área específica BET.

A evolução da área específica BET com o aquecimento da PBF48m é similar àquela observada nas duas séries de materiais produzidos pelo aquecimento da PBF24m e PBF24s (Figura 65): também aqui a área específica a 200°C é elevada, porém a área apresenta um aumento adicional com o aquecimento a 300°C, temperatura na qual é observado um valor máximo para a área específica, seguido de um decréscimo da área com o aumento da temperatura em todo o intervalo de temperaturas estudado. Nessa temperatura começam a ser notados por DRX sinais do início da transição de fase PBF \rightarrow γ ; em torno dessa temperatura é observado um “cotovelo” na curvas de DTA e DTG. A evolução da área específica BET com a temperatura para a PBF48s é diferente: o valor máximo observado corresponde ao do material aquecido a 200°C (primeira temperatura do intervalo), temperatura na qual a fase observada por DRX ainda é a PBF, sendo que a partir desse valor o que se observa é sempre um decréscimo da área específica com o aumento da temperatura.

A partir desses máximos, as áreas específicas BET decrescem ao longo de todo o intervalo restante de temperaturas de aquecimento.

A γ -alumina está certamente presente, tanto na PBF48m quanto na PBF48s, após aquecimento a 400°C, continuando a ser identificada até 700°C – obter-se-ia γ -alumina,

portanto, com áreas específicas elevadas (maiores que 100 m²/g) a partir do aquecimento de sóis de PBF48, seja secos ao ar e moídos, seja secos por nebulização.

As variações de área específica BET [$\Delta(AE) / \Delta(\text{temperatura})$] entre as temperaturas nas quais são observados os máximos de área específica e 400°C – temperatura na qual somente se observa a γ -alumina por DRX nas duas séries de PBF48 – são menores do que as observadas na faixa de 400°C a 700°C, em que acontece a transformação $\gamma \rightarrow \delta$. Essa observação concorda com o fato de que a transformação PBF $\rightarrow \gamma$ envolve perda de massa, e também alterações estruturais muito mais importantes do que as que ocorrem nas transformações entre as aluminas de transição[⊠]. Além disso, como a estrutura cristalina das fases γ e δ é muito similar (ambas cristalizam no sistema tetragonal), tendo inclusive as mesmas densidades estimadas (3,20 g/cm³) (WEFERS; MISRA, 1987), é provável que a diminuição de área específica seja devido, não somente à transição de fase (já que a transformação ocorre entre fases com estruturas muito semelhantes), mas também a um aumento do tamanho de partículas das aluminas, a partir dos pontos de contato entre as fibrilas (processo de sinterização).

Da temperatura na qual se observa a transformação $\gamma \rightarrow \delta$ (700°C) até a temperatura na qual se observa a transformação $\delta \rightarrow \theta$ (900°C) as variações de área específica são maiores do que as observadas no intervalo anterior de temperaturas: as estruturas cristalinas das fases das fases δ e θ já são um pouco diferentes, tendo também diferentes densidades estimadas (3,20 g/cm³ para a fase δ e 3,56 g/cm³ para a fase θ) (WEFERS; MISRA, 1987).

Com o aumento da temperatura, acima de 1000°C, ocorre a transição $\theta \rightarrow \alpha$. Nota-se que no caso da PBF48s, enquanto ainda coexistem as fases θ e α , a área específica ainda permanece superior a 100 m²/g; quando a fase α é predominante, a área decresce intensamente. Essa variação deve-se ao fato de que a mudança de estrutura entre as fases θ e α é bastante significativa: a θ -alumina cristaliza no sistema monoclinico, enquanto a α -alumina cristaliza no sistema hexagonal (DJURICIC et al., 1997); as densidades estimadas são diferentes (3,56 g/cm³ para a fase θ e 3,98 g/cm³ para a fase α) (WEFERS; MISRA, 1987). Essa transformação não seria mais uma transformação topotática, e sim uma transformação de fase que ocorreria a partir da nucleação da α -alumina na superfície de

[⊠] As estruturas cristalinas das fases de transição γ -alumina, δ -alumina e θ -alumina são diferentes (γ -alumina: espinélio cúbico; δ -alumina: ortorrômbica; θ -alumina: monoclinica), mas todas partilham o mesmo arranjo aniônico de oxigênios (hexagonal compacto, equivalente ao cúbico de face centrada), diferindo umas das outras pela distribuição dos alumínio entre as posições octaédricas e tetraédricas. Dessa forma, as transformações entre essas fases aparentemente implicam numa alteração de arranjo atômico muito pequena entre os átomos (DJURICIC et al., 1997).

partículas da θ -alumina. O crescimento das partículas de α -alumina se faria, portanto, à custa das partículas de θ -alumina (TUCKER, 1985; DJURICIC et al., 1997).

A interpretação dos resultados de área específica que tem sido feita é coerente com observações feitas por MET pelos Grupos de Pesquisa do LMPSol-PMT-EPUSP e do LME-IF-USP (SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P., 1992; SOUZA SANTOS, H., 1998) e se encontra resumida na Figura 85.

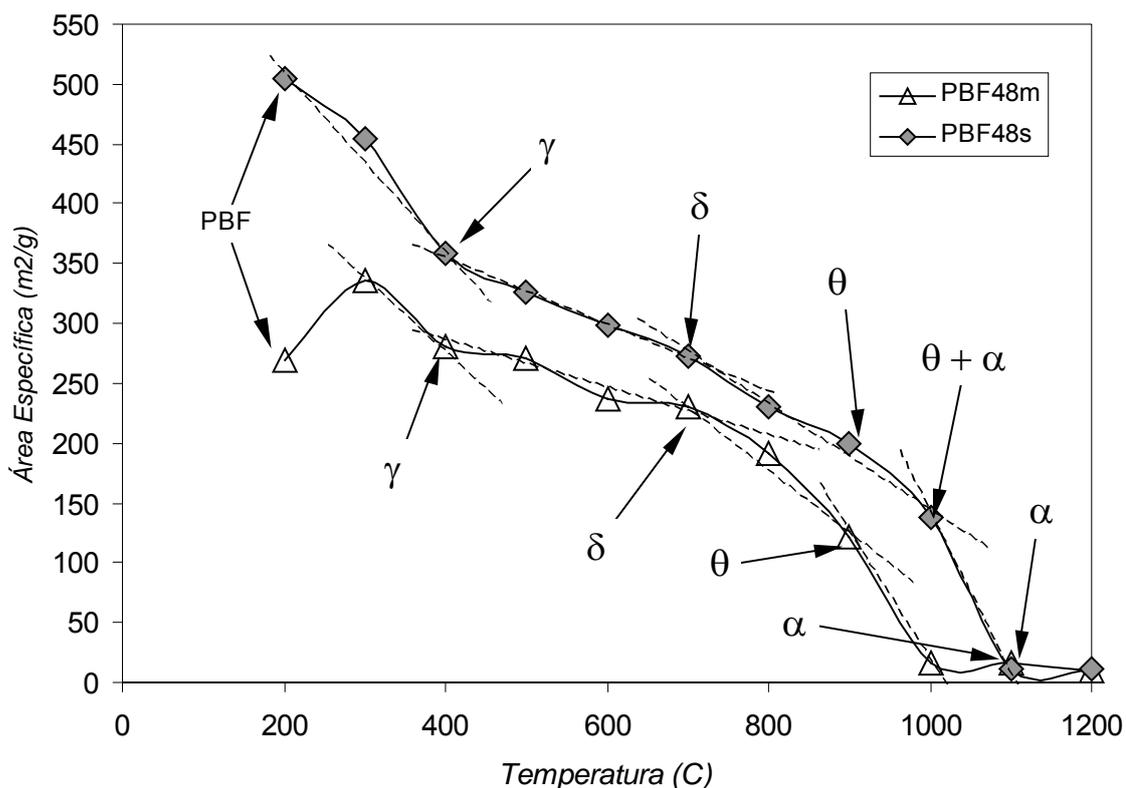
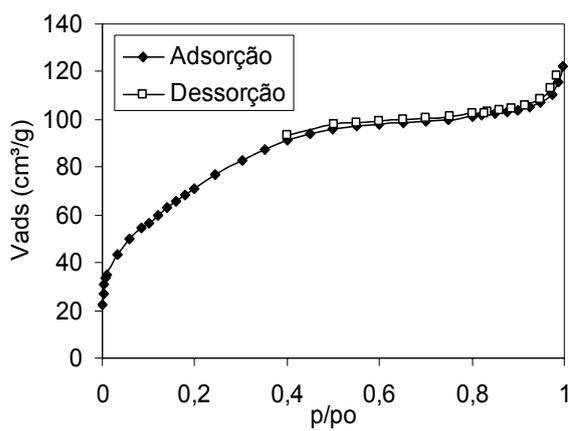
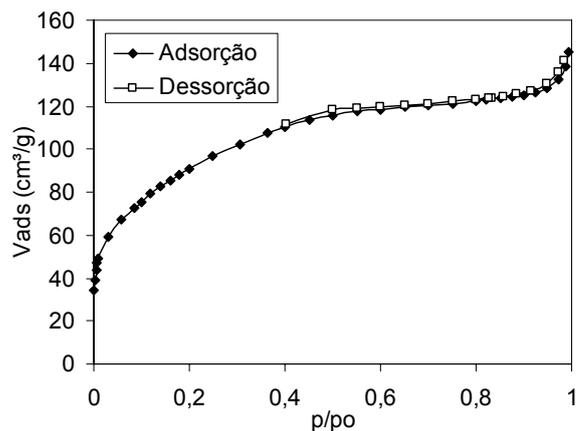


Figura 85. Curvas das evoluções das áreas específicas BET das pseudoboemitas PBF48m e PBF48s em função da temperatura, com indicações das transformações de fase que devem estar ocorrendo em cada faixa de temperatura de acordo com resultados de DRX.

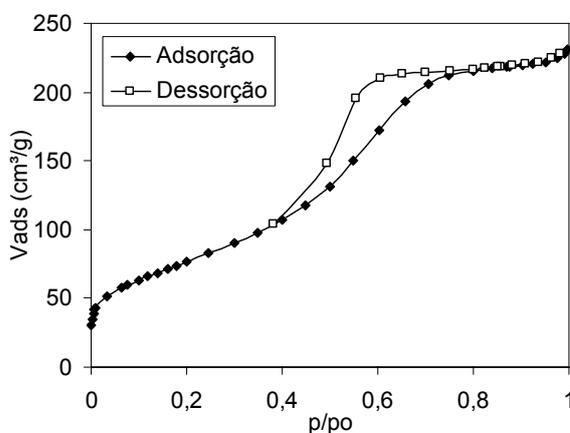
As isotermas de adsorção/dessorção relativas a PBF48m aquecida entre 200°C e 1100°C são apresentadas a seguir, nas Figuras 86 (a)-(j).



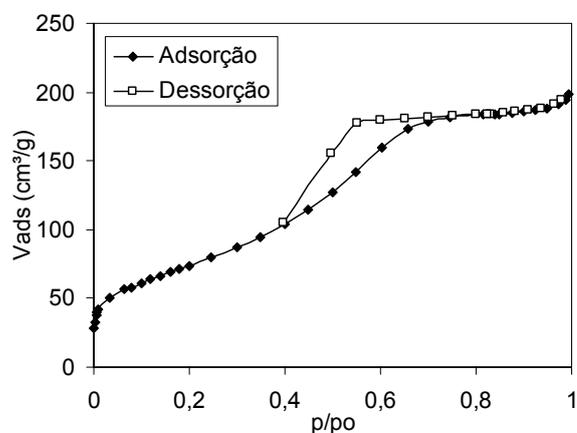
(a) 200°C



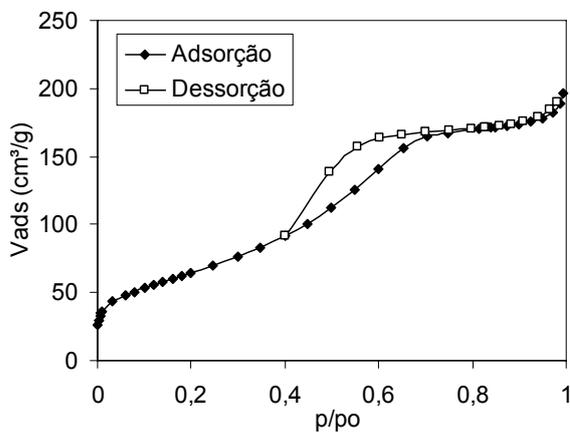
(b) 300°C



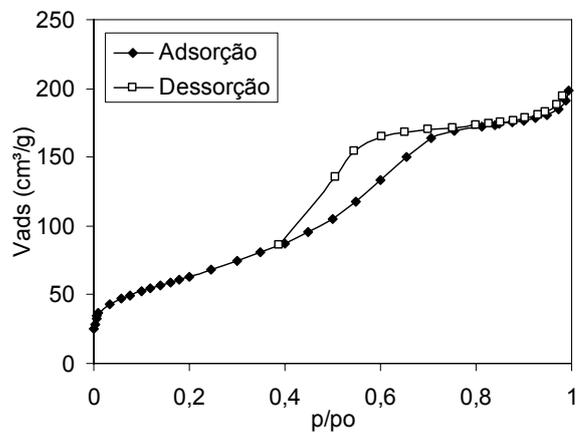
(c) 400°C



(d) 500°C



(e) 600°C



(f) 700°C

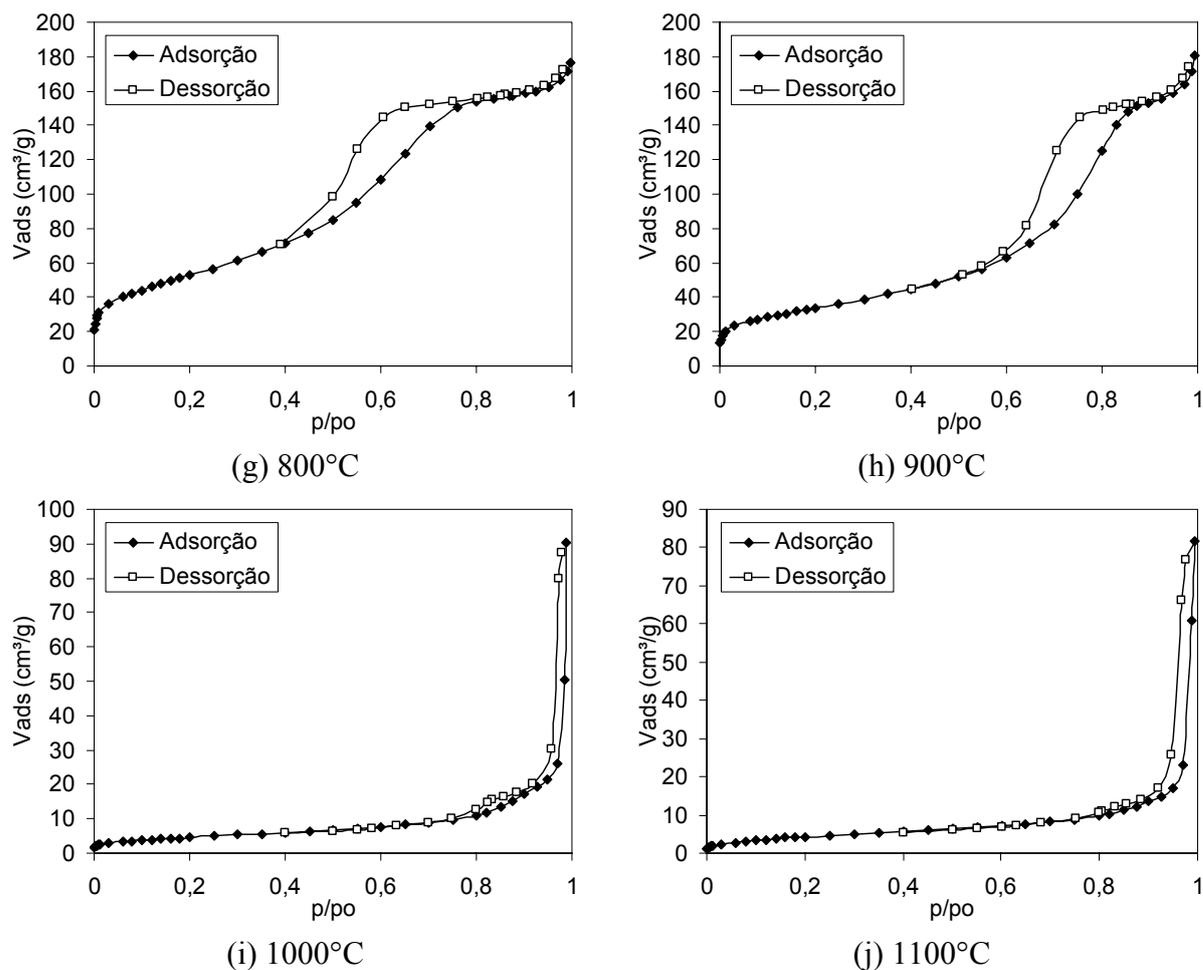


Figura 86. Isotermas de adsorção/dessorção obtidas a partir de PBF48m aquecido de 200°C a 1100°C.

As isothermas de adsorção/dessorção observadas na PBF48m aquecida entre 200°C e 1200°C podem ser classificadas como é apresentado a seguir.

200°C - 300°C: as isothermas podem ser classificadas como sendo do tipo IV, com histereses muito pequenas do tipo H4. A área específica aumenta entre 200°C e 300°C (sendo máxima nessa última temperatura), mas não são observados nem microporos, nem mesoporos em volume significativo. É observada por ATG uma perda de massa significativa entre a temperatura ambiente e 300°C (nesse intervalo de temperatura a perda de massa é de 30,8 %, o que corresponde a 60,7 % da perda de massa total); como não está sendo identificada a presença de mesoporos e/ou microporos, a perda de massa por desidratação e desidroxilação da PBF48m entre 200°C e 300°C estaria sendo responsável pela criação de superfícies livres, e não superfícies internas de poros.

400°C - 800°C: na PBF48m aquecida entre 400°C e 800°C, as isothermas observadas podem ser classificadas como sendo do tipo IV, uma vez que sempre é observada uma histerese, sendo esta um misto entre o tipo H2 e o tipo H4. O tipo H4 é caracterizado pela

ausência de limitação de adsorção de nitrogênio em valores elevados de p/p_0 ; já o tipo H2 corresponde a materiais constituídos de aglomerados de partículas onde o sistema de poros é particularmente difícil a interpretar, podendo corresponder a poros do tipo “*ink bottle*”, ou então a um sistema poroso onde existam interconexões entre os poros; um sistema de poros como este não é difícil de ser imaginado para um aglomerado de fibrilas. A não existência de um limite superior de adsorção fixo indica que a fração de área específica devido à área externa aos poros (mesoporos, entre 400°C e 800°C, já que não foi observada a existência de microporos nessa faixa de temperaturas) é significativa em relação à área existente no interior dos poros. Praticamente todo o restante da perda de massa experimentada pela PBF48m, segundo observado por ATG, ocorre nessa faixa de temperaturas; essa massa perdida gera mesoporos. A 400°C é observada a formação de γ -alumina a partir da pseudoboemita, e a diminuição da área específica BET observada com o aumento da temperatura entre 400°C e 700°C pode ser devido ao aumento do tamanho dos cristais de γ -alumina. A transformação $\gamma \rightarrow \delta$, que ocorre a 700°C, aparentemente não tem repercussão maior na geometria do sistema poroso, pois as formas das isotermas antes e depois da temperatura dessa transição são aproximadamente as mesmas.

900°C: a isoterma observada é classificada como do tipo **IV**, uma vez que ainda é observada uma histerese, sendo esta ainda um misto entre o tipo H2 e o tipo H4, tal como na faixa de temperatura anterior. No entanto, a histerese se desloca para uma região de valores mais elevados de p/p_0 , ao mesmo tempo em que o ramo final da dessorção se torna menos inclinado (mais próximo à vertical), indicando que a distribuição dos mesoporos sofreu uma alteração – ou seja, os mesoporos são maiores e têm uma distribuição mais bem definida. Através de cálculos utilizando o método “*t-plot*”, a presença de microporosidade é colocada em evidência. Essas alterações no sistema de poros podem ter sua origem na transformação $\delta \rightarrow \theta$, que ocorre a 900°C e envolve maiores alterações estruturais do que a transformação $\gamma \rightarrow \delta$, como já discutido anteriormente neste texto.

1000°C-1100°C: as isotermas apresentam histereses que são mais próximas do tipo H1, característica de distribuição de poros bem definida; como a histerese aparece em valores elevados de p/p_0 , os poros são grandes (ver Figura 87). As áreas específicas BET caem nessas duas temperaturas, como mostra a baixa adsorção em valores de $p/p_0 \approx 0,2$. A isoterma a 1000°C é característica da transformação $\theta \rightarrow \alpha$, embora essa transformação só seja notada por DRX a 1100°C

Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (BJH - dessorção de nitrogênio (GREGG; SING, 1982) para alguns dos materiais produzidos a partir da calcinação da PBF48m são dadas na Figura 87. Essas curvas são apresentadas a fim de evidenciar as distribuições de poros (excetuando-se microporos) nos materiais obtidos a partir de aquecimentos nas diversas temperaturas.

A Figura 87 não apresenta as distribuições para a PBF48m aquecida entre 200°C e 700°C, – não são observadas populações de poros definidas em nenhuma das PBF48m aquecidas nessas temperaturas (é importante observar: poros com as dimensões passíveis de serem analisadas através do método BJH aplicado à isoterma de dessorção).

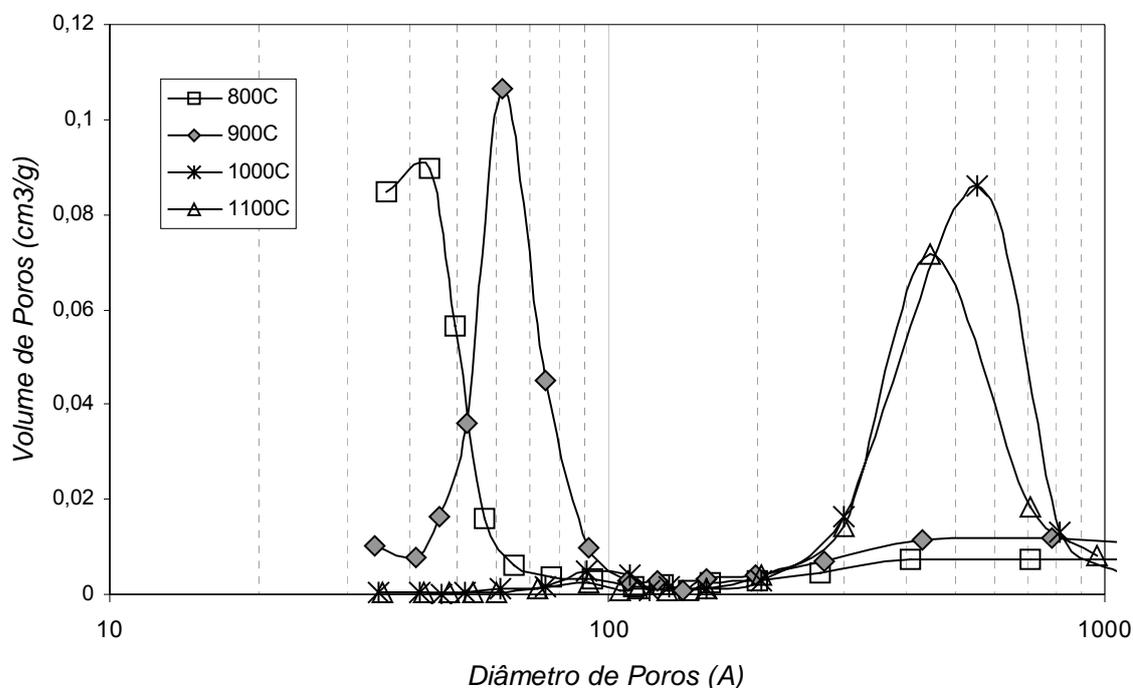
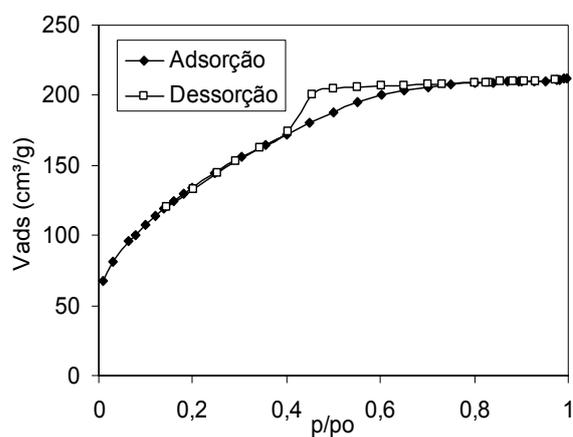


Figura 87. Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (obtidas a partir do tratamento dos dados das isotermas de dessorção de nitrogênio utilizando o método BJH) para materiais produzidos a partir do aquecimento da PBF48m.

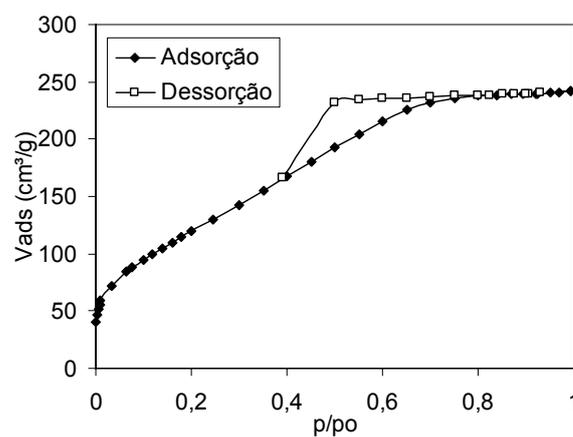
Na Figura 87 pode ser visto que a 800°C a distribuição de mesoporos tem um caráter monomodal; a partir de 900°C e até 1100°C, as distribuições são monomodais, com valores de dimensões de poros nos máximos das distribuições bem definidas, com máximo aparecendo em valor acima de 100 Å quando a temperatura passa de 1000°C. Contrariamente ao que foi observado anteriormente em outros precursores, quando esse aumento pode ser

vinculado à transformação $\theta \rightarrow \alpha$, na PBF48m esse deslocamento do máximo da distribuição de volume de poros ocorre ainda quando a fase identificada por DRX é a θ -alumina.

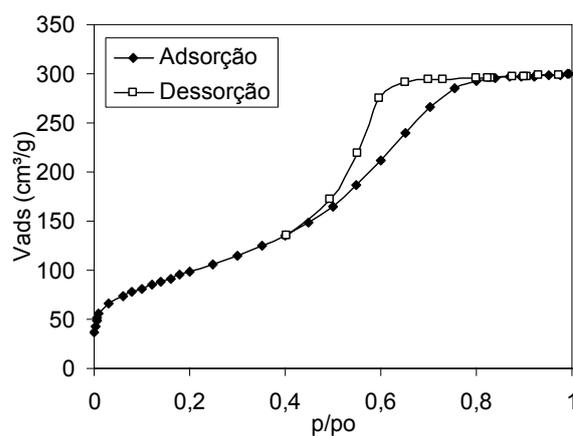
As isotermas de adsorção/dessorção relativas a PBF48s aquecida entre 200°C e 1100°C são apresentadas a seguir, nas Figuras 88 (a)-(j).



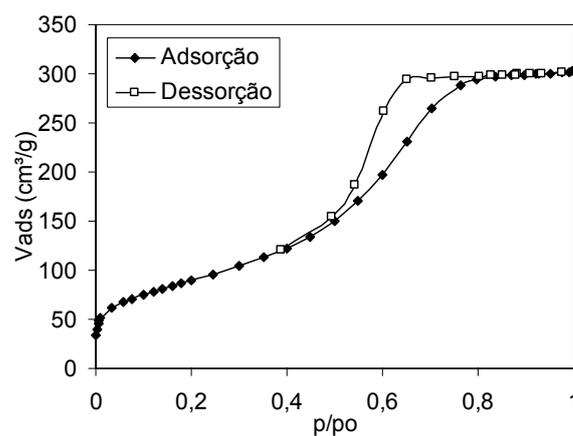
(a) 200°C



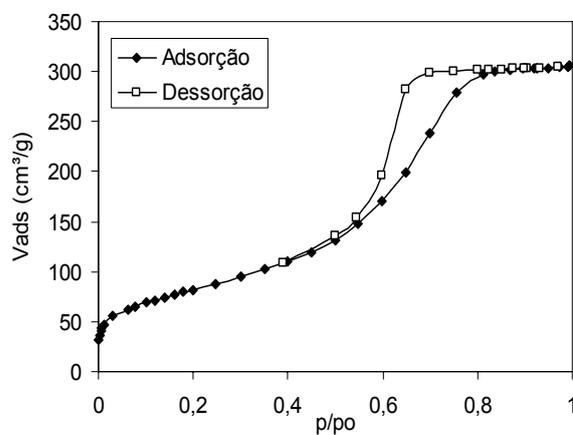
(b) 300°C



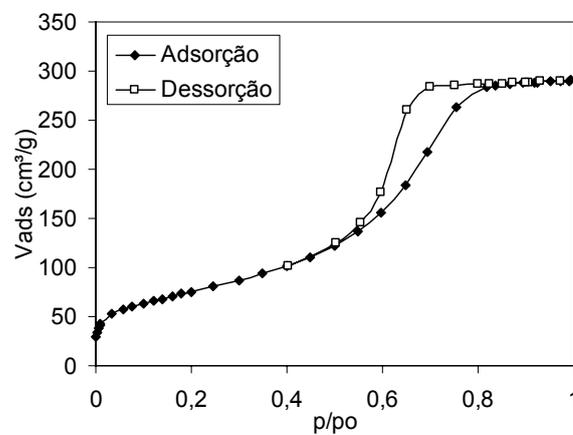
(c) 400°C



(d) 500°C



(e) 600°C



(f) 700°C

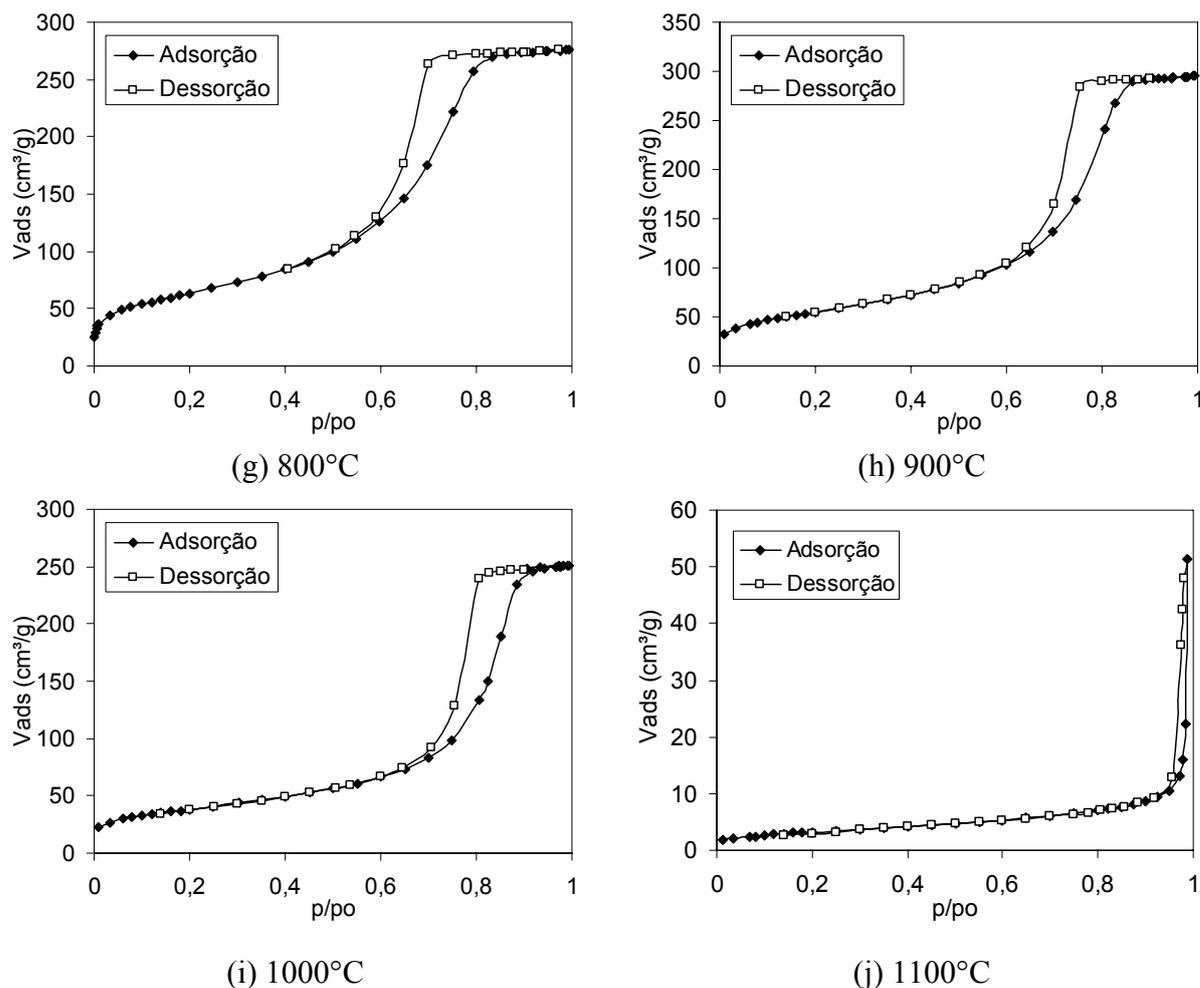


Figura 88. Isotermas de adsorção/desorção obtidas a partir de PBF48s aquecido de 200°C a 1100°C.

4.4.3. Pseudoboemita fibrilar envelhecida por 168 h

Uma micrografia eletrônica de varredura de partículas originais (não aquecidas) de pseudoboemita fibrilar, envelhecida por 168h e seca ao ar (PBF168m), é mostrada na Figura 89. O material seco ao ar evidencia a presença de fibrilas, as quais se apresentam orientadas, ordenadas em feixes, separadas por fendas e trincas longitudinais paralelas ao seu comprimento. A existência de feixes de fibrilas foi evidenciada por Faria et al. (2002) por meio de MET em sóis envelhecidos a 78 h e 168 h, como será discutido a seguir quando da explicação da reflexão a 36-39 Å (2θ entre 2,3 e 2,5 °) observada nas curvas de DRX da PBF168m. Alguns feixes estão rompidos e feixes mais finos de fibrilas abrem-se em leque: o material tem uma aparência que lembra a de um papelão rasgado, mostrando na parte central da micrografia as fibrilas que o constituem.

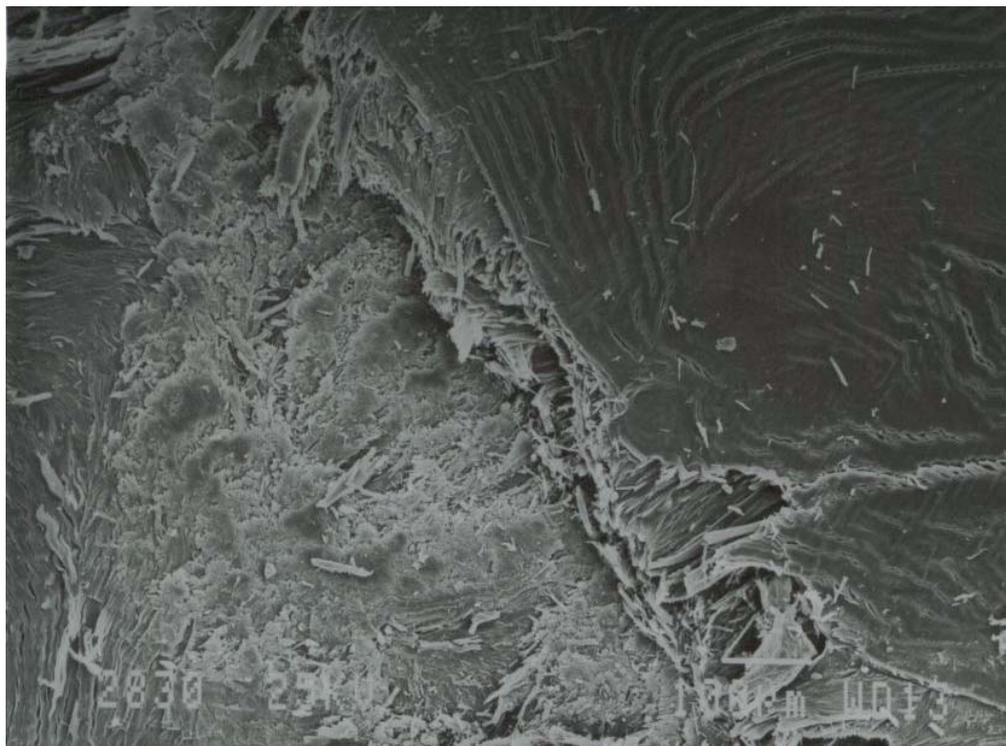


Figura 89. Micrografia de varredura de pó de PBF168m original (ROCHA, 2004).

Uma imagem de MEV de partículas obtidas pela secagem do mesmo sol envelhecido por 168 h e seco por nebulização (PBF168s) é apresentada na Figura 90 (a)-(b). Ao contrário das partículas das PBF 24 e 48s, que aparecem como partículas massivas, as partículas de PBF168s têm perfis variados (arredondados; anéis de contorno irregular) e são ocas, com paredes finas que foram fraturadas, lembrando sacos que estavam cheios e foram arrebatados. Nas paredes podem-se observar as fibrilas ordenadas paralelamente umas às outras, havendo uma ordenação destas, de forma análoga à observada nos pós das membranas.

Para esse material envelhecido a 168 h, o tamanho das fibrilas já é suficientemente grande, de modo que a sua “auto-orientação” (“*self-assembly*”) em feixes deve acontecer de forma preferencial em relação à formação de uma rede (“*network*”). Dessa forma, ao serem formadas as microgotas no processo de nebulização, devem-se formar estruturas auto-organizadas similares a membranas, e não mais géis, como nos casos das PBF24s e PBF48s; a saída do solvente (água) aprisionado no interior dessas membranas leva ao seu rompimento local, e permite a sua saída, gerando a morfologia observada.

A morfologia curiosa das partículas em forma de anéis de contornos irregulares deve-se ao colapso das esferas ocas com paredes finas e flexíveis de fibrilas de pseudoboemita.

Segundo Messing et al. (1993), essa morfologia anelar das partículas secas por nebulização deve-se à elevada permeabilidade aos gases da superfície oca da microgota do sol nebulizado.

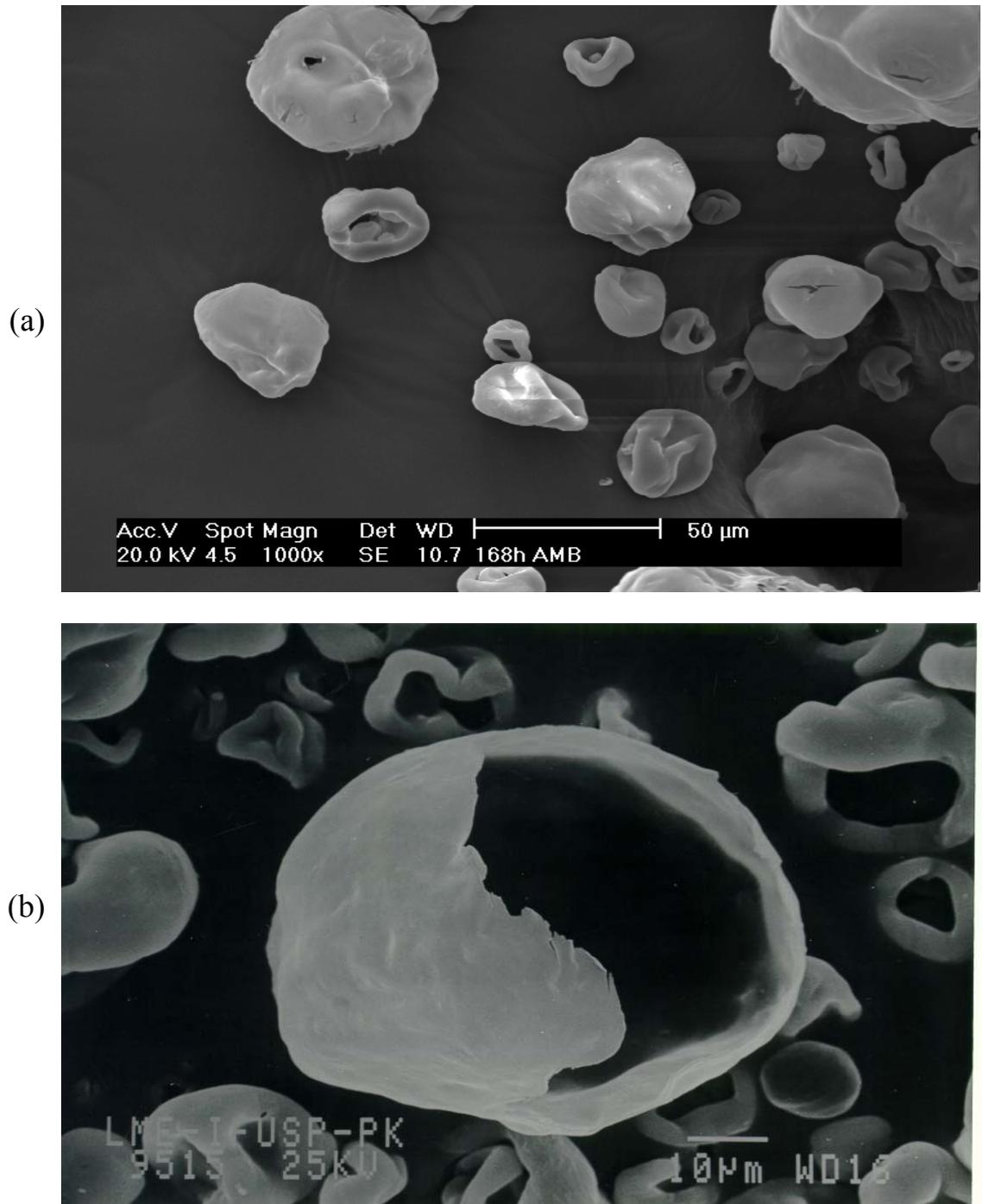


Figura 90. Micrografias de varredura de partículas de PBF168s original: (a) partículas de PBF168s, mostrando formas irregulares, diferentes as observadas nas PBF24s e PBF48s; (b) partícula fragmentada mostrando que as partículas de PBF168s são ocas, ao contrário das PBF24s e PBF48s (ROCHA, 2004).

Nas Figuras 91, 92 e 93 são apresentadas curvas de DRX da PBF168m moída original (ambiente) e aquecida entre 200°C e 1400°C.

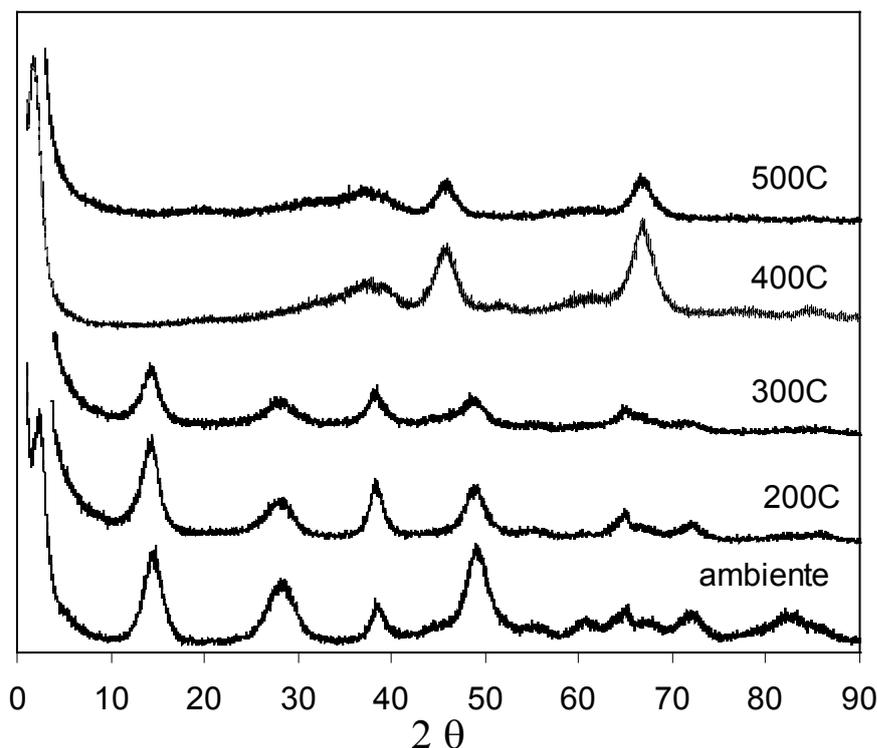


Figura 91. Curvas de DRX da PBF168m original (ambiente) e aquecida entre 200°C e 500°C (ROCHA, 2004).

A curva de DRX da PBF168m original apresentada na Figura 91, mostra a reflexão d_{020} típica da pseudoboemita a 6,33 Å ($2\theta = 14^\circ$). Observam-se ainda todas as reflexões da pseudoboemita.

Aparece também na curva de DRX da PBF168h original (ambiente) uma reflexão em torno de 39 Å ($2\theta = 2,3^\circ$), que também aparece nas outras preparações de pseudoboemita fibrilar secas ao ar, e que surge devido à ordenação das fibrilas em feixes (“*bundles*”) tal como observado por Faria et al. (2002): essa reflexão seria correspondente, na verdade, não a um espaçamento entre planos cristalinos da pseudoboemita, mas sim a um espaçamento entre as fibrilas de pseudoboemita ordenadas em feixes (Figura 94).

Após aquecimento a 200°C, todas as reflexões da pseudoboemita permanecem; a ressaltar apenas o fato de que a reflexão d_{020} se torna mais aguda e intensa, o que pode indicar um maior agrupamento e ordenação das fibrilas. A curva da PBF168m aquecida a 300°C ainda apresenta as reflexões da pseudoboemita, mas as intensidades dos picos são menores.

A partir de 400°C aparecem as reflexões características da γ -alumina.

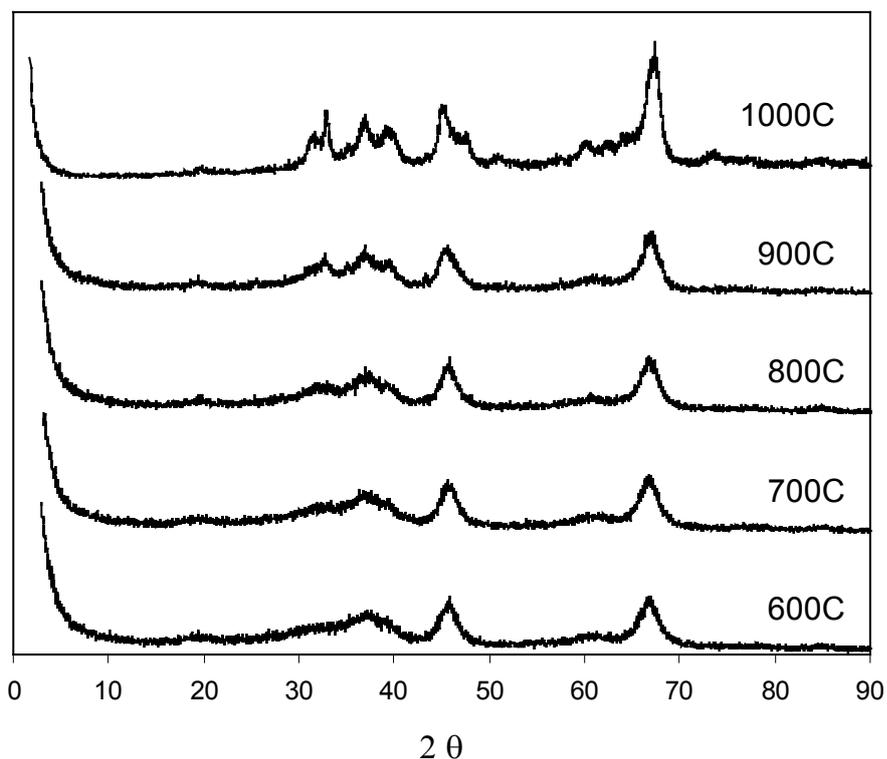


Figura 92. Curvas de DRX da PBF168m aquecida entre 600°C e 1000°C (ROCHA, 2004).

As reflexões observadas a 400°C se mantêm até 700°C, quando a curva DRX indica que aconteceu a transição $\gamma \rightarrow \delta$. A 900°C é observada a transição $\delta \rightarrow \theta$. A 1000°C, as reflexões são apenas as da θ -alumina. A partir de 1100°C, somente as reflexões da α -alumina são observadas.

Uma imagem, reproduzida do artigo citado de Faria et al. (2002) na Figura 94, mostra esse arranjo em feixes, observado em sóis de pseudoboemita fibrilar envelhecidos a 90°C por tempos superiores a 78 h; os feixes de fibrilas se formariam por um mecanismo de auto-organização (“self-assembling”), similar ao que é observado em alguns cristais líquidos, nos quais moléculas longas se alinham a partir de um estado desordenado, levando a um sistema com ordem entre as moléculas. Tais sistemas, “auto-organizados”, são relativamente comuns em sistemas biológicos (VINCENT, 2002). Essa reflexão observada em baixos ângulos (2θ) pode permanecer, e permanece, mesmo após o aquecimento e a mudança de fase, de PBF para γ -alumina: isso ocorre porque a transformação é pseudomórfica, e essa reflexão, em última análise, não tem relação com a estrutura interna das fibrilas, mas sim ao arranjo das fibrilas entre si.

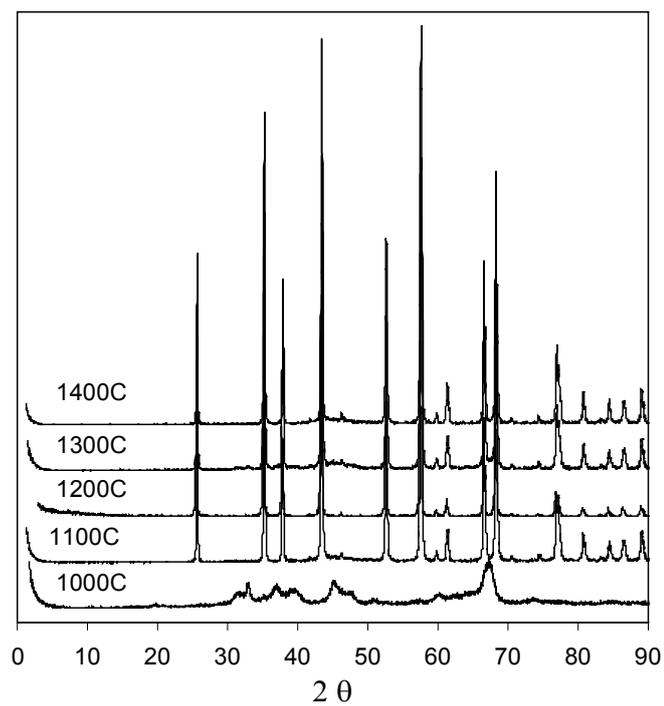


Figura 93. Curvas de DRX da PBF168m original (ambiente) e aquecida entre 1000°C e 1400°C (ROCHA, 2004).

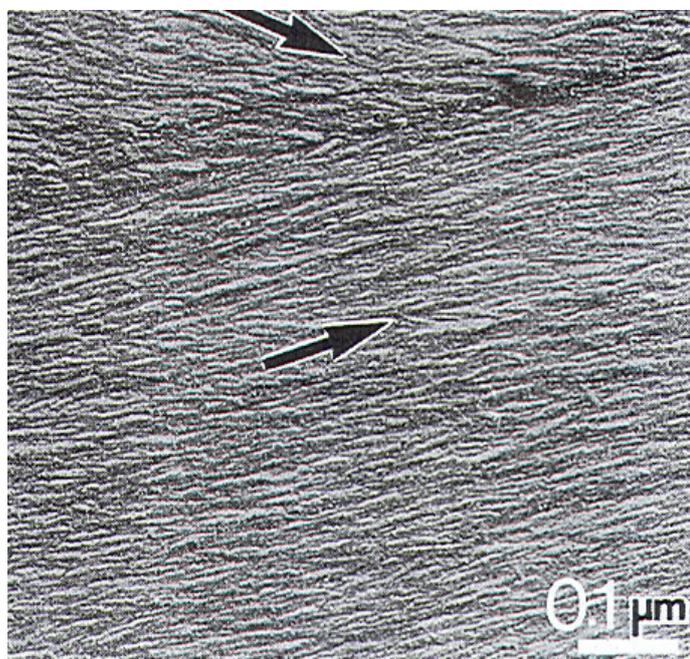


Figura 94. Micrografia de transmissão de réplica de fibrilas em um sol de pseudoboemita envelhecido por 78 h

Através da DRX, constata-se que a PBF168m evolui com o aquecimento segundo a seqüência de transformações de fases apresentada na Figura 95.

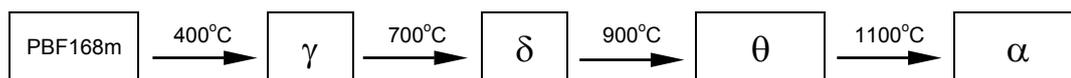


Figura 95. Representação esquemática da seqüência de transformações de fases das aluminas obtidas a partir da PBF168m.

Nas Figuras 96 e 97 são apresentadas curvas de DRX da PBF168s original (ambiente) e aquecida entre 200°C e 1400°C.

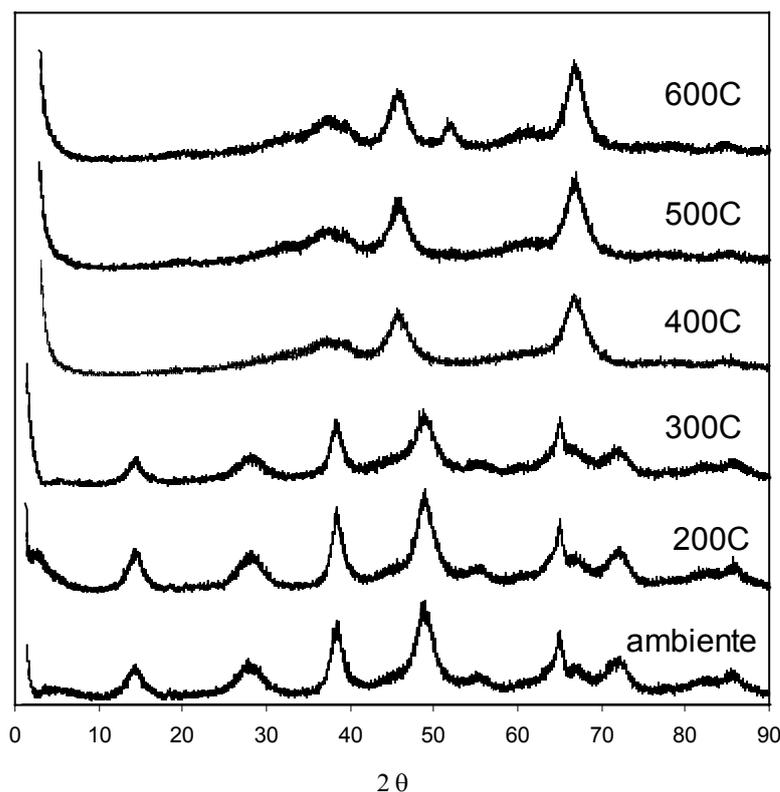


Figura 96. Curvas de DRX da PBF168s original (ambiente) e aquecida entre 200°C e 600°C (ROCHA, 2004).

A curva DRX da amostra original da PBF168s apresentada na Figura 96 apresenta a reflexão d_{020} típica da pseudoboemita a 6,19 Å ($2\theta = 14,3^\circ$), bem como todas as suas outras reflexões, diferentemente do que acontece com as pseudoboemitas envelhecidas por 24 h e 48 h secas por nebulização. As reflexões da pseudoboemita permanecem visíveis depois de aquecimento a 200°C e a 300°C.

Da mesma forma que na PBF168m, a partir de 400°C aparecem as reflexões da γ -alumina. A evolução de 400 a 700°C observada na PBF168s é similar àquela observada na PBF168m: a 700°C acontece a transição $\gamma \rightarrow \delta$ e a 900°C aparecem as reflexões da θ -alumina. A 1000°C, as reflexões são as da θ -alumina. A partir de 1100°C aparecem somente

as reflexões da α -alumina (curva de DRX a 1100°C não é apresentada na Figura 97; essa curva é idêntica àquela do material aquecido a 1300°C, apresentada nessa figura).

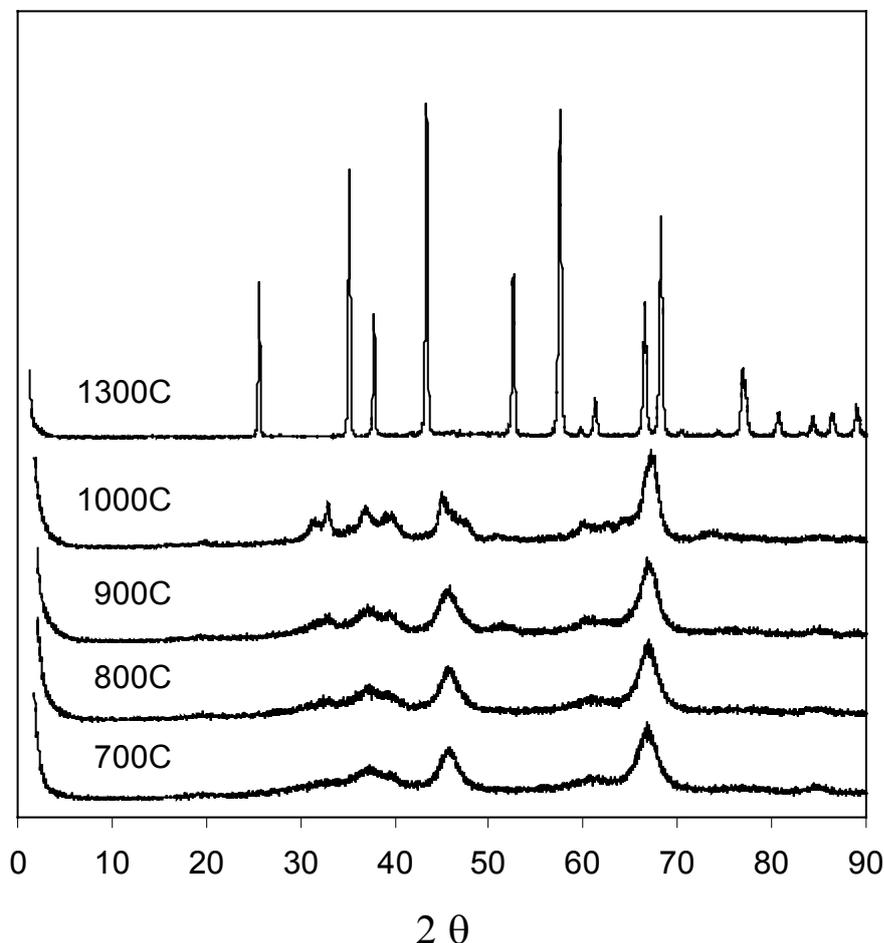


Figura 97. Curvas de DRX da PBF168s aquecida entre 700°C e 1300°C.

Por meio da DRX, verifica-se que a PBF168s evolui com o aquecimento segundo a seqüência de transformações de fases apresentada na Figura 98.

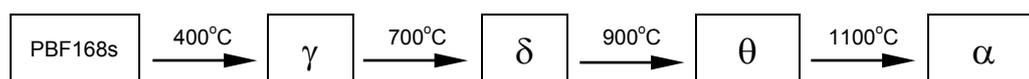


Figura 98. Representação esquemática da seqüência de transformações de fases das aluminas obtidas a partir da PBF168s.

Como já mencionado anteriormente, o número de análises térmicas que pôde ser realizado no âmbito desta Tese foi limitado. Por isso, somente a PBF168s foi submetida às análises térmicas. Nas Figuras 99 (a)-(b) são apresentados esses resultados (ATG e DTA), e

na Tabela 19 são dadas as perdas de massa obtidas experimentalmente entre a temperatura ambiente e 1100°C.

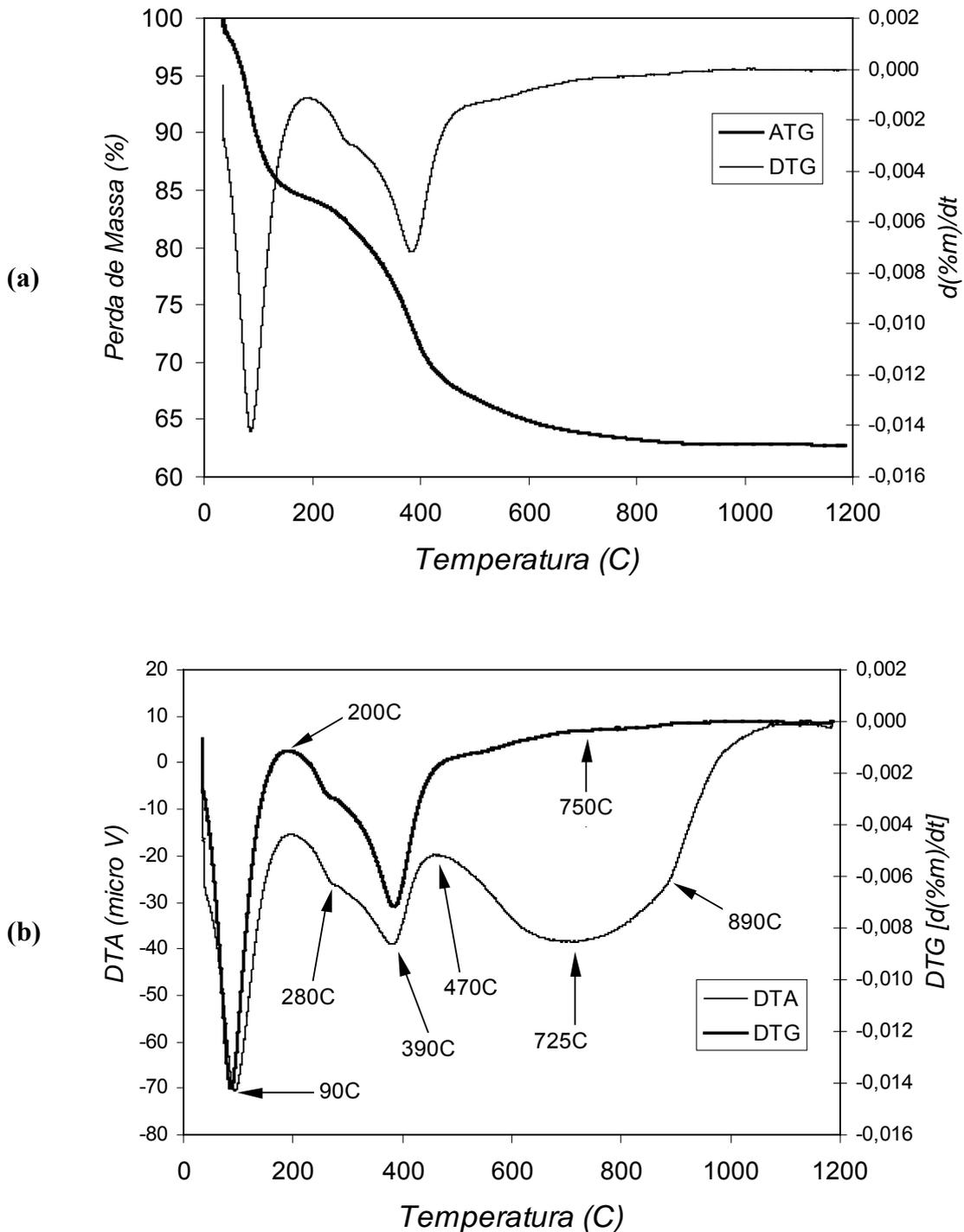


Figura 99. Gráficos com resultados de análise térmica da PBF168s: (a) ATG e DTG; (b) DTG e DTA.

Tabela 19. Perdas de massa obtidas experimentalmente (a partir da curva de ATG) para a PBF168s entre a temperatura ambiente e 1100°C.

T (°C)	%massa	Δmassa	
		intervalo	acumulada
amb	100		
50	98,0	2,01	2,01
100	89,3	8,72	10,7
150	85,2	4,01	14,8
200	84,1	1,10	15,9
250	82,8	1,33	17,2
300	80,3	2,48	19,7
350	76,8	3,50	23,2
400	71,4	5,45	28,6
500	66,8	4,55	33,2
600	64,9	1,95	35,1
700	63,8	1,06	36,2
800	63,3	0,58	36,7
900	62,9	0,34	37,1
1000	62,8	0,07	37,2
1100	62,8	0,02	37,2
1185	62,8	0,06	37,2

As curvas de DTG e DTA apresentam os seguintes eventos:

- Em torno de 90°C ocorre um mínimo na curva de DTG, concordando com um evento endotérmico intenso; esse evento deve corresponder à perda de água presente como umidade;
- A 280°C é observado um “cotovelo” no evento endotérmico na curva de DTA; esse “cotovelo” também aparece na curva de DTG;
- A 390°C é observado a maior intensidade do segundo evento endotérmico na curva de DTA; nessa temperatura é observado um segundo mínimo na curva de DTG e também é observada a aparição de reflexões de γ -alumina por DRX;
- Por volta de 480°C é observada uma diminuição na inflexão da curva de DTG; a perda de massa prossegue com menor velocidade até em torno de 700°C; em torno de 470°C também é observado, na curva de DTA, o final do pico endotérmico cujo intensidade máxima se vê a 390°C, e o início de uma banda endotérmica, que apresenta intensidade máxima a 725°C (temperatura próxima da temperatura da transformação $\gamma \rightarrow \delta$), mudança de inflexão em torno de 890°C (temperatura próxima da transformação $\delta \rightarrow \theta$) e que se estende praticamente até a temperatura final do ensaio;

A Figura 100 apresenta as evoluções das áreas específicas BET e externa com a temperatura para as PBF168m e PBF168s. A Tabela 20 contém os resultados utilizados para a

construção dos gráficos contidos nessa figura, e também os resultados de volume equivalente de microporos obtidos a partir do tratamento de dados experimentais das isotermas de adsorção pelo método “*t-plot*”. As áreas específicas externas foram calculadas através da diferença entre as áreas específicas BET e as áreas equivalentes aos microporos.

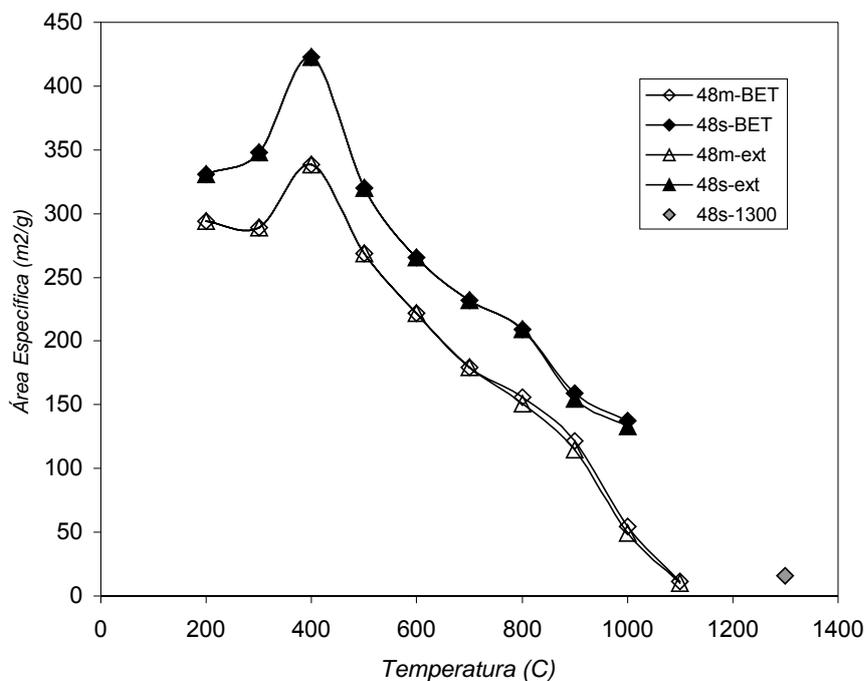


Figura 100. Evolução das áreas específicas BET (BET) e externas (ext) das pseudoboemitas PBF168m e PBF168s com a temperatura de tratamento térmico entre 200°C e 1200°C.

Tabela 20. Valores de áreas específicas BET, áreas específicas equivalentes de microporos e áreas específicas externas para as pseudoboemitas PBF168m e PBF168s entre a 200°C e 1200°C.

Temperatura (°C)	Áreas PBF168m (m ² /g)			Áreas PBF168s (m ² /g)		
	Área BET	Área de Microporos	Área Externa	Área BET	Área de Microporos	Área Externa
200	294	n.obs.	294	331	n.obs.	331
300	289	n.obs.	289	348	n.obs.	348
400	338	n.obs.	338	423	n.obs.	423
500	268	n.obs.	268	320	n.obs.	320
600	222	n.obs.	222	265	n.obs.	265
700	179	n.obs.	179	232	n.obs.	232
800	156	5,08	151	209	n.obs.	209
900	122	6,84	115	159	4,3	155
1000	54,7	5,29	49,4	137	4,2	133
1100	11,2	1,07	10,1	-----	-----	-----
1300	-----	-----	-----	16,1	n.obs.	16,1

n.obs. : não foi observada microporosidade a partir do tratamento dos dados experimentais

Ao contrário do que foi observado nos materiais envelhecidos por 24 h, onde aparentemente não há efeito significativo do processo de secagem na área específica, um efeito significativo do processo de secagem pode ser observado na área específica BET dos materiais envelhecidos por 168 h: os materiais secos por nebulização, comparados aos materiais secos ao ar e aquecidos nas mesmas temperaturas, apresentam sempre valores de área específica BET e externa maiores.

A evolução da área específica BET com o aquecimento das duas pseudoboemitas envelhecidas por 168 h é similar. A área específica BET já apresenta área elevada a 200°C, mas aumenta até atingir um máximo a 400°C, temperatura em que é observada por DRX a transformação PBF168 \rightarrow γ ; em torno dessa temperatura também é observado um máximo de intensidade do evento endotérmico na curva de DTA, que também corresponde a um mínimo na curva de DTG.

Entre 400°C e 500°C é observada nas duas curvas uma variação significativa da área específica externa tanto para a PBF168m, quanto para a PBF168s (a maior variação negativa observada para as duas séries de materiais na faixa de temperatura onde existem aluminas de transição). Não há uma explicação clara para essa diminuição de área específica. Por DRX não é observada variação significativa entre as curvas obtidas a 400°C e a 500°C; por ATG, é registrada uma perda correspondente a 12,2 % do total de massa perdida – essa perda de massa (provavelmente vapor d'água originado da desidroxilação da pseudoboemita) poderia causar um aumento do tamanho dos poros presentes nos materiais, com a conseqüente diminuição de área específica. Entre 500°C e 700°C a perda de massa é menor do que a observada entre 400°C e 500°C (correspondente a 8,1 % do total de da massa perdida), o que poderia ser uma das explicações da menor variação de área específica observada nesse intervalo de temperaturas para as duas séries de PBF168; uma outra razão, que também poderia estar ocorrendo, seria um aumento do tamanho dos cristais de γ -alumina existentes nessa faixa de temperaturas.

A γ -alumina está certamente presente, tanto na PBF168m quanto na PBF168s, após aquecimento a 400°C, continuando a ser identificada por DRX até 700°C – obter-se-ia alumina- γ , portanto, com áreas específicas elevadas (entre 179-338 m²/g para PBF168m; entre 232-423 m²/g para PBF168s) a partir da decomposição térmica de sóis de PBF168, sejam secos ao ar e moídos, sejam secos por nebulização, em temperaturas entre 400°C e 700°C.

Entre 700°C (temperatura na qual é observada a transformação $\gamma \rightarrow \delta$) e 900°C (temperatura da transformação $\delta \rightarrow \theta$) a variação de área específica BET é um pouco menor

do que a observada no intervalo 400°C-700°C. Como acima de 700°C somente uma perda de massa correspondendo a menos de 3,0 % da perda de massa total é contabilizada, essa variação de área específica deve ser devido fundamentalmente às transições de fases.

Entre 800°C e 1100°C para a PBF168m, e entre 900°C e 1000°C para a PBF168s (não existem resultados para PBF168s aquecida a 1100°C) é observada a presença de microporos. No caso da PBF168m, a área equivalente aos microporos é máxima a 900°C, e na PBF168s os microporos somente são observados a partir de 900°C, temperatura da transição $\delta \rightarrow \theta$; segundo a literatura (WEFERS; MISRA, 1987), as estruturas cristalinas das fases δ e θ são ligeiramente diferentes, tendo também diferentes densidades estimadas (3,20 g/cm³ para a fase δ e 3,56 g/cm³ para a fase θ). Essa diferença de estruturas poderia levar à formação de microporos entre cristais vizinhos quando da transformação de fase. No entanto, essa explicação, caso seja válida, é somente parte do fenômeno que realmente ocorre, pois se esse fosse o único fenômeno a ocorrer, deveria ter sido observado um aumento da área específica, o que não aconteceu. É importante ressaltar o fato de que se obteve θ -alumina com área específica externa superior a 100 m²/g a partir da calcinação da PBF168s a 1000°C.

Com o aumento da temperatura para valores superiores a 1100°C ocorre a transição de θ -alumina para α -alumina. Já a 1000°C, tanto na PBF168m, quanto na PBF168s, são observadas importantes quedas nos valores de área específica BET. Essas quedas são devido ao fato de que a mudança de estrutura entre as aluminas θ e α é bastante significativa: a θ -alumina cristaliza no sistema monoclinico, enquanto a α -alumina cristaliza no sistema hexagonal (DJURICIC et al, 1997); as densidades estimadas são diferentes (3,56 g/cm³ para a fase θ e 3,98 g/cm³ para a fase α) (WEFERS; MISRA, 1987). Essa transformação não seria mais uma transformação topotática, e sim uma transformação de fase que ocorreria a partir da nucleação da α -alumina na superfície de partículas da θ -alumina. O crescimento das partículas de α -alumina se faria, portanto, à custa das partículas de θ -alumina (TUCKER, 1985; DJURICIC et al., 1997).

Uma observação ainda sem explicação, mas digna de ser ressaltada é a existência de microporos na PBF168m aquecida a 1100°C, quando a fase presente já é a α -alumina.

A interpretação dos resultados de área específica que vem sendo feita é coerente com observações feitas por MET pelos Grupos de Pesquisa do LMPSol-PMT-EPUSP e do LME-IF-USP (SOUZA SANTOS; SOUZA SANTOS, 1992; SOUZA SANTOS, 1998; ROCHA, 2004; esta Tese) e se encontra resumida na Figura 101.

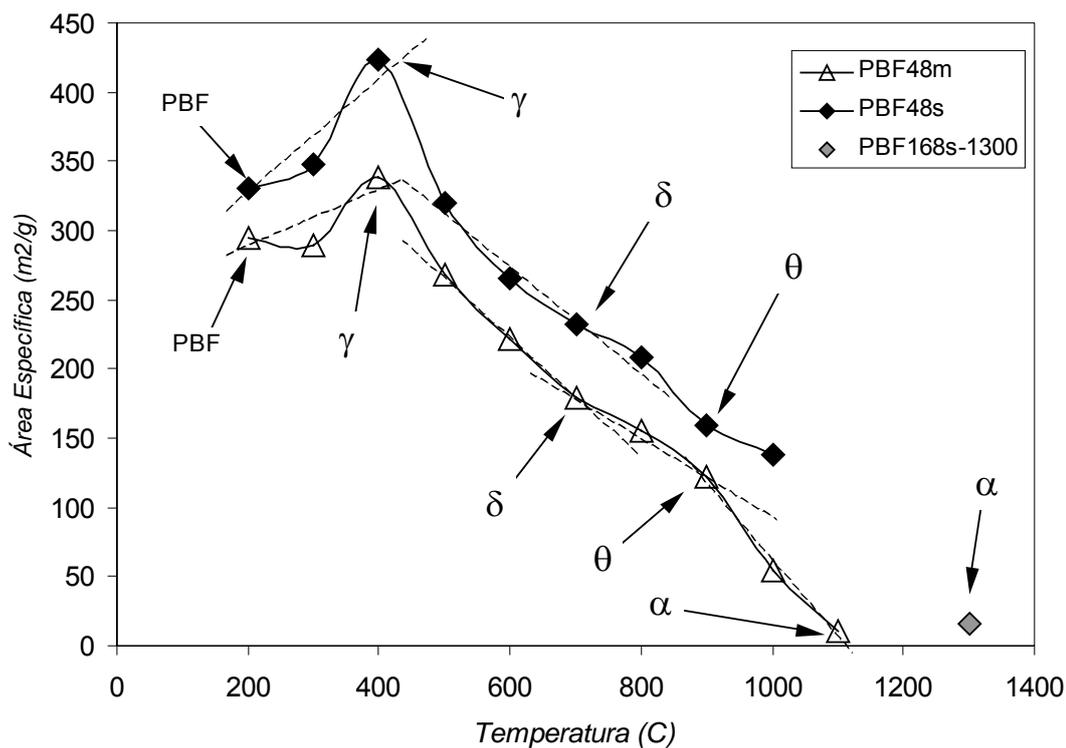
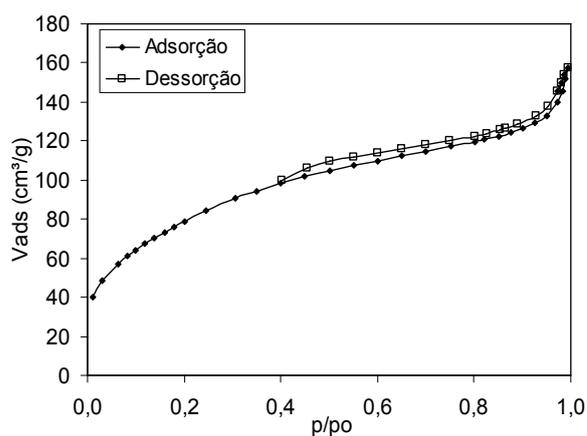
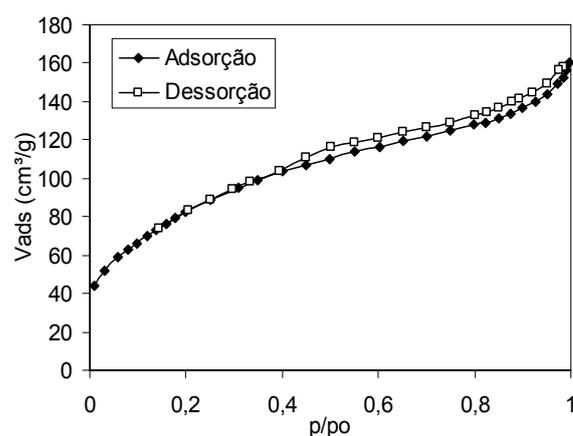


Figura 101. Curvas das evoluções das áreas específicas BET das pseudoboemitas PBF168m e PBF168s em função da temperatura, com indicações das transformações de fase que estão ocorrendo em cada faixa de temperatura de acordo com resultados de DRX.

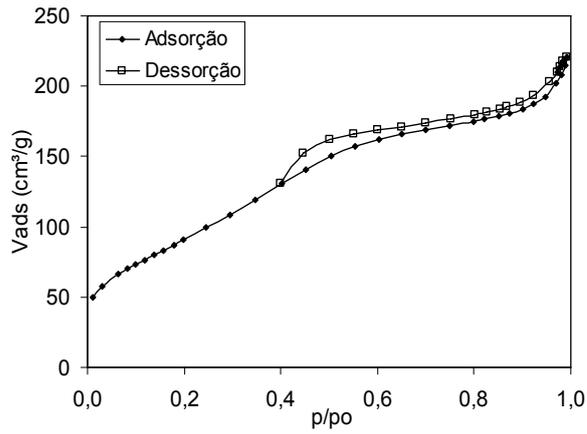
As isotermas de adsorção/dessorção relativas à PBF168m aquecida entre 200°C e 1100°C são apresentadas a seguir, nas Figuras 102 (a)-(j).



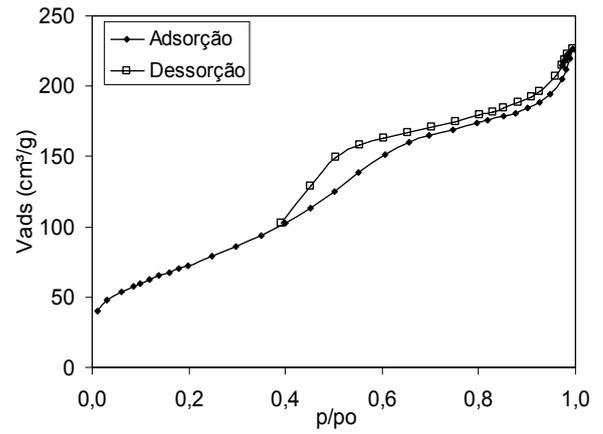
(a) 200°C



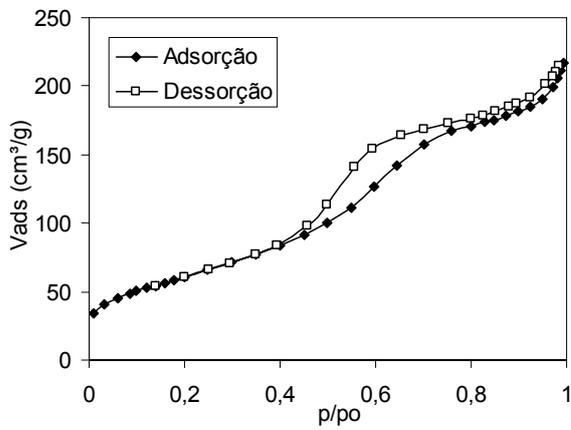
(b) 300°C



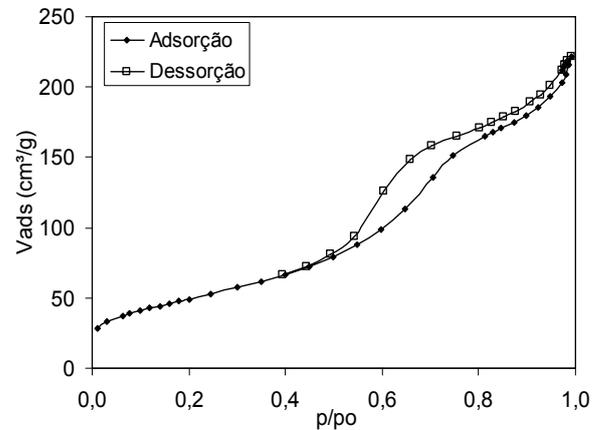
(c) 400°C



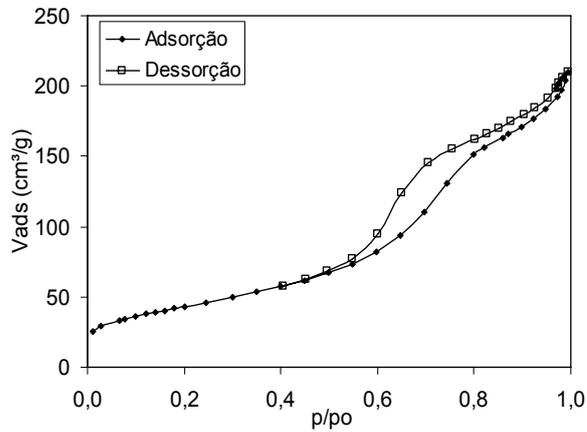
(d) 500°C



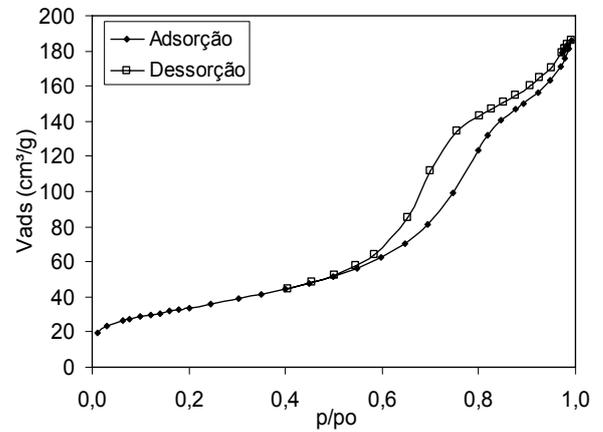
(e) 600°C



(f) 700°C



(g) 800°C



(h) 900°C

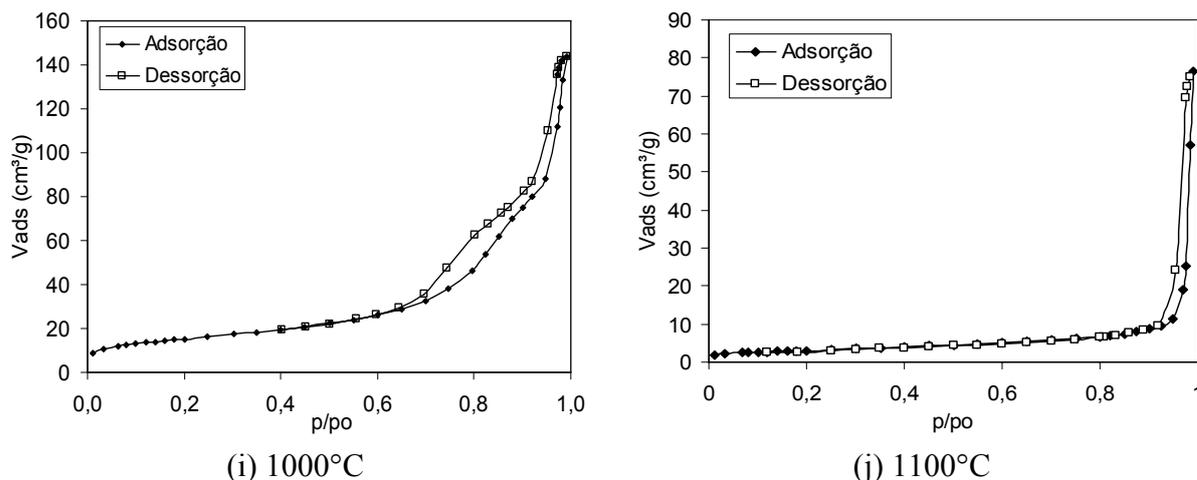


Figura 102. Isotermas de adsorção/dessorção obtidas a partir de PBF168m aquecido de 200 a 1100°C.

Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (BJH - dessorção de nitrogênio (GREGG; SING, 1982)) para alguns dos materiais produzidos a partir da decomposição térmica da PBF48s são dadas na Figura 103 e 104. Essas curvas são apresentadas a fim de evidenciar as distribuições de poros (excetuando-se microporos) nos materiais obtidos a partir de aquecimentos nas diversas temperaturas.

As isothermas de adsorção/dessorção observadas na PBF168m aquecida entre 200°C e 1200°C podem ser classificadas como é apresentado a seguir.

200°C e 300°C: as isothermas podem ser classificadas como sendo do tipo IV, com histereses do tipo H4. A área específica aumenta entre 200°C e 300°C, mas não são observados microporos; as distribuições de volume dos mesoporos, tanto do material aquecido a 200°C, quanto do material aquecido a 300°C, têm caráter bimodal, com máximos locais a 35 Å e a 500 Å (Figura 103). Como as distribuições são muito similares, o aumento de área observado entre 200°C e 300°C deve ser devido à criação de superfície externa com o aumento da temperatura de decomposição.

400°C - 700°C: na PBF168m aquecida entre 400°C e 700°C, as isothermas observadas podem ser classificadas como sendo do tipo IV, uma vez que sempre é observada uma histerese, sendo esta um misto entre o tipo H2 e o tipo H4. As interpretações para esses dois tipos de histerese já foram apresentadas anteriormente neste texto. A não existência de um limite superior de adsorção fixo indica que a fração de área específica devido à área externa aos poros (que seriam mesoporos entre 400°C e 700°C, já que não foi observada a existência de microporos nessa faixa de temperatura) é significativa em relação à área existente no interior dos poros. As distribuições de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros continuam a apresentar um caráter bimodal; o aumento da temperatura de decomposição

térmica desloca os máximos locais para valores de diâmetros maiores (Figura 103). O aumento de área específica observado entre 300°C e 400°C poderia ser explicado pelo grande aumento de volume poroso gerado no aquecimento a 400°C, que não existia a 300°C (Figura 103). Com a continuação do aquecimento, não somente os poros aumentam de diâmetro, como também deve haver um aumento do tamanho médio dos cristais de γ -alumina formada a 400°C – esses dois fatos poderiam explicar a queda de área específica observada em aquecimentos a temperaturas superiores a 400°C no intervalo de temperatura ora considerado.

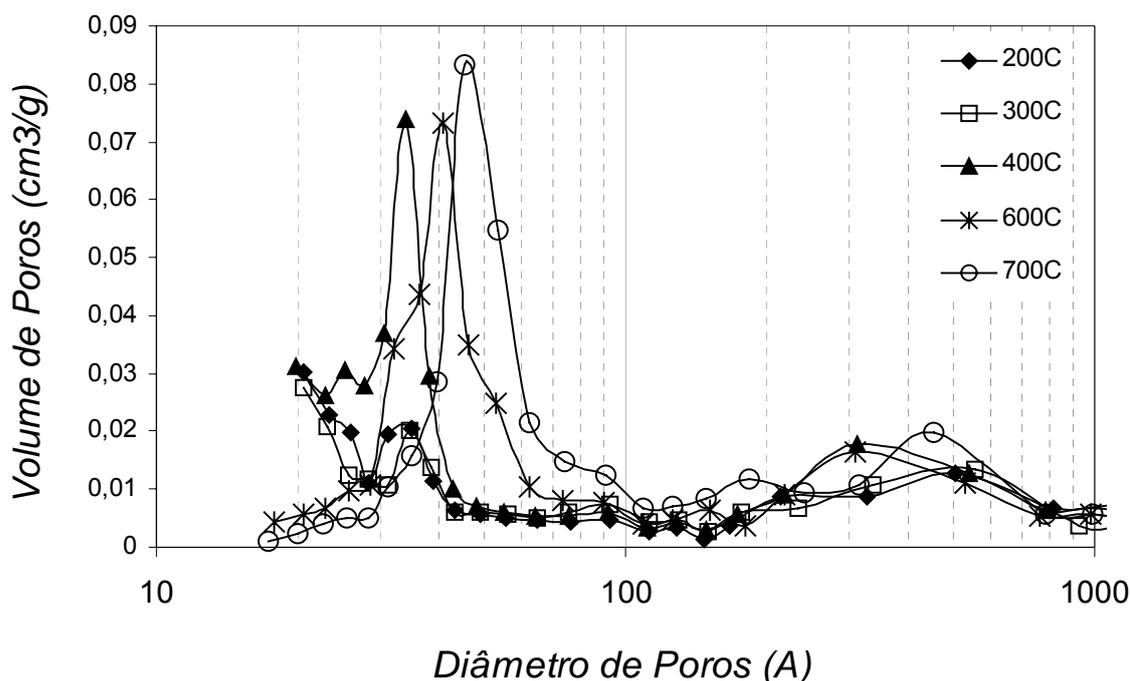


Figura 103. Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (obtidas a partir do tratamento dos dados das isotermas de dessorção de nitrogênio utilizando o método BJH) para materiais produzidos a partir de aquecimento da PBF168m entre 200°C e 700°C.

800°C-900°C: as isotermas observadas são classificadas como do tipo **IV**, uma vez que ainda é observada uma histerese, sendo esta um misto entre o tipo H2 e o tipo H4, tal como na faixa de temperatura anterior. Como pode ser visto na Figura 103, a distribuição dos mesoporos continua a apresentar um caráter bimodal, mas a partir de 700°C somente o máximo localizado em diâmetros inferiores a 100 Å continua a aumentar em função do aumento da temperatura de aquecimento. Através de cálculos utilizando o método “*t-plot*”, a presença de microporosidade é colocada em evidência a partir de 800°C. Essas alterações no sistema de poros podem ter sua origem na transformação $\delta \rightarrow \theta$, que ocorre a 900°C e envolve maiores alterações estruturais do que a transformação $\gamma \rightarrow \delta$, como já discutido anteriormente neste texto.

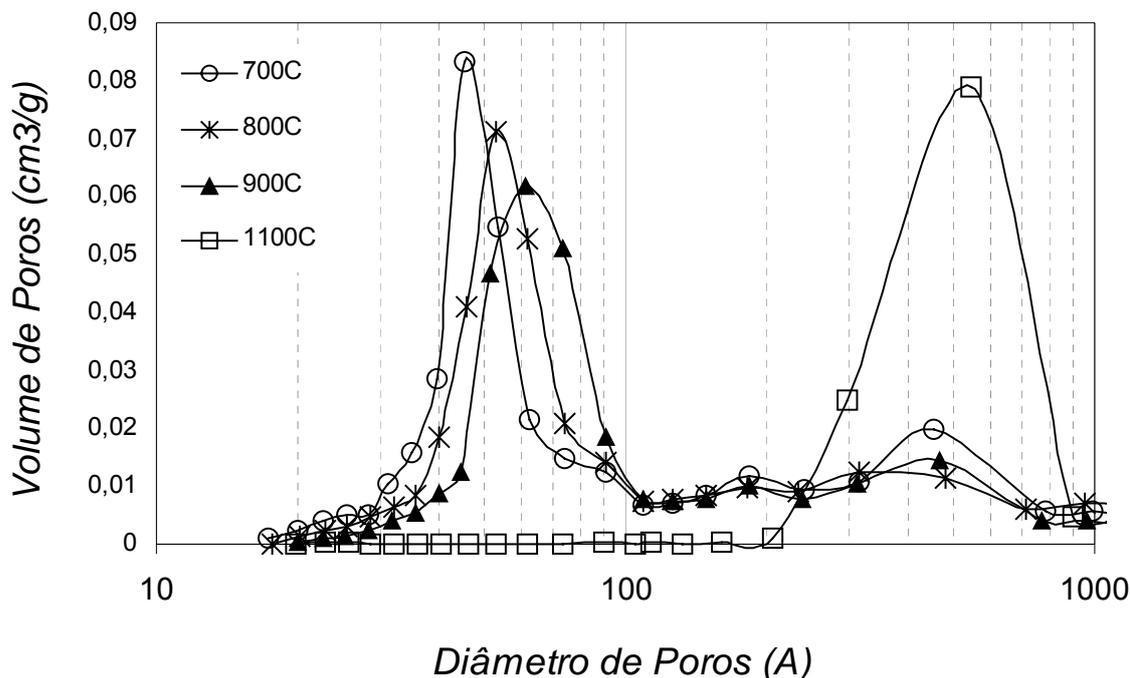
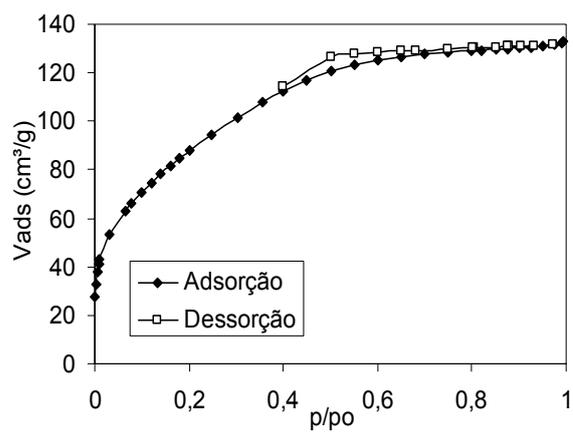


Figura 104. Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (obtidas a partir do tratamento dos dados das isotermas de dessorção de nitrogênio utilizando o método BJH) para materiais produzidos a partir de aquecimento da PBF168m entre 700°C e 1100°C.

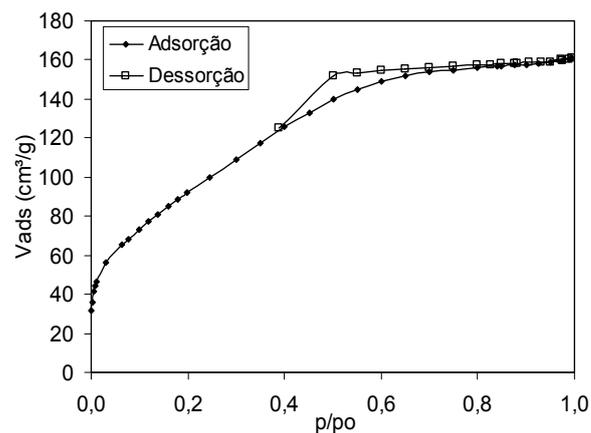
1000°C: a isoterma apresenta histerese que aparenta ser uma mistura do tipo H4 com o tipo H1. A área específica BET ainda é elevada no material aquecido nessa temperatura, e isso é devido ao fato de que a fase cristalina existente é a θ -alumina.

1100°C: a isoterma apresenta uma histerese mais próxima do tipo H1, característica de uma distribuição de poros bem definida, e como a histerese aparece em valores elevados de p/p_0 , os poros devem ser grandes (ver Figura 102). A Figura 104 mostra também que a distribuição de poros não tem mais caráter bimodal, sendo nitidamente monomodal, com máximo entre 500 Å e 600 Å.

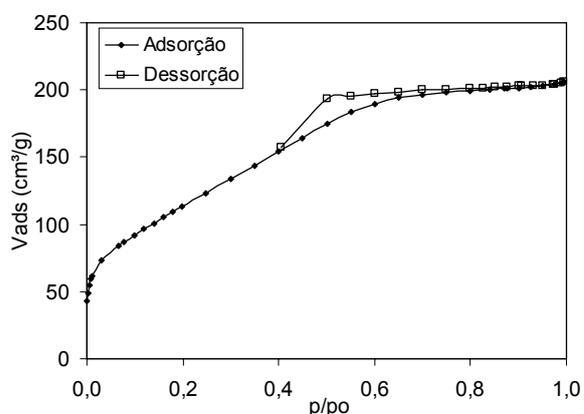
As isotermas de adsorção/dessorção relativas à PBF168s aquecida entre 200°C e 1300°C são apresentadas a seguir, nas Figuras 105 (a)-(j).



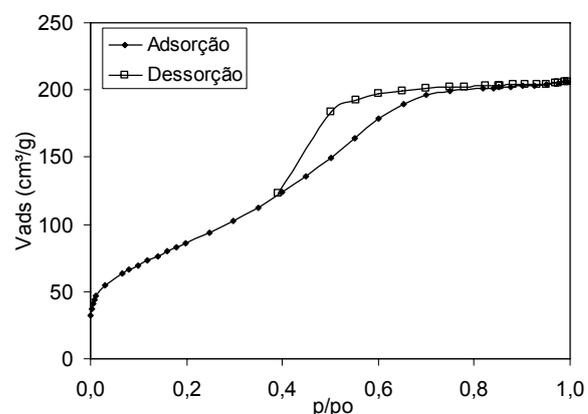
(a) 200°C



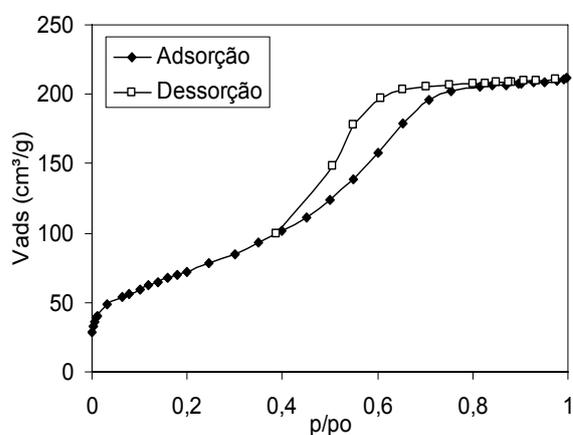
(b) 300°C



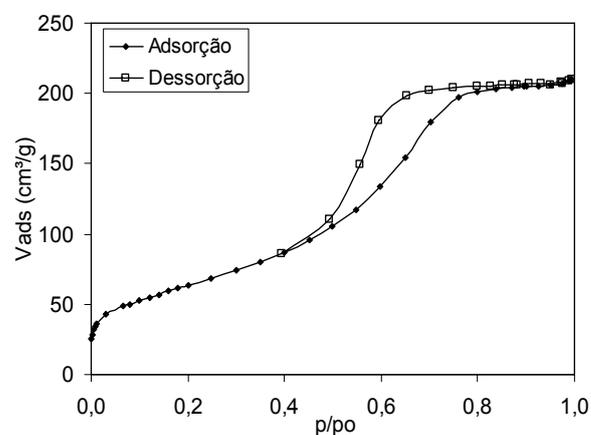
(c) 400°C



(d) 500°C



(e) 600°C



(f) 700°C

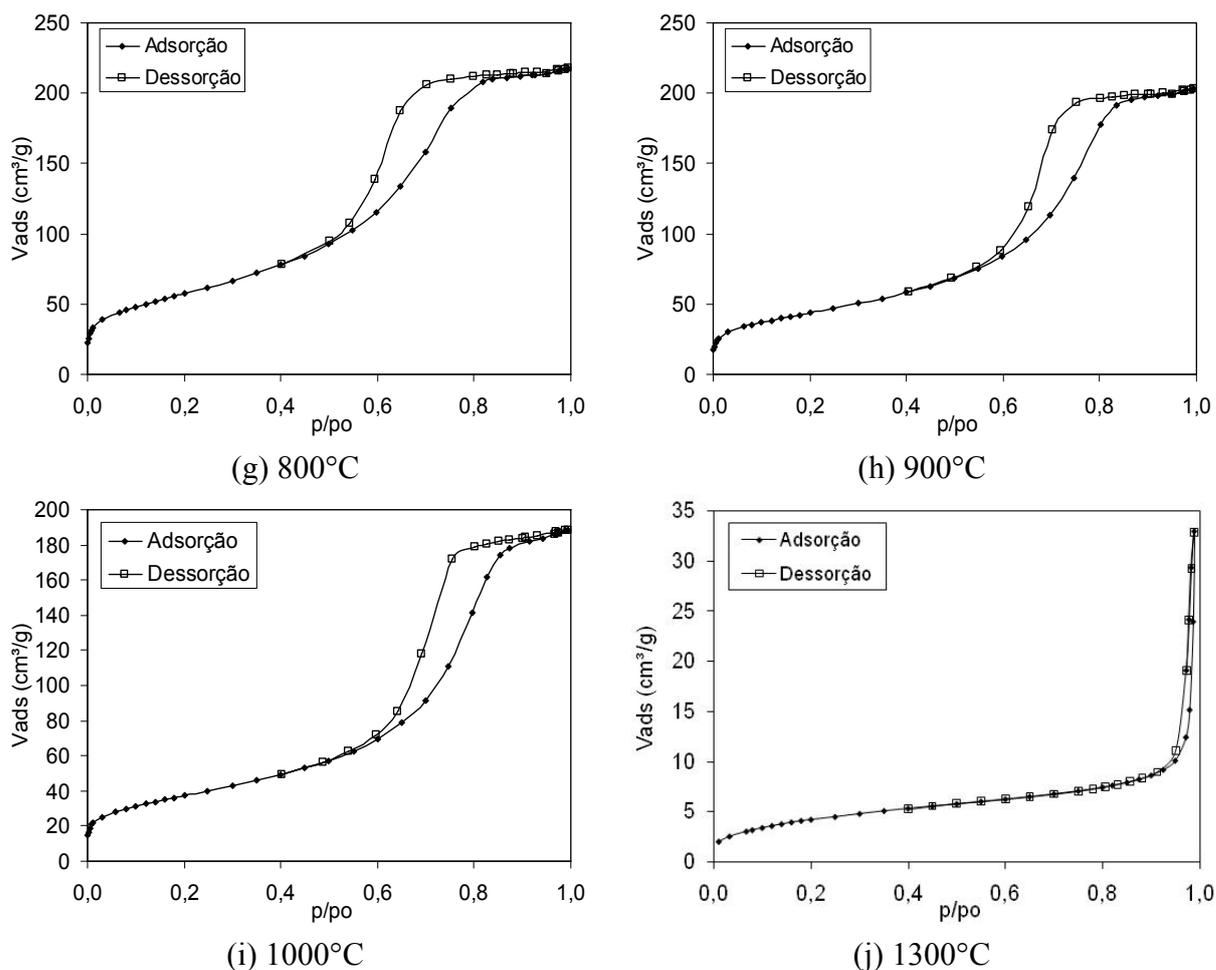


Figura 105. Isotermas de adsorção/dessorção obtidas a partir de PBF168s aquecido de 200°C a 1100°C.

Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (BJH - dessorção de nitrogênio (GREGG; SING, 1982)) para alguns dos materiais produzidos a partir da decomposição térmica da PBF168s são dadas nas Figuras 106 e 107. Essas curvas são apresentadas a fim de evidenciar as distribuições de mesoporos nos materiais obtidos a partir de aquecimentos nas diversas temperaturas.

As isotermas de adsorção/dessorção observadas na PBF168s aquecida entre 200°C e 1300°C podem ser classificadas, de acordo com a recomendação da IUPAC (SING et al., 1985), da forma que será apresentada a seguir.

200°C-400°C: as isotermas de adsorção são do tipo IV, com histerese do tipo H2; apresentam valores elevados de volume de nitrogênio adsorvido na faixa de valores de p/p_0 que vai até 0,3, o que é indicativo da existência de elevada área específica. Nos três materiais, através das curvas de distribuição de volume de nitrogênio adsorvido em relação aos diâmetros de poro (Figura 106), é observada a presença de uma população de poros muito pequenos, com dimensões que fazem com que possam ser classificados no limite inferior da

faixa de mesoporos – as distribuições mostradas na Figura 106 não permitem que sejam visualizados os diâmetros correspondentes aos máximos da distribuição de volume poroso para esses materiais, pois eles se situam no limite inferior de detecção para a técnica e o gás utilizados (em todos os três casos, esse diâmetro é inferior a 20 Å). A existência de um limite superior de adsorção – a isoterma de adsorção é praticamente horizontal acima de um determinado valor de p/p_0 – indica a existência de um limite superior de diâmetro de poros, e indica que não há superfícies livres (ou seja, não limitadas por paredes de poros) disponíveis em grande quantidade para permitir adsorção em multicamada de forma não limitada por paredes de poros para valores elevados de p/p_0 .

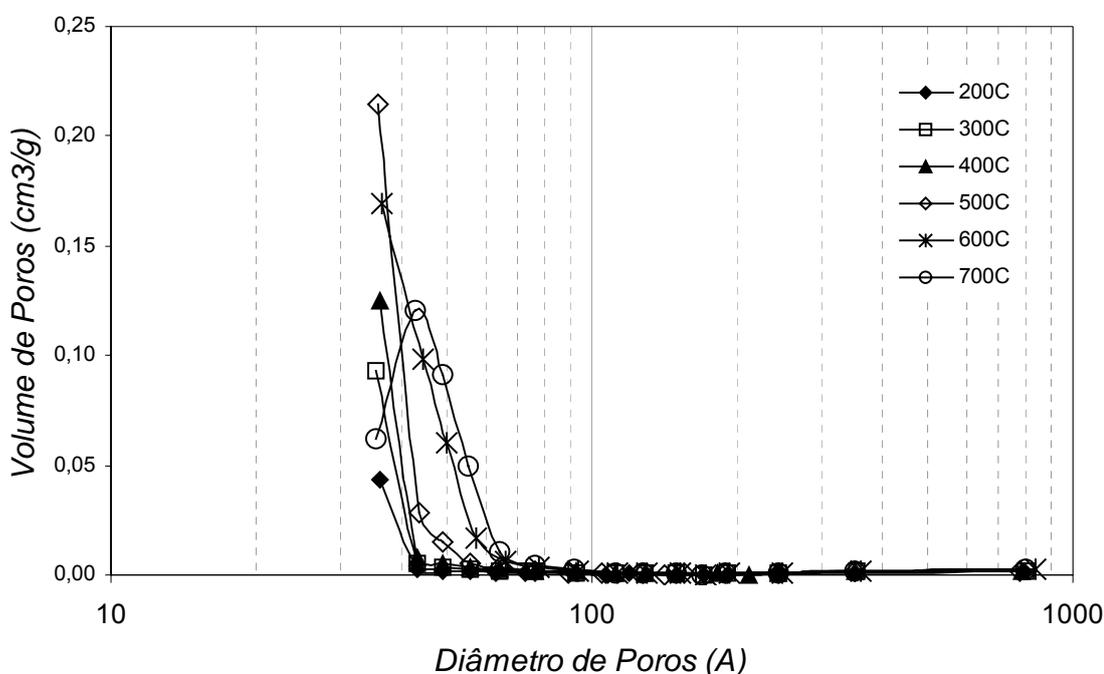


Figura 106. Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (obtidas a partir do tratamento dos dados das isotermas de dessorção de nitrogênio utilizando o método BJH) para materiais produzidos a partir de aquecimento da PBF168s entre 200°C e 700°C.

500°C-700°C: todas as isotermas nessa faixa de temperaturas são características do tipo IV, com histereses do tipo H2. A 500°C e 600°C é observada a presença de uma população de mesoporos muito pequenos, com máximo de distribuição abaixo de 20 Å (Figura 106). Dessa forma, com os resultados das isotermas de adsorção/dessorção, não é possível ter uma definição a respeito da geometria dos sistemas de poros presentes nesses materiais. A 700°C já pode ser observada uma distribuição com um máximo detectável: ele se situa entre 40 Å e 50 Å. A identificação do máximo da distribuição indica que os mesoporos

aumentaram de tamanho a ponto de poderem ser identificados; a temperatura em que isso ocorre é a da transição $\gamma \rightarrow \delta$. A existência de um limite superior de adsorção nas isotermas das três temperaturas deste intervalo, conforme já notado a 200°C e 300°C, indica a existência de um limite superior de diâmetro de poros, e indica que é no interior dos poros que se concentra a fração mais significativa da área específica.

800°C-1000°C: as isotermas nessas temperaturas são similares àquelas observadas entre 500°C e 700°C (tipo IV; histerese H2); é observada agora uma distribuição de volume de poros que é monomodal, conforme pode ser visto Figura 107, e os máximos das distribuições aumentam com a temperatura de aquecimento, mantendo-se, no entanto, inferiores a 100 Å. Nessa faixa de temperaturas, a 900°C é identificada a transição $\delta \rightarrow \theta$, mas não se observa nenhuma alteração na forma da isoterma do material aquecido a 900°C. Da mesma forma, são notadas alterações nas isotermas dos materiais aquecidos a 900°C e 1000°C devido à existência de microporosidade que foi identificada pelo tratamento dos dados experimentais pelo método “*t-plot*”.

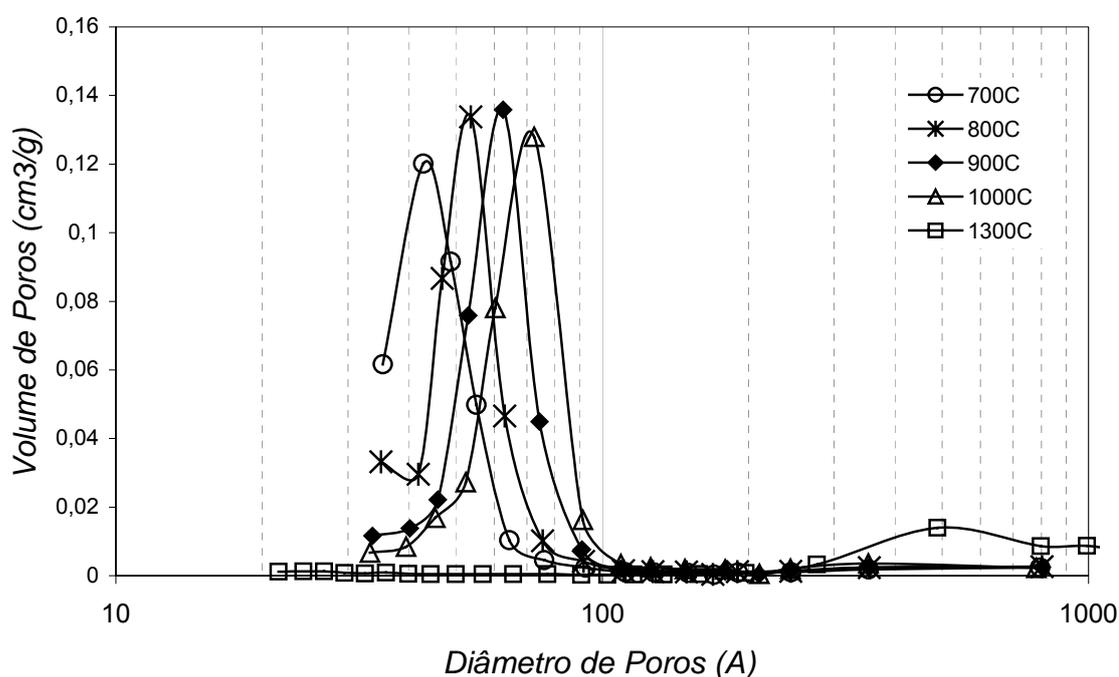


Figura 107. Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (obtidas a partir do tratamento dos dados das isotermas de dessorção de nitrogênio utilizando o método BJH) para materiais produzidos a partir de aquecimento da PBF168s entre 200°C e 700°C.

1300°C: a isoterma nessa temperatura é do tipo IV, mas o ciclo de histerese é do tipo H1. A histerese se apresenta em valores elevados de p/p_0 , o que é indicativo da presença de poros com diâmetros elevados e concordante com a observação da distribuição de volume de poros feita na Figura 107: o diâmetro da moda da distribuição monomodal se situa em torno de 500 Å. O volume de nitrogênio condensado nos mesoporos também cai muito em relação aos valores observados nas outras amostras de PBF168s. Nessa temperatura, a fase observada por DRX já é a α -alumina, o que explica todas as observações – a α -alumina se forma em cristais maiores, porosos, à expensas dos cristais pré-existentes, levando a um colapso tanto do sistema poroso, quanto da área específica.

Comparando os gráficos das Figuras 104 (relativos à PBF168m) e 107 (relativos à PB168s), da mesma forma que nos materiais envelhecidos por 24 e 48 h, pode-se dizer que nas temperaturas nas quais ainda não existe a presença de α -alumina, os volumes de mesoporos são mais importantes nos materiais produzidos a partir da PBF168s do que na PBF168m. Poder-se-ia interpretar essa observação dizendo que há mais “volumes mesoporosos” por unidade de massa nos materiais secos por nebulização do que nos materiais secos ao ar, o que é coerente com os processos de secagem e com as imagens obtidas por MEV. Com a decomposição térmica em temperaturas iguais ou superiores a 1100°C e a conseqüente formação de α -alumina, o material PBF168m, mais compacto de início, apresenta a formação de um volume de poros grandes (da ordem de 500 Å) maior do que o observado no material seco por nebulização; essa observação poderia ser explicada se for considerado que poros de menores dimensões, originalmente presentes no material seco por nebulização poderiam estar desaparecendo na transição $\theta \rightarrow \alpha$; ao mesmo tempo, a transformação de fase $\theta \rightarrow \alpha$, com os rearranjos atômicos que a acompanham, poderia estar criando poros no material seco ao ar, não pré-existentes.

Nas Figuras 108 e 109 são apresentadas micrografias de varredura, respectivamente, da PBF168m e da PBF24s, aquecidas a 1300°C. Em ambas as Figuras podem se observar o pseudomorfismo das partículas de α -alumina obtidas a partir do precursor, uma vez que a forma das partículas originais não é perdida após aquecimento.

Em ambas as figuras pode ser vista, na superfície das partículas, a presença de microestruturas que não eram visíveis em materiais aquecidos até 1000°C, nem nas partículas originais: essas microestruturas são resultado da formação de α -alumina. Essa microestrutura apresenta o formato em “Y” observado em α -alumina por diversos autores (SOUZA SANTOS, H.; TOLEDO, 1994; DJURICIC et al. 1997; BADKAR; BAILEY, 1976).

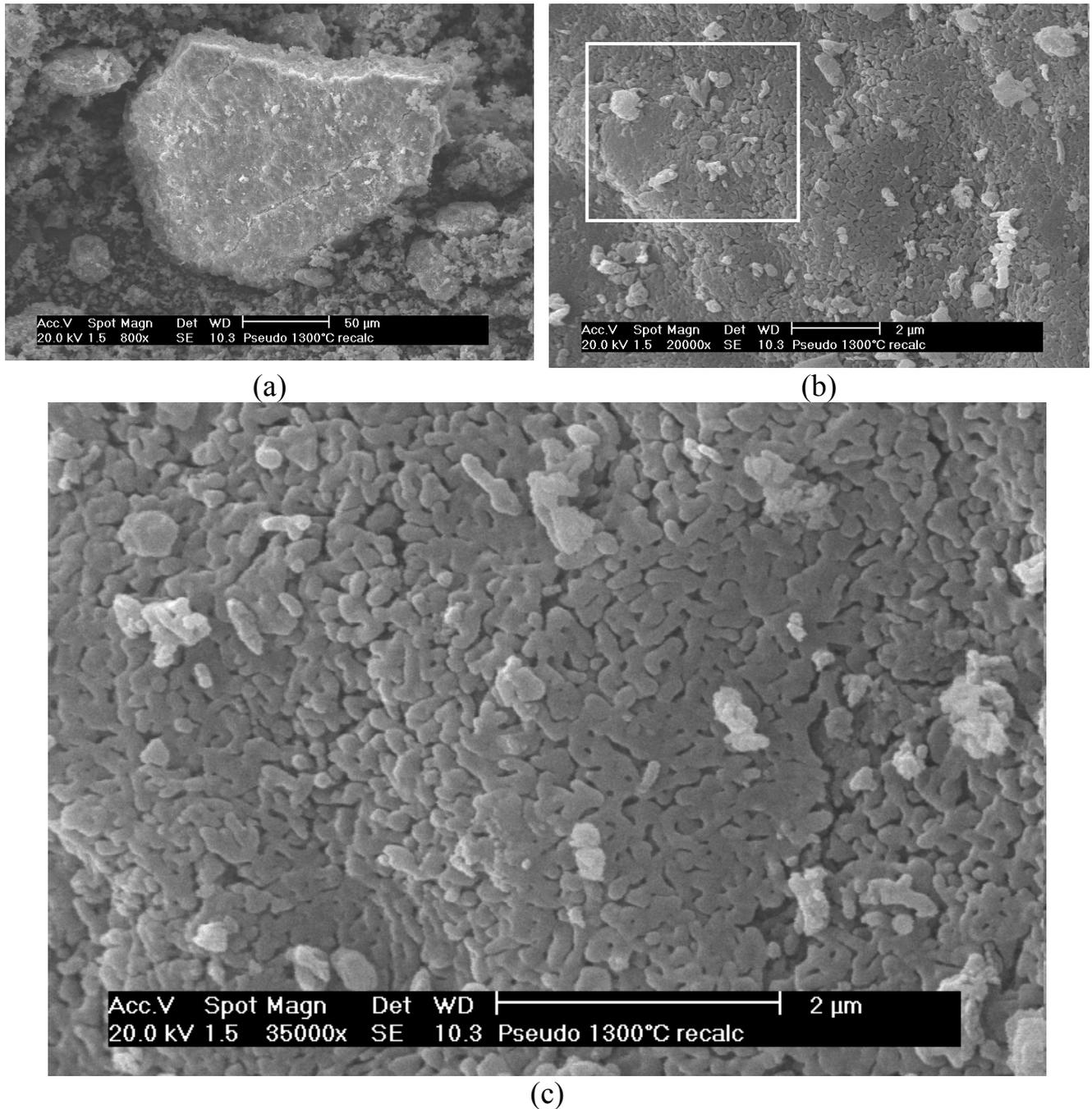


Figura 108. Micrografias de varredura de PBF168m aquecida a 1300°C: (a) Partícula de material moído; (b) Detalhe da partícula indicada em (a), com superfície apresentando microestrutura em “Y”. (c) Outro detalhe da superfície, com maior aumento, mostrando a microestrutura superficial em “Y”.

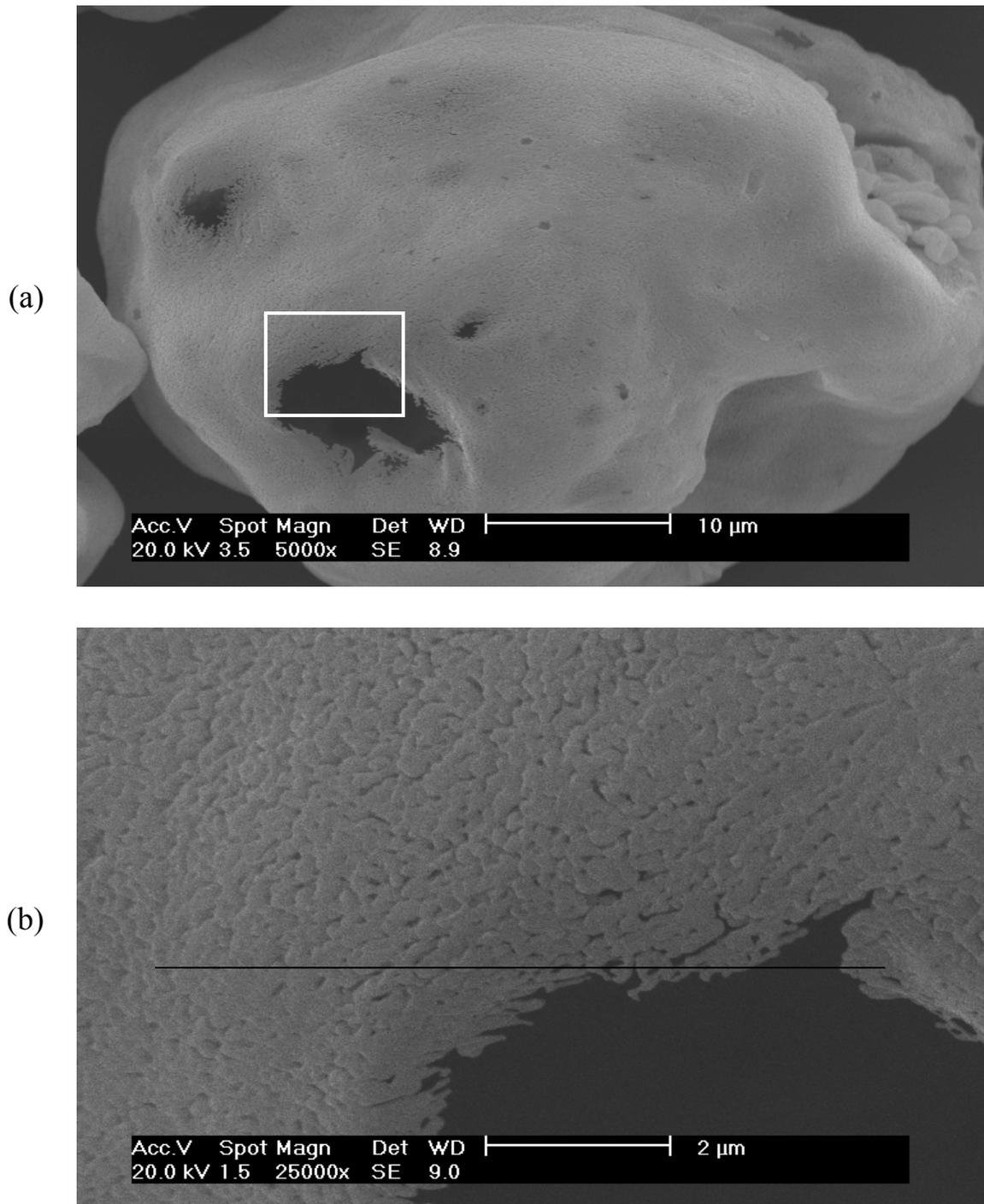


Figura 109. Micrografias de varredura de PBF168s aquecida a 1300°C: (a) Partícula de PBF168s; (b) Detalhe da partícula em (a), com superfície apresentando microestrutura em “Y”.

4.4.4. Comparação das diferentes PBF

Nos três sub-itens anteriores, os resultados experimentais relativos aos três tempos de envelhecimento e aos dois processos de secagem foram discutidos, separadamente, fixando o

tempo de envelhecimento e comentando-se as diferenças e semelhanças observadas entre os dois processos de secagem. Neste item, serão feitos alguns comentários visando evidenciar as semelhanças e diferenças e semelhanças existentes entre os diferentes materiais produzidos a partir das pseudoboemitas fibrilares.

A Figura 110 mostra as curvas de DRX das PBF secas ao ar e por nebulização das preparações com os três tempos de envelhecimento. A curva de DRX da PBF24s é similar à curva de DRX da PBF24m, ambas envelhecidas por 24 h antes de serem secas – não se observando em nenhuma delas a banda de d_{020} . A curva da PBF48s é similar à curva da PBF48m, diferindo da curva da PBF48m, nesta última são observadas as reflexões da pseudoboemita. As curvas de DRX das PBF168 são características da pseudoboemita: a da PBF168s mostra $d_{020} = 6,19 \text{ \AA}$ ($14,3^\circ$), mas apresenta, no entanto, picos menos agudos do que os observados na PBF168m.

Comparativamente, para as idades de 24 h e 168 h, as secagens ao ar e por nebulização aparentemente não afetam, de forma significativa, as curvas de DRX quanto ao efeito nas orientações preferenciais dos cristais de pseudoboemita fibrilar. Existe, no entanto, um efeito significativo para o caso da preparação de 48 h, onde a secagem por nebulização aparentemente leva a uma desorientação das fibras umas em relação às outras, o que não ocorre na secagem na forma de membrana.

Nos materiais secos ao ar produzidos a partir de sóis envelhecidos por 48 h e 168 h é observada uma reflexão a 36 \AA - 39 \AA ($2,46^\circ$ - $2,26^\circ$) nas curvas de DRX à temperatura ambiente, que tem sua origem não na estrutura cristalina das fibrilas de pseudoboemita, mas no espaçamento entre as fibrilas, que se auto-organizam na forma de feixes, em especial no caso do material envelhecido por 168 h; essa reflexão pode permanecer mesmo depois da transformação de fase PBF – γ , uma vez essa transformação é pseudomórfica, e essa reflexão é devido à distância entre fibrilas, que é aproximadamente mantida, mesmo que a fase que constitua a fibrila não seja a mesma.

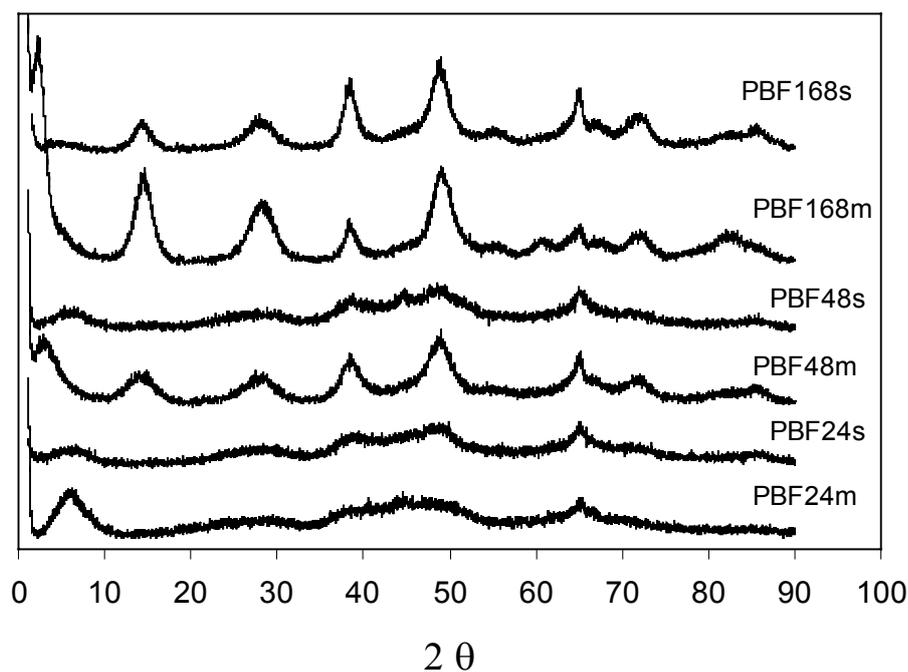


Figura 110. Curvas de DRX das PBF estudadas nesta Tese, sem aquecimento (ROCHA, 2004).

A Figura 111 mostra as curvas de DRX dos três sóis de PBF secos pelos dois diferentes processos após aquecimento a 1000°C por 3 h ao ar.

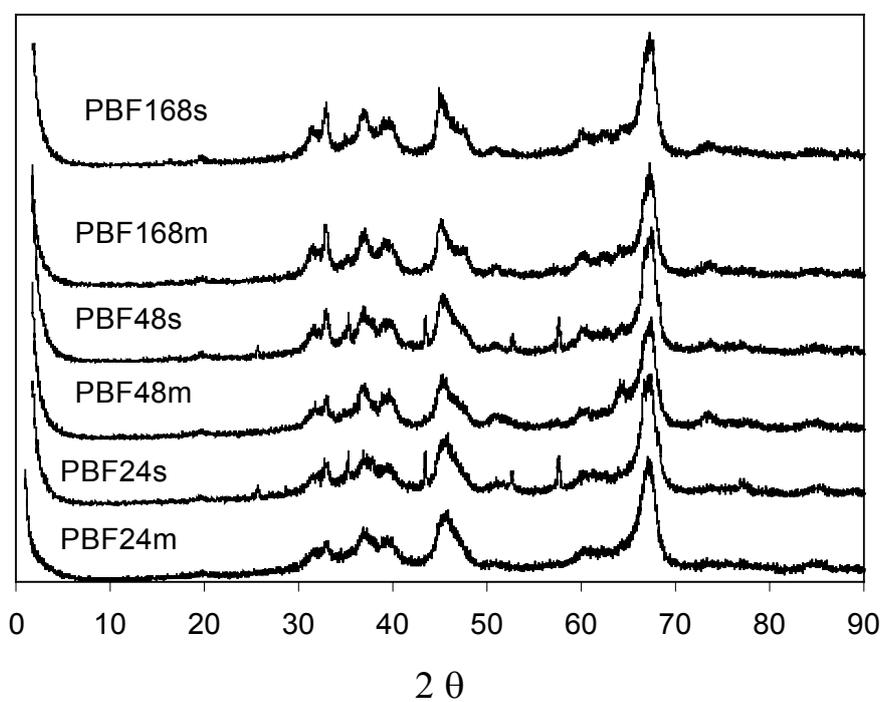


Figura 111. Curvas de DRX das PBF estudadas nesta Tese, após aquecimento a 1000°C por 3h ao ar (ROCHA, 2004)

As PBF24s e PBF48s já apresentam as reflexões mais intensas da α -alumina a 1000°C, além das reflexões da θ -alumina não transformada. Esse comportamento difere daquele das amostras de mesma idade secas ao ar. Já a curva de DRX da PBF168s é similar à da PBF168m, sendo observadas somente as reflexões da θ -alumina. Dessa forma, aparentemente, para tempos de envelhecimento mais curtos, o processo de secagem tem influência na temperatura na qual tem início a nucleação de α -alumina.

Em relação às fases formadas ao longo dos aquecimentos das diferentes pseudoboemitas fibrilares, foram observadas diferenças entre as temperaturas de transição observadas nas PBF e as temperaturas de transição mencionadas na literatura (WEFERS; MISRA, 1987) para a boemita “bem cristalizada” (representada por C no esquema da Figura 112). De uma forma resumida, essas diferenças são apresentadas a seguir, na Figura 112.

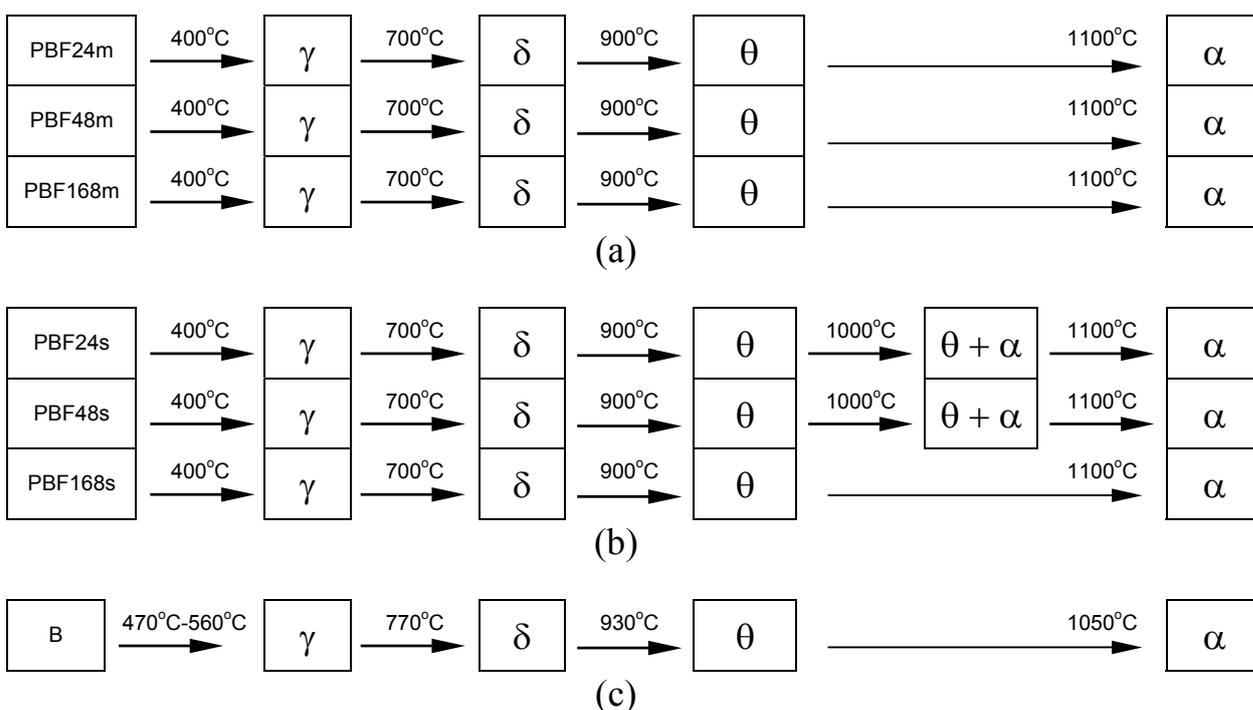


Figura 112. Representações esquemáticas das seqüências de transformação de fases das aluminas obtidas a partir das PBF. (a) Resultados das PBF secas ao ar; (b) Resultados das PBF secas por nebulização e (c) Representação das transformações de fase sofridas pela boemita bem cristalizada (WEFERS; MISRA, 1987).

As transições de fase observadas através do aquecimento das pseudoboemitas fibrilares são as mesmas observadas na boemita “bem cristalizada”. As temperaturas de transição da PBF são um pouco inferiores às da boemita “bem cristalizada”, e os intervalos de existência das aluminas de transição (γ , δ e θ) são um pouco maiores. A α -alumina como única fase presente aparece somente a 1100°C em todas as pseudoboemitas, enquanto na

boemita “bem cristalizada” isso ocorre já a 1050°C. No entanto, como não foi feita calcinação a 1050°C em nenhuma das PBF, não é excluída a possibilidade de que a 1050°C poderia ser obtida α -alumina.

As áreas específicas das PBF secas por nebulização são iguais ou maiores do que as áreas específicas das PBF obtidas a partir de sóis envelhecidos a 90°C pelo mesmo tempo, secas ao ar e aquecidas na mesma temperatura. Isso pode se visto na Figura 113, que apresenta, numa mesma figura, todas as curvas de evolução da área específica BET com a temperatura de aquecimento térmica das pseudoboemitas estudadas nesta Tese. A linha em traço-ponto indica a área específica de 100 m²/g: pode-se notar, dessa forma, que a maior parte dos materiais produzidos a partir do aquecimento de pseudoboemitas fibrilares apresenta elevada área específica.

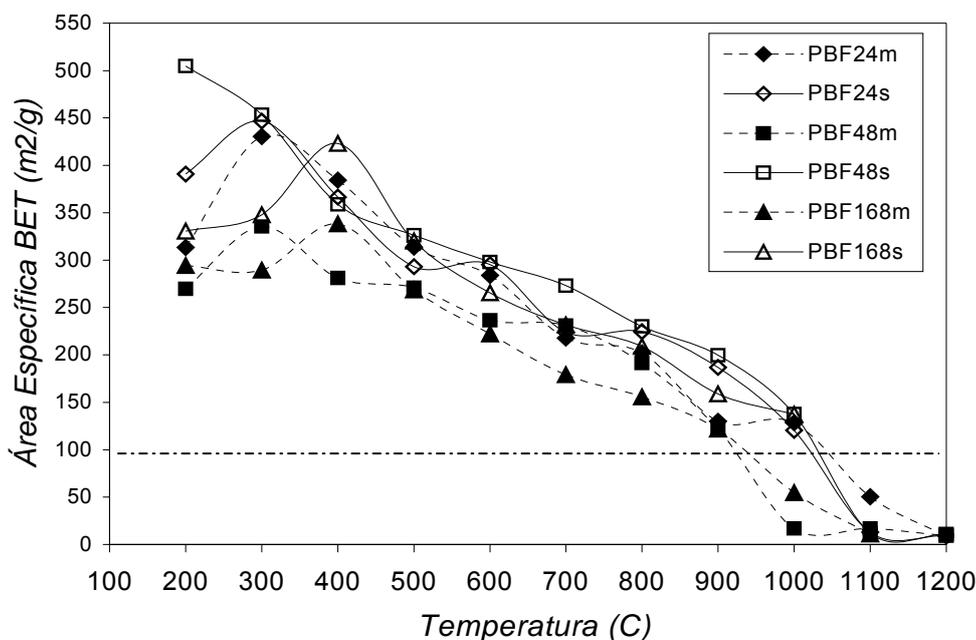


Figura 113. Curvas da evolução da área específica BET com a temperatura de aquecimento para as pseudoboemitas estudadas nesta Tese.

As áreas específicas BET são máximas na faixa de temperaturas que vai até a formação da γ -alumina (até 400°C), sendo que nessa faixa são observadas algumas diferenças devidos à forma de secagem (PBF24s e PBF48s tem área específica BET máxima a 200°C, provavelmente devido à textura dos pós secos) ou ao tamanho das fibrilas (preparações PBF24m e PBF48m tem área específica BET máxima a 300°C ao invés de 400°C, indicando

um início de transformação pseudoboemita $\rightarrow \gamma$ -alumina numa temperatura ligeiramente inferior àquela observada em preparações envelhecidas por 168 h).

As transformações γ -alumina $\rightarrow \delta$ -alumina e δ -alumina $\rightarrow \theta$ -alumina (que ocorrem entre 400°C e 900°C) são acompanhadas por quedas nos valores de área específica BET. Essas transformações também são acompanhadas por alterações nos sistemas porosos, sendo que a tendência geral observada é que os diâmetros de poros nos quais são observados máximos nas curvas de distribuição de volumes de poros aumentam com o aumento da temperatura de aquecimento. As maiores variações de área específica são aquelas observadas a partir de 1000°C, quando ocorre a transição da θ -alumina para a α -alumina. Em todos os materiais nos quais a α -alumina é a fase presente a área específica BET esteve em torno ou abaixo de 10 m²/g.

Em relação aos volumes de poros, calculados empregando-se o método BJH para os dados das isotermas de dessorção, considerando-se o mesmo tempo de envelhecimento, os volumes observados para as PBF secas por nebulização são sempre superiores aos valores encontrados nas PBF secas ao ar.

Microporos somente foram encontrados em quantidades expressivas nos pós produzidos a partir de pseudoboemitas envelhecidas por 24 h, aquecidas em temperaturas baixas, antes da transformação PBF $\rightarrow \gamma$.

Em relação à morfologia das partículas dos pós obtidos, a secagem por nebulização dos sóis de 24 h e de 48 h produziu pós constituídos por esferas bem formadas, aparentando uma textura interna homogênea. Já a PBF168s, produzida a partir da secagem por nebulização do sol de 168h (que possui fibrilas longas) é um pó constituído por partículas com o formato de anel e perfis irregulares; aparentemente, as esferas, no processo de secagem, arrebentaram e as paredes das mesmas formaram partículas com formato irregulares, algumas parecendo sacos vazios, e outras, anéis.

Todas as transformações de fase entre a PBF e a γ -alumina, e entre as aluminas de transição entre si ($\gamma \rightarrow \delta$; $\delta \rightarrow \theta$) são pseudomórficas.

A formação da α -alumina foi sempre acompanhada por uma microestrutura em “Y”, observada em α -alumina por diversos autores (SOUZA SANTOS, H.; TOLEDO, 1994; DJURICIC et al. 1997; BADKAR; BAILEY, 1976).

4.5. SULFATO DUPLO DE ALUMÍNIO E AMÔNIO HIDRATADO

Sulfatos básicos de alumínio hidratados constituem um sistema complexo, apresentando uma variedade de fases cristalinas estáveis, que vem sendo estudado há várias décadas. Um trabalho bastante interessante que apresenta essa variedade é o de Bassett e Goodwin, que em 1949 publicaram seus estudos visando o estabelecimento de um diagrama de fases para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (BASSETT; GOODWIN, 1949).

Sulfatos básicos de alumínio hidratados podem ser produzidos através de uma grande variedade de métodos, com o uso de muitos reagentes diferentes. Essencialmente, trata-se da obtenção de um sulfato, por precipitação, partindo-se de uma solução aquosa contendo um composto de alumínio (um oxi-hidróxido ou um hidróxido). A hidrólise parcial do alumínio, para a produção do composto que será precipitado com o sulfato, pode ser conduzida por uma variedade de bases diferentes (hidróxidos de sódio ou de amônio, uréia, amônia, carbonato de sódio ou de amônio), sendo utilizados como fonte de alumínio sais do metal (cloreto ou nitrato são os mais comuns) ou mesmo o alumínio metálico. Para a precipitação, normalmente são utilizados sulfato de sódio ou de amônio. Da grande variedade de compostos de alumínio que podem ser obtidos nos diversos processos de hidrólise parcial e da possibilidade de precipitação com dois sulfatos diferentes advém a variedade de sulfatos básicos que podem ser obtidos. Os sulfatos básicos de alumínio hidratados são de grande importância como materiais precursores para preparação de aluminas (aluminas de transição, as chamadas aluminas ativadas, e a α -alumina) para utilização em catálise e produtos cerâmicos de qualidade. (BHATTACHARYA et al., 2004).

Dentre todos os compostos do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$, uma espécie bastante interessante é o chamado íon de Keggin (Al_{13}). Essa espécie foi estudada por pesquisadores do LMPSol, que a utilizaram na síntese de materiais microporosos obtidos a partir de argilas: as chamadas argilas pilarizadas (VIEIRA COELHO, 1991; ABREU, 1997). A partir da experiência existente no LMPSol em relação à síntese do Al_{13} , decidiu-se estudar a produção de aluminas a partir da decomposição térmica de compostos cristalinos cristalinos de Al_{13} . A presença do sulfato dessa espécie não foi mencionada no trabalho pioneiro de Bassett e Goodwin (BASSETT; GOODWIN, 1949), uma vez que ela só foi descrita uma década depois por Johansson. A literatura menciona que o Al_{13} pode ser precipitado na forma de sulfato, de selenato (JOHANSSON et al., 1960c; TSUCHIDA et al., 1995) e de oxalato (WANG; MUHAMMED, 1999).

Tsuchida et al. (1995) se interessaram pela síntese de sais de Al_{13} , obtidos a partir da precipitação de uma solução aquosa contendo o íon de Keggin (preparada pela hidrólise parcial de soluções 0,25 mol/L de cloreto ou nitrato de alumínio com soluções 0,25 mol/L de hidróxido de sódio ou de amônio, efetuada a 80°C) com sulfatos de sódio ou de amônio. A concentração final nas soluções após adição de sulfato foi de $[Al^{3+}]/[SO_4^{2-}]=0,01/0,03$ mol/L. Os cristais cresceram na solução-mãe durante períodos de 7 até 70 dias. A lavagem dos cristais obtidos foi feita em água, com uma relação de 100 mL água destilada por 50 mg de amostra. As principais observações desse trabalho são resumidas a seguir:

- cristais de Al_{13} foram obtidos com os dois sulfatos (sódio e amônio);
- a precipitação de cristais era mais rápida usando sulfato de sódio do que usando sulfato de amônio;
- a partir de resultados de DRX, dois tipos de estruturas cristalinas foram observadas nos cristais obtidos pela precipitação tanto com sulfato de sódio, quanto com sulfato de amônio, dependendo da lavagem, ou seja, no processo de lavagem, haveria uma alteração de estrutura cristalina, detectável por DRX (Figura 114). Para a estrutura observada nos materiais não lavados foi dado o nome de *Tipo I*, e para a estrutura dos materiais lavados, o nome de *Tipo II*.
- diferenças entre os comportamentos térmicos dos dois tipos de estruturas foram observadas por meio de técnicas térmicas (DTA e ATG). O comportamento térmico das duas estruturas é apresentado na Figura 115. Para a estrutura *Tipo II*, os gases liberados foram analisados por espectroscopia de massa, e foi mostrado que o pico endotérmico a 130°C observado corresponde à desidratação e que os picos endotérmicos observados na região de 700°C-900°C correspondem à decomposição do sulfato.

A morfologia dos cristais foi observada por microscopia eletrônica de varredura. Os autores apresentam apenas uma foto, reproduzida na Figura 116, obtida a partir de uma amostra lavada (estrutura *Tipo II*).

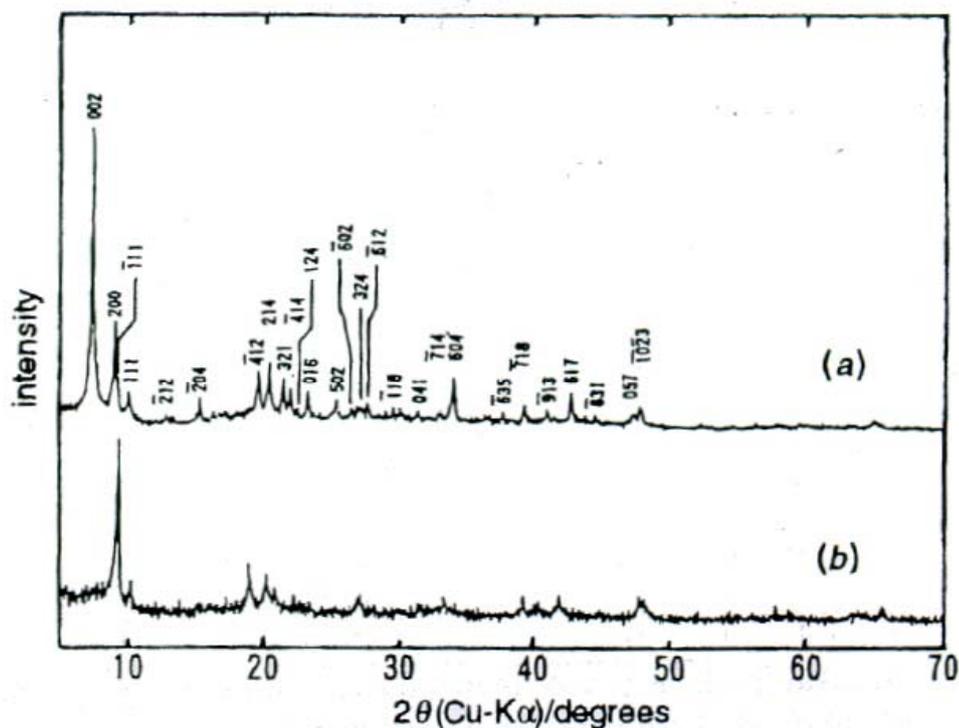


Figura 114. Curvas de difração de raios X de estruturas de sulfato de Al_{13} de: (a) *Tipo I* e (b) *Tipo II*. Os cristais que apresentam a estrutura de *Tipo II* foram obtidos pela lavagem em água destilada dos cristais com estrutura *Tipo I* (TSUCHIDA et al., 1995).

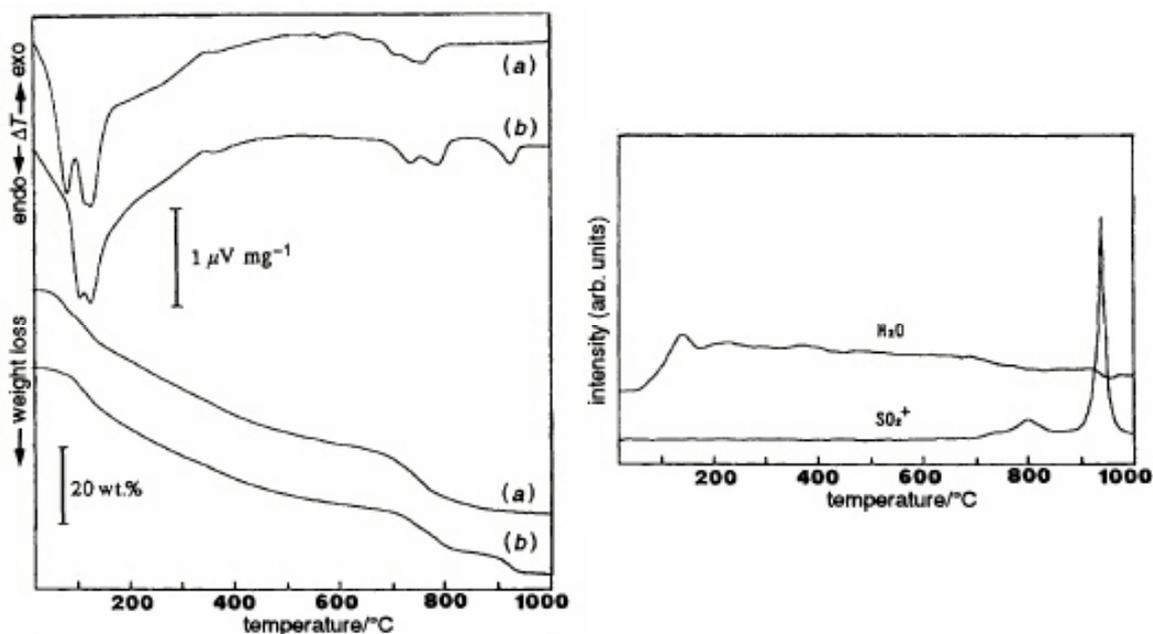


Figura 115. Curvas de ATG e DTA de estruturas de sulfato de Al_{13} de: (a) *Tipo I* (cristais não lavados) e (b) *Tipo II* (cristais lavados). Os cristais de sulfato analisados foram obtidos a partir do sistema $AlCl_3-(NH_4)_2SO_4$ ($R=2,5$), depois de 21 dias de envelhecimento dos cristais na solução-mãe. As curvas de espectrometria de massa (curvas da parte inferior da figura) foram obtidas com a amostra de Tipo II. As curvas de ATG-ATD foram obtidas ao ar (estático). A velocidade de aquecimento foi de $10^\circ C/min$. As curvas de espectrometria de massa foram obtidas com o uso de um fluxo de uma mistura de gases ($Ar, 79 cm^3/min + O_2, 21 cm^3/min$) (TSUCHIDA et al., 1995).

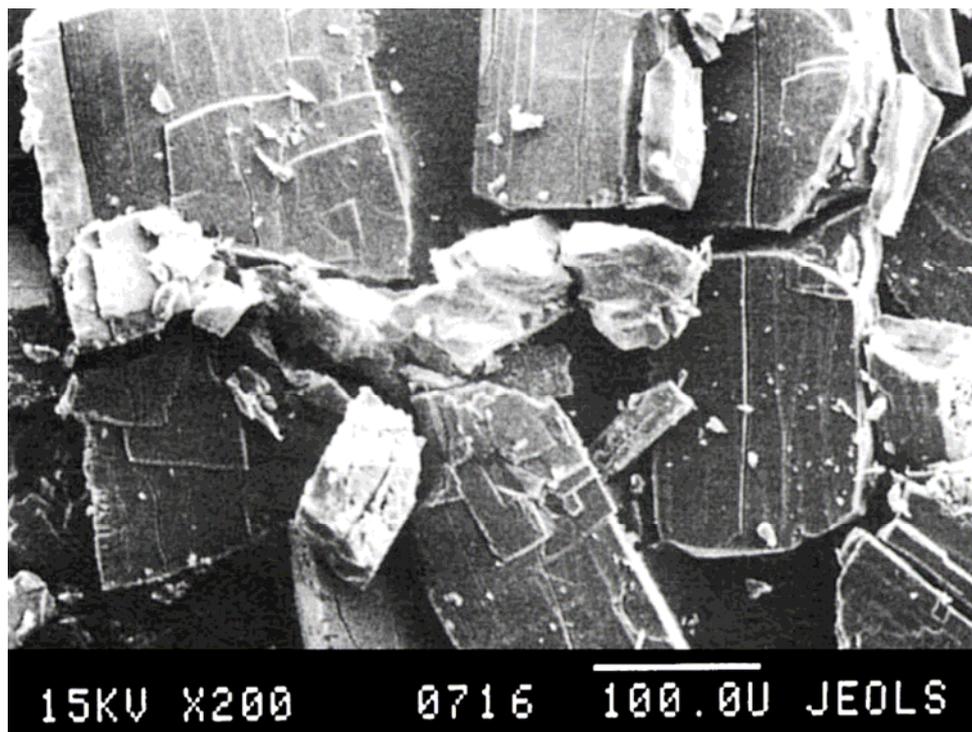


Figura 116. Micrografia de varredura de cristais de *Tipo II*, obtidos a partir do sistema $\text{AlCl}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ ($R=2,5$), depois de 42 dias de envelhecimento dos cristais na solução-mãe a 20°C (TSUCHIDA et al., 1995).

Uma micrografia eletrônica de varredura de partículas não aquecidas de $\text{Al}_{13}\text{-NH}_4$ seca ao ar é dada na Figura 117. Algumas partículas apresentam morfologia similar à das partículas do trabalho de Tsuchida et al. (1995), de cristais com forma de prismas retangulares (Figura 116), enquanto outras são cristais mais alongados ou aglomerados de cristais lamelares. As partículas de $\text{Al}_{13}\text{-NH}_4$ produzidas para a presente Tese também são menores do que as apresentadas na referência citada; seria normal esperar que as partículas produzidas no âmbito da presente Teses fossem menores, uma vez que foram envelhecidas na solução-mãe por dois dias, enquanto o material cuja foto é apresentada na Figura 116 ficou 42 dias envelhecendo na solução-mãe.

Nas Figuras 118 e 119, são apresentadas as curvas de DRX do $\text{Al}_{13}\text{-NH}_4$ sem aquecimento (indicado na Figura 118 como “ambiente”) e aquecido entre 300°C e 1100°C ao ar por 24 h.

A curva de DRX do material original corresponde à curva obtida a partir do material chamado por Tsuchida et al. (1995) de Tipo I. O material obtido no âmbito da presente Tese apresentou uma curva de DRX com reflexões menos intensas e menos definidas em relação àquelas observadas no material sintetizado no LMPSol por Trevisani (2004), conforme pode ser visto na Figura 120. Como o protocolo de preparação empregado por Trevisani foi seguido nas preparações desta Tese, e, portanto, a explicação para essa diferença observada nas curvas

de DRX deve estar em algum aspecto que não foi detectado e tem relevância para a síntese que não foi reproduzido de forma idêntica no presente estudo.

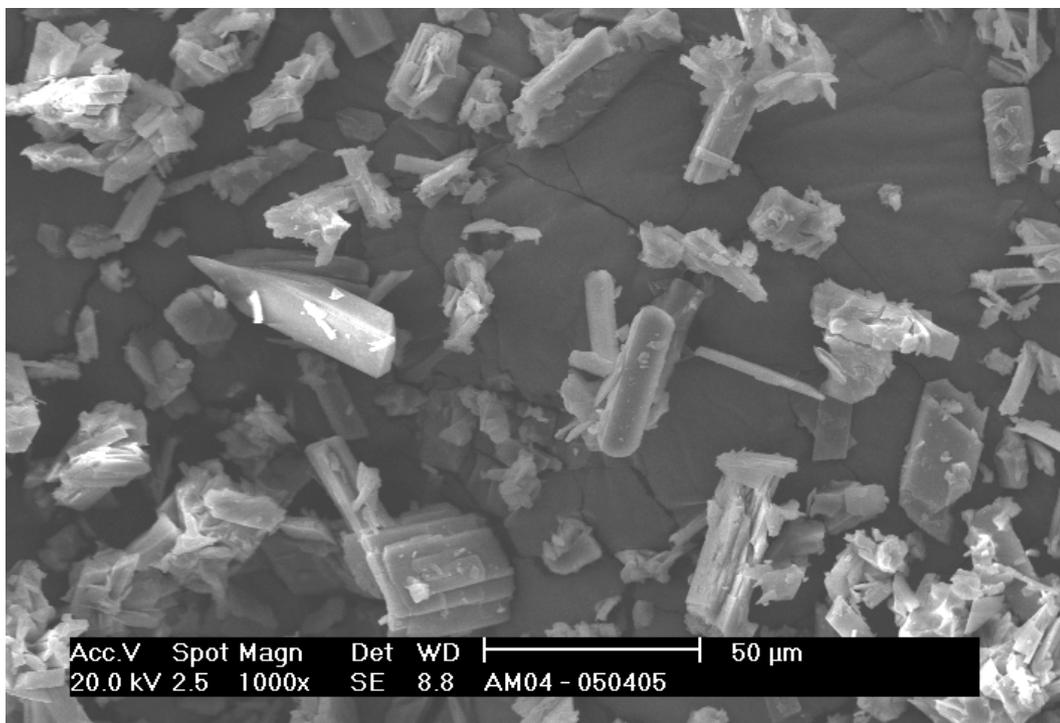


Figura 117. Micrografia eletrônica de cristais de $\text{Al}_{13}\text{-NH}_4$ tal como obtidos após secagem ao ar (sem aquecimento posterior).

Na faixa de temperaturas entre 300°C e 600°C as curvas de DRX não apresentam reflexões nítidas, sendo características de material com desordem estrutural (material “amorfo”). A partir de 700°C , começam a aparecer as reflexões da γ -alumina (Figura 118). A 800°C , a curva de DRX indica a presença de γ -alumina. Na calcinação a 900°C começam a aparecer as raias mais intensas da α -alumina, juntamente com reflexões de alumina (ou aluminas) de transição: há dúvida de qual fase de transição está presente, se a γ -alumina ou θ -alumina; é importante lembrar que a θ -alumina é mais estável a altas temperaturas do que a γ -alumina. No entanto, como será visto mais à frente neste texto, a área específica BET do material aquecido a 900°C ainda permanece elevada, característica da presença de γ -alumina. A dúvida a respeito de qual é a fase de transição presente, portanto, permanece, podendo ser o caso inclusive de coexistência de mais de uma fase de transição nessa temperatura. Após calcinação a 1000°C e a 1100°C , as curvas DRX apresentam somente as reflexões da α -alumina.

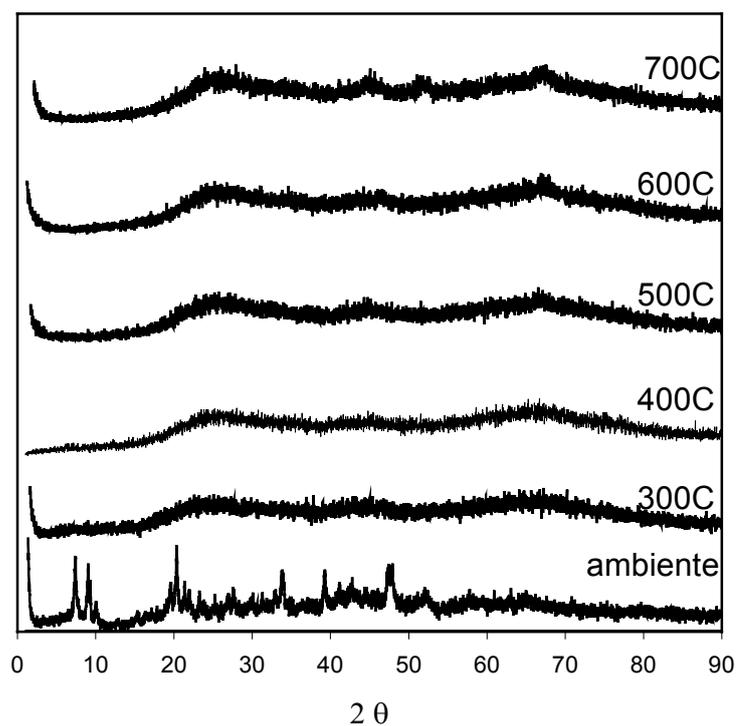


Figura 118. Curvas de DRX do $\text{Al}_{13}\text{-NH}_4$ original (ambiente) e aquecido entre 300°C e 700°C.

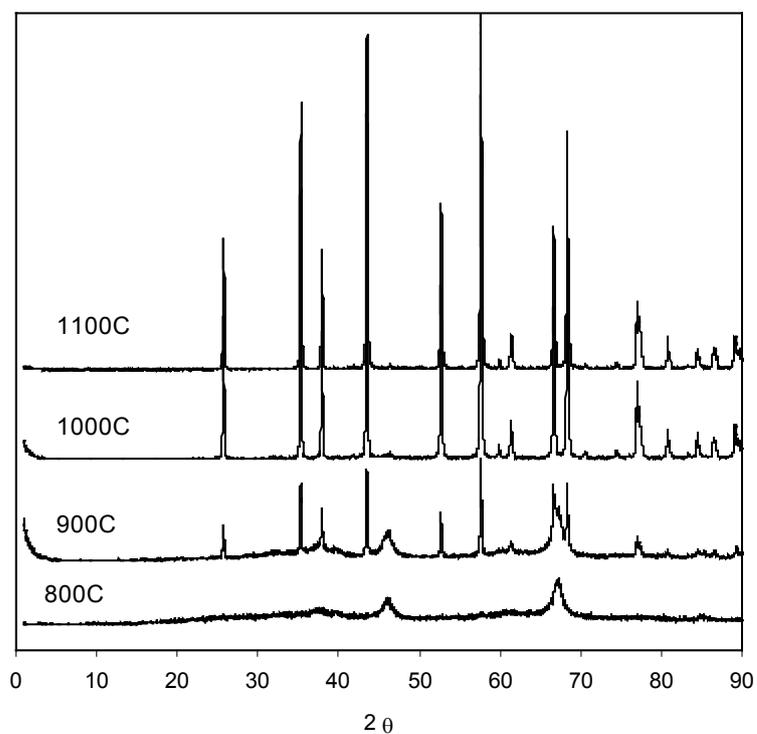


Figura 119. Curvas de DRX do $\text{Al}_{13}\text{-NH}_4$ original (ambiente) e aquecido entre 800°C e 1100°C.

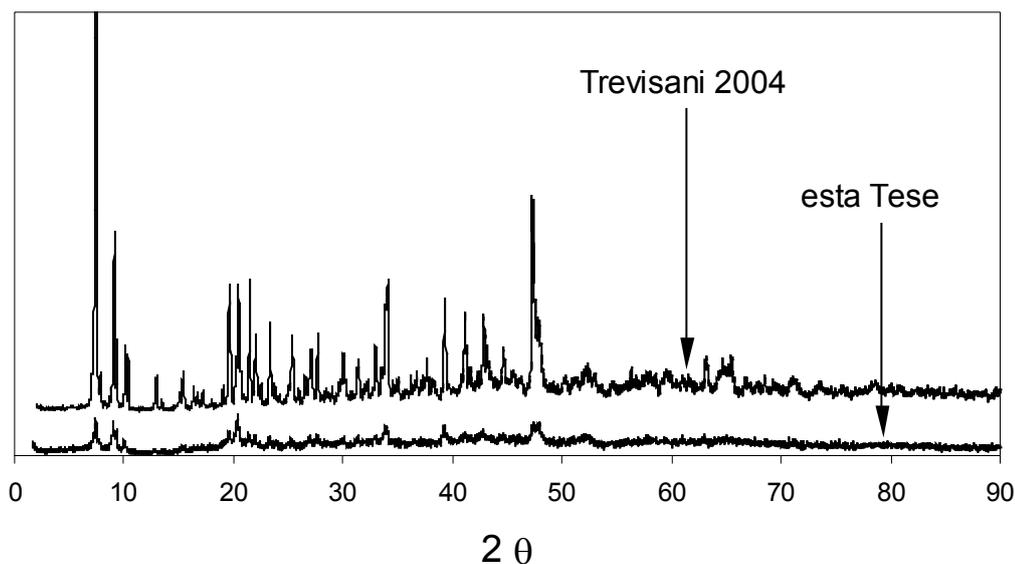


Figura 120. Comparação entre as curvas de DRX de amostras de $\text{Al}_{13}\text{-NH}_4$ produzidas no LMPSol no trabalho de Trevisani (2004) e na presente Tese. Ambos os materiais não foram aquecidos.

Segundo a DRX, o $\text{Al}_{13}\text{-NH}_4$ evolui com o aquecimento segundo a seqüência de transformações de fases apresentada na Figura 121.

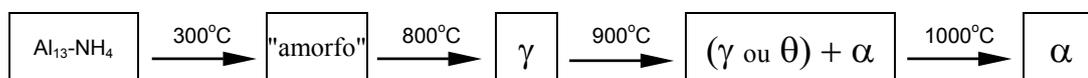


Figura 121. Representação esquemática da seqüência de transformação de fases das aluminas obtidas a partir do $\text{Al}_{13}\text{-NH}_4$.

A temperatura de aparecimento da fase α observada no trabalho de Trevisani foi 100°C superior à mencionada acima: a 1000°C foi observada a coexistência de θ e α , e somente a 1100°C somente a fase α foi observada. A curva de DRX do $\text{Al}_{13}\text{-NH}_4$ com reflexões menos intensas do que as observadas no trabalho de Trevisani poderia indicar que o material produzido no âmbito da presente Tese teria menor tamanho de partícula ou menor ordem cristalina, e sendo esse o caso, não seria de se estranhar se o aparecimento da fase α se desse em menor temperatura.

Nas Figuras 122 (a)-(b) são apresentados esses resultados (ATG e DTA), e na Tabela 21 são dadas as perdas de massa obtidas experimentalmente (a partir da curva de ATG) entre a temperatura ambiente e 1200°C .

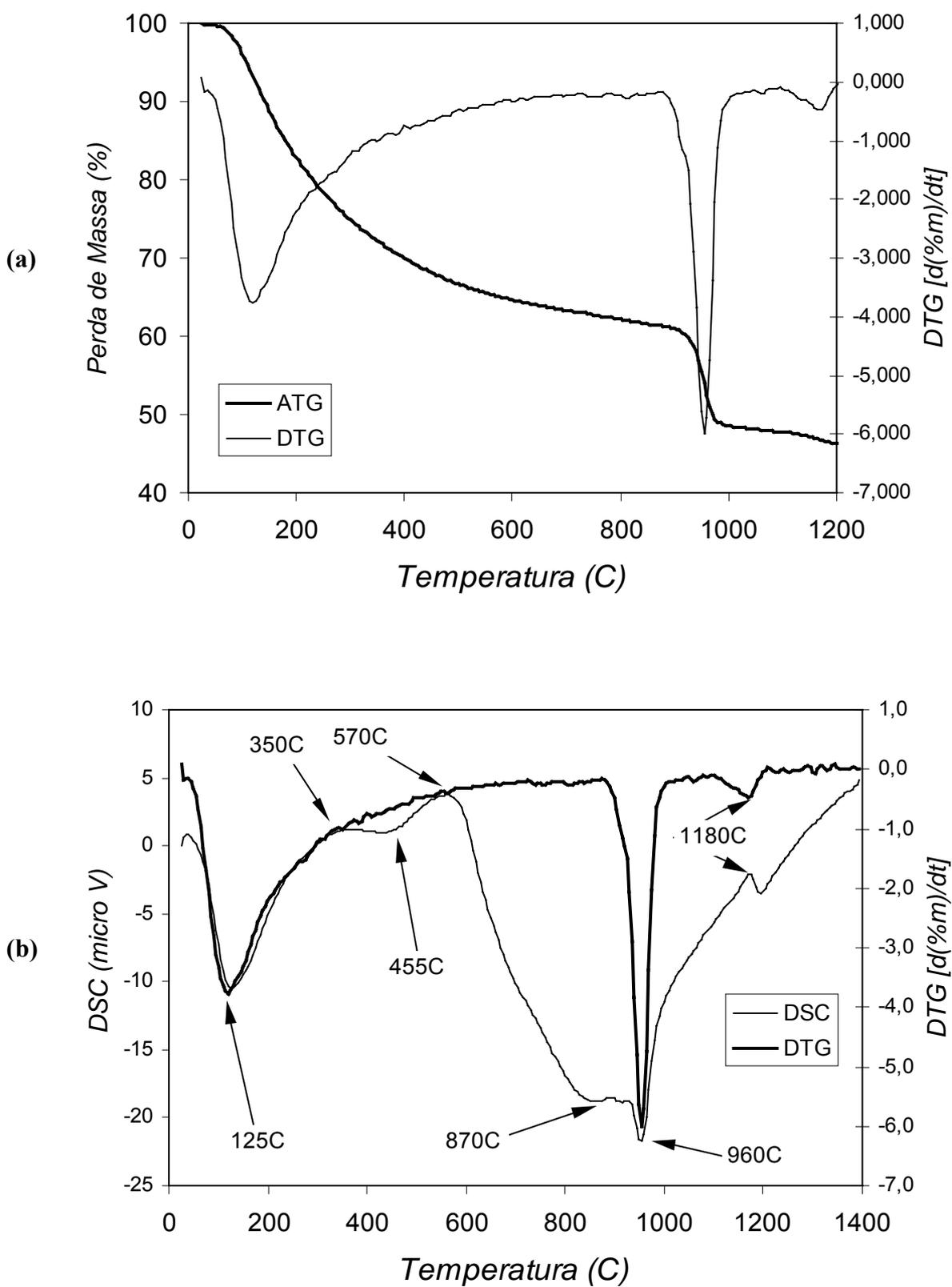


Figura 122. Curvas de análises térmicas do $\text{Al}_{13}\text{-NH}_4$. (a) ATG e DTG. (b) DSC e DTG.

Tabela 21. Perdas de massa obtidas experimentalmente (a partir da curva de ATG) para o Al_{13} - NH_4 entre a temperatura ambiente e $1200^{\circ}C$.

T ($^{\circ}C$)	%massa	Δ massa	
		intervalo	acumulada
amb	100		
50	99,7	0,29	0,29
100	96,2	3,49	3,8
150	88,8	7,43	11,2
200	82,9	5,91	17,1
250	78,5	4,43	21,5
300	74,9	3,57	25,1
350	72,3	2,62	27,7
400	70,0	2,25	30,0
500	66,7	3,33	33,3
600	64,6	2,03	35,4
700	63,3	1,35	36,7
800	62,2	1,11	37,8
900	61,0	1,15	39,0
1000	48,6	12,46	51,4
1100	47,8	0,80	52,2
1200	46,4	1,40	53,6

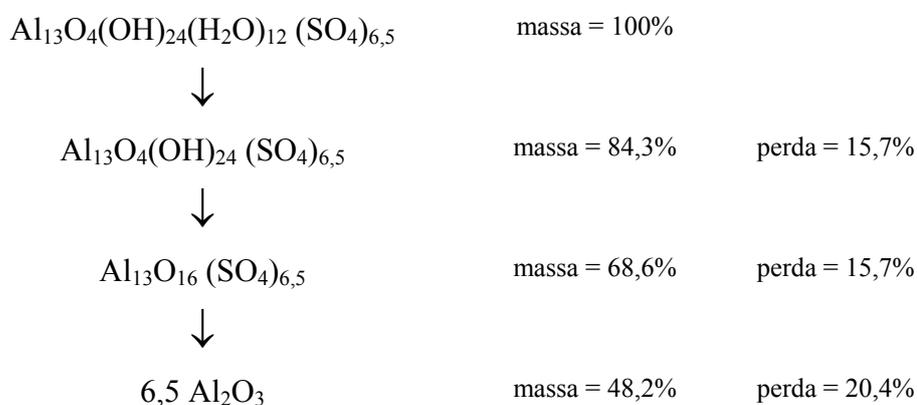
As curvas de ATG, DTG e DTA obtidas a partir do material preparado no âmbito da presente Tese foram diferentes daquelas obtidas por Trevisani, que eram concordantes com as dadas na literatura por Tsuchida et al. (1995) (cristais lavados com água destilada, chamado de material *Tipo II*) reproduzidas na Figura 115. As curvas obtidas a partir do material da presente Tese apresentam os seguintes eventos:

- Em torno de $125^{\circ}C$ ocorre um mínimo na curva de DTG, concordando com um evento endotérmico intenso; esse evento deve corresponder à perda de água do Al_{13} , que tem fórmula $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$;
- Esse evento na curva de DTG é assimétrico no sentido das altas temperaturas, indicando que a perda de massa prossegue, com menor velocidade, com o aumento da temperatura; a curva de DTG só volta a indicar ausência de perda de massa significativa em torno de $750^{\circ}C$; portanto, a perda de massa corresponderia a perda de 12 moléculas de água de cristalização do Al_{13} e também 12 moléculas de água originadas na desidroxilação;
- Na curva de DSC há um segundo evento endotérmico, pouco intenso, centrado a $455^{\circ}C$ – esse evento poderia indicar a nucleação da fase γ -alumina, mas os resultados de DRX não permitem confirmar essa hipótese, pois a curva a $500^{\circ}C$ ainda não apresenta de forma clara as reflexões da γ -alumina;
- A partir de $570^{\circ}C$ tem início uma banda endotérmica larga, intensa, que apresenta no seu interior um pico bem definido a $960^{\circ}C$; esse evento claramente é a resultante de mais de

um fenômeno. O pico a 960°C coincide com um mínimo intenso na curva de DTG, resultado de uma perda de massa importante nessa temperatura, que deve ser resultado da eliminação dos íons sulfato; não há evidências experimentais para comprovar que o sulfato sai a essa temperatura, mas Tsuchida et al.(1995) mostraram através de dados de espectrometria de massa que, no caso do material por eles sintetizado, é em torno de 900°C que essa reação acontece (ver Figura 115);

- A transformação de fase que é evidenciada de forma nítida por DRX a 800°C também deve ser uma outra causa dessa banda endotérmica;
- Um pequeno evento (“ombro”) exotérmico é observado em temperaturas elevadas, em torno de 1180°C. Com os dados experimentais atuais, não há explicação para esse evento, uma vez que a formação da α -alumina (fase principal a partir de 1000°C) já se deu a essa temperatura e, portanto, a sua nucleação não poderia ser a responsável pelo evento.

A perda de massa experimental para o $\text{Al}_{13}\text{-NH}_4$, obtida através do ensaio de ATG, é de 53,7 %. Se a fórmula do precursor fosse considerada como sendo $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{SO}_4)_{6,5}$, as perdas de massa que ocorreriam ao longo da sua decomposição térmica poderiam ser esquematizadas como segue:



e a perda de massa teórica seria igual a 51,8 %. Essa hipótese de cálculo leva a um valor de perda de massa teórica que concorda de forma satisfatória com a perda experimental observada.

Os valores de áreas específicas BET, áreas específicas relativas a microporos e áreas específicas externas são apresentados na Figura 123 e na Tabela 22. Os valores de área específica referente aos microporos foram calculados através do tratamento dos dados das isotermas de adsorção segundo o método “t-plot” (GREGG; SING, 1982; WEBB; ORR,

1997), e os valores das áreas externas correspondem à diferença entre a área específica BET e as áreas correspondentes aos microporos.

Tabela 22. Evolução das áreas específicas BET, áreas específicas relativas a microporos e áreas específicas externas do $\text{Al}_{13}\text{-NH}_4$ entre 300°C e 1100°C .

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Área BET (m^2/g)	Área de Microporos (m^2/g)	Área Externa (m^2/g)
300	4,19	0,10	4,09
400	4,04	0,12	3,92
500	6,70	n.obs.	6,70
600	16,4	0,47	15,9
700	12,8	0,50	12,3
800	40,7	3,05	37,6
900	35,3	0,50	34,8
1000	10,4	3,05	7,37
1100	7,92	2,41	5,51

n.obs. : não foi observada microporosidade a partir do tratamento dos dados experimentais

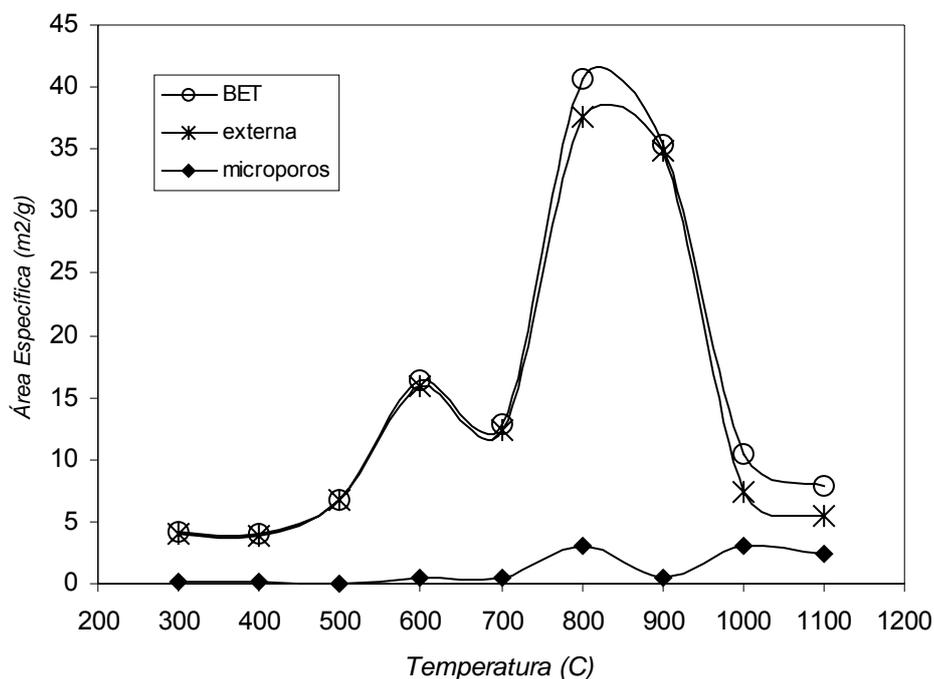
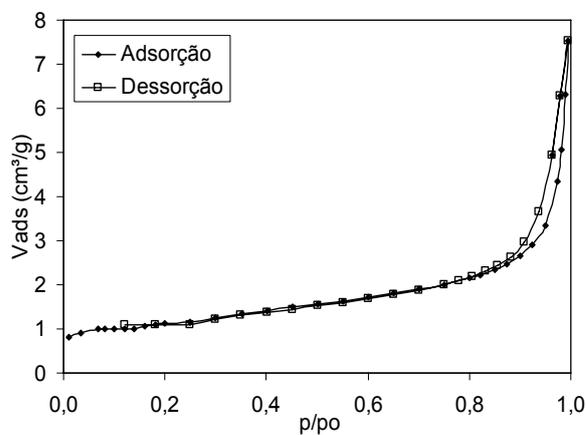


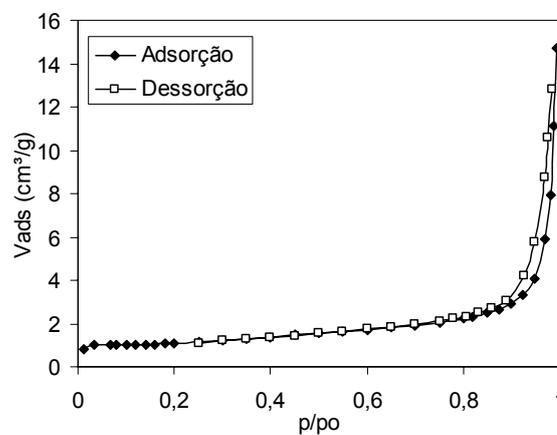
Figura 123. Evolução das áreas específicas BET, externas e correspondentes aos microporos do $\text{Al}_{13}\text{-NH}_4$ aquecido entre 300°C e 1100°C .

A interpretação da evolução da área específica com a temperatura de aquecimento será feita com o auxílio dos dados que podem ser obtidos a partir da análise das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do $\text{Al}_{13}\text{-NH}_4$ calcinado entre 300°C e 1100°C apresentadas

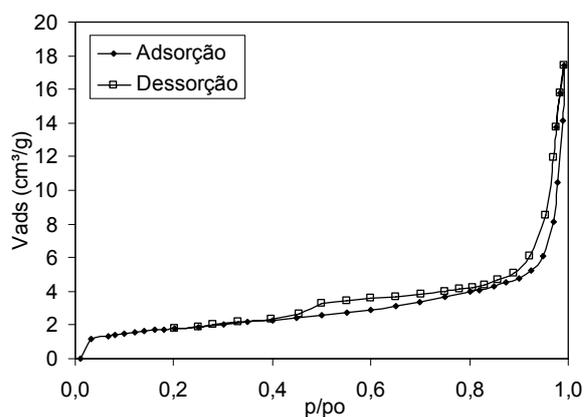
na Figura 124 e das curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (BJH - dessorção de nitrogênio), dadas nas Figuras 125 , 126 e 127.



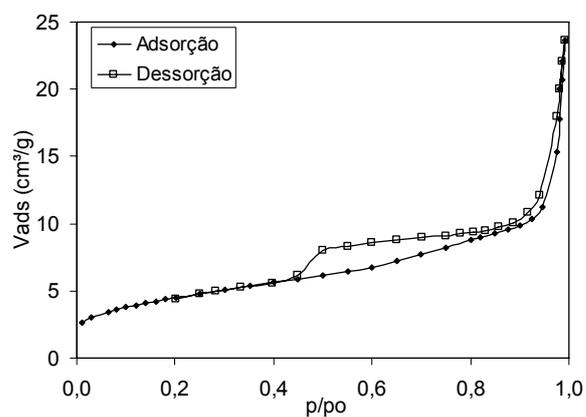
(a) 300°C



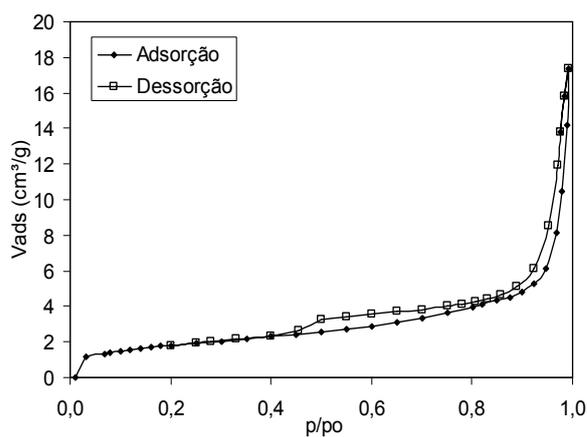
(b) 400°C



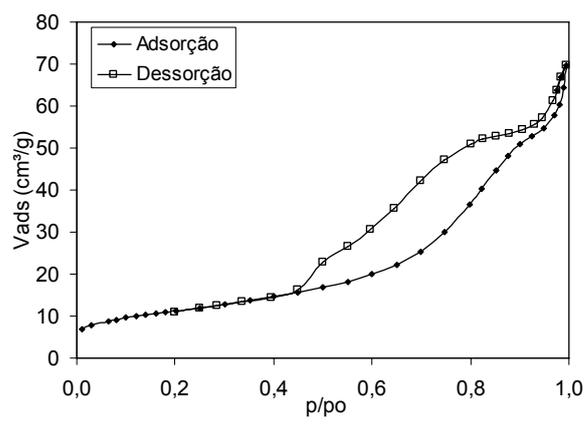
(c) 500°C



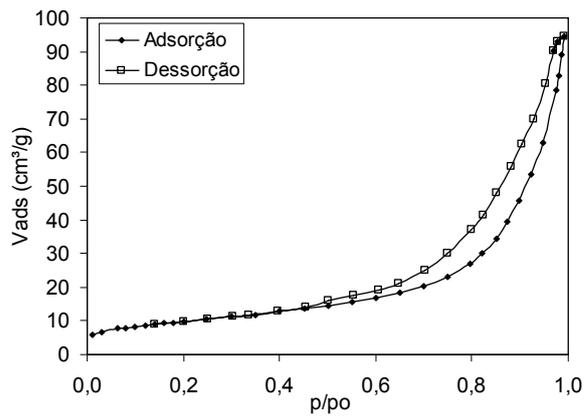
(d) 600°C



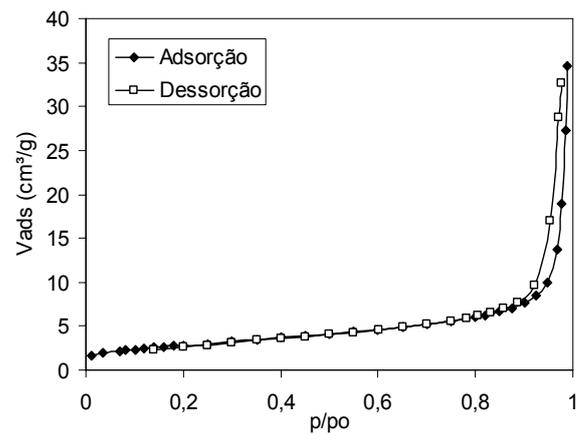
(e) 700°C



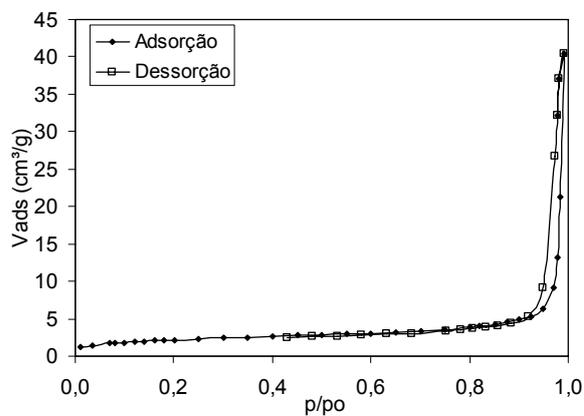
(f) 800°C



(g) 900°C



(h) 1000°C



(i) 1100°C

Figura 124. Isothermas de adsorção/dessorção obtidas a partir de $\text{Al}_3\text{-NH}_4$ aquecido de 300°C a 1100°C.

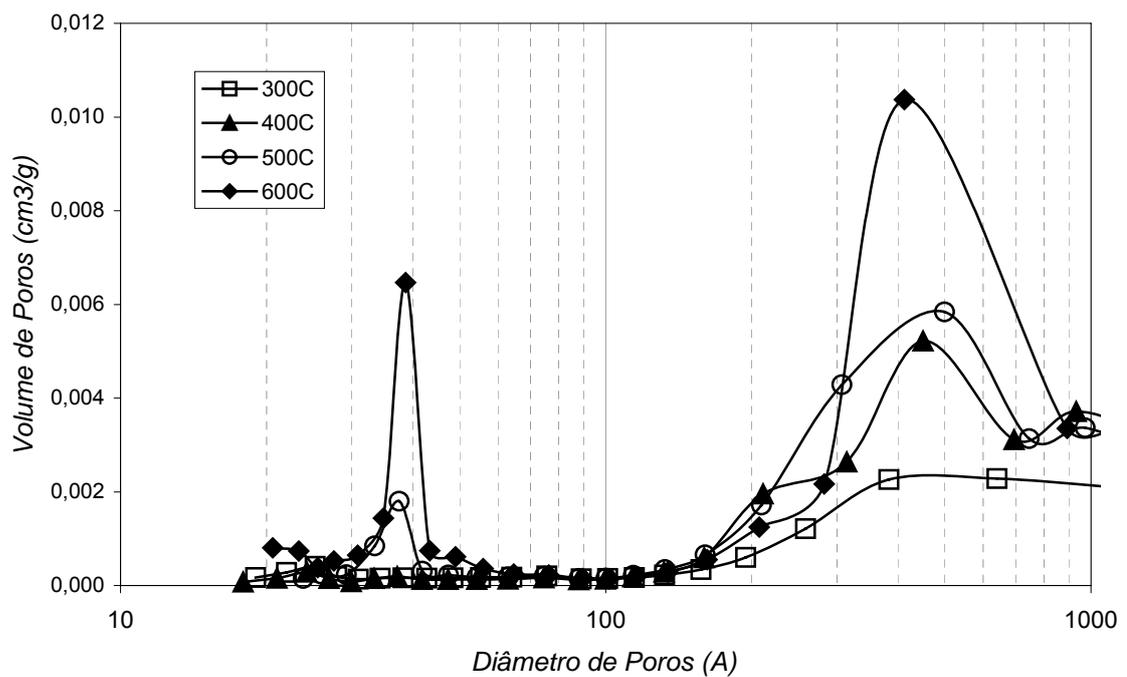


Figura 125. Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (método BJH-

isotermas de dessorção) para materiais produzidos a partir de calcinação do $\text{Al}_{13}\text{-NH}_4$ entre 300°C e 600°C.

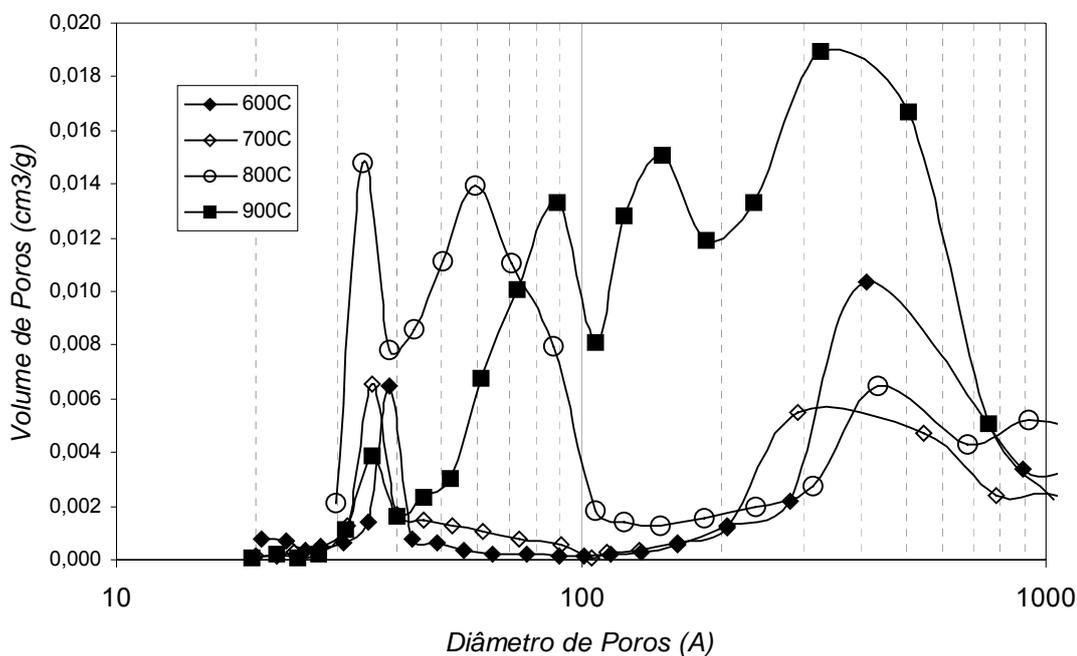


Figura 126. Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (método BJH-isotermas de dessorção) para materiais produzidos a partir de calcinação do $\text{Al}_{13}\text{-NH}_4$ entre 600°C e 900°C.

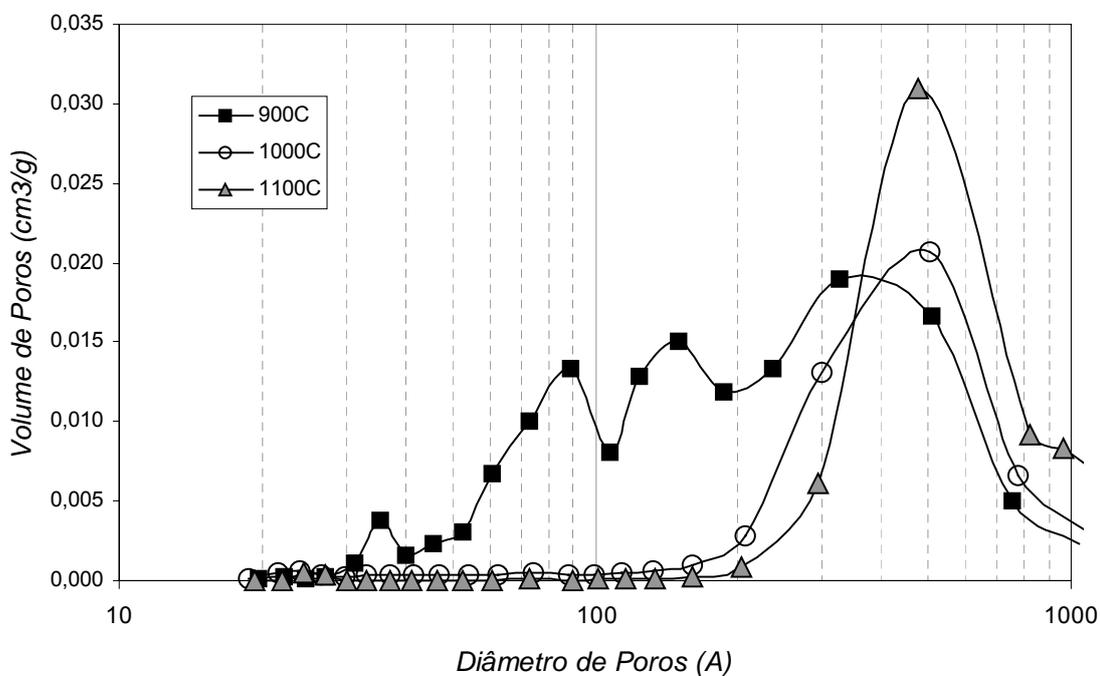


Figura 127. Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (método BJH-isotermas de dessorção) para materiais produzidos a partir de calcinação do $\text{Al}_{13}\text{-NH}_4$ entre 900°C e 1100°C.

Após aquecimento a 300°C e 400°C, a área específica BET é baixa, da ordem de 4,0 m²/g (para ser usado como uma referência, o valor da área específica BET para o sulfato sintetizado por Trevisani, sem aquecimento, foi de 1,35 m²/g), com volume de microporos também muito pequeno (área específica correspondente da ordem de 0,10 m²/g), mesmo com a significativa perda de massa observada até essas temperaturas – até 400°C é observada por ATG uma perda de massa de 30,0 %. As isotermas em ambas as temperaturas poderiam ser classificadas como sendo do tipo IV, com histereses muito pequenas, próximas do tipo H3 (Figura 124 (a)-(b)). A distribuição de volume de poros (Figura 125) indica a presença, nessas duas temperaturas, de poros grandes, da ordem de centenas de Å. As curvas de DRX não indicam a presença de fases cristalinas nessa faixa de temperaturas.

A área específica BET aumenta com o aquecimento a 500°C (mais de 60 % em relação ao valor a 400°C) e 600°C (mais de quatro vezes em relação à área a 400°C; mais do dobro da área a 500°C). É observada, a 600°C, a presença de um pequeno volume de microporos (a área específica equivalente é da ordem de 3 % da área específica BET). As isotermas de adsorção/dessorção nessas duas temperaturas continuam sendo classificadas como sendo do tipo IV, mas a histerese lembra agora uma composição entre a de tipo H3 (para elevados valores de p/p₀) e a de tipo H2 (para valores intermediários de p/p₀) (Figura 124 (c)-(d)), com a aparição de uma população de poros de diâmetros em torno de 40 Å (Figura 125). As curvas de DRX continuam a não indicar claramente a presença de fases cristalinas nessa faixa de temperaturas.

A 700°C, a forma da isoterma de adsorção/dessorção permanece a mesma daquela observada a 600°C. É observada uma queda na área específica BET de quase 20 % em relação ao valor observado a 600°C; como a área correspondente aos microporos se mantém praticamente a mesma, e o volume adsorvido nos poros torno de 40 Å é praticamente o mesmo, essa queda observada no valor da área específica BET poderia ser atribuída à diminuição no volume adsorvido nos poros com diâmetros da ordem de algumas centenas de Å, que pode ser notada na Figura 125. Nessa temperatura também é observado o início da aparição das reflexões mais intensas da γ -alumina.

A 800°C a área específica BET é máxima no intervalo de temperaturas estudado na presente Tese, sendo o valor dessa área mais do que o triplo daquele registrado a 700°C. A forma da isoterma de adsorção/dessorção permite que ela seja classificada como sendo do tipo IV, com uma histerese de tipo H2 bastante complexa (várias mudanças de inflexão na isoterma de dessorção), indicando a presença uma diversidade de populações de poros com diâmetros relativamente definidos: isso pôde ser evidenciado através da curva de distribuição

de volume de poros apresentada na Figura 126, que mostra para o material calcinado a 800°C uma distribuição com três máximos locais, a 34 Å, 59 Å e 436 Å. O volume adsorvido nos poros com diâmetro inferior a 100 Å é maior do que aquele adsorvido nos poros maiores, e a existência dessa população de poros menores pode ser a razão do aumento da área específica. Nessa temperatura, também é observada a presença de microporos em quantidade significativa (a área específica equivalente é da ordem de 7,5 % da área específica BET). A fase presente, identificada por DRX, é a γ -alumina, e todas as alterações texturais que acabam de ser descritas devem estar relacionadas com a sua formação.

A 900°C a área específica BET sofre uma diminuição de aproximadamente 13 % em relação ao valor observado a 800°C. A forma da isoterma de adsorção/dessorção permite que ela seja classificada como sendo do tipo IV, mas agora a histerese volta ser típica do tipo H3, com uma larga distribuição de mesoporos (adsorção de dá numa larga faixa de valores de p/p_0 , que vão desde valores intermediários até valores elevados) – a curva de distribuição de volume de poros apresentada na Figura 126 mostra a presença de quatro máximos locais, a 36 Å, 99 Å, 150 Å e 336 Å., sendo que os volumes adsorvidos são tanto maiores quanto maiores são as dimensões dos poros. Não é observada uma presença significativa de microporos (a área específica equivalente é da ordem de 1,5% da área específica BET). Nessa temperatura já se observa por DRX a presença das reflexões mais intensas da α -alumina, o que explicaria a queda da área específica.

A 1000°C, a área específica BET sofre uma diminuição drástica, caindo a aproximadamente 30 % do valor observado a 900°C (mantendo-se, no entanto, superior ao valor observado a 200°C). A forma da isoterma de adsorção/dessorção permite que ela seja classificada como sendo do tipo IV, mas agora a histerese lembra a do tipo H1, com uma distribuição estreita de mesoporos grandes (adsorção de dá numa pequena faixa de valores elevados de p/p_0) – a curva de distribuição de volume de poros apresentada na Figura 127 mostra uma distribuição monomodal, com máximo em torno de 500 Å. Nessa temperatura se observa por DRX somente a presença das reflexões da α -alumina, o que explicaria a queda da área específica. De forma surpreendente - pois não seria esperado que fosse observada a presença de microporos em alumina- α - a área específica equivalente aos microporos é da ordem de 30 % da área específica BET.

A 1100°C, a área específica BET sofre uma diminuição suplementar, caindo a aproximadamente 75% do valor observado a 1000°C (mantendo-se, no entanto, superior ao valor observado a 200°C). A forma da isoterma de adsorção/dessorção é a mesma observada a

1000°C, com uma distribuição estreita de mesoporos grandes – a curva de distribuição de volume de poros apresentada na Figura 127, tal como observado a 1000°C, mostra uma distribuição monomodal, com máximo em torno de 500 Å. Nessa temperatura se observa por DRX somente a presença das reflexões da α -alumina, e a queda observada na área provavelmente seria devida ao aumento do tamanho médio dos cristais de alumina- α , que é indicado pelo aumento das intensidades das reflexões na curva de DRX. Ainda de forma surpreendente, a área específica equivalente aos microporos permanece elevada, mantendo-se na ordem de 30 % da área específica BET.

Na Figura 128 (a)-(b) são apresentadas micrografias de varredura do $\text{Al}_{13}\text{-NH}_4$ calcinado a 800°C. Nesse material pode ser observada uma modificação na microestrutura superficial, que começa a apresentar poros visíveis, resultado da decomposição do material (perda de águas estruturais e de hidroxilas). A formação de γ -alumina a 800°C é pseudomórfica, uma vez que a morfologia externa das partículas não se altera.

Na Figura 129 (a)-(c), obtida a partir de $\text{Al}_{13}\text{-NH}_4$ aquecido a 1100°C, pode ser notado que a transformação alumina de transição (γ e/ou θ) \rightarrow α é pseudomórfica, uma vez que a forma das partículas originais não é perdida após aquecimento. Nas micrografias com aumentos maiores (Figura 129 (b)-(c)) pode ser vista a presença de microestruturas na superfície das partículas, microestruturas essas que não eram visíveis em materiais calcinados até 800°C (não foram obtidas micrografias do material calcinado a 900°C), nem nas partículas originais: essas microestruturas são resultado da formação de α -alumina. Essa microestrutura apresenta o formato em “Y” observado em α -alumina por diversos autores (SOUZA SANTOS, H.; TOLEDO, 1994; DJURICIC et al. 1997; BADKAR; BAILEY, 1976), e observado também em todos os outros materiais estudados na presente Tese onde foi identificada a presença de α -alumina.

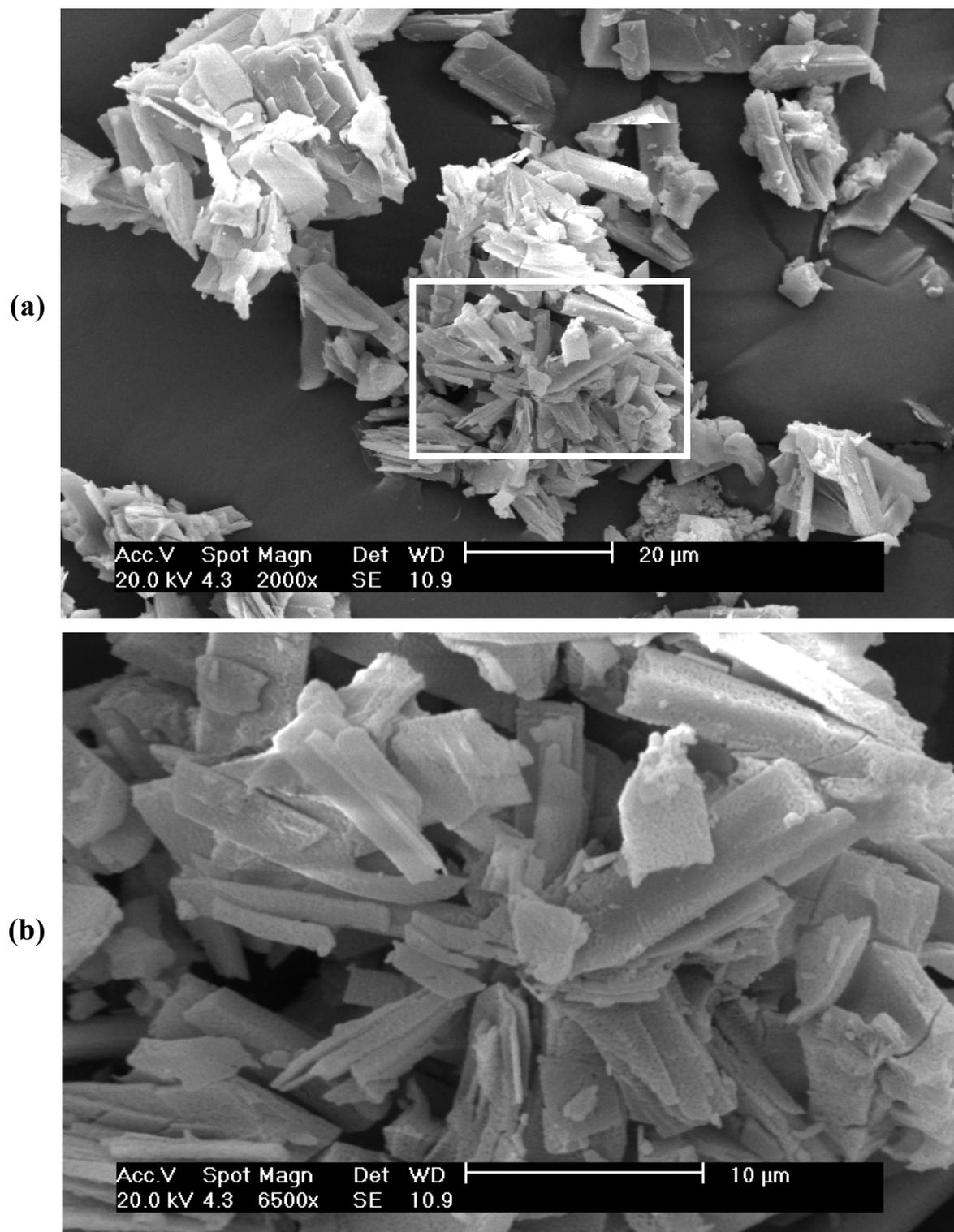
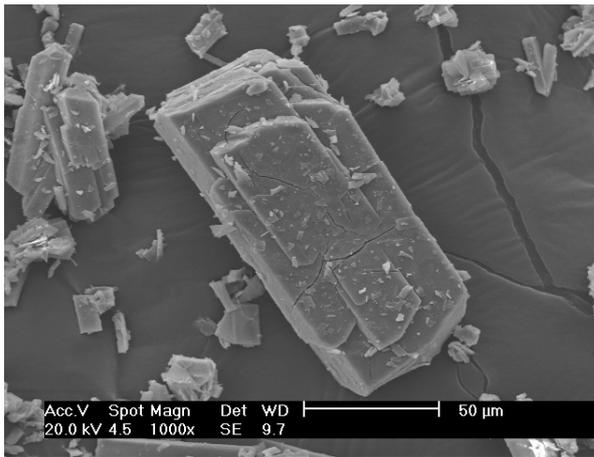
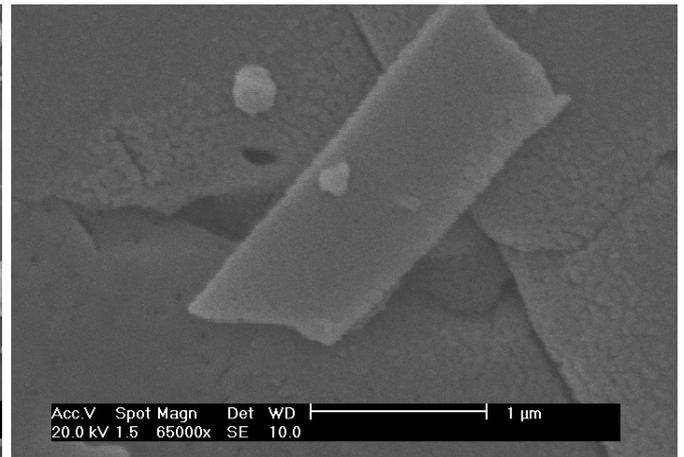


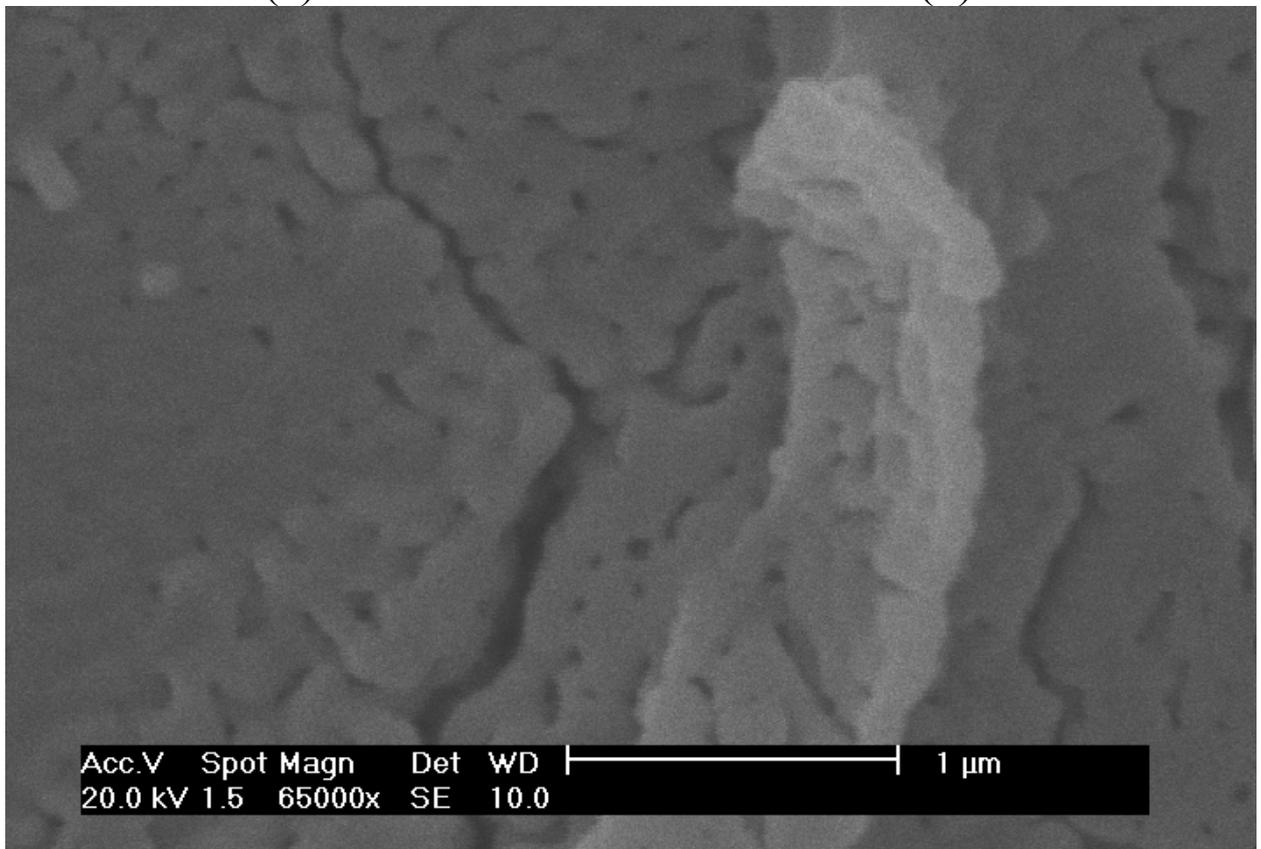
Figura 128. Micrografia de varredura de $\text{Al}_{13}\text{-NH}_4$ calcinado a 800°C : (a) Partícula de $\text{Al}_{13}\text{-NH}_4$; (b) Detalhe da área indicada da partícula em (a), com superfície apresentando porosidade.



(a)



(b)



(c)

Figura 129. Micrografias de varredura de $\text{Al}_{13}\text{-NH}_4$ calcinado a 1100°C : (a) Partícula individual. (b) Detalhe da partícula indicada em (a), com superfície apresentando microestrutura em “Y”. (c) Outro detalhe da superfície, com maior aumento, mostrando a microestrutura superficial em “Y”.

4.6. SULFATO DUPLO DE ALUMÍNIO E SÓDIO HIDRATADO

Pós precursores de óxidos de alumínio à base de soluções de Al_{13} precipitadas com o uso de sulfato de sódio e de oxalato de sódio são descritos no trabalho de Wang e Muhammed (1999). Nesse trabalho, as soluções contendo Al_{13} foram preparadas através da hidrólise parcial de uma solução aquosa 0,25 mol/L de $AlCl_3$ com solução 0,25 mol/L de NaOH (relação $OH/Al^{3+} = 2,4$), conduzida a $70^{\circ}C$. As soluções contendo Al_{13} foram precipitadas com sulfato de sódio (1 mol sulfato / 1 mol Al^{3+}) e com oxalato de sódio (1,12 moles oxalato / 1,00 mol Al^{3+}). A lavagem dos cristais não foi considerada como uma variável, e, portanto, não foram observadas alterações de fase devidas a esse procedimento. Foram observadas diferentes morfologias de cristais (apresentadas na Figura 130), algumas delas não coincidentes com a morfologia apresentada no trabalho de Tsuchita et al. (1995); foi mencionado que a morfologia é fortemente dependente das condições de precipitação. Foram mencionadas as seguintes morfologias: cristais fibrilares (“fiber-shape amorphous crystals”, Figura 130 (a)); cristais com forma de prismas retangulares (“monoclinic rectangle shape crystals”, Figura 130 (c)), que se formariam caso a precipitação se desse acima da temperatura ambiente, e que são similares aos encontrados por Tsuchida et al. (1995); cristais tetraédricos (Figura 130 (d)), que se formariam a partir da solubilização e recristalização dos cristais inicialmente precipitados, caso fossem mantidos por um tempo suficientemente longo na solução-mãe. A curva de DRX reproduzida na Figura 131 é referente ao pó de sulfato de Al_{13} de morfologia tetraédrica, e é similar à curva da fase designada como *Tipo II* no trabalho de Tsuchida et al. (1995). Visando a comparação com os resultados desta Tese, é reproduzida a curva de ATG do trabalho de Wang e Muhammed (1999) do sulfato de Al_{13} , (Figura 132).

No âmbito da presente Tese, o estudo da síntese dos sulfatos duplos de alumínio e sódio teve um caráter exploratório, uma vez que o uso de tais materiais como precursores de aluminas de transição e α -alumina não é mencionado com frequência na literatura. Além disso, há o interesse científico em se realizar esse estudo para comparar os seus resultados com aqueles obtidos a partir do material precipitado com sulfato de amônio.

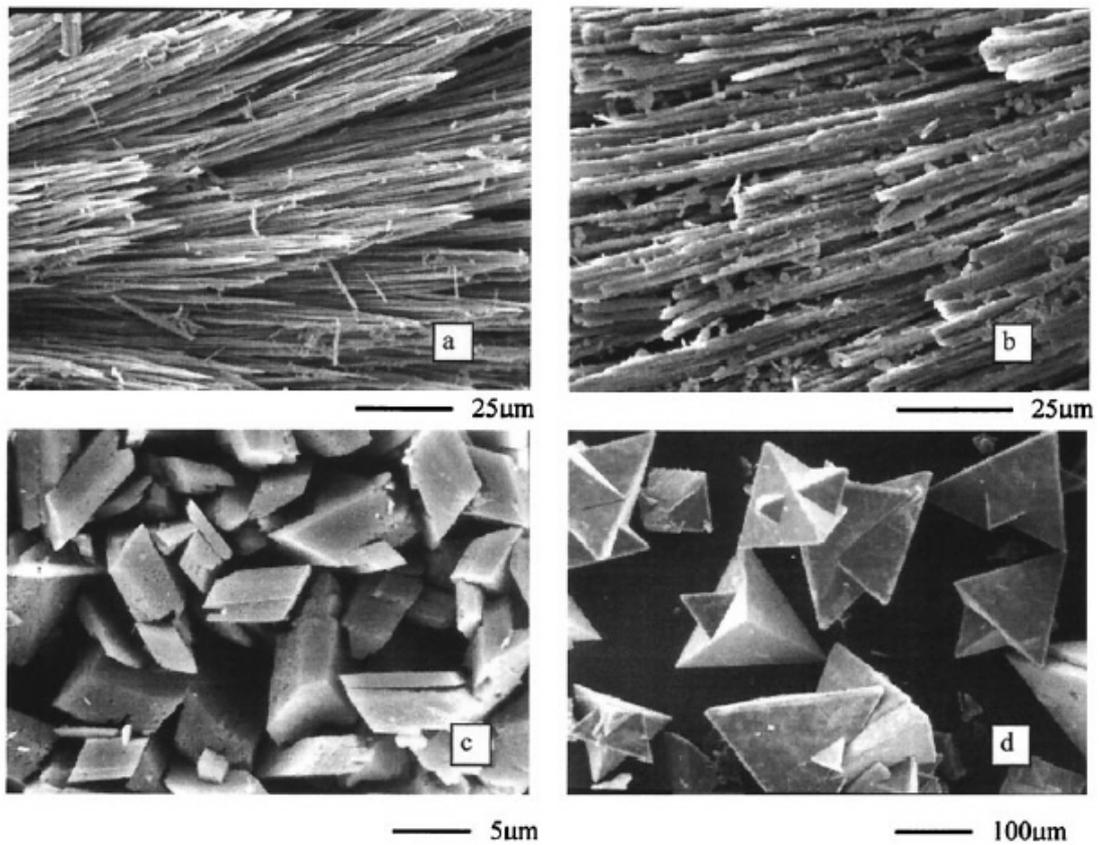


Figura 130. Micrografias eletrônicas de pó de sulfato de Al_{13} (precipitado com sulfato de sódio) (a) cristais em forma de fibra, conforme precipitados; (b) cristais em forma de fibra após calcinação a $1000^{\circ}C$ por 5 h; (c) cristais com formato de prismas retangulares; (d) cristais tetraédricos (reproduzida de WANG e MOHAMMED, 1999).

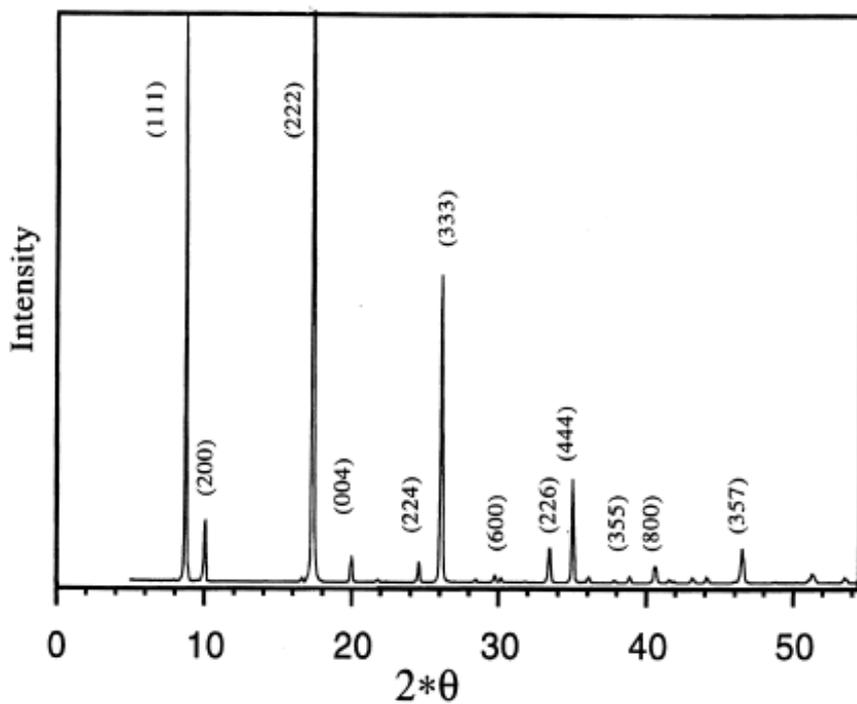


Figura 131. Curva de DRX de sulfato de Al_{13} (precipitado a partir de sulfato de sódio) de morfologia tetraédrica (reproduzida de WANG e MOHAMMED, 1999)

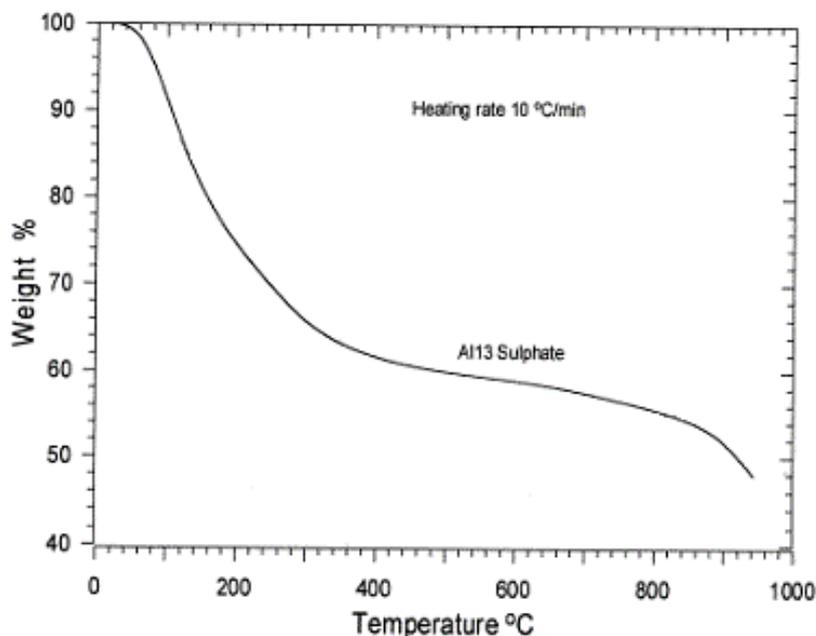


Figura 132. Curva de ATG indicativa dos processos de decomposição de sulfato de Al₁₃ (adaptada de WANG e MOHAMMED, 1999).

Os sulfatos duplos de alumínio e sódio sintetizados no âmbito da presente Tese (que serão chamados a seguir de Al₁₃-Na) resultaram em dois tipos diferentes de morfologia: (a) cristais tetraédricos, similares àqueles do trabalho de Wang e Mohammed (1999) cuja foto é reproduzida na Figura 130 (d); (b) cristais na forma de aglomerados de placas de pequena espessura. As Figuras 133 (a)-(b) mostram micrografias eletrônicas de varredura de partículas originais (não aquecidas) de Al₁₃-Na com cristais tetraédricos, que podem aparecer tanto de forma isolada, quanto na forma de aglomerados de cristais tetraédricos. As Figuras 134 (a)-(b) mostram micrografias eletrônicas de varredura de partículas originais (não aquecidas) de Al₁₃-Na com cristais na forma de placas, que aparecem normalmente na forma de aglomerados de cristais.

Mais de quarenta sínteses foram realizadas, seguindo o procedimento apresentado no trabalho de Furrer, Ludwig e Schindler (1992), que resulta em cristais de morfologia tetraédrica.. Em todas as sínteses realizadas, foi observado que a morfologia original dos cristais mudava ao longo do seu tempo de envelhecimento na solução-mãe, não importando a forma final dos cristais obtidos. Essa observação evidencia que ao longo do envelhecimento não ocorre simplesmente um fenômeno de crescimento de cristais, mas antes um fenômeno de dissolução dos cristais que são precipitados quando da mistura dos reagentes, e sua posterior reprecipitação.

Mesmo procurando seguir o mesmo procedimento, alguns parâmetros não mencionados ou não considerados como sendo importantes no artigo que serviu de base para a síntese aparentemente são importantes, uma vez que morfologias diferentes foram obtidas

para procedimentos similares. A agitação mais violenta ao longo de todas as etapas de misturas (favorecendo maior homogeneização), e a maior velocidade de secagem ao ar no final do processo de maturação proporcionada pela secagem em vidro de relógio ao invés de secagem em béquer (devido à maior superfície de contato ar/líquido) aparentemente favorece a formação da morfologia tetraédrica, mas essa é uma observação ainda qualitativa, que ainda precisa de confirmação através de mais experimentos, e que carece ainda de uma explicação.

As curvas de DRX obtidas a partir dos materiais com morfologia tetraédrica e em forma de placas são apresentadas na Figura 135. As curvas para os dois tipos de morfologia apresentam diferenças. A curva relativa ao material de morfologia tetraédrica corresponde àquela da literatura (Wang e Mohammed, 1999; curva reproduzida na Figura 131), o que não ocorre com a do material com morfologia de placas. Na curva correspondente a esse material, aparecem as mesmas reflexões do material de morfologia tetraédrica, em geral com intensidades menores, mas mantendo intensidade relativa similar, à exceção de duas reflexões, a $7,37^\circ(2\theta)$ ($12,0\text{Å}$; reflexão muito pouco intensa no material tetraédrico) e a $31,79^\circ(2\theta)$ ($2,81\text{ Å}$), que tem intensidade muito maior no material na forma de placas. Além disso, algumas reflexões aparecem somente no material em forma de placas: duas reflexões entre $9,07\text{-}9,37^\circ(2\theta)$ e uma reflexão a $45,5^\circ(2\theta)$. Tais diferenças poderiam ser explicadas se a fase com morfologia em placas tivesse estrutura cristalina ligeiramente diferente da estrutura do material tetraédrico, mas a presença de uma mistura de duas fases, uma com estrutura similar à da fase tetraédrica e outra com estrutura diferente, também poderia explicar as observações experimentais. Seriam necessários estudos complementares para estabelecer qual das hipóteses é a verdadeira.

O rendimento das sínteses era sempre muito baixo, de modo que foram necessárias muitas delas para se chegar a uma quantidade suficiente para algumas calcinações, para que pudesse ser observada evolução térmica desses materiais. Devido a essa limitação, não foram feitas calcinações de 100°C em 100°C como para os outros precursores. As temperaturas de calcinação foram escolhidas tomando por base os resultados das análises térmicas, e por essa razão os resultados de análise térmica são apresentados antes dos resultados de DRX.

As curvas de ATG, DTG e DSC obtidas para o Al₃-Na nas duas morfologias são apresentadas nas Figuras 136 (material tetraédrico) e 137 (material com forma de placas). As curvas de DTG e DSC são similares nos dois materiais, apresentando eventos térmicos nas mesmas faixas de temperatura. Entre a temperatura ambiente e em torno de 200°C é

observado um evento endotérmico intenso, coincidente com um máximo de velocidade de perda de massa na curva de DTG.

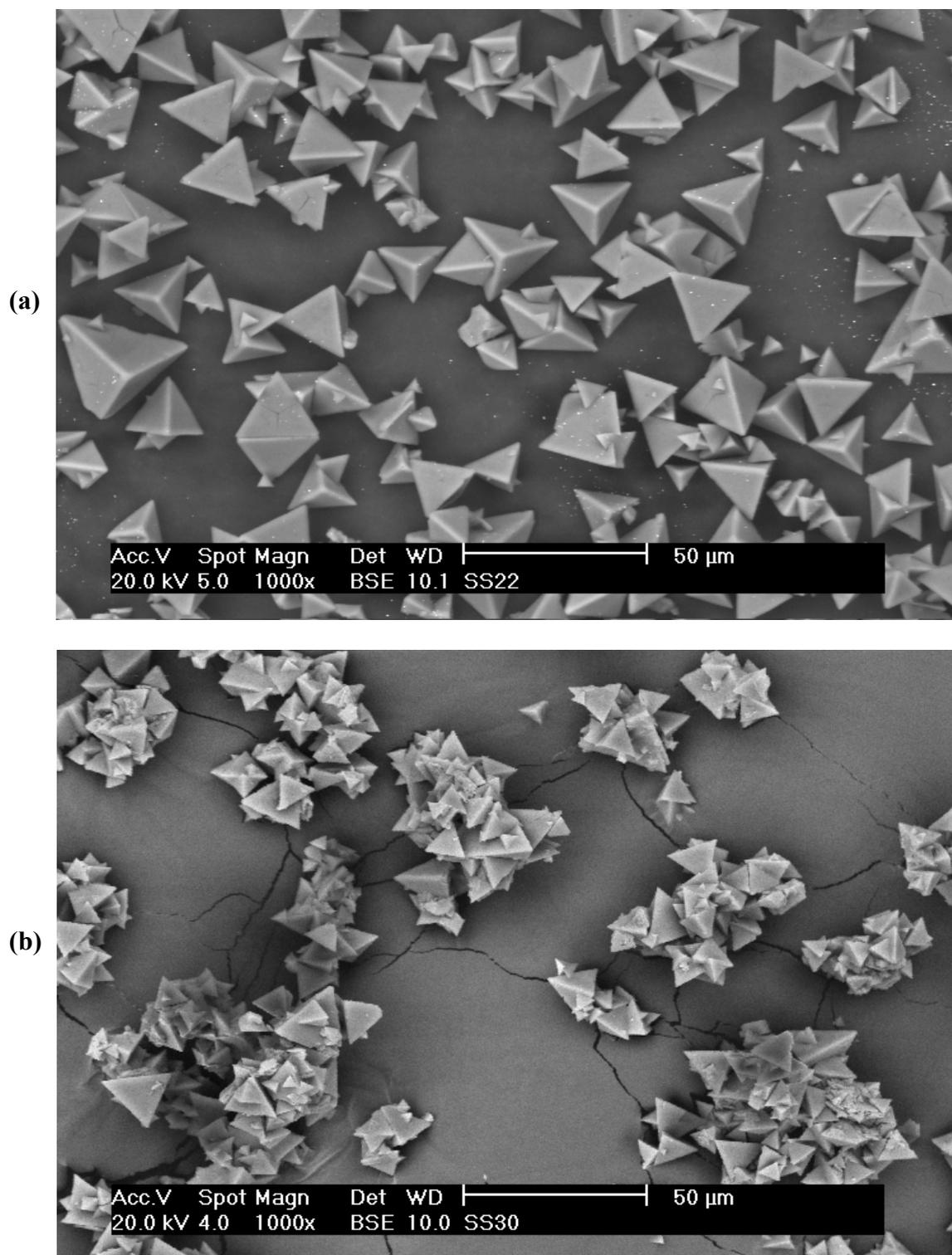


Figura 133. Microscopias de varredura de pós de $\text{Al}_{13}\text{-Na}$ com morfologia tetraédrica (materiais não aquecidos). (a) Cristais isolados; (b) Aglomerados de cristais.

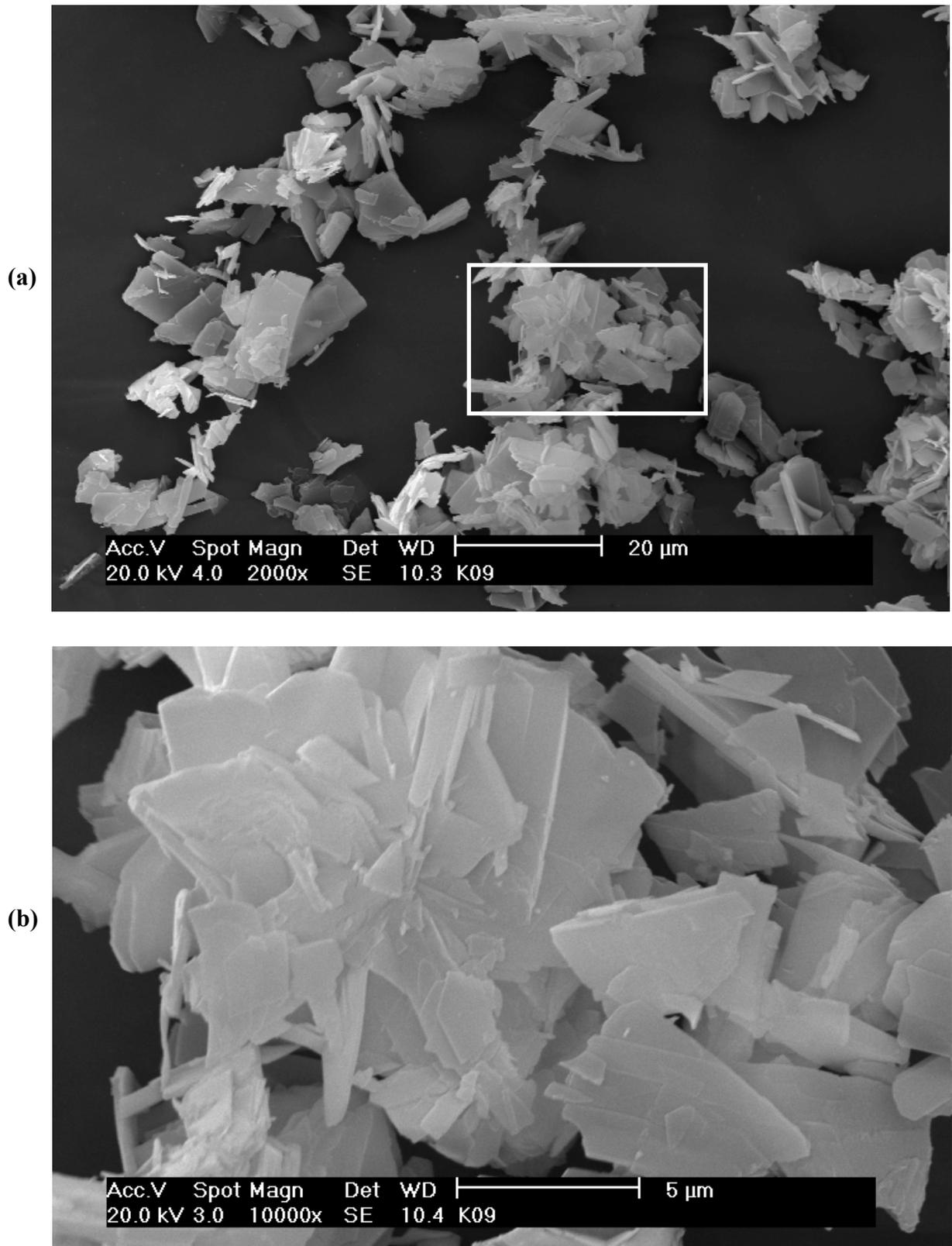


Figura 134. Microscopias de varredura de pós de $Al_{13}-Na$ com morfologia em placas (materiais não aquecidos). (a) Campo com menor aumento, mostrando diversos aglomerados de cristais na forma de placas; (b) Detalhe em maior aumento de aglomerado de cristais indicado em (a).

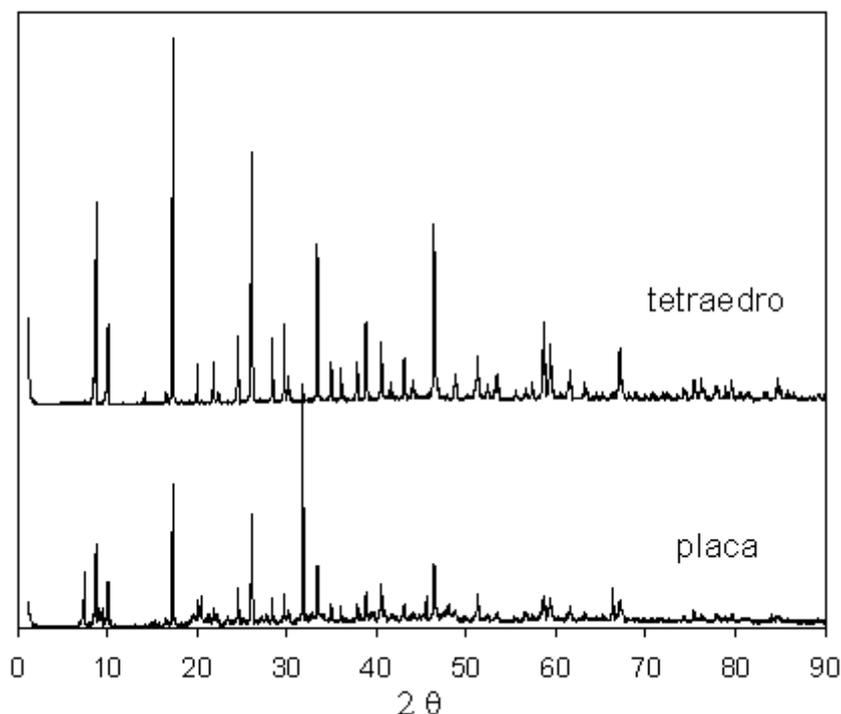


Figura 135. Curvas de DRX do $\text{Al}_{13}\text{-Na}$ original nas duas morfologias observadas nesta Tese: tetraedro e placa.

Entre 200°C e 700°C é observado uma banda na curva de DTG, de baixa intensidade e bastante larga, indicando que uma perda de massa constante ocorre nessa faixa de temperaturas. Até essa temperatura, acredita-se que a perda de massa seja essencialmente devida à perda de água (tanto estrutural, quando originada de hidroxilas, ambas do cátion Al_{13}^{7+}).

Na curva de DSC, em torno de 350°C - 375°C começa a ser vista uma banda endotérmica larga, que se estende até o final dos ensaios, e que apresenta um máximo de intensidade em torno de 810°C - 815°C , coincidente com a máxima intensidade de uma segunda região onde a velocidade de perda de massa é elevada: o vale, intenso e bem definido, da curva de DTG, começa em torno de 700°C , e não se estende além de 920°C - 930°C . Nessa faixa de temperatura, o essencial da perda de massa deve ser devido à eliminação de sulfato.

Finalizando, um cotovelo endotérmico é observado em torno de 1180°C .

Algo a ser ressaltado é que a forma das curvas das análises térmicas é muito similar à observada no caso do $\text{Al}_{13}\text{-NH}_4$, mas o evento endotérmico a alta temperatura acontece no caso do $\text{Al}_{13}\text{-Na}$ em temperatura mais de 100°C inferior.

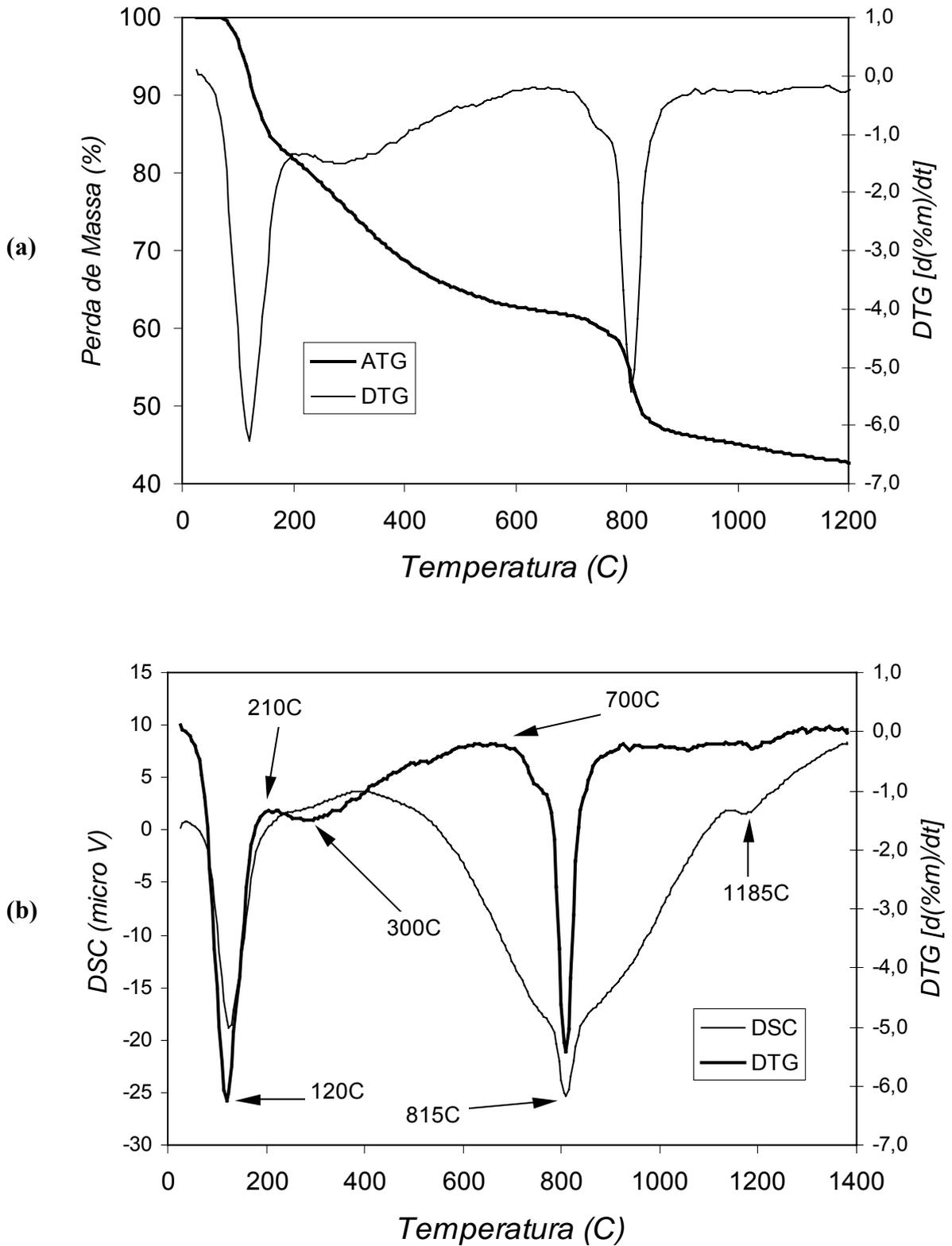


Figura 136. Gráficos com resultados de análise térmica do Al_{13} -Na com morfologia de tetraedros. (a) ATG e DTG; (b) DTG e DSC.

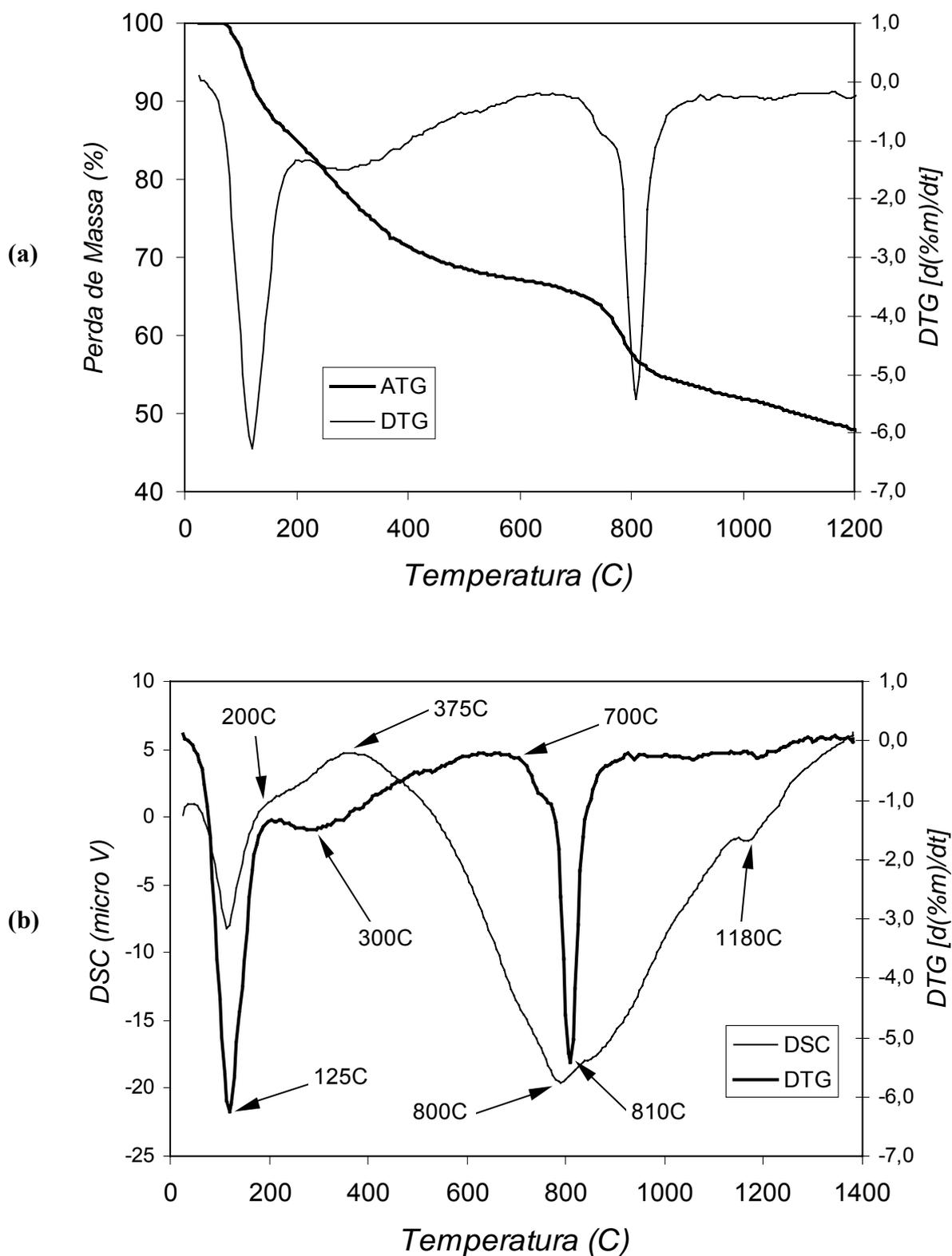


Figura 137. Gráficos com resultados de análise térmica do Al_{13} -Na com morfologia de placas. (a) ATG e DTG; (b) DTG e DSC.

Nas Tabelas 23 e 24 são dadas as perdas de massa obtidas experimentalmente (a partir da curva de ATG) entre a temperatura ambiente e 1200°C. As perdas de massa totais para as duas morfologias – 57,3 % para tetraédrica, e 52,1 % para forma de placas – são superiores à perda calculada considerando a fórmula do precursor como sendo $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{SO}_4)_{6,5}$, que é 51,8 % (ver cálculo pág. 58)

Tabela 23. Perdas de massa obtidas experimentalmente (a partir da curva de ATG) para o $\text{Al}_{13}\text{-Na}$ com morfologia tetraédrica entre a temperatura ambiente e 1300°C.

T (°C)	%massa	Δ Massa	
		intervalo	acumulada
amb	100		
50	100,0	0,00	0,00
100	97,2	2,85	2,8
150	86,1	11,03	13,9
200	81,9	4,23	18,1
250	78,7	3,16	21,3
300	75,2	3,57	24,8
350	71,7	3,43	28,3
400	68,8	2,96	31,2
500	64,9	3,83	35,1
600	62,8	2,14	37,2
700	61,6	1,20	38,4
800	56,0	5,61	44,0
900	46,4	9,57	53,6
1000	45,1	1,33	54,9
1100	43,8	1,33	56,2
1200	42,7	1,05	57,3

Tabela 24. Perdas de massa obtidas experimentalmente (a partir da curva de ATG) para o $\text{Al}_{13}\text{-Na}$ com morfologia de placas entre a temperatura ambiente e 1300°C.

T (°C)	%massa	Δ Massa	
		intervalo	acumulada
amb	100		
100	96,8	3,25	3,2
150	88,7	8,07	11,3
200	85,0	3,68	15,0
250	81,3	3,74	18,7
300	77,3	3,94	22,7
350	74,0	3,28	26,0
400	71,5	2,56	28,5
500	68,6	2,90	31,4
600	67,2	1,42	32,8
700	65,4	1,72	34,6
800	57,8	7,64	42,2
900	53,8	3,97	46,2
1000	51,9	1,91	48,1
1100	50,0	1,95	50,0
1200	47,9	2,09	52,1
100	96,8	3,25	3,2

A partir dos resultados das análises térmicas, decidiu-se por calcinar o $\text{Al}_{13}\text{-Na}$ nas duas morfologias em três temperaturas: 600°C (mais elevada que o primeiro vale da curva DTG, mas inferior à do segundo vale); 800°C (temperatura em torno da qual está acontecendo a segunda grande perda de massa) e 1000°C (temperatura mais elevada que a segunda grande perda de massa). Os tempos de calcinação foram de 24 h, como no caso do $\text{Al}_{13}\text{-NH}_4$.

Os materiais calcinados foram analisados por DRX, e as curvas obtidas são apresentadas nas Figuras 138 e 140.

A Figura 138 apresenta as curvas DRX do $\text{Al}_{13}\text{-Na}$ tetraédrico calcinado. A 600°C, as reflexões observadas são características da γ -alumina. Após calcinação a 800°C, podem ser vistas as reflexões da δ -alumina; as reflexões mais intensas da alumina- α já começam a ser vistas na curva DRX a essa temperatura. A 1000°C, as reflexões da α -alumina são claramente visíveis, juntamente com reflexões de uma alumina de transição, que não pode ser claramente distinguida, se a δ -alumina ou a θ -alumina; dada a temperatura elevada, é mais provável que

seja a θ -alumina. Também aparecem as reflexões mais intensas da β -alumina, que na verdade não é uma alumina, mas um aluminato de sódio de composição $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$. Um resumo da ficha ICDD da β -alumina é dada na Tabela 25.

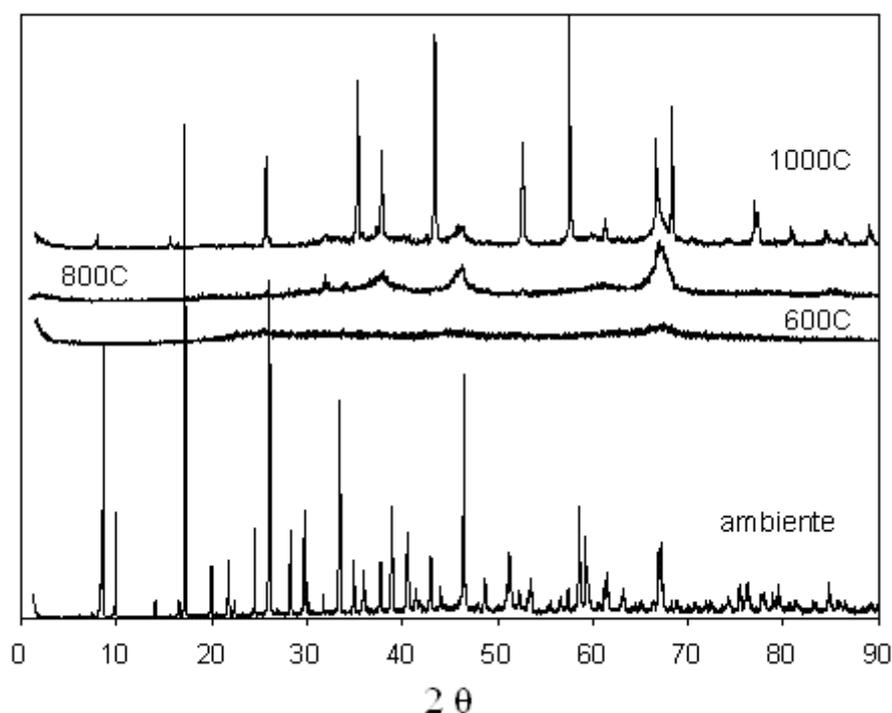


Figura 138. Curvas de DRX do $\text{Al}_{13}\text{-Na}$ original com morfologia tetraédrica (ambiente) e aquecido a 600°C , 800°C e 1000°C .

Portanto, segundo a DRX, o $\text{Al}_{13}\text{-Na}$ com morfologia tetraédrica apresenta com o aquecimento as transformações de fases apresentadas na Figura 139.

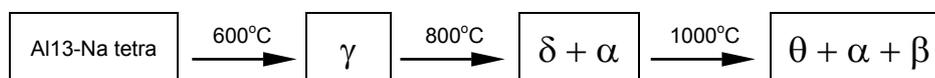


Figura 139. Representação esquemática das transformações de fases das aluminas obtidas a partir do $\text{Al}_{13}\text{-Na}$ de morfologia tetraédrica.

A Figura 140 apresenta as curvas DRX do $\text{Al}_{13}\text{-Na}$ com morfologia em placas calcinado. A 600°C , são observadas as reflexões características da γ -alumina, e também as reflexões mais intensas do material precursor. Após calcinação a 800°C , podem ser vistas as reflexões da δ -alumina; as reflexões mais intensas da α -alumina já são claramente distinguidas na curva DRX a essa temperatura, sendo também notadas a reflexão mais intensa do precursor. A 1000°C , as reflexões da α -alumina são claramente visíveis, juntamente com

reflexões de uma alumina de transição, que não pode ser claramente distinguida, se a δ -alumina ou a θ -alumina; dada a temperatura elevada, é mais provável que seja a θ -alumina. Também aparecem as reflexões mais intensas da β -alumina, com maior intensidade do que o observado na curva a 1000°C obtida a partir do material de morfologia tetraédrica.

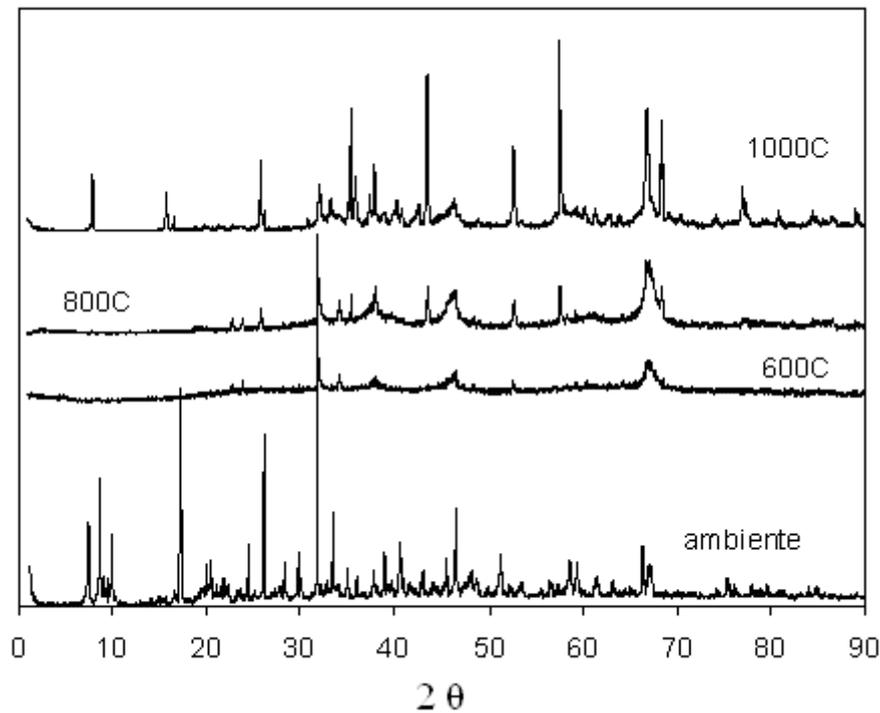


Figura 140. Curvas de DRX do $\text{Al}_{13}\text{-Na}$ original com morfologia em placas (ambiente) e aquecido a 600°C, 800°C e 1000°C.

Portanto, segundo a DRX, o $\text{Al}_{13}\text{-Na}$ com morfologia em placas apresenta com o aquecimento as transformações de fases apresentadas na Figura 141.

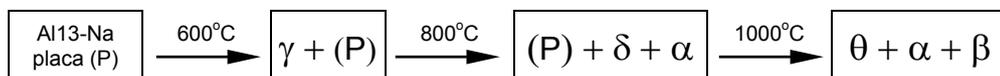


Figura 141. Representação esquemática das transformações de fases das aluminas obtidas a partir do $\text{Al}_{13}\text{-Na}$ de morfologia em placas. (P) - precursor

Tabela 25. Resumo dos dados contidos na ficha ICDD 31-1263, relativa à alumina beta $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$.

Alumina beta $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ - ICDD 31-1263					
d (Å)	2 θ	I _{rel}	d (Å)	2 θ	I _{rel}
11,30	7,817	100	1,839	49,525	8
5,639	15,702	40	1,831	49,756	2
4,730	18,745	2	1,807	50,463	4
4,452	19,927	30	1,758	51,973	3
4,069	21,824	12	1,756	52,036	3
3,677	24,184	2	1,743	52,454	5
2,970	30,063	4	1,741	52,519	5
2,826	31,634	7	1,653	55,549	5
2,797	31,971	45	1,637	56,139	2
2,686	33,330	55	1,615	56,973	10
2,506	35,802	65	1,614	57,012	10
2,441	36,789	3	1,593	57,834	25
2,421	37,104	10	1,567	58,887	20
2,408	37,312	35	1,562	59,094	15
2,368	37,966	18	1,553	59,471	10
2,306	39,028	8	1,535	60,240	8
2,267	39,727	8	1,484	62,538	9
2,245	40,133	20	1,421	65,649	6
2,224	40,528	12	1,412	66,121	25
2,136	42,276	35	1,399	66,815	60
2,048	44,186	6	1,388	67,415	7
2,037	44,438	35			
1,937	46,865	17			

Os valores de áreas específicas BET, áreas específicas relativas a microporos e áreas específicas externas são apresentados na Figura 142 e na Tabela 26. Os valores de área específica referente aos microporos foram calculados através do tratamento dos dados das isotermas de adsorção segundo o método “*t-plot*” (SING et al., 1985; WEBB, P. A.; ORR, 1997), e os valores das áreas externas correspondem à diferença entre a área específica BET e as áreas correspondentes aos microporos.

Tabela 26. Valores de áreas específicas BET, áreas específicas equivalentes de microporos e áreas específicas externas para o Al_{13} -Na, nas duas morfologias (tetraédrica e placas); materiais aquecidos a 600°C, 800°C e 1000°C.

Temperatura (°C)	Tetraedros (m^2/g)			Placas (m^2/g)		
	Área BET	Área de Microporos	Área Externa	Área BET	Área de Microporos	Área Externa
600	14,0	n.obs.	14,0	17,9	1,00	16,9
800	52,9	1,29	51,6	26,0	1,07	25,0
1000	14,8	0,316	14,5	5,62	1,95	3,67

n.obs. : não foi observada microporosidade a partir do tratamento dos dados experimentais

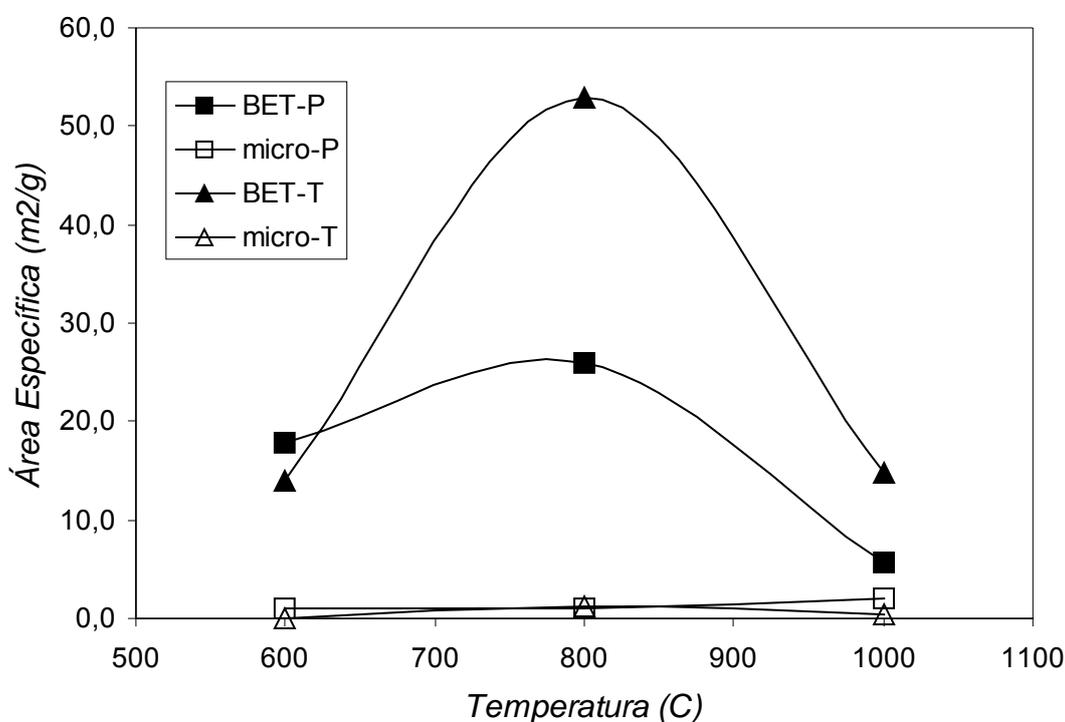


Figura 142. Evolução das áreas específicas BET e correspondentes aos microporos do Al_{13} -Na nas duas morfologias, tetraédrica (T) e placas (P); material aquecido a 600°C, 800°C e 1000°C.

A interpretação da evolução da área específica com a temperatura de aquecimento será feita com o auxílio dos dados que podem ser obtidos a partir da análise das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do Al_{13} -Na calcinado nas três temperaturas apresentadas na Figura 143 e das curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (BJH - dessorção de nitrogênio), dadas nas Figuras 144 e 145.

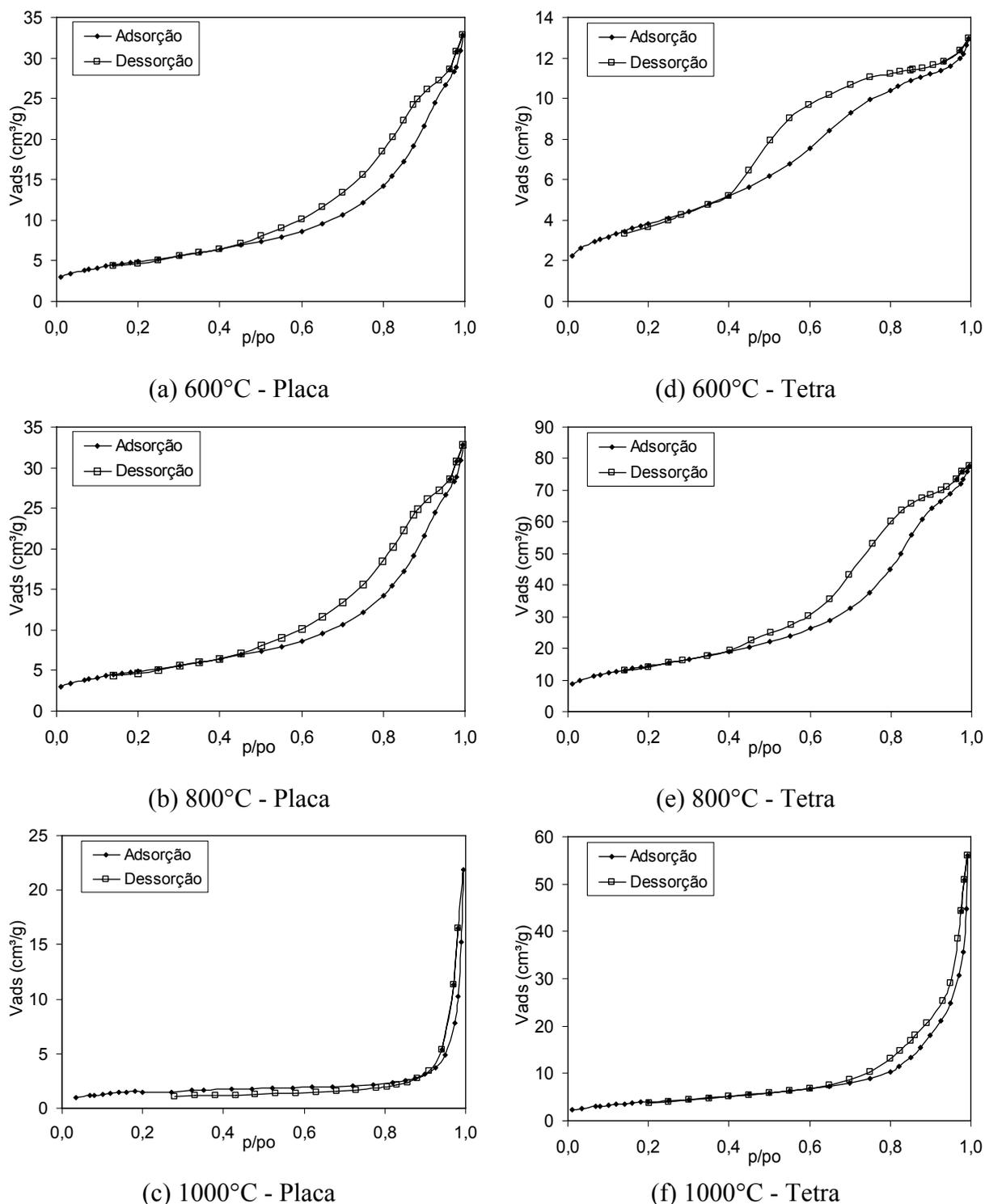


Figura 143. Isotermas de adsorção/dessorção obtidas a partir de “sulfato-Na de Al_{13} ”, nas duas morfologias, aquecido a 600, 800 e 1000°C.

600°C: Após aquecimento a 600°C, a área específica BET é relativamente baixa, abaixo de 20 m^2/g , e maior no material em forma de placas. As isotermas dos dois materiais, embora evidenciando distribuições de poros muito distintas, podem ser classificadas como sendo do tipo IV, com histereses distintas: mais próxima do tipo H2 para o material com

morfologia tetraédrica, e mais próxima do tipo H3 para material com forma de placas. As distribuições de volume de poros (Figuras 146 e 147) indicam que o volume poroso está concentrado em poros com diâmetro da ordem de 40 Å, enquanto que o material em forma de placas apresenta seus poros distribuídos numa larga faixa de diâmetros; o volume poroso do material em forma de placas é maior do que o observado no material tetraédrico, o que poderia ser uma das causas da área específica BET 28 % maior observada no material em placas – a outra seria a presença de microporos, não observados no material tetraédrico e cuja área equivalente representa 5,6 % da área específica BET do material em placas.

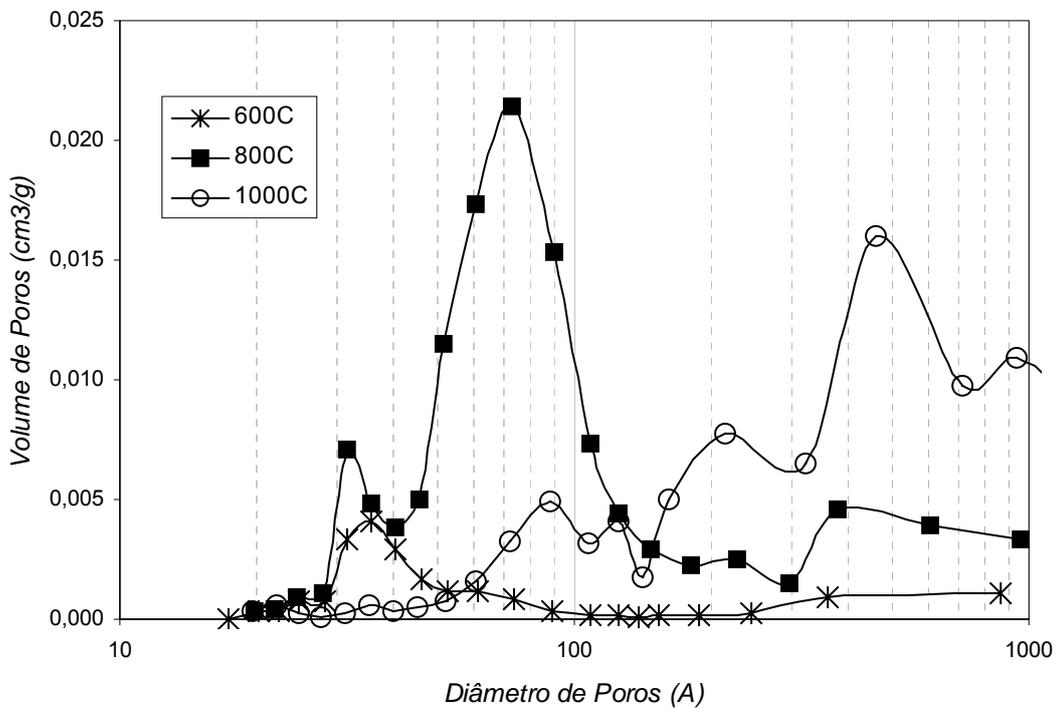


Figura 144. Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (método BJH-isotermas de dessorção) para materiais produzidos a partir de calcinação do Al_{13} -Na com morfologia tetraédrica a 600°C, 800°C e 1000°C.

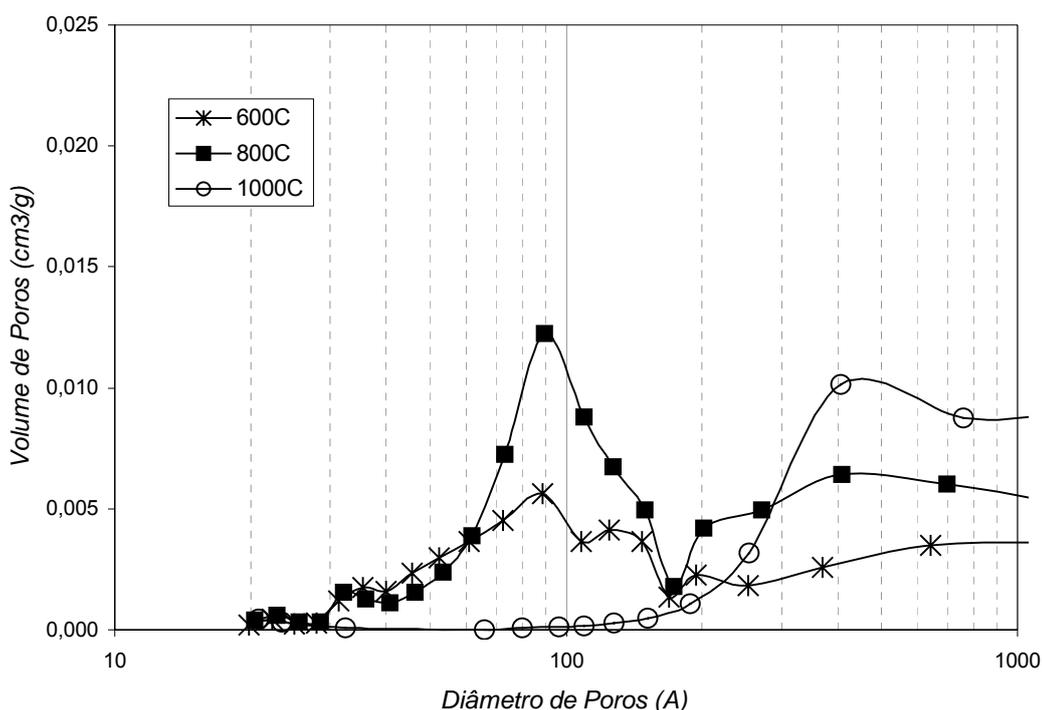


Figura 145. Curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros (método BJH-isotermas de dessorção) para materiais produzidos a partir de calcinação do Al_{13} -Na com morfologia de placas a 600°C, 800°C e 1000°C.

800°C: A área específica BET aumenta em ambos os materiais com o aquecimento a 800°C, mas aumenta relativamente muito mais no material tetraédrico (aumenta quase quatro vezes no material tetraédrico, e somente uma vez e meia no material em placas). As isotermas de adsorção/dessorção nessas duas temperaturas continuam sendo classificadas como sendo do tipo IV; a histerese lembra agora, em ambos os materiais, uma composição entre a de tipo H3 (para valores intermediários de p/p_0) e a de tipo H4 (para elevados valores de p/p_0). O volume de poros calculado a partir dos dados de dessorção é maior no material tetraédrico, e a maior concentração de poros está em poros com diâmetro menor (70 Å) do que o observado no material em placas (90 Å) (Figuras 146 e 147). Nos dois materiais a presença de microporos pode ser notada, sendo maior em valores relativos no material em forma de placas (correspondendo a 4,1 % da área específica BET) do que no material tetraédrico (2,4 % da área específica BET).

1000°C : Nessa temperatura, a área específica cai em ambos os casos, provavelmente já como resultado da formação de α -alumina – para o material em forma de placas a área específica BET a 1000°C é igual a 21,6 % da área a 800°C, enquanto para o material tetraédrico esse valor cai para 28,0 % do valor a 800°C. A existência de microporos é notada

em ambos os materiais, mas a importância dos microporos nas áreas específicas é muito distinta: o volume condensado em microporos representa 34,7 % da área específica BET no material em placas, e somente 2,2 % no material tetraédrico. As formas das isotermas de adsorção/dessorção continuam sendo do tipo IV, mas as histereses são ambas do tipo H3, com volume poroso concentrado em mesoporos grandes e maior volume adsorvido no material tetraédrico calcinado.

Infelizmente, até o momento da redação da presente Tese não foi possível a realização do estudo por MEV do $\text{Al}_{13}\text{-Na}$ com morfologia em placas. Portanto, os resultados que serão apresentados a seguir se restringirão à imagens obtidas a partir do $\text{Al}_{13}\text{-Na}$ tetraédrico, aquecido a 800°C, 1000°C e 1200°C, temperatura na qual somente uma pequena quantidade de material foi calcinado para permitir o estudo morfológico por MEV, sem no entanto constituir uma quantidade de material suficiente para estudo por DRX.

Na Figura 146 é apresentada uma micrografia de varredura de uma partícula tetraédrica não calcinada, para que seja tomada como referência para comparação com as partículas calcinadas apresentadas nas Figuras 147 (a)-(b), 148 (a)-(b) e 149 (a)-(d). A figura mostra uma partícula tetraédrica grande, apresentando muitas trincas ao longo de todo o seu corpo, mas com uma superfície na qual não é percebida nenhuma microestrutura especial.

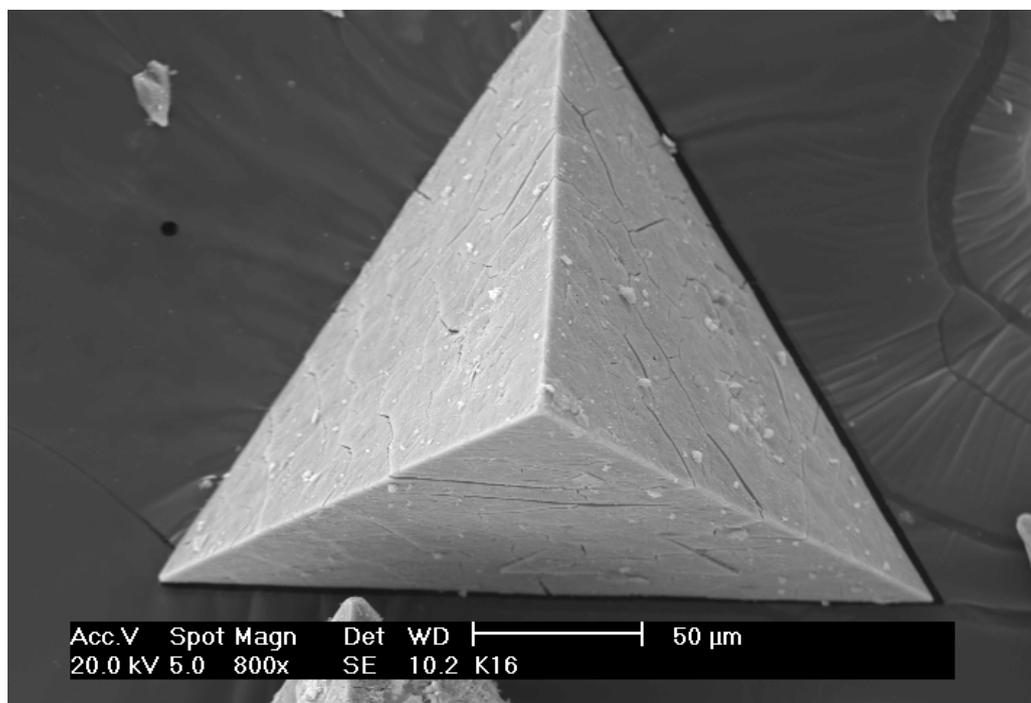
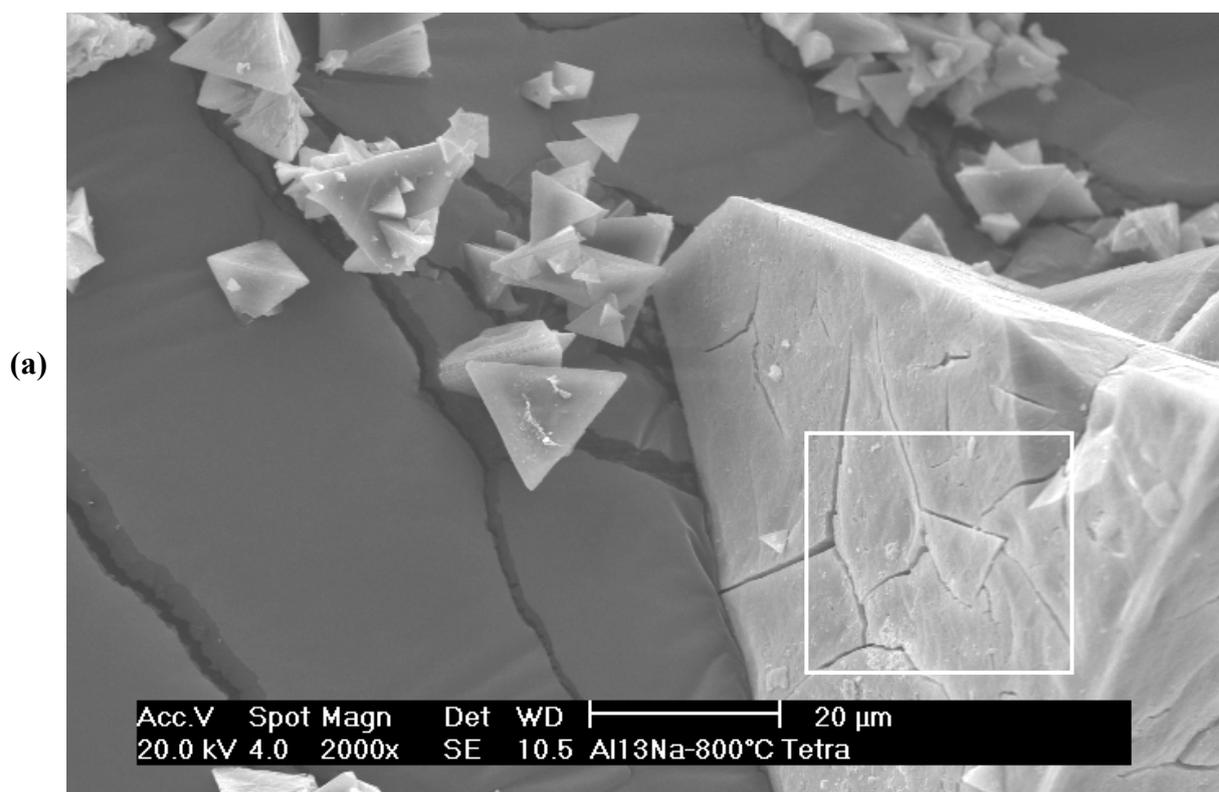


Figura 146. Micrografia de varredura do $\text{Al}_{13}\text{-Na}$, morfologia tetraédrica, à temperatura ambiente.

Na Figura 147 são apresentadas imagens de MEV de partículas aquecidas a 800°C. Na Figura 147(b) (que é um detalhe da partícula maior da imagem em (a)), podem se notados

alguns “desenhos” circulares ao longo de toda a superfície da partícula, microestruturas essas similares às que podem ser vistas na região indicada na figura. Importante lembrar que a 800°C já é observada a presença das raias mais intensas da α -alumina na curva de DRX desse material.

Essa microestrutura circular aparece em maior evidência na superfície de uma partícula cristalina tetraédrica calcinado a 1000°C, cujas imagens são apresentadas na Figura 148 (a)-(b). A imagem com maior aumento (Figura 148 (b)) infelizmente não permite que sejam discernidos detalhes na superfície. Ao contrário, as imagens obtidas a partir de uma partícula cristalina calcinada a 1200°C permitem observar a microestrutura superficial desse material.



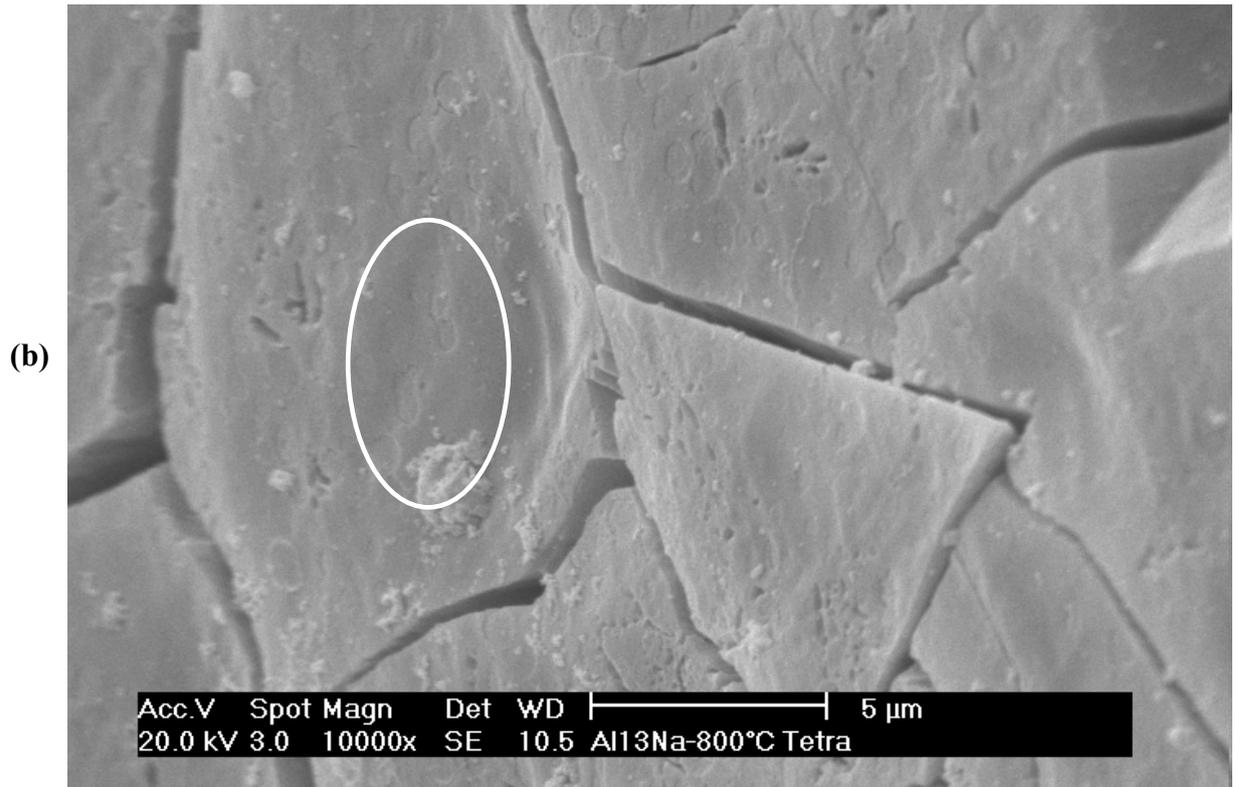
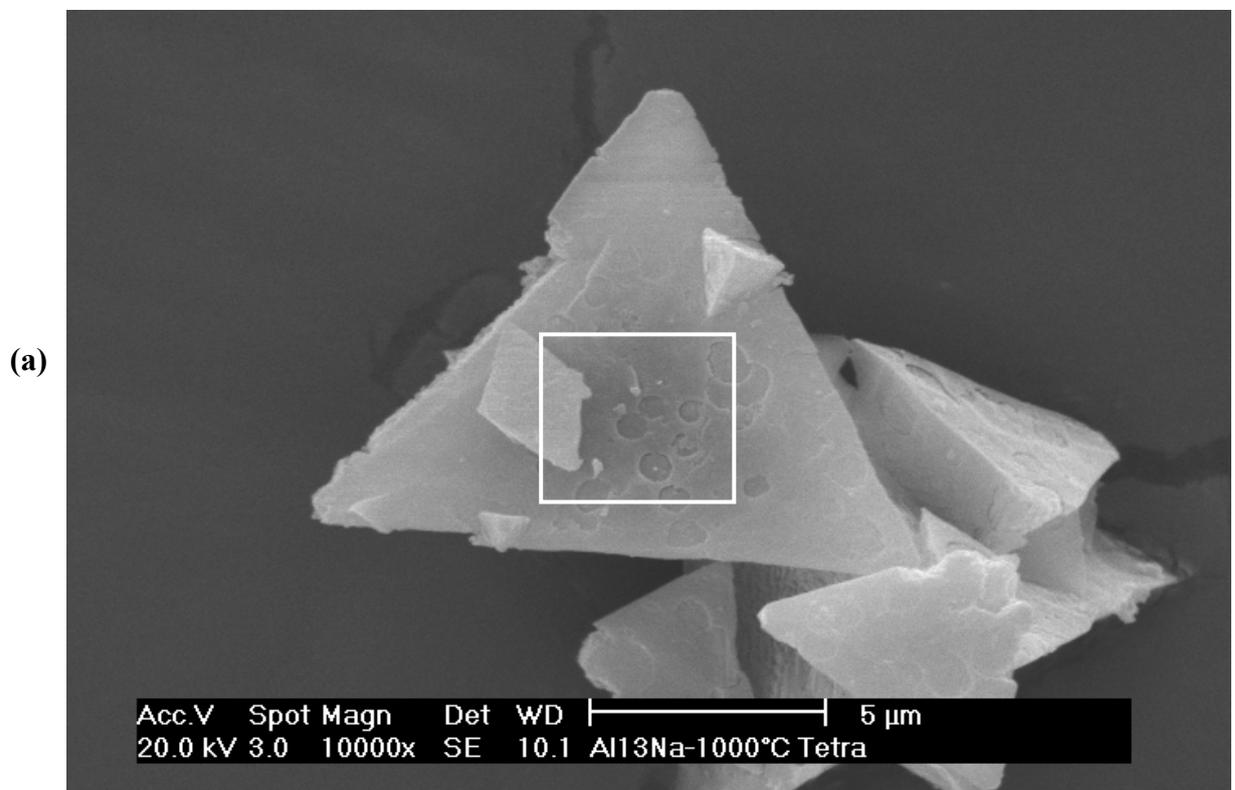


Figura 147. Microscopias de varredura de pós de $\text{Al}_{13}\text{-Na}$ com morfologia tetraédrica calcinado a 800°C . (a) Cristal isolado. (b) Detalhe de (a), mostrando microestruturas circulares que aparecem com a decomposição na superfície dos cristais tetraédricos.



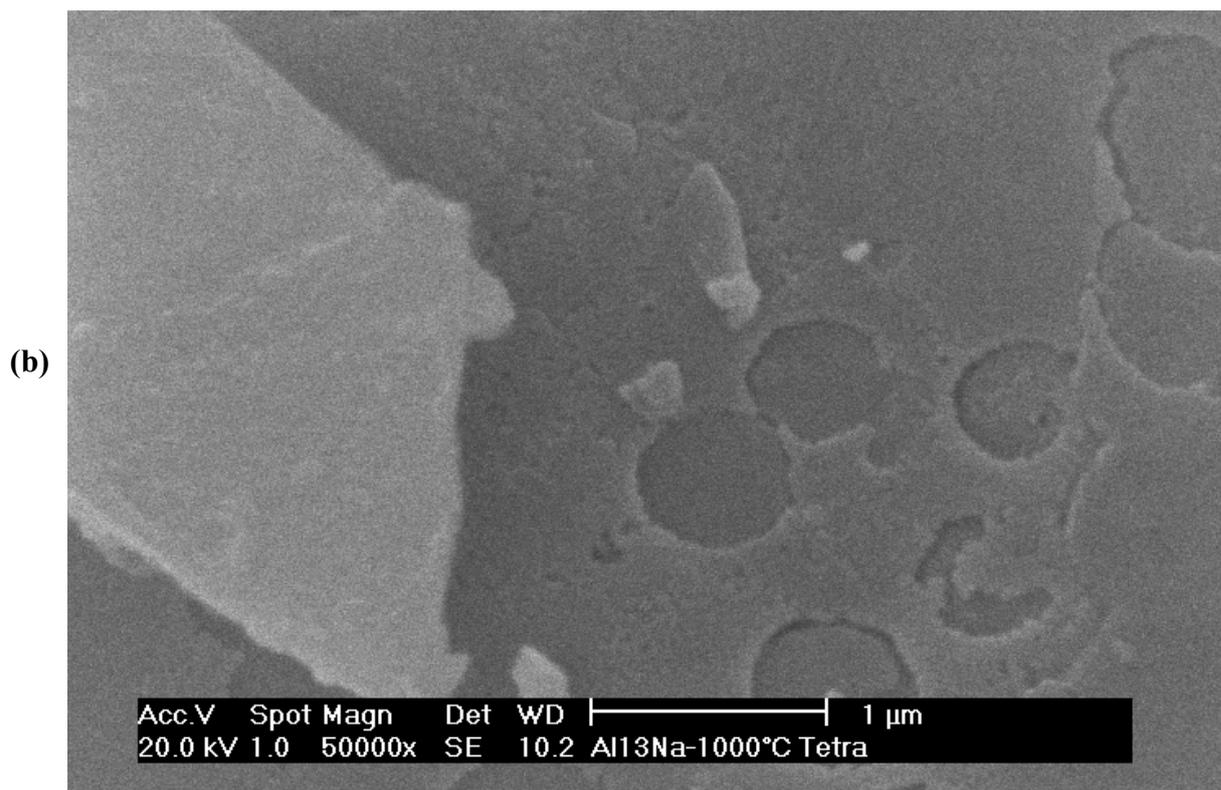
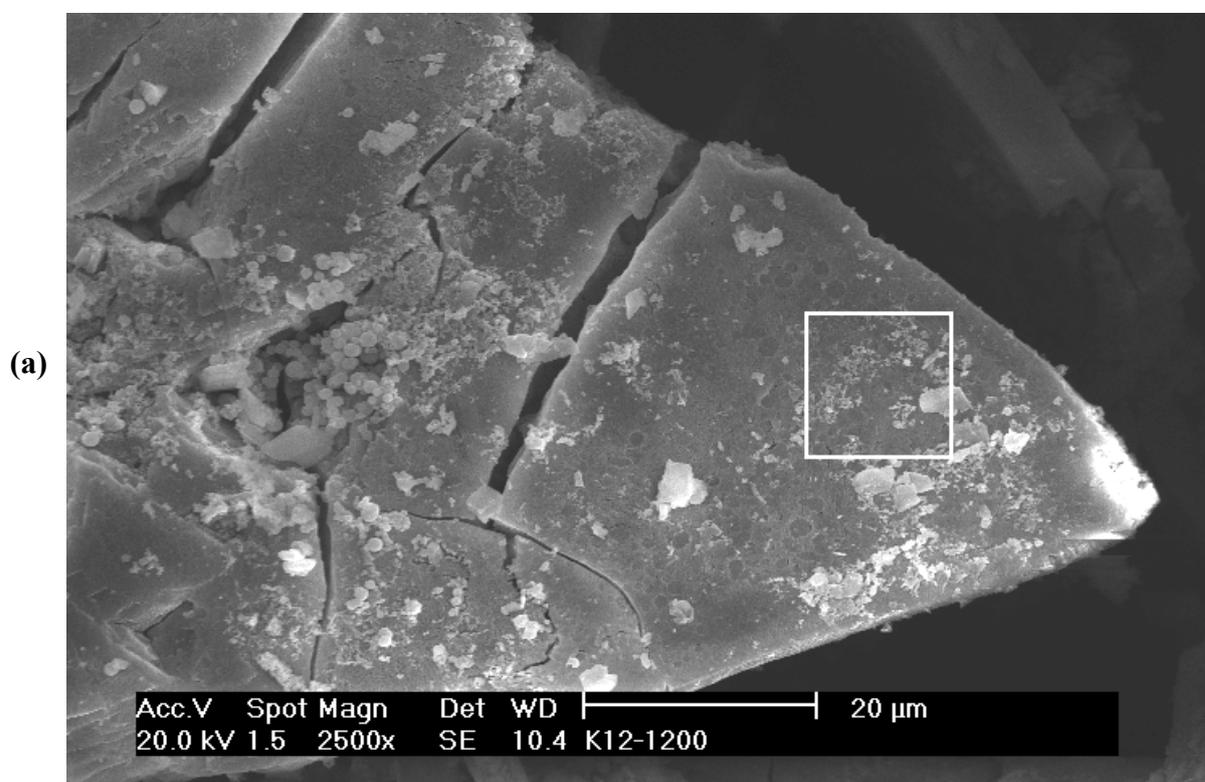
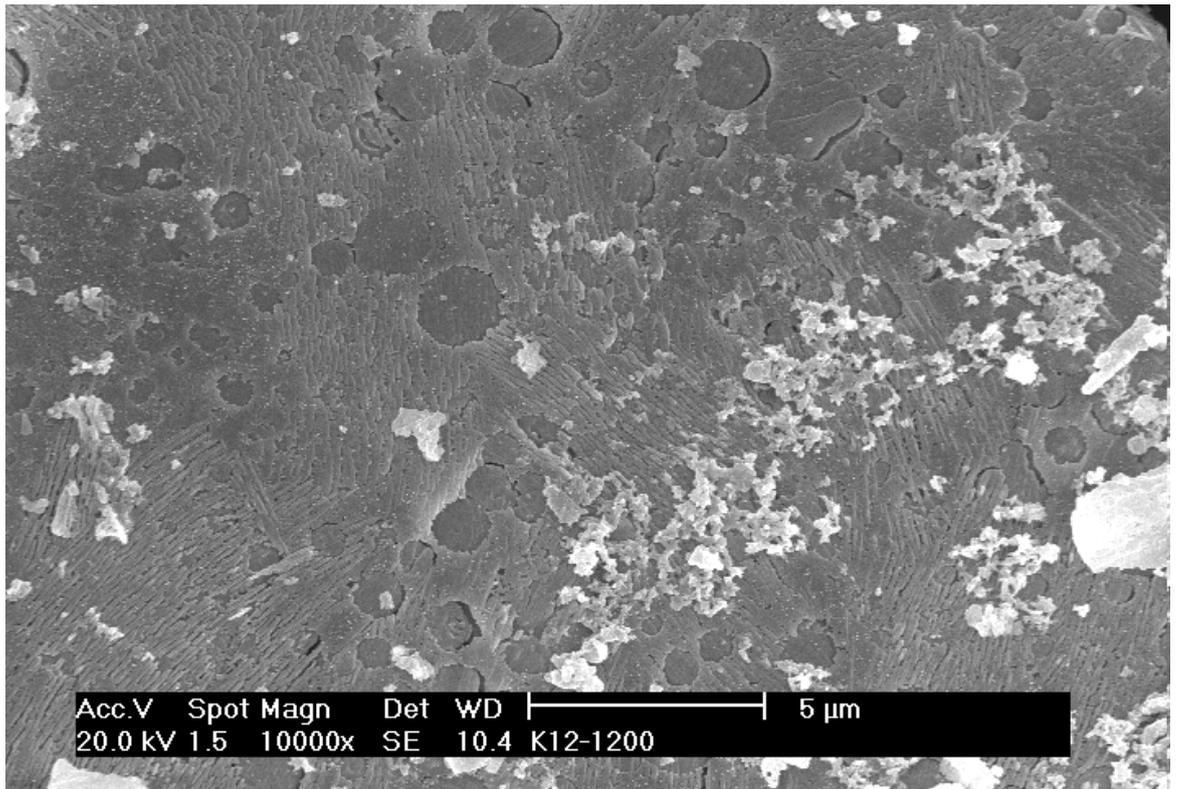


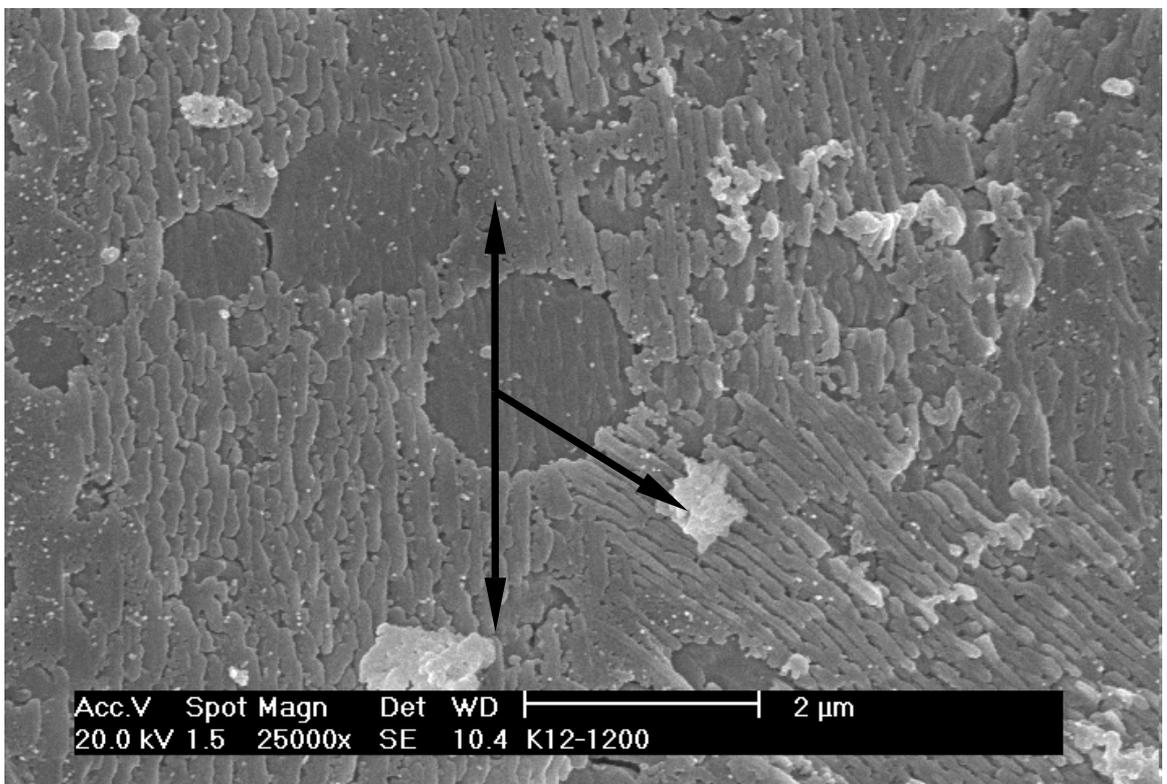
Figura 148. Microscopias de varredura de pós de $\text{Al}_{13}\text{-Na}$ com morfologia tetraédrica calcinado a 1000°C . (a) Cristais isolados, mostrando microestruturas circulares que aparecem com a decomposição na superfície dos cristais tetraédricos. (b) Detalhe de (a), em maior aumento.



(b)



(c)



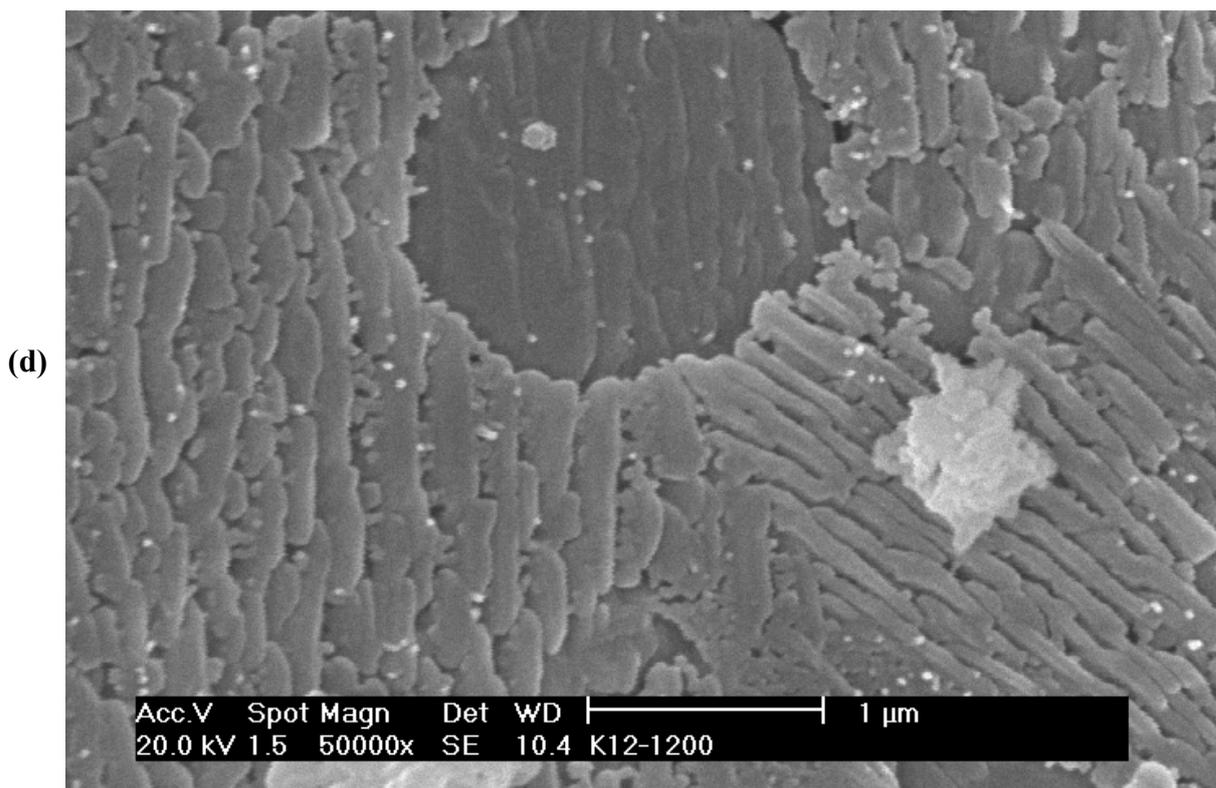


Figura 149. Microscopias de varredura de pós de $\text{Al}_{13}\text{-Na}$ com morfologia tetraédrica calcinado a 1200°C . (a) Cristal isolado, mostrando estruturas circulares que aparecem com a decomposição na superfície dos cristais tetraédricos. (b), (c), (d) Detalhe de (a), em aumentos sucessivos.

A partir do material calcinado a 1200°C não há disponível a curva de DRX, mas, a partir dos resultados de DRX do material aquecido a 1000°C , é lógico esperar que o material seja constituído de uma mistura de α -alumina (fase majoritária) e β -alumina. As fases formadas em alta temperatura aparentemente se formam em camadas, sendo a camada mais superficial formada por cristais colunares alinhados em porções superficiais; as posições relativas das áreas alinhadas aparentemente respeita algumas direções preferenciais (60° ; 120° , indicadas por flechas na Figura 149(c)) que pode ter sua origem nos ângulos existentes na estrutura compacta dos oxigênios da α -alumina. As microestruturas circulares continuam a ser vistas, e aparentemente revelam a estrutura da camada imediatamente inferior à superfície.

As microestruturas superficiais em “Y” não foram observadas no $\text{Al}_{13}\text{-Na}$, mas foi notada uma outra estrutura onde os mesmos ângulos $60^{\circ} - 120^{\circ}$ são perceptíveis. O fato de que nos materiais aquecidos a alta temperatura (1000°C) existe não somente a α -alumina, mas também a β -alumina, pode estar na origem da microestrutura observada, mas uma continuidade do estudo é necessária para que se possa ter uma idéia mais clara da evolução desse sistema.

5. SÍNTESE DOS RESULTADOS

As conclusões a respeito das evoluções térmicas apresentadas pelos diferentes precursores serão sumarizadas de forma individual para cada precursor, de forma que nas conclusões individuais para cada precursor estão realçadas as suas particularidades. Ao final deste item, serão realçados os pontos comuns observados para o conjunto dos precursores estudados no âmbito da presente Tese.

5.1. MONOHIDROXIFORMATO DE ALUMÍNIO MONOHIDRATADO

A evolução térmica do precursor formato de alumínio ocorre da forma que é sumarizada a seguir.

- O precursor formato de alumínio, que apresenta a fórmula teórica (segundo a literatura) $\text{Al(OH)(HCOO)}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ começa a sofrer decomposição térmica com o aquecimento a 300°C , segundo mostram os resultados de DRX, ATG e DTA. Essa decomposição é endotérmica; o valor de x na fórmula teórica pode ser estimado em 0,59, de acordo com a perda de massa experimental obtida por ATG.
- Segundo a DRX, a partir de 300°C não é mais observada a curva do formato de alumínio, não sendo observada nenhuma fase com ordem detectável por difração de raios X. o mesmo ocorre com o material aquecido até 700°C .
- Entre 300°C e 400°C ocorre mais de 85 % da perda de massa total observada na faixa de aquecimento estudada nesta Tese; ocorre também nessa faixa de temperatura o acidente endotérmico mais intenso; nessa faixa de temperaturas também é observado um aumento de área específica de mais de cinco vezes em relação à área do material aquecido a 200°C .
- Entre 500°C e 600°C ocorre praticamente toda a perda de massa restante observada na faixa de aquecimento estudada nesta Tese; não ocorre nenhum acidente na curva de DTA; os valores de área específica constituem uma espécie de “segundo degrau” na curva de evolução de área específica com a temperatura, com um valor em torno de 85 % maior em relação ao observado no “degrau” anterior (entre 300°C e 400°C); o

volume de poros aumenta, e o seu diâmetro diminui em relação aos valores observados na faixa de 300°C-400°C.

- A 700°C começa a ser identificada γ -alumina; a área específica aumenta pouco mais de 10 % em relação ao valor observado a 600°C, praticamente sem perda de massa; volume poroso e diâmetro de poro correspondendo ao máximo da distribuição de volume de poros diminuem.
- A 800°C é observado o valor máximo de área específica, praticamente o dobro do valor a 700°C, praticamente sem perda adicional de massa; a fase observada ainda é a γ -alumina, com melhor definição dos picos na curva de DRX.
- A 900°C a área específica cai pela metade; começam a aparecer as raies mais intensas da α -alumina.
- A partir de 1000°C a única fase observada por DRX é a α -alumina; a área específica cai a aproximadamente um terço do valor observado a 900°C; a 1100°C a área cai ainda mais, atingindo valor comparáveis ao observado no sólido de origem.
- A morfologia observada no sólido de partida - aglomerados de cristais aciculares – se mantém ao longo de toda a faixa de aquecimento: as transformações são pseudomórficas.
- Na Figura 150 são apresentados de forma sintética os resultados de análise térmica (DTG e DTA), AE e difração de raios X (são representadas as regiões de existência das diferentes fases, separadas por linhas tracejadas).

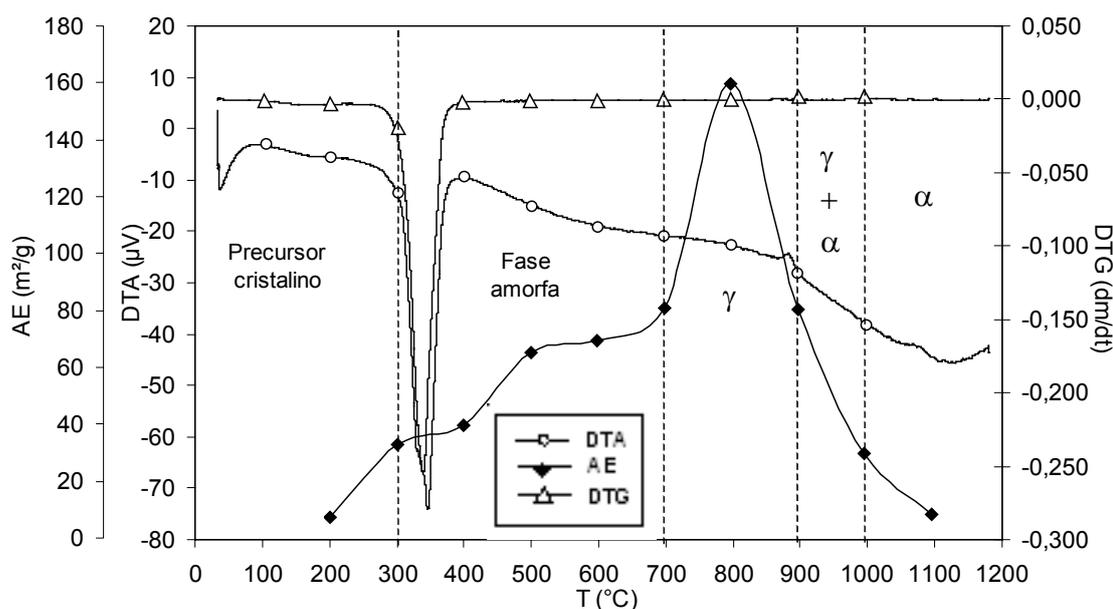


Figura 150. Figura que apresenta a síntese dos resultados de análise térmica (DTG e DTA), AE e DRX, resultados esses relativos à evolução térmica do precursor formato de alumínio.

5.2.. MONOHIDRÓXIDO DIACETATO DE ALUMÍNIO

A evolução térmica do precursor acetato de alumínio ocorre da forma que é sumarizada a seguir.

- O precursor formato de alumínio, que apresenta a fórmula teórica (segundo a literatura) $\text{Al(OH)(CH}_3\text{COO)}_2$ começa a sofrer decomposição térmica com o aquecimento a partir de 240°C, segundo mostram os resultados de ATG; essa decomposição é endotérmica, como mostram os resultados de DTA.
- O material obtido pelo aquecimento do precursor a 250°C apresenta um aumento de área específica de mais de 16 vezes ($AE_{250\text{C}} = 308 \text{ m}^2/\text{g}$) em relação à área específica do precursor não aquecido ($AE_{\text{precursor}} = 22,8 \text{ m}^2/\text{g}$).
- A decomposição do acetato a partir de 250°C é evidenciada pela mudança na forma das isotermas de adsorção/dessorção: as isotermas do material aquecido a 250°C e a 300°C indicam a presença de um sistema poroso complexo, com interconexões entre poros, causado pela decomposição do precursor, que é acompanhada pela geração de gases.
- Entre 250°C e 300°C ocorre a formação de microporos, o que superestima o valor da área específica BET a 300°C; descontando o valor da área correspondente aos microporos (a condensação de nitrogênio nos microporos é equivalente ao nitrogênio que recobriria $94,6 \text{ m}^2/\text{g}$), entre 250°C e 300°C é observada uma diminuição 16,5 % na área específica.
- Segundo a DRX, a partir de 300°C não é mais observada a curva do acetato de alumínio, sendo observada γ -alumina como fase estável.
- Entre 200°C e 300°C ocorre apenas 7,82 % da perda de massa total observada na faixa de aquecimento estudada nesta Tese para esse precursor; os gases perdidos nessa faixa de temperatura, apesar de constituírem uma perda de massa restrita, são responsáveis pelo estabelecimento de um sistema poroso que responde pelas maiores áreas específicas observadas na evolução térmica desse precursor.
- Entre 300°C e 400°C a decomposição prossegue, acompanhada por uma significativa eliminação de microporos, uma diminuição da área específica e uma alteração na forma das isotermas de adsorção/dessorção, que passam a indicar a existência de aglomerados de partículas apresentando um sistema de poros com dimensões definidas; a perda de

massa nessa faixa de temperatura é a mais importante observada ao longo de toda a evolução térmica do precursor.

- Entre 300°C e 400°C a fase observada por DRX ainda é a γ -alumina.
- Entre 400°C e 500°C a decomposição prossegue, e acontecem nessa faixa de temperaturas outras reações, diferentes das que acontecem em temperaturas mais baixas. O sistema de poros estabelecido a 400°C, que permitiria uma troca de gases com o meio externo, não é alterado pelas perdas de massa causadas por essas reações; no entanto, nessa faixa de temperaturas, microporos voltam a ser criados, e a área específica aumenta.
- Entre 400°C e 500°C a fase observada por DRX ainda é a γ -alumina.
- Entre 500°C e 600°C a perda de massa é muito pequena (praticamente toda a perda de massa observada na faixa de aquecimento de 500°C). Nessa faixa de temperatura ainda é observado o final do acidente exotérmico que teve seu máximo em torno de 440°C; o valor de área específica externa a 600°C é maior em relação ao valor observado a 500°C, mas a área correspondente aos microporos cai pela metade; a forma das isotermas de adsorção/dessorção permanece inalterada, indicando que sistema de poros ainda é similar àquele estabelecido a 400°C.
- Entre 500°C e 600°C a fase observada por DRX ainda é a γ -alumina.
- A 750°C ocorre a transição de fase $\gamma \rightarrow \delta$, sem que seja observado nenhum evento térmico por DTA, nem perda de massa.
- A 800°C, temperatura na qual a δ -alumina é estável, é observada uma diminuição na área específica (da ordem de 20 %) e na área correspondente aos microporos; a forma das isotermas de adsorção/dessorção permanece inalterada, indicando que sistema de poros ainda é similar àquele estabelecido a 400°C.
- Em torno de 870°C ocorre um acidente exotérmico na curva de DTA, que indica a possibilidade da formação da θ -alumina.
- A 900°C tanto podem coexistir δ -alumina e θ -alumina, como somente θ -alumina. A distinção apenas por DRX não foi possível, e o acidente exotérmico a 870°C é um indício da existência de θ -alumina;
- A 900°C é observada uma nova diminuição no valor máximo de área específica (da ordem de 18 %), praticamente sem perda adicional de massa; a forma das isotermas de adsorção/dessorção permanece inalterada, indicando que sistema de poros ainda é similar àquele estabelecido a 400°C.

- A partir de 1000°C a única fase observada por DRX é a α -alumina; a área específica cai para valores inferiores aos observados no precursor; a forma das isotermas de adsorção/dessorção é alterada, indicando que o sistema de poros não é mais similar àquele estabelecido a 400°C: a 1000°C existiriam poros em forma de fenda entre aglomerados de partículas lamelares, e a 1100°C os aglomerados apresentariam apenas macroporos.
- A morfologia observada no sólido de partida - aglomerados de cristais lamelares – se mantém até 1000°C: as transformações são pseudomórficas.
- Após aquecimento a 1200°C microestruturas na superfície das partículas nos aglomerados são vistas por MEV, microestruturas essas que não são visíveis em materiais aquecidos em temperaturas mais baixas: essas microestruturas são resultado da formação de α -alumina. Essas microestruturas apresentam o formato em “Y” observado em α -alumina por (SOUZA SANTOS, H.; TOLEDO, 1994; DJURICIC et al. 1997; BADKAR; BAILEY, 1976).
- Na Figura 151 são apresentados de forma sintética os resultados de análise térmica (DTG e DTA), AE e difração de raios X (são representadas as regiões de existência das diferentes fases, separadas por linhas tracejadas).

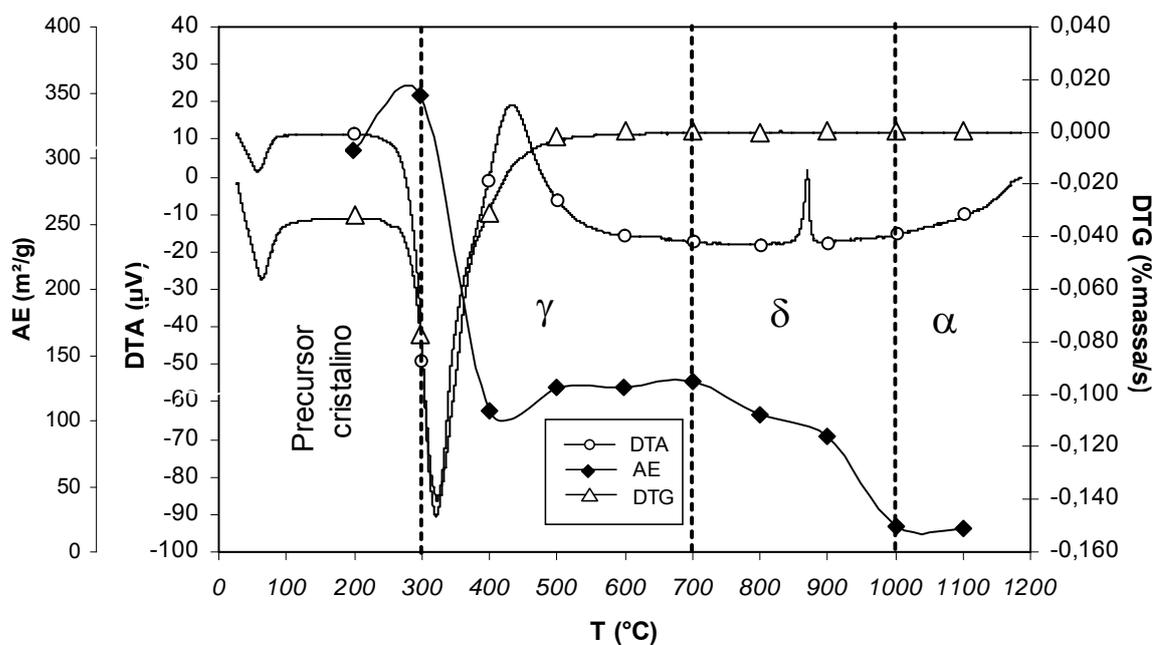


Figura 151. Figura que apresenta a síntese dos resultados de análise térmica (DTG e DTA), AE e DRX, resultados esses relativos à evolução térmica do precursor acetato de alumínio.

5.3. GIBSITA DE IODO

A evolução térmica do precursor gibsita de iodo é apresentada, de forma resumida, a seguir.

- O precursor gibsita-I se apresenta na forma de aglomerados de partículas lamelares muito pequenas e muito finas, e já possui uma área específica significativa ($31,2 \text{ m}^2/\text{g}$); antes de ser aquecido, o precursor também já apresenta uma pequena microporosidade.
- A 200°C gibsita-I já começa a sofrer decomposição térmica com o aquecimento; a área específica BET aumenta mais de quatro vezes e meia; a transformação de fase é endotérmica, e a fase formada é a χ -alumina; a reação é pseudomórfica; o início da decomposição se dá em temperatura menor do que mencionada na literatura para a gibsita Bayer devido às dimensões das partículas da gibsita-I, que são pequenas e muito finas.
- A 300°C é observado o máximo valor de área específica BET (que é compatível com o valor mencionado na literatura para a gibsita Bayer) devido à desidroxilação da gibsita; também é observado o máximo do evento endotérmico na curva de DTA em torno de 300°C ; o volume de microporos diminui em relação àquele observado a 200°C devido à continuação da desidroxilação das partículas, o que estaria transformando microporos em poros com maiores dimensões; a fase presente é a χ -alumina.
- Entre 400°C e 800°C a área específica BET decresce de forma monotônica, enquanto as granulações -de χ -alumina observadas por MET aumentam de tamanho; as curvas de distribuição de volumes de poros começam a apresentar uma distribuição bimodal, sendo os poros menores aqueles existentes entre os cristais de χ -alumina, e os poros maiores, os poros entre partículas. Microporosidade é observada entre 700°C e 900°C , apresentando um máximo a 800°C – poderia se especular que esse máximo ocorre imediatamente antes da transformação transição $\chi \rightarrow \kappa$, que ocorre a 900°C .
- A 900°C é ocorre a transição $\chi \rightarrow \kappa$; a transição é pseudomórfica; a área específica BET praticamente não se altera em relação ao valor observado a 800°C , mas a microporosidade cai; Ainda é observada uma distribuição de volume de poros que é bimodal.
- A 1000°C ocorre a transição $\kappa \rightarrow \alpha$; a área específica BET cai bruscamente, atingindo um valor similar ao valor da gibsita-I original; não é mais observada uma distribuição

bimodal de volume de poros: a componente que corresponde aos poros menores praticamente desaparece; por MET é observada ainda a coexistência de partículas de alumina κ com partículas de α -alumina, que são perfeitamente identificáveis pelas suas maiores dimensões e contornos arredondados.

- A 1200°C somente a fase α é visível; a área específica BET cai a menos de um terço do valor da gibsite-I original; as isotermas de adsorção/dessorção indicam que o sólido produzido pelo aquecimento da gibsite-I nessa temperatura é não-poroso ou macroporoso.
- Na Figura 152 são apresentados de forma sintética os resultados de análise térmica (DTA), AE e difração de raios X (são representadas as regiões de existência das diferentes fases, separadas por linhas tracejadas).

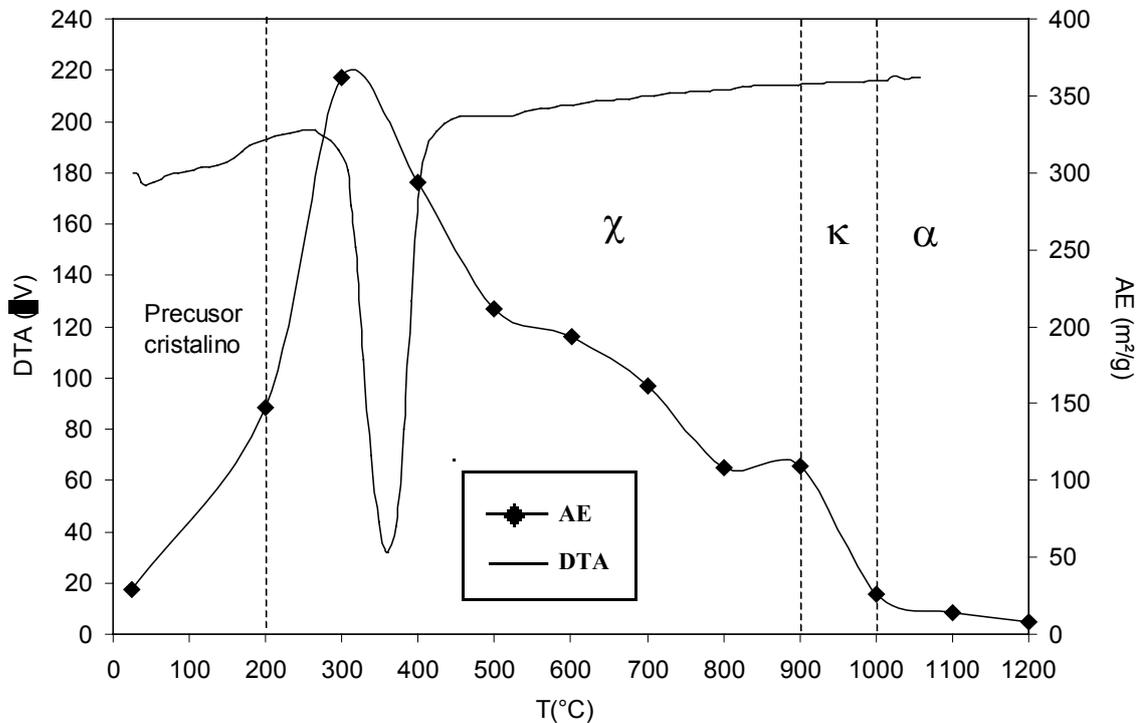


Figura 152. Figura que apresenta a síntese dos resultados de análise térmica (DTA), AE e DRX, resultados esses relativos à evolução térmica do precursor gibsite-I.

5.4. PSEUDOBOEMITA FIBRILAR

A evolução térmica da pseudoboemita fibrilar apresenta algumas variações dependendo do tempo de envelhecimento e do processo de secagem dos sóis que foi empregado. Tendo isso em mente, a evolução térmica desses materiais pode ser sumarizada da forma apresentada a seguir.

- Nos sóis de partida, a pseudoboemita fibrilar, de acordo com o tempo de envelhecimento a 90°C dos sóis de partida (24 h; 48 h; 168 h), se apresenta na forma de fibrilas de comprimentos que são tão maiores quanto maiores são os tempos de envelhecimento.
- Na secagem ao ar sobre superfície plana de poliestireno, as PBF24, PBF48 e PBF168 se apresentam na forma de placas (membranas), nas quais as fibrilas individuais somente são perceptíveis por MEV no material obtido a partir do sol envelhecido por 168 h.
- Na secagem por nebulização, as PBF24 e PBF48 se apresentam na forma de partículas de morfologia aproximadamente esférica, de aparência maciça; a PBF168 se apresenta na forma de partículas de morfologia aproximadamente esférica ou na forma de anéis, ocas, com espessura fina de parede.
- Os materiais secos ao ar envelhecidos por 48h e 168h, apresentam por DRX, na temperatura ambiente, as reflexões principais da pseudoboemita; nos materiais secos por nebulização, essas reflexões somente aparecem de forma clara no material produzido a partir do sol envelhecido por 168 h.
- Nos materiais secos ao ar produzidos a partir de sóis envelhecidos por 48 h e 168 h é observada uma reflexão a 36Å-39 Å, que tem sua origem não na estrutura cristalina das fibrilas de pseudoboemita, mas no espaçamento entre as fibrilas, que se auto-organizam na forma de feixes, em especial no caso do material envelhecido por 168 h.
- Com o aquecimento, entre as temperaturas ambientes e 200°C, independentemente do tempo de envelhecimento dos sóis de partida, são observadas as maiores perdas de massa nas curvas de ATG, acompanhadas por eventos endotérmicos intensos nas curvas de DTA; o que ocorre nessa faixa de temperatura é a perda de água presente como umidade.
- A 400°C é identificada, por DRX, a presença de γ -alumina em todos os materiais produzidos a partir das pseudoboemitas envelhecidas a 24 h, 48 h e 168 h, secas ao ar ou por nebulização.

- As transições de fase observadas através do aquecimento das pseudoboemitas fibrilares são as mesmas observadas na boemita “bem cristalizada”, ou seja, $\gamma \rightarrow \delta$; $\delta \rightarrow \theta$; $\theta \rightarrow \alpha$.
- As temperaturas de transição da PBF são um pouco inferiores às da boemita “bem cristalizada”, e os intervalos de existência das aluminas de transição (γ , δ e θ) são um pouco maiores.
- A α -alumina aparece como única fase presente somente a 1100°C em todas as pseudoboemitas, enquanto na boemita “bem cristalizada” isso ocorre já a 1050°C segundo a literatura (WEFERS; MISRA, 1987).
- A área específica BET ou é máxima quando a fase presente é a γ -alumina, ou é máxima a 300°C, quando a pseudoboemita já sofreu desidroxilação mas a fase γ ainda não foi observada por DRX, com uma única exceção: PBF24s, quando a área específica máxima foi observada a 200°C.
- As áreas específicas BET das PBF secas por nebulização são iguais ou maiores do que as áreas específicas das PBF obtidas a partir de sóis envelhecidos a 90°C pelo mesmo tempo, secas ao ar e aquecidas na mesma temperatura.
- As transformações γ -alumina \rightarrow δ -alumina e δ -alumina \rightarrow θ -alumina (que ocorrem entre 400°C e 900°C) são acompanhadas por quedas nos valores de área específica BET. Essas transformações também são acompanhadas por alterações nos sistemas porosos, sendo que a tendência geral observada é que os diâmetros de poros nos quais são observados máximos nas curvas de distribuição de volumes de poros aumentam com o aumento da temperatura de aquecimento.
- A maior parte dos materiais produzidos a partir do aquecimento de pseudoboemitas fibrilares apresenta elevada área específica: todos os materiais independentemente do tempo de envelhecimento e da forma de secagem, aquecidos até 900°C apresentam áreas específicas BET superiores a 100 m²/g.
- Em todos os materiais nos quais a α -alumina é a fase presente a área específica BET esteve em torno ou abaixo de 10 m²/g.
- Em relação aos volumes de poros (BJH - isothermas de dessorção), considerando-se o mesmo tempo de envelhecimento, os volumes observados para as PBF secas por nebulização são sempre superiores aos valores encontrados nas PBF secas ao ar.

- Microporos somente foram encontrados em quantidades expressivas nos pós produzidos a partir de pseudoboemitas envelhecidas por 24 h, aquecidas em temperaturas baixas, antes da transformação PBF $\rightarrow \gamma$.
- Segundo observado por MEV, todas as transformações de fase entre a PBF e a γ -alumina, e entre as aluminas de transição entre si ($\gamma \rightarrow \delta$; $\delta \rightarrow \theta$) são pseudomórficas.
- Segundo observado por MEV, a formação da α -alumina foi sempre acompanhada por uma microestrutura em “Y”, observada em α -alumina por diversos autores (SOUZA SANTOS, H.; TOLEDO, 1994; DJURICIC et al. 1997; BADKAR; BAILEY, 1976).
- Nas Figuras 153, 154, 155, 156 e 157 são apresentados de forma sintética os resultados de análise térmica (DTA), área específica e difração de raios X para as pseudoboemitas segundo o tempo de envelhecimento dos sóis a partir dos quais os pós foram produzidos.

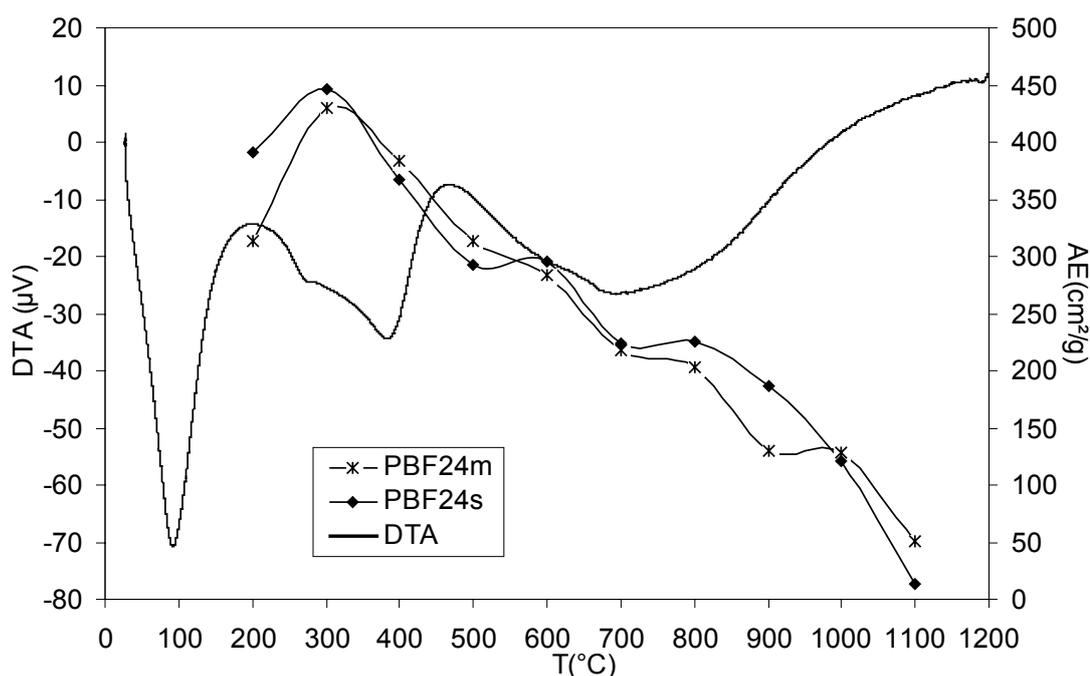


Figura 153. Gráfico com resultados de DTA e área específica dos precursoros PBF24s e PBF24m.

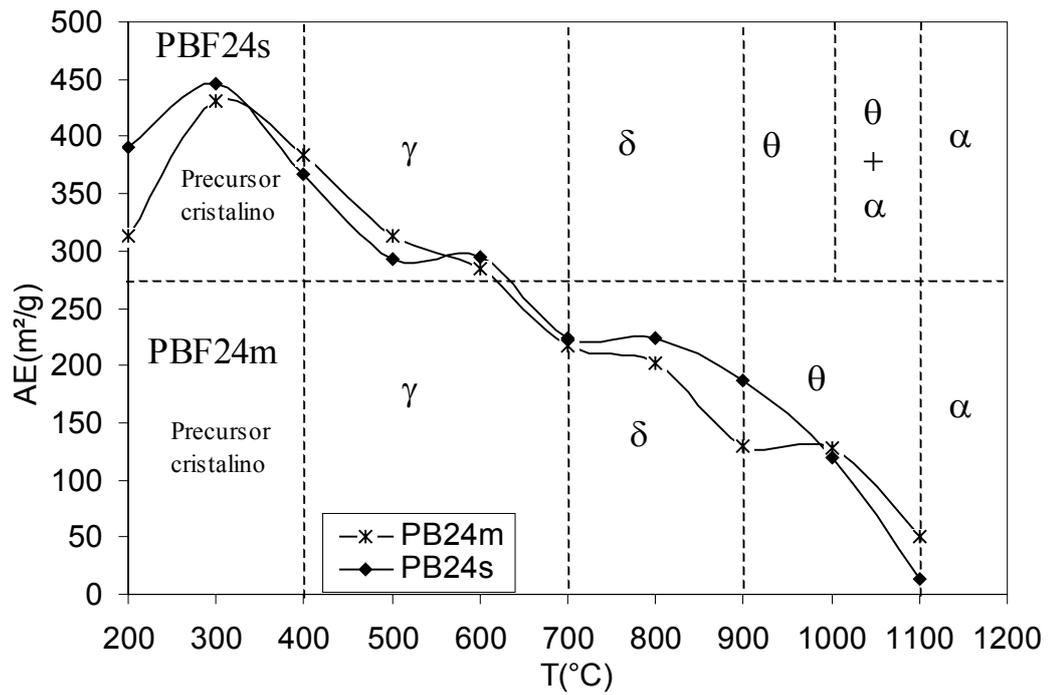


Figura 154. Gráfico com resultados de área específica e formação de fases de alumina a partir dos precursores PBF24s e PBF24m.

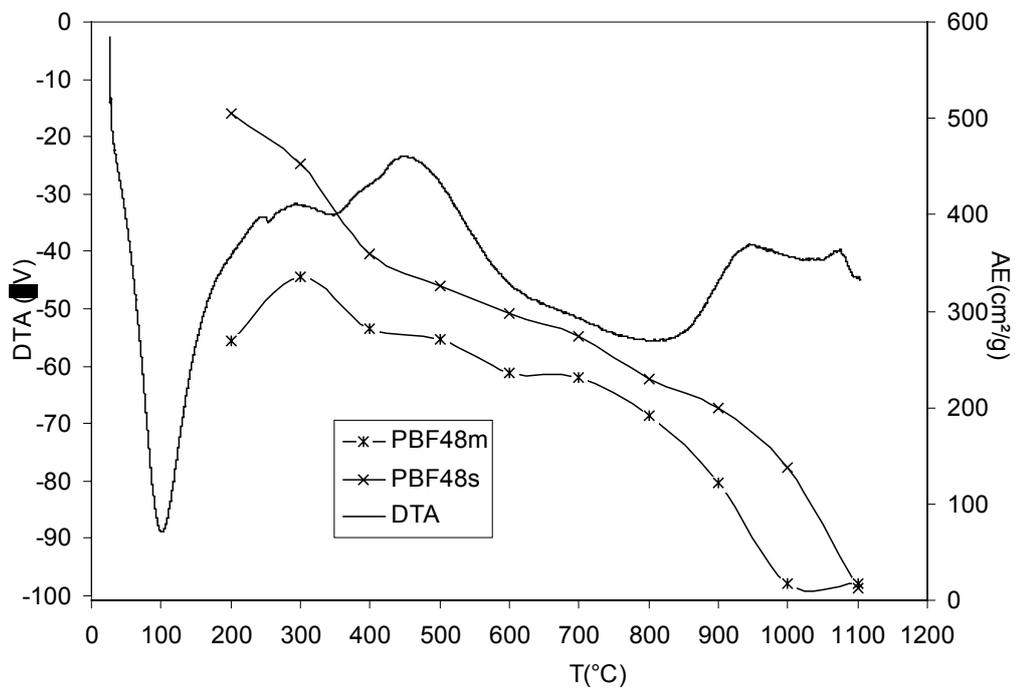


Figura 155. Gráfico com resultados de DTA e área específica dos precursores PBF48s e PBF48m.

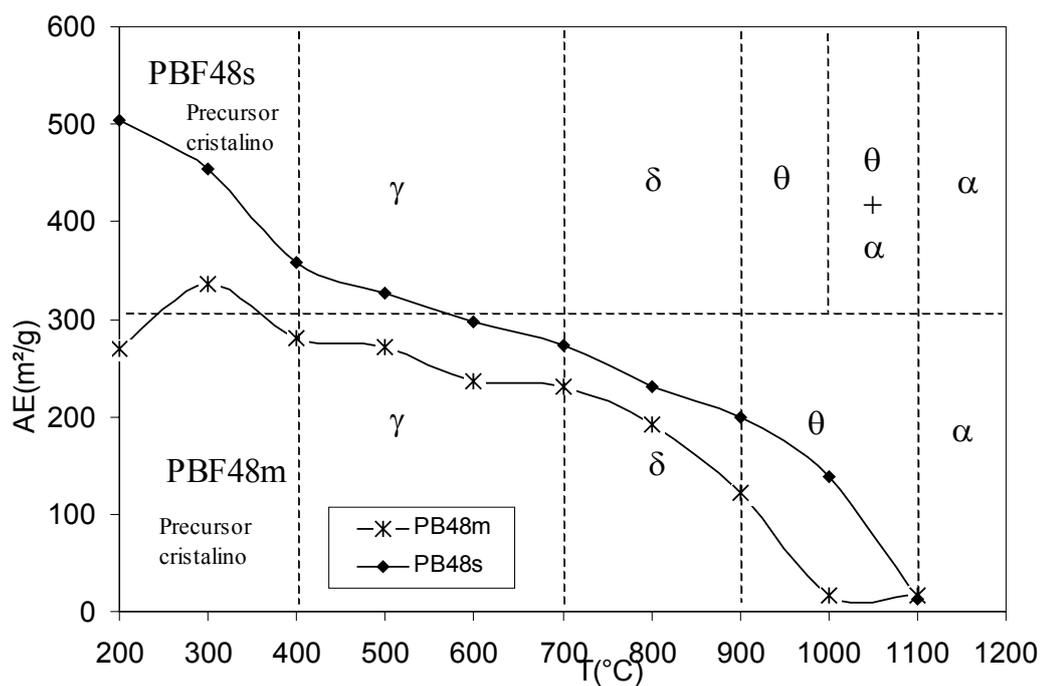


Figura 156. Gráfico com resultados de área específica e formação de fases de alumina a partir dos precursores PBF48s e PBF48m.

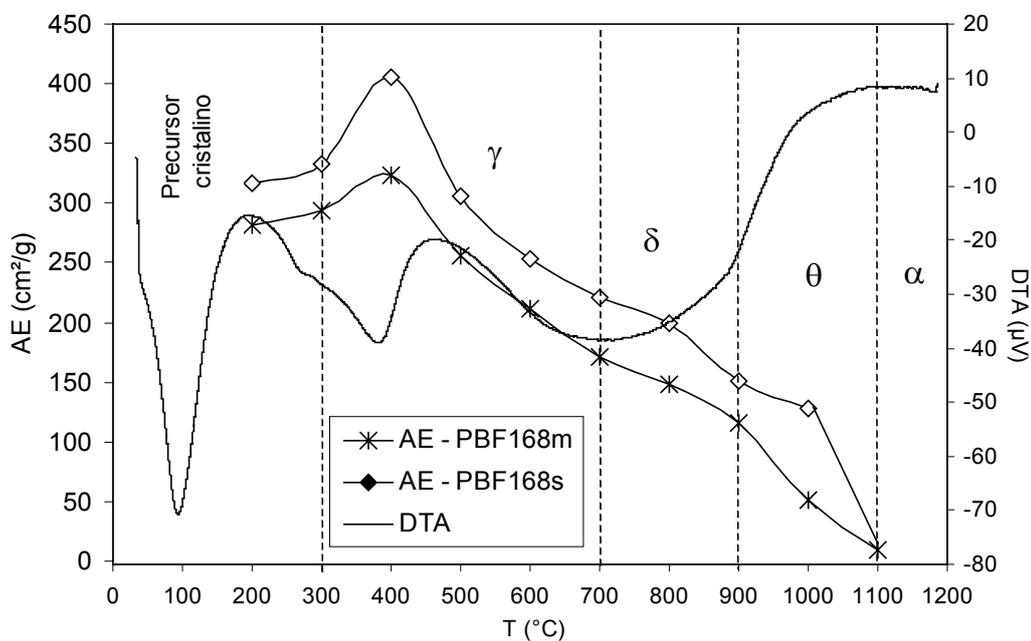


Figura 157. Gráfico com resultados de área específica e formação de fases de alumina a partir dos precursores PBF168s e PBF168m.

5.5. SULFATO DUPLO DE ALUMÍNIO E AMÔNIO HIDRATADO

A evolução térmica do sulfato duplo de alumínio e amônio hidratado (“Al₁₃-NH₄”) pode ser sumarizada da forma apresentada a seguir.

- Na faixa de temperaturas entre 300°C e 600°C as curvas de DRX não apresentam reflexões nítidas, sendo características de material com desordem estrutural (material “amorfo”).
- Nessa faixa de temperaturas, a área específica BET passa de 4,19 m²/g (300°C) a 16,4 m²/g (600°C), e a perda de massa observada por ATG é de aproximadamente 66 % da perda de massa total observada experimentalmente; as reações que ocorrem nessa fase são as de perda das 12 moléculas de água estrutural do Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂(SO₄)_{6,5} e de desidroxilação.
- A partir de 700°C, começam a aparecer as reflexões da γ -alumina.
- A 800°C, a curva de DRX indica a presença de γ -alumina; a área específica BET é a área máxima observada no intervalo de temperaturas estudado (40,7 m²/g); nessa temperatura, o maior volume de poros se encontra em mesoporos pequenos, com diâmetros inferiores a 100 Å.
- Na calcinação a 900°C começam a aparecer as raias mais intensas da α -alumina, juntamente com reflexões de alumina (ou aluminas) de transição: há dúvida de qual fase de transição está presente, se a γ -alumina ou θ -alumina.
- A partir de 900°C ocorre uma segunda grande perda de massa, provavelmente devida à eliminação dos íons sulfato; a área específica BET cai, mas ainda se mantém acima de 35 m²/g; os diâmetros dos poros aumentam.
- Após calcinação a 1000°C e a 1100 °C, as curvas DRX apresentam somente as reflexões da α -alumina; as áreas específicas caem a valores inferiores a 10 m²/g, mas ainda superiores ao valor da área específica BET registrado a 300°C; os volumes de poros se concentram em poros com diâmetro da ordem de 500 Å.
- Microporos foram encontrados em quantidades significativas (áreas específicas correspondentes a microporos com valores da ordem de 30 % dos valores registrados para áreas específicas BET) nas amostras calcinadas a 1000°C e 1100°C, onde a fase presente é α -alumina.

- Segundo observado por MEV, as transformações de fase entre o $\text{Al}_{13}\text{-NH}_4$ e a γ -alumina, entre as aluminas de transição entre si são pseudomórficas, e entre as aluminas de transição e a α -alumina.
- Segundo observado por MEV, a formação da α -alumina foi sempre acompanhada por uma microestrutura em “Y”, observada em α -alumina por diversos autores (SOUZA SANTOS, H.; TOLEDO, 1994; DJURICIC et al. 1997; BADKAR; BAILEY, 1976).
- Na Figura 158 são apresentados de forma sintética os resultados da evolução térmica do $\text{Al}_{13}\text{-NH}_4$ segundo os resultados de análise térmica (DTA), área específica e difração de raios X.

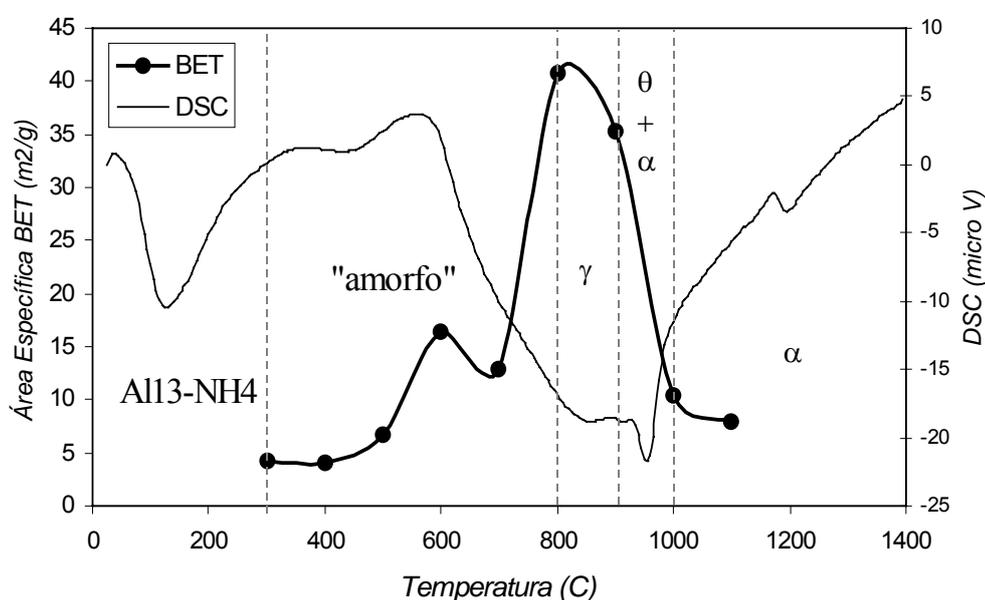


Figura 158. Gráfico com resultados de área específica, DTA e formação de fases de alumina a partir do aquecimento do precursor $\text{Al}_{13}\text{-NH}_4$.

5.6. SULFATO DUPLO DE ALUMÍNIO E SÓDIO HIDRATADO

O estudo do sulfato duplo de alumínio e sódio hidratado (“ $\text{Al}_{13}\text{-Na}$ ”) foi feito na presente de forma exploratória, de modo que conclusões mais precisas a respeito da evolução térmica desse material exigiriam estudos suplementares. O estudo preliminar que foi feito pode ser sumarizado da forma apresentada a seguir.

- O protocolo de síntese do $\text{Al}_{13}\text{-Na}$ ainda precisa ser melhor definido, uma vez que mesmo buscando a repetição cuidadosa do protocolo apresentado na literatura, variações nos

materiais produzidos foram observadas, indicando que variáveis que não foram levadas em conta estão fora de controle e afetando a natureza do produto final da síntese.

- Essencialmente duas morfologias foram observadas em material envelhecido: tetraedros e placas.
- Essas duas morfologias dos cristais são resultado de processo de dissolução / reprecipitação do material precipitado inicialmente.
- As duas morfologias antes dos tratamentos térmicos correspondem a fases (ou misturas de fases) que resultam em curvas de DRX que, apesar de possuírem a maioria das reflexões de forma comum, apresentam grandes diferenças de intensidade relativa em algumas reflexões comuns; algumas reflexões aparecem somente em um dos materiais (placas).
- A primeira fase de transição formada é a γ -alumina; essa fase coexiste com o precursor na morfologia em forma de placas aquecida a 600°C e a 800°C.
- A 800°C, no material tetraédrico, são observadas as reflexões da δ -alumina, bem como início da aparição das reflexões mais intensas da α -alumina. Nessa temperatura, no material em forma de placas, já aparecem de forma clara as reflexões mais intensas de α -alumina.
- A 1000°C, as fases presentes são: uma alumina de transição (θ), α -alumina e β -alumina.
- A área máxima é observada em ambos as morfologias a 800°C. A área específica BET do material com morfologia tetraédrica é maior nas temperaturas mais elevadas.
- Microporos foram encontrados em quantidades significativas (áreas específicas correspondentes a microporos com valores da ordem de 30 % do valor registrado para área específica BET, que é baixo, da ordem de 5 m²/g) no Al₁₃-Na com morfologia em placas calcinado a 1000°C, onde a fase presente é α -alumina.
- Uma microestrutura superficial diversa daquela observada nos outros precursores aquecidos em temperaturas nas quais a α -alumina é a fase predominante foi encontrada no material tetraédrico aquecido a 1000°C.
- Na Figura 159 são apresentados de forma sintética os resultados da evolução térmica do Al₁₃-NH₄ segundo os resultados de análise térmica (DTA), área específica e difração de raios X.

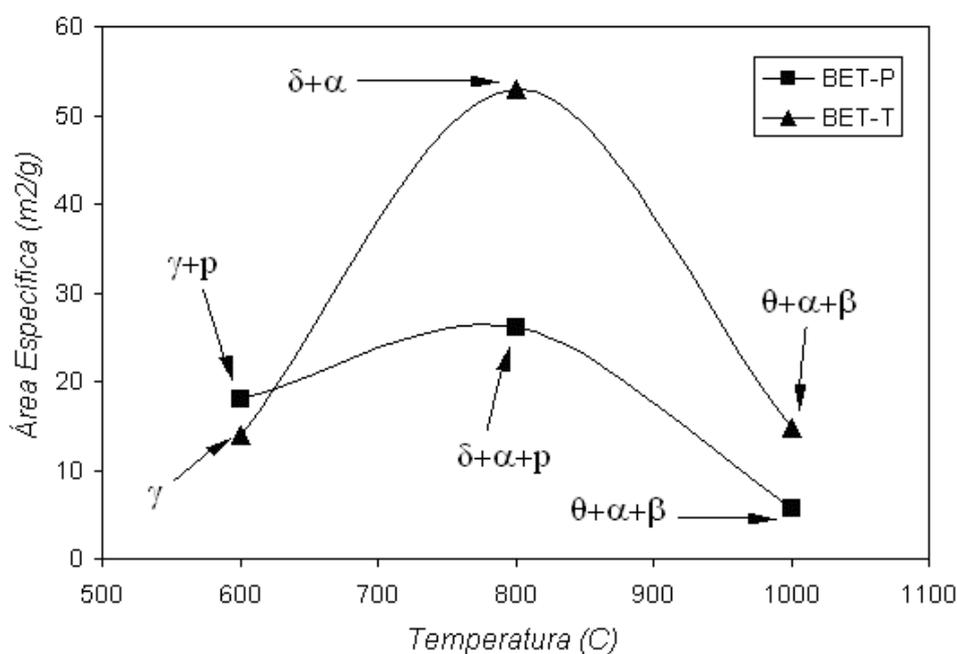


Figura 159. Gráfico com resultados de área específica, DTA e formação de fases de alumina a partir do aquecimento do precursor Al_{13} -Na.

- A Tabela 27 resume essas observações.

Tabela 27. Comparação de dados dos precursores de AE e fases γ e α .

Precursor	Área Específica BET máxima			Fase γ		Fase α	
	m^2/g	Temp. ($^{\circ}C$)	Fase	Temp. ($^{\circ}C$)	m^2/g	Temp. ($^{\circ}C$)	m^2/g
Formato	160	800	γ	800	160	1000	28,5
Acetato	352	300	γ	300	352	1000	9,50
Gibbsita-I	362	300	χ	-----	-----	1000	25,9
PBF24m	430	300	PBF	400	384	1100	50,4
PBF24s	447	300	PBF	400	367	1100	12,8
PBF48m	336	300	PBF	400	281	1100	17,0
PBF48s	505	200	PBF	400	359	1100	12,0
PBF168m	338	400	γ	400	338	1100	11,2
PBF168s	423	400	γ	400	423	1100	16,1 (*)
Al_{13} - NH_4	40,7	800	γ	800	40,7	1000	10,4
Al_{13} -Na T	52,9	800	$\delta + \alpha$	-----	-----	1000	14,8
Al_{13} -Na P	26,0	800	$\delta + \alpha + P$	-----	-----	1000	5,62

6. CONCLUSÕES

As particularidades de cada precursor, e a diversidade de materiais que puderam ser encontrados ao longo da pesquisa cujo resultado é a presente Tese, foram apresentados nos itens anteriores desse capítulo. Nesse item final, o que se deseja colocar em evidência são as similaridades que puderam ser encontradas, mesmo num conjunto tão amplo de precursores e de produtos.

- Na maioria dos precursores, a área específica BET máxima que foi encontrada corresponde à temperatura de tratamento térmico na qual a primeira alumina de transição é formada (ou então a uma temperatura ligeiramente inferior). Dessa forma, as áreas específicas BET máximas ou foram observadas na primeira alumina de transição (χ , para a gibsitá-I; γ , para o formato, o acetato, a PBF168m, PBF168s e $\text{Al}_{13}\text{-NH}_4$) ou no precursor (PBF24 e PBF48).
- A exceção do comportamento geral em relação à área específica BET foi o $\text{Al}_{13}\text{-Na}$ – a área específica BET máxima foi observada quando a segunda alumina de transição (δ -alumina) foi formada.
- Partindo da maioria dos precursores, foi possível a preparação de diferentes tipos de aluminas de transição (com variações em morfologia de partículas, em forma, volume e distribuição de poros) de elevada área específica (área específica BET superior a $100 \text{ m}^2/\text{g}$).
- Em todos os casos, a formação de α -alumina leva a um colapso da área específica.
- Em quase todos os casos – a exceção novamente é o $\text{Al}_{13}\text{-Na}$ – foi observada uma microestrutura superficial em “Y” acompanhando a formação de α -alumina.

REFERÊNCIAS*

ALCOA AMÉRICA LATINA. Divisão de Produtos Químicos e Pó de Alumínio. **Alumina calcinada A-1**: informações do produto: catálogo. Minas Gerais: Alcoa Alumínio S. A., 2002a. Catálogo de produto. Disponível em: <http://www.alcoa.com/brazil/catalog/pdf/alumina_calcinada_A1_.pdf> Acesso em: 09 fev 2008.

ALCOA AMÉRICA LATINA. Divisão de Produtos Químicos e Pó de Alumínio. **Alumina calcinada A-2**: informações do produto: catálogo. Minas Gerais: Alcoa Alumínio S. A., 2002b. Catálogo de produto. Disponível em: <http://www.alcoa.com/brazil/catalog/pdf/alumina_calcinada_A2.pdf> Acesso em: 09 fev 2008.

ALCOA AMÉRICA LATINA. Divisão de Produtos Químicos e Pó de Alumínio. **Alumina calcinada ACPC**: informações do produto: catálogo. Minas Gerais: Alcoa Alumínio S. A., 2002. Catálogo de produto. Disponível em: <http://www.alcoa.com/brazil/catalog/pdf/alumina_calcinada_APC.pdf> Acesso em: 09 fev 2008.

ALCOA AMÉRICA LATINA. Divisão de Produtos Químicos e Pó de Alumínio. **Hidróxido de alumínio C-30**: informações do produto: catálogo. Minas Gerais: Alcoa Alumínio S. A., 2002. Catálogo de produto. Disponível em: <<http://www.alcoa.com/brazil/catalog/pdf/c-30.pdf>> Acesso em: 09 fev 2008.

ANÔNIMO. **Activated alumina, its properties and uses**. Aluminum Company of America, Pittsburgh, Pa, p. 1, 1949. U. S. PATENT 1.868.869 e U. S. PATENT 2.015.599.

ANTUNES, M. L. P.; SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P. Preparação do tihidroxido de aluminínio norsdstrandita em microcristais em forma de estrelas. **12º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, p. 71-74, 1996.

ANTUNES, M. L. P. **Estudo de formação e caracterização de hidróxidos de alumínio por métodos óptico-eletrônicos**. 1998. 144 f. Tese em Física. Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

*De acordo com:

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: informação e documentação: referências: elaboração. Rio de Janeiro, 2002.

ANTUNES, M. L. P.; SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P. Characterization of the aluminum hydroxide microcrystals formed in some alcohol-water solutions. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 76, p. 243-249, 2002.

ANTUNES, M. L. P.; SOUZA SANTOS, H. Thermal transformation of synthetic bayerite and nordstrandite as studied by electron-optical methods. **Proceedings of the 12th International Clay Conference**, p. 287-394, 2003.

ANVISA. **Uso de antitranspirantes e sua relação com câncer de mama. 2005. Disponível em:**

<http://www.ativosdermatologicos.com.br/htm/noticias/31_01_06_uso_de_antitranspirantes.php>. Acesso em: 09 fev 2008.

BADKAR, P. A.; BAILEY, J. E. The mechanism of simultaneous sintering and phase transformation in alumina. **Journal of Materials Science**, v. 11, n° 10, p. 1794-1806, 1976.

BAUMANN JUNIOR, H. N. Crystal habit of alpha alumina in alumina ceramics. **The American Ceramic Society Bulletin**, v. 37, n° 4, p. 179-184, 1958.

BASSET, H.; GOODWIN, T. H. The basic aluminium sulphates. **Journal of the Chemical Society**, p. 2239-2279, 1949

BEDDOW, J. K.; MELOY, T. P. **Testing and characterization of powders and fine particles**. London: Heyden, 1980a.

BEDDOW, J. K.; MELOY, T. P. **Advanced particulate morphology**. Boca Raton, Fla: CRC Press, 1980b.

BELAROU, K.; PONS, M.N.; VIVIER, H. Morphological characterisation of gibbsite and alumina. **Powder Technology**, vol. 127, p. 246-256, 2002.

BHATTACHARYA, I. N.; DAS, S. C.; MUKHERJEE, P. S.; PAUL, S.; MITRA, P.K. Thermal decomposition of precipitated fine aluminum trihydroxide. **Scandinavian Journal Metallurgy**, vol. 33, p. 211-219, 2004.

BLENDALL, J. E.; BOWEN, H. K.; COBLE, R. L. High purity alumina by controlled precipitation from aluminum sulfate solutions. **Ceramic Bulletin**, vol. 63, n° 6, p. 797-802, 1984.

BOCCACCINI, A. R.; KAYA, C. Alumina ceramics based on seeded boehmite and electrophoretic deposition. **Ceramic International**, vol. 28, p. 893-897, 2002.

BORCHARDT-OTT, W. **Crystallography**. 2nd ed. Berlin: Springer, 1995.

BOTTERO, J. K.; AXELOS, M.; TCHOUBAR, D.; CASES, J. M.; FRIPIAT, J. J.; FIESSINGER, F. Mechanism of formation of aluminum trihydroxide from Keggin Al₁₃ polymers. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 117, n° 1, p. 47-57, 1987.

BRINDLEY, G W. Crystallographic aspects of some decomposition and recrystallization reactions. In: MACKENZIE, R C. (Ed.). **Progress in Ceramic Science**. Oxford: Pergamon Press; 1963, v. 3, p. 3-55.

BROPHY, J. H.; ROSE, R. M.; WULFF, J. **Ciência dos materiais 2: propriedades termodinâmicas**. Rio de Janeiro: LTC, 1972.

BRUNAUER, S.; EMMETT AND, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 60, p. 309-319, 1938.

BURKE, J. J.; REED, N. L.; WEISS, V. **Ultrafine-grain ceramics**. New York: Syracuse University Press, 1970.

CAI, S. H.; RASHKEEV, S. N.; PANTELIDES, S. T.; SOHLBERG, K. Phase transformation mechanism between γ - and θ -alumina. **Physical Review B**, vol. 67, p. 224104-1 – 224104-10, 2003.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5^a ed. Rio de Janeiro: LTC. 2002.

CASTRO, R. H. R. **Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina**. 2005. 91 f. Tese em Engenharia. Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

CICHY, P. Fused alumina – pure and alloyed – as an abrasive and refractory material. In: HART, L. D. **Alumina chemicals: science and technology handbook**. Ohio: The American Ceramic Society, 1990, p.393-426.

CRUZ, A. C.; SOUZA SANTOS, P. Esferoidização de partículas de alumina em um reator a plasma. **Anais do 37º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 22 a 25 de maio de 1993, Curitiba, PR, p. 232-238.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Metodologias de avaliação de minerais para a indústria de papel**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1991.

DENT GLASSER, L. S.; GLASSER, F. P.; TAYLOR, H. F. W. Topotatic reactions in inorganic oxy-compounds. **Quarterly Reviews Chemical Society**, vol. 16, nº 343, 1962.

DIVISÃO MACROMOLECULAR (IMA). Compendium of Macromolecular Nomenclature. 1974. Disponível em: <<http://www.ima.ufrj.br/bibliot/nomportdef.htm>>. Acesso em: 09 fev 2008.

DJURIČIĆI, B.; PICHERING, S.; GLAUDE, P.; MCGARRY, D.; TAMBUYSER, P. Thermal stability of transition phases in zirconia-doped alumina. **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 589-601, 1997.

DWECK, J.; XAVIER, C; SOUZA SANTOS, P.; SHANEFIELD, D. J. A study of alpha-alumina obtained from monobasic aluminum formate and organic additives. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, vol. 13, nº 01, p. 21-28, 1996.

EDSTRÖM, K.; GUSTAFSSON, T.; THOMAS, J. O.; FARRINGTON, G. C. Li⁺/Na⁺ β-alumina: combined single-crystal neutron and X-ray diffraction study. **Acta Cryst.**, B53, p. 631-638, 1997.

FARIA, F. P.; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H. Spatial arrangement of fibrils in concentrated aqueous sols of fibrillar pseudoboehmite. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 76, p. 267-273, 2002.

FREUNDLICH, H. **Colloid and capillary chemistry**. New York: Dutton, 1922. p. 390; 521

FREUNDLICH, H. Sols with non-spherical particles. In: HOLMES, H. N. **Colloid Symposium Monograph**. Chemical Catalog, vol. 2, p. 46-56, 1925.

FURRER, G.; LUDWIG, C.; SCHINDLER, P. W. On the chemistry of the Keggin Al₁₃ polymer. I. Acid-base properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 149, nº1, 56-67, 1992.

GINSBERG, H.; HÜTTIG, W.; STIEHL, H. Über die bildung von kristallinen $\text{Al}(\text{OH})_3$ und die umwandlung von bayerit in hydragillit. **Z. Anorg. Alg. Chem.**, vol.318, p. 238-256, 1956.

GITZEN, W. H. **Alumina as a ceramic material**. Ohio: American Ceramic Society, 1970, p. 12-22.

GOUVÊA, D.; SAVAGLIA NETO, W. A.; CAPOCCHI, J. D. T. Utilização de uma resina preparada pelo método da solução líquida de citratos como ligante durante a preparação de filtros cerâmicos à base de alumina. **Cerâmica**, São Paulo, v. 45, n. 295, p. 150-154, 1999.

GRAY, W. A. **The packing of solid particles**. London: Chapman and Hall. 1968.

GREGG, S. J. In: **Surface Phenomena in Chemistry and Biology**. DANIELLI, J.; PANKHUST, K. G. A.; RIDDIFORD, A. C.; (Ed.). London: Pergamon Press, 1958.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. 2nd ed. London: Academic Press. 1992.

HENCH, L. L.; ULRICH, D. R. **Science of ceramic chemical processing**. New York: John Wiley & Sons, 1986.

HERBILLON, A. **Soil colloids and their associations in aggregates**. New York: Plenum Press, 1990.

HERNÁNDEZ, M. T.; GONZÁLEZ, M. Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating. **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 22, p. 2861-2868, 2002.

HORIUCHI, T.; OSAKI, T.; SUGIYAMA, T.; SUZUKI, K.; MORI, T. Maintenance of large surface area of alumina heated at elevated temperatures above 1300°C by preparing silica-containing pseudoboehmite aerogel. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 291, p. 187-198, 2001.

HSU, P. H. Aluminum hydroxides and oxyhydroxides. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Ed.). **Minerals in Soil Environments**. 2nd ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 331-378.

HUDSON, L. K.; MISRA, C.; WEFERS, K. Aluminum oxides. In: ULMANN'S Encyclopedia on Industrial Chemistry. 5th ed. V C H- Weinheim: Verlagsgesellschaft, 1985, A1:588-629.

IUPAC Compendium of Chemical Terminology. Electronic version. Aggregate (in catalysis). 2nd ed., 1997a. Disponível em: <<http://www.iupac.org/goldbook/A00184.pdf>> Acesso em: 09 fev 2008.

IUPAC Compendium of Chemical Terminology. Electronic version. Specific surface area (in surface chemistry). 2nd ed., 1997b. Disponível em: <<http://www.iupac.org/goldbook/S05806.pdf>> Acesso em: 09 fev 2008.

IUPAC Compendium of Chemical Terminology. Electronic version. Calcination. 2nd ed., 1997c. Disponível em: <<http://www.iupac.org/goldbook/C00773.pdf>> Acesso em: 09 fev 2008.

IUPAC Compendium of Chemical Terminology. Electronic version. Crystallization. 2nd ed., 1997d. Disponível em: <<http://www.iupac.org/goldbook/C01434.pdf>> Acesso em: 09 fev 2008.

IUPAC Compendium of Chemical Terminology. Electronic version. Colloidal. 2nd ed., 1997e. Disponível em: <<http://www.iupac.org/goldbook/C01172.pdf>>. Acesso: 09 fev 2008.

IUPAC Compendium of Chemical Terminology. Electronic version. Aging (of precipitate). 2nd ed., 1997f. Disponível em: <<http://www.iupac.org/goldbook/A00180.pdf>> Acesso em: 09 fev 2008.

IUPAC Compendium of Chemical Terminology. Electronic version. Recrystallization. 2nd ed., 1997g. Disponível em: <<http://www.iupac.org/goldbook/R05208.pdf>> Acesso em: 08 fev 2008.

IUPAC Compendium of Chemical Terminology. Electronic version. Reactive (reactivity). 2nd ed., 1997h. Disponível em: <<http://www.iupac.org/goldbook/R05180.pdf>> Acesso em: 09 fev 2008.

JOHANSSON, G. On the crystal structures of some basic aluminium salts. **Acta Chemica Scandinavica**, vol. 14, p. 771-773, 1960a.

JOHANSSON, G. The crystal structure of a basic aluminium sulfate and the corresponding selenate. **Acta Chemica Scandinavica**, vol. 14, p. 769-771, 1960b.

JOHANSSON, G. The crystal structures of $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O}_8)](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O}_8)](\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Acta Chemica Scandinavica**, vol. 16, p. 403-420, 1962.

JOHANSSON, G. The crystal structure of the potassium aluminate $\text{K}_2[\text{L}_2\text{O}(\text{OH})_6]$. **Acta Chemica Scandinavica**, vol. 20, p. 505-515, 1966.

JOHNSON, D. W., Jr; GALLAGHER, P. K. Reactive powders from solution. In: ONODA JUNIOR, G.; HENCH, L. **Ceramic processing before firing**. New York: John Wiley & Sons, 1978. p. 125-139.

KAYE, B. H. **Characterization of powder and aerosols**. Weinheim, New York: Wiley-VCH, 1999.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. New York: John Wiley & Sons, 1960

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.**, vol. 72, p. 471-495, 2000.

KIYOHARA, P. K.; LIMA, U. A.; SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P. Comparative study between yeasts immobilized on alumina beads and on membranes prepared by two routes. **Brazilian Journal of Microbiology**, vol. 34, p. 129-137, 2003.

KIYOHARA, P. K.; SOUZA SANTOS, H.; VIEIRA COELHO, A. C.; SOUZA SANTOS, P. Characterization of aluminas formed from firing Al 13 sulfate until 1400°C.. In: **XX Congress of the Brazilian Society for Microscopy and Microanalysis**, Águas de Lindóia, v. Suppl. p. 19-20, 2005.

KLOPROGGE, J. T.; GEUS, J. W.; JANSEN, J. B. H.; SEYKENS, D. Thermal stability of basic aluminum sulfate. **Thermochimica Acta**, vol. 209, p. 265-276, 1992.

KLOPROGGE, J. T.; DIRKEN, P. J.; JANSEN, J. B. H.; GEUS, J. W. One- and two-dimensional ^{27}Al MAS-NMR study of basic aluminum sulfate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 181, p. 151-156, 1995.

KLOPROGGE, J. T.; FROST, R. L. The dehydroxylation of basic aluminum sulfate: an infrared emission spectroscopic study. **Thermochimica Acta**, vol. 320, p. 245-252, 1998.

KLOPROGGE, J. T.; RUAN, H.; FROST, R. L. Near-infrared spectroscopic study of basic aluminum sulfate and nitrate. **Journal of Materials Science**, vol. 36, p. 603-607, 2001.

KRIVORUCHKO, O. P.; BUYANOV, R. A.; FEDOROV, M. A.; PLYASOVA, L. M. Mechanism of formation of bayerite and pseudoboehmite. **Russian J. Inorg. Chem.**, vol. 23, n° 7, p. 988-991, 1978.

LEE, B. I.; POPE, E. J. **Chemical processing of ceramics**. New York: Marcel Dekker, 1994.

LESSING, P. A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. **American Ceramic Society Bulletin**, vol. 68, n° 5, p. 1002-1007, 1989.

MACKENZIE, R. C. **The Differential Thermal Investigation of Clays**. London: .. Mineralogical Society, 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, 1975. p. 315-350.

MACZURA, G.; GOODBOY, K. P.; KOENIG, J. J. Aluminum oxides. In: KIRK-OTHMER'S Encyclopedia of Chemical Technology. 3rd ed. New York: Wiley, 1980; v. 1, p. 221-243.

MOSELHY, H.; MADARÁSZ, J.; POKOL, G.; PUNGOR, E. Aluminum sulphate hydrates: kinetics of the thermal decomposition of aluminum sulphate using different calculation methods. **Journal of Thermal Analysis**, vol. 41, p. 25-35, 1994.

MYERSON, A. S. **Handbook of industrial crystallization**. New York: Butterworth-Heinemann, 1993.

NAGAI, A.; KIMURA, Y. Synthetic raw materials for ceramics. In: SŌMIYA, S. **Advanced Technical Ceramics**. Tokio: Academic Press, 1984. p 27-64.

NEVES, R. F. **Desenvolvimento, em escala de laboratório, de um método para obtenção do gel de pseudoboehmite fibrilar**. 1986. 143 f. 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.** 1991. 161 f. Tese em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, 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**, vol. 34, p. 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**, vol. 38, nº 257, 1992.

OBERLANDER, R. K. Aluminas for catalysts: their preparation and properties. In: LEACH, B. E. (Ed.). **Applied Industrial Catalysis**. Orlando: Academic Press, vol. 3, 1984. p. 63-112.

OHLER, N. Properties and Reactivity of Keggin structures. U. C. Berkeley Dept. Of Chemical Engineering, **Chem. Eng. 245: Cataysis**, p. 1- 17, 2002.

OJAMÄE, L. Sodium beta-alumina. Stockholms University **Disponível em:** <www.fos.su.se/physical/lars/nba.html> Acesso em: 13 Out 2006.

ONODA JUNIOR, G.; HENCH, L. Physical characterization terminology. In: ONODA JUNIOR, G.; HENCH, L. **Ceramic processing before firing**. New York: John Wiley & Sons, 1978. p. 35-37.

PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades**. São Paulo: Hemus, 1997.

PARFITT, G. D. **Dispersion of powders in liquids: with special reference to pigments**. 3rd ed. Great Britain: Elsevier Applied Science Publishers, 1986.

PARK, H. C.; LEE, Y. B.; LEE, S. G.; LEE, C. H.; KIM, J. K.; HONG, S. S.; PARK, S. S. Synthesis of beta-alumina powders by microwave heating from solution-derived precipitates. **Ceramics International**, vol. 31, p. 281-284, 2004.

PASSARO, A. M. P.; SOUZA SANTOS, H. Microscopia eletrônica e análise térmica diferencial de hidróxidos de alumínio, comerciais. **III Micromat-92**, p. 177-180, 1992.

PASSARO, A. M. P. **Caracterização de hidróxidos e óxidos de alumínio comerciais por métodos óptico-eletrônicos**. 1995. 143 f. Tese em Física. Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

PAULING, L. **College chemistry: an introductory textbook of general chemistry**. 3th ed. San Francisco: W. H. Freeman and Company, 1964.

PECHINI, M. **Method of preparing lead and alkaline earths titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. U. S. Patent nº 3330697; 1967.

PERRY, C. C.; SHAFRAN, K. L. The systematic study of aluminium speciation in medium concentrated. **Journal of Inorganic Biochemistry**, vol. 87, p. 115-124, 2001.

POPHRISTIC, V.; KLEIN; M. L. Modeling small aluminum chlorohydrate polymers. **J. Phys. Chem. A**, vol. 108, p. 113-120, 2004.

PUGH, R. J.; BERGSTRÖM, L. **Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing**. New York: Marcel Dekker, 1994.

RADIOBRAS. **Uso de alumina aumenta eficiência de lâmpadas de vapor de sódio**. Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente. Disponível em:
<http://www.radiobras.gov.br/ct/1999/materia_171299_6.htm> Acesso em: 13 out 2006.

RAGONE, D. V. **Thermodynamics of materials**. vol. 2. New York: John Wiley & Sons, 1995.

RAJENDRAN, M.; BHATTACHARYA, A. K. Low-temperature formation of alpha alumina powders from carboxylate and mixed carboxylate precursors. **Materials Letters**, vol. 39, p. 188-195, 1999.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. New York: Marcel Dekker, 1995.

REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. 2^a ed. New York: John Wiley & Sons, 1995.

RICHERSON, D. W. **Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design**. 2^a ed. New York: Marcel Dekker, 1992.

RING, T. A. **Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis**. San Diego: Academic Press, 2001.

ROCHA, G. A. **Estudo comparativo entre aluminas preparadas a partir de diferentes precursores de pseudoboemita**. 2004. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

RODRIGUES, S. **Estudo da síntese da zeólita “mordenita”, em escala de laboratório, a partir de matérias-primas nacionais visando o seu emprego na concentração de oxigênio**. 1984. 160 f. Tese em Engenharia – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1984.

RUSSEL, J. B. **Química geral**. vol. 2. New York: Makron Book, 1995.

SATO, T.; OZAWA, F.; IKOMA, S. Thermal decomposition of aluminium salts – hydrates of the chloride, nitrate and sulphate, and of ammonium alum. **Journal Applied Chemistry Biotechnology**, vol. 28, p. 811-822, 1978.

SHREVE R. N.; BRINK JUNIOR, J. A. **Indústria de processos químicos**. 4ª ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan, 1997.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIROTTI, 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 & Appl. Chem. (IUPAC)**, v. 57, nº 4, P. 603-619, 1985.

SMITH, W. F. **Princípios de ciência e engenharia dos materiais**. 3ª ed. Portugal: MacGraw-Hill, 1996.

SORRELL, C. A. **Engineered materials handbook**. vol. 4. New York: ASTM International – The Materials Information Society, 1991.

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

SOUZA SANTOS, H.; YADA, K. Thermal transformation of talc as studied by electron-optical methods. **Clays and Clay Minerals**, v. 36, nº 4, p. 289, 1988.

SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P. Aluminas a partir de boemita ripiforme. **III Micromat-92**, p. 193-200, 1992.

SOUZA SANTOS, H.; TOLEDO, S. P. Aluminas formadas a partir de boemita ripiforme. Contribuição da microscopia eletrônica de varredura. **Cerâmica**, vol. 40, nº 267, p. 69-73, 1994.

SOUZA SANTOS, H.; KIYOHARA, P. K.; SOUZA SANTOS, P. Thermal transformation of synthetic euhedral and fibillar crystals of boehmite into aluminas. **Materials Research Bulletin**, vol. 31, nº 7, p. 799-807, 1996.

SOUZA SANTOS, H. L. Formation of aluminas from boehmite crystals. Electron optical studies. **Acta Microscopica**, vol. 7, nº 2, p. 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**; vol. 19, p. 1525-1527, 2000.

SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P.; KIYOHARA, P. K. Thermal transformations of star-shaped gibbsite microcrystals. **Acta Microscópica A**, 379-380, 2001.

SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P., KIYOHARA, P. K. Electron optical study of star shaped gibbsite microcrystals. **Proceedings of the 12th Clay Conference**, p. 489-495, 2003.

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**, v. 52, nº 322, p. 125-137, 2006.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2ª ed. vol. 1. São Paulo: Ed. Edgard Blucher, 1989.

SOUZA SANTOS, P.; NEVES, R. F.; SOUZA SANTOS, H. Preparation of aqueous sols containing well-shaped boehmite crystals. **Colloid & Polymer Science**, vol. 271, p. 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**, vol. 42, nº 273, p. 10-20, 1996.

SOUZA SANTOS, P.; LIMA, U. A.; SOUZA SANTOS, H.; KIYOHARA, P. K. Desenvolvimento de esferas e membranas porosas de hidróxido de alumínio e de alumina para imobilização e crescimento de levedura de cerveja. **12º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, vol. 1, p. 21-23, 1996.

SOUZA SANTOS, P.; KIYOHARA, P. K.; SOUZA SANTOS, H. Morfologia dos cristais de monóxido de alumínio boemita: estudo por microscopia eletrônica. **Boletim Técnico PETROBRÁS**, vol. 41, nº 1/2, p. 45-63, 1998.

SOUZA SANTOS, P.; LIMA, U. A.; SOUZA SANTOS, H.; KIYOHARA, P. K. Preparation of channeled alumina and aluminum beads and membranes for yeast cell immobilization. **An. Acad. Bras. Ci.**, vol. 70, p. 23-34, 1998.

SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H.; TOLEDO, S. P. Standard transition aluminas electron microscopy studies. **Materials Research**, vol. 3, nº 4, p. 104-114, 2000.

SOUZA SANTOS, P.; CAMPOS, T W; SOUZA SANTOS, P.; KIYOHARA, P. K. Thermal phase sequences in gibbsite/kaolinite clay: electron microscopy studies. **Ceramics International**; v. 31, p. 1077-1084, 2005.

STUMPF, H. C.; RUSSEL, A. S.; NEWSOME, J. W.; TUCKER, C. M. Thermal transformations of aluminas and alumina hydrates. **Ind. Eng. Chem.**, vol. 42, p. 1398-1403, 1950.

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**, v. 233, p. 567-582, 2001.

TEZAKI, K. Scanning electron microscopic study of formation of gibbsite from plagioclase. In: PAPERS of the Institute for Thermal Spring Research. Okayama: Okayama University, 1976. v. 45, p. 11-24.

THE INTERNATIONAL ALUMINUM INSTITUTE. Alumina Refining. 2000. **Disponível em:** <<http://www.world-aluminium.org/production/refining/index.html>> acesso em: 13 fev 2008.

THE OHIO STATE UNIVERSITY. Corundum. **Disponível em:**
<<http://www.chemistry.ohio-state.edu/~woodward/ch754/struct/Al2O3.htm>> Acesso em: 13 Fev 2008.

TOMASI, R. **Estudo experimental da pirólise de cristais de cloreto de alumínio hexahidratado**. 1988. 161 f. Tese em Engenharia. Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1988.

TOMASI, R.; SOUZA SANTOS, P. Estudo experimental da pirólise de cristais de cloreto de alumínio hexahidratado. **Cerâmica**, vol. 36, p. 41-44, 1989.

TREIBACHER SCHLEIFMITTEL BRASIL. Processo eletrofusão. 2004. Disponível em:
<http://www.treibacher.com.br/br/processo_eletrofusao.php> Acesso em: 13 fev 2008.

TREVISANI, T. S. **Sinterização de aluminas a partir de precursores de sulfato de alumínio**. 2004. Trabalho de Formatura. 49 fl. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

TSUCHIDA, T.; KITAMURA, K.; INAGKI, M. Formation of crystalline sulfates from Al₁₃ polymer solutions: effect of washing on the transformation of type I to type II crystals. **J. Mater. Chem.**, vol. 5, nº 8, p. 1233-1236, 1995.

TSUCHIDA, T.; SKATA, A.; FURUICHI, R.; ISHII, T. Reactivity of amorphous aluminas prepared by the thermal decomposition of aluminum chloride and nitrate. **Thermochim. Acta**, vol. 43, p. 91-102, 1981.

TUCKER, D. S. Gamma-to-alpha transformation in spherical aluminum. oxide powders. **J. Am. Cer. Soc.**, v. 68, nº 7, p. C163–C164, 1985.

WAKINO, K. Electrical and electronic properties. In: SŌMIYA, S. **Advanced Technical Ceramics**. Tokio: Academic Press, 1984. p. 103-123.

WANG, M.; MUHAMMED, M. Novel synthesis of Al₁₃-cluster based alumina materials. **NanoStructured Materials**, vol. 11, nº 8, p. 1219-1229, 1999.

WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical methods in fine particle technology**. Micromeritics. 1997

WEFERS, K.; BELL, G. M. Oxides and hydroxides of aluminum. Alcoa Technical Paper nº 12. Pennsylvania: Aluminum Company of America, 1972.

WEFERS, K.; MISRA, C. **Oxides and hydroxides of aluminum**. Alcoa Technical Paper n° 19. 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, 1990, p. 13-22.

WOJCIECHOWSKA, R.; WOJCIECHOWSKI, W.; KAMIŃSKI, J. Thermal decompositions of ammonium and potassium alums. **Journal of Thermal Analysis**, vol. 33, p. 503-509, 1988.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; SOUZA SANTOS, P. Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays. **Química Nova**, vol. 24, n°3, p. 345-353, 2001.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciência e tecnologia dos materiais**. 4ª ed. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1997.

VIEIRA COELHO, A. C. **Caracterisation d'argiles nickelíferes du Brésil et étude du pontage de ces argiles et d'une montmorillonite par les solutions hydroxy-galliques et/ou aluminiques**. 1991. Tese de Doutorado – Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, Bélgica, 1991.

VIEIRA COELHO, A. C.; MARCOS, K. N. P.; KOZIEVITCH, V. F. J.; KIYOHARA, P. K.; SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P. Síntese e produtos formados na transformação térmica do sulfato de “Al₁₃”. **17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, resumo, 2006.

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 Research**, v. 10, n° 2, p. 183-189, 2007.

XAVIER, C. **Estudo das propriedades cerâmicas de um pó cerâmico de Al₂O₃-alfa desenvolvido a partir de formato monobásico de alumínio monohidratado como precursor**. 1992. 235 f. Tese em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1992.

XAVIER, C.; SOUZA SANTOS, P. Síntese de alumina-alfa a partir do formato de alumínio e alumínio em pó como precursores. **Materials** **95**, vol. 1, p. 399-406, 1995.

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.**, vol.70, p. 411-422, 1998.

XAVIER, C.; SANTOS, P. S.; MILARE, M. E. Obtenção de alumina-alfa através da pirólise do formato monobásico de alumínio. **Anais do 36 Congresso Brasileiro de Cerâmica**, v. 1. p. 219-225, 1992.

XAVIER, C.; SANTOS, P. S. Evolução microestrutural durante a síntese de alumina-alfa tendo como precursor o formato monobásico de alumínio. **Anais do III Simpósio brasileiro de microscopia eletrônica**, v. 1. p. 313-316, 1992.

XAVIER, C.; SUZUKI, S. S.; SANTOS, P. S. et al. Estudo das transformações de fases durante a pirólise do formato monobásico de alumínio monohidratado na obtenção de uma alumina alfa sintética. **Anais do 11º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, v. 2. p. 853-855, 1994.

GLOSSÁRIO

A

AGLOMERADO – é um conjunto de partículas ligadas entre si por forças coesivas muito fortes (IUPAC, 1997a).

AGREGADO – é um conjunto coerente de partículas primárias que são ligadas entre si apenas de forma muito fraca; o conjunto pode ter um comportamento coletivo, dependendo das forças às quais ele é submetido, e pode ser desfeito em conjuntos menores ou em partículas primárias por meio de solicitações externas de fraca a média intensidade (SING et al., 1985).

ALUMINA ALFA – é a fase cristalina estável do óxido de alumínio (TOMASI, 1988, p. 184).

ALUMINAS DE TRANSIÇÃO – são as formas cristalinas termodinamicamente instáveis, intermediárias à formação da α -alumina. Estas são identificadas por letras gregas (γ , χ , η , θ , κ , δ) e não podem ser consideradas variações polimórficas verdadeiras do óxido de alumínio (TOMASI, 1988, p. 184).

AMORFO À DIFRAÇÃO DE RAIOS X – é o material que ao ser analisado por difração de raios X pelo método de pó, não apresenta interferências construtivas detectáveis e a curva de raios X obtida é característica dos materiais não-cristalinos. No entanto, o termo “amorfo” ou “não-cristalino”, no sentido de ser um material que apresenta ordenamento atômico apenas com relação aos átomos primeiros vizinhos (ordem de curta distância), não são apropriados, pois, o mesmo material pode, por exemplo, ser identificado como cristalino à difração de elétrons (devido ao menor comprimento de onda dos elétrons do feixe eletrônico). Assim, é conveniente associar a classificação de um material como “amorfo” ao método de pesquisa utilizado (TOMASI, 1988, p. 184).

ANTITRANSPIRANTE – são produtos destinados a inibir ou diminuir a transpiração, podendo ser coloridos e/ou perfumados, apresentados em formas e veículos apropriados, bem como, associados aos desodorantes (ANVISA, 2005).

ÁREA ESPECÍFICA – é a área superficial das partículas por unidade de massa de material [m^2/g] (IUPAC, 1997b).

B

BET – (Brunauer-Emmett-Teller) – é um método analítico (matemático) para avaliação de dados de isotermas de adsorção de moléculas em superfícies, utilizado para determinação da área específica de amostras sólidas.

BJH – (Brunauer-Emmett-Teller) – é um método analítico (matemático) para avaliação de dados adsorção de moléculas em superfícies para avaliar a distribuição de poros de amostras sólidas usando a equação de Kelvin.

C

CALCINAÇÃO – é o aquecimento ao ar ou oxigênio. É um termo é muito aplicado na preparação de catalisadores (IUPAC, 1997c).

CÉLULA UNITÁRIA – é a unidade estrutural básica de uma estrutura cristalina. Ela é definida em termos de posições atômicas (ou iônicas) dentro do volume de um paralelepípedo (CALLISTER, 2002, p. 563). Os comprimentos dos eixos (a, b, c) e os ângulos (α , β , γ) entre eles são os parâmetros de rede da célula unitária (SMITH, 1996).

CERÂMICA – é um composto formado por elementos metálicos e não-metálicos para o qual a ligação interatômica é de caráter misto iônico-covalente (CALLISTER, 2002, p. 563).

COALESCÊNCIA – é a alteração que se processa em muitas partículas pequenas que se transformam em poucas maiores (VAN VLACK, 1997, p. 534).

COLÓIDES – ver Partículas coloidais.

CONVERSÃO QUÍMICA – é a reação química aplicada ao processamento industrial (SHREVE; BRINK, 1997, p. 1).

CORÍNDON – variedade mineral do Al_2O_3 encontrada na natureza na forma mono e policristalina, normalmente associada a impurezas que conferem cores características (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1960).

CRISTAL – material homogêneo que, como um resultado de sua estrutura interna, assume espontaneamente a forma de uma figura ligada pelas faces do plano (PAULING, 1964, p. 19). Também definido como estado de um material sólido caracterizado pela existência de uma matriz periódica e repetida de átomos, íons ou moléculas (CALLISTER, 2002, p. 565).

CRISTALIZAÇÃO – é a formação de um sólido cristalino a partir de uma solução, vapor ou fase sólida diferente, geralmente pela redução da temperatura ou por evaporação de um solvente (IUPAC, 1997d).

CÚBICO – ver Sistema cristalino.

CURVA DE DIFRAÇÃO – é a representação gráfica do fenômeno de difração de raios X, onde se registra a intensidade do feixe de radiação difratado pela estrutura do material em relação aos seus ângulos de difração (SMITH, 1996). *Difratograma* é a nomenclatura obsoleta da forma atual.

D

DIFRAÇÃO – é o espalhamento coerente de ondas eletromagnéticas (por exemplo, a luz ou raios X) ou partículas subatômicas que se movem (por exemplo, elétrons ou nêutrons) por materiais contendo unidades estruturais com tamanhos similares ao comprimento de onda da radiação incidente (SORRELL, 1991).

DIMENSÕES COLOIDAIS – o termo refere-se ao estado de subdivisão da matéria entre 1 nm e 1 μm (IUPAC, 1997e)

E

ENERGIA SUPERFICIAL – é um excesso de energia decorrente do rompimento dos arranjos de ligação de equilíbrio na superfície do material, é medida em energia por unidade de superfície, como por exemplo, N/m^2 (BROPHY; ROSE; WULFF, 1972; RAGONE, 1995).

ENVELHECIMENTO (“AGING”) – é a mudança das propriedades do precipitado em função do tempo, isto é, perda de água, crescimento de cristais, recristalização, decréscimo de área específica, perda de substâncias coprecipitadas, o que geralmente melhora as propriedades de filtração (IUPAC, 1997f).

EPITAXIA – é o crescimento de uma fase cristalina sobre a superfície de uma outra substância sólida e igualmente cristalina, na qual se preserva a orientação cristalográfica desta última. Este é um efeito bidimensional (SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H.; TOLEDO, 2000; DENT; GLASSER; TAYLOR, 1962).

ESTRUTURA – é o arranjo dos componentes internos da matéria: estrutura eletrônica (em um nível subatômico), estrutura cristalina (em um nível atômico) e microestrutura (em um nível microscópico) (CALLISTER, 2002, p. 566).

ESTRUTURA DE KEGGIN – é um composto aglomerado aniônico metal-oxigênio, tendo a fórmula molecular $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$, onde “X” é um átomo central, coordenado tetraedricamente a 12 átomos metálicos “M” periféricos, coordenados octaedricamente (OHLER, 2002).

G

GEL – é um sistema coloidal em que uma rede porosa de nanopartículas interconectadas tridimensionalmente preenche o volume de um meio líquido. De modo geral, os géis são materiais aparentemente sólidos, mas apresentam consistência mole. Tanto pelo peso como pelo volume, os géis são majoritariamente líquidos na sua composição a ponto de exibirem densidades semelhantes aos líquidos, no entanto, possuem a coerência estrutural de sólidos. Um exemplo de um gel comum é a gelatina comestível (RUSSEL, 1995).

H

HÁBITO CRISTALINO – refere-se à aparência externa do cristal (MYERSON, 1993, p. 41).

I

ISOMORFISMO – é o fenômeno que ocorre quando cristais de diferentes espécies possuem as mesmas estruturas e os mesmos tipos de ligações químicas, fazendo com que as dimensões das suas células unitárias e aparência macroscópica sejam praticamente as mesmas (MYERSON, 1993, p. 39).

M

MATÉRIA-PRIMA – é o material de partida para fabricação de um produto (REED, 1995, p. 35).

MATERIAL – é um termo usado para se referir a qualquer tipo de matéria, seja homogênea ou heterogênea (PAULING, 1964, p. 7).

MATERIAL HETEROGÊNEO – consiste em um material com partes com propriedades diferentes (PAULING, 1964, p. 7).

MATERIAL HOMOGÊNEO – é um material com as mesmas propriedades em todas as partes (PAULING, 1964, p. 7).

MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE TRANSMISSÃO (MET) – é um microscópio que produz uma imagem pelo uso de feixes de elétrons que são transmitidos (passam através) da amostra. É possível o exame das características internas sob maiores ampliações (CALLISTER, 2002, p. 569).

MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV) – é um microscópio que produz uma imagem pelo uso de feixes de elétrons que varre a superfície de uma amostra;

uma imagem é produzida pr feixes de elétrons refletidos. É possível o exame das características da superfície e/ou microestruturais (CALLISTER, 2002, p. 569).

MONOCRISTAL OU CRISTAL ÚLTIMO – é um sólido cristalino para o qual o padrão atômico periódico e repetido se estende ao longo de sua totalidade, sem interrupções (CALLISTER, 2002, p. 569).

MORFOLOGIA – é o termo que se refere ao conjunto de faces e arestas, o qual cerca um cristal (BORCHARDT-OTT, 1995, p. 27).

N

NEBULIZAÇÃO – é a técnica que previne a segregação durante a evaporação pela quebra de um líquido em muitas gotas pequenas. Ela promove uma rápida evaporação para minimizar a segregação e assegura que qualquer segregação é confinada em pequenas gotas, desde que não ocorra transporte de massa de gota para gota (JOHNSON; GALLAGHER, 1978).

NUCLEAÇÃO – é o início do processo de cristalização e envolve o nascimento (*birth*) de um novo cristal. A teoria de nucleação diz que quando a solubilidade de uma solução é excedida e ela está supersaturada, as moléculas começam a se associar e formam agregados (*clusters*) (MYERSON, 1993, p.43).

O

OLIGÔMERO – é uma substância constituída de moléculas que contêm poucos átomos de uma ou mais espécies ou grupos de átomos (unidades constitucionais), ligados repetitivamente uns aos outros. As propriedades físicas de um oligômero variam com a adição ou a remoção de uma ou de algumas das unidades constitucionais de suas moléculas (DIVISÃO MACROMOLECULAR, 1999).

P

PARTÍCULA – é um termo utilizado para indicar uma unidade de subdivisão da matéria. Examinando partículas diferentes (pós, cristais, átomos, elétrons, nêutrons, prótons, fótons), observa-se uma enorme variação nas dimensões das várias partículas consideradas. Assim, o termo “partícula” não é caracterizado pelas dimensões geométricas das unidades em que a matéria foi subdividida, sendo preferível ser definido em função das forças coesivas que formam a unidade individual (SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H; TOLEDO, 2000). Uma partícula pode ser uma partícula primária ou um aglomerado.

PARTÍCULAS BIDIMENSIONAIS – são bastantes delgadas e a dimensão lateral é considerada maior do que a espessura. Geralmente, o contorno de tais partículas é irregular. Nessas, comprimento e largura são parâmetros bastante importantes (D’ALMEIDA, 1991, p. 55).

PARTÍCULAS COLOIDAIS – são partículas que, quando dispersas em um fluido, são finas suficientes tais que o movimento browniano as mantém em suspensão sem a ocorrência do fenômeno de sedimentação (ou floculação). Em geral, as partículas coloidais são de tamanho submicrométrico.

PARTÍCULAS TRIDIMENSIONAIS – a maioria das partículas são tridimensionais, sendo o caso mais simples a de forma esférica (D’ALMEIDA, 1991, p. 55)

PÓ – é um material formado por partículas discretas de material seco com um tamanho máximo menor que 1 mm (CICHY, 1990, p. 1; GRAY, 1968, p. 6).

PÓ FINO – é um termo aplicado a um material no qual o tamanho da partícula é menor que 1 μm (CICHY, 1990, p 2).

POLICRISTALINO – é o termo que se refere aos materiais cristalinos que são compostos por mais de um cristal (CALLISTER, 2002, p. 570).

POLIMORFISMO – é o fenômeno no qual espécies químicas apresentam mais de uma forma cristalina possível (MYERSON, 1993, p. 36).

PRECURSOR – é a substância que, por intermédio de uma reação, se torna uma parte intrínseca de um produto químico. [h18]

PSEUDOBOEMITA – é um composto de Al (III) pobremente cristalizado de composição $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($2.0 > x > 1.0$) com espaço interplanar aumentado na direção [0 2 0] para 0,67 nm em comparação com a boemita 0,612 nm (FARIA; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H., 2002).

PSEUDOBOEMITA FIBRILAR – é a ocorrência da pseudoboemita em forma de microfibras (FARIA; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H., 2002).

PSEUDOMORFO – é um cristal que se converteu em outras substâncias, ou mistura de substâncias, sem mudar a sua forma externa (DENT; GLASSER; TAYLOR, 1962; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H.; TOLEDO, 2000).

R

REATIVO – quando aplicado a espécies químicas, o termo expressa uma propriedade cinética. Uma espécie é dita mais reativa ou que tem uma reatividade elevada comparado a outra espécie (referência) se ela tem uma taxa constante maior para uma reação elementar específica (IUPAC, 1997h).

REAÇÕES QUÍMICAS – são os processos que convertem substâncias em outras substâncias (PAULING, 1964, p. 14).

RECRISTALIZAÇÃO – é a dissolução e precipitação repetidas de um sólido em um solvente líquido. (IUPAC, 1997g).

S

SINTERIZAÇÃO – é o termo usado para descrever a consolidação de partículas de um material durante o seu tratamento térmico realizado em temperaturas abaixo da fusão. A consolidação implica que dentro do produto, as partículas se unem inicialmente pela formação de pescoços gerando um agregado de elevada resistência mecânica. Na continuidade do processo ocorre a coalescência das partículas menores para as maiores (REED, 1995, p. 583).

SISTEMA CRISTALINO – é o arranjo geométrico de átomos que se repete por todo o material de modo a constituir a sua estrutura cristalina. Existem cerca de sete sistemas cristalinos (redes de Bravais), os quais são diferenciados em função dos seus parâmetros de rede (a, b e c) e dos ângulos internos a estrutura (α , β e γ): Cúbico ($a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$); tetragonal ($a=b\neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$); ortorrômbico ($a\neq b\neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$); romboédrico ($a=b=c$; $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$); hexagonal ($a=b\neq c$; $\alpha=\beta=90^\circ$; $\gamma=120^\circ$); monoclinico ($a\neq b\neq c$; $\alpha=\gamma=90^\circ$; $\beta>90^\circ$) e triclinico ($a\neq b\neq c$; $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$) (PADILHA, 1997, p. 566; RICHERSON, 1992).

SOL – é uma dispersão estável de partículas num líquido cujo diâmetro é menor do que $0,1 \mu\text{m}$ (RICHERSON, 1992).

SOL-GEL – é o termo genérico designado para identificar uma variedade de técnicas de síntese química que resultam em composições de elevada pureza e homogeneidade em nível molecular (RICHERSON, 1992).

SÓLIDO – tem volume definido e rigidez (PAULING, 1964, p. 19).

SOLUÇÃO – é um material homogêneo que não tem composição definida, podendo ser sólida, líquida ou gasosa (PAULING, 1964, p. 9).

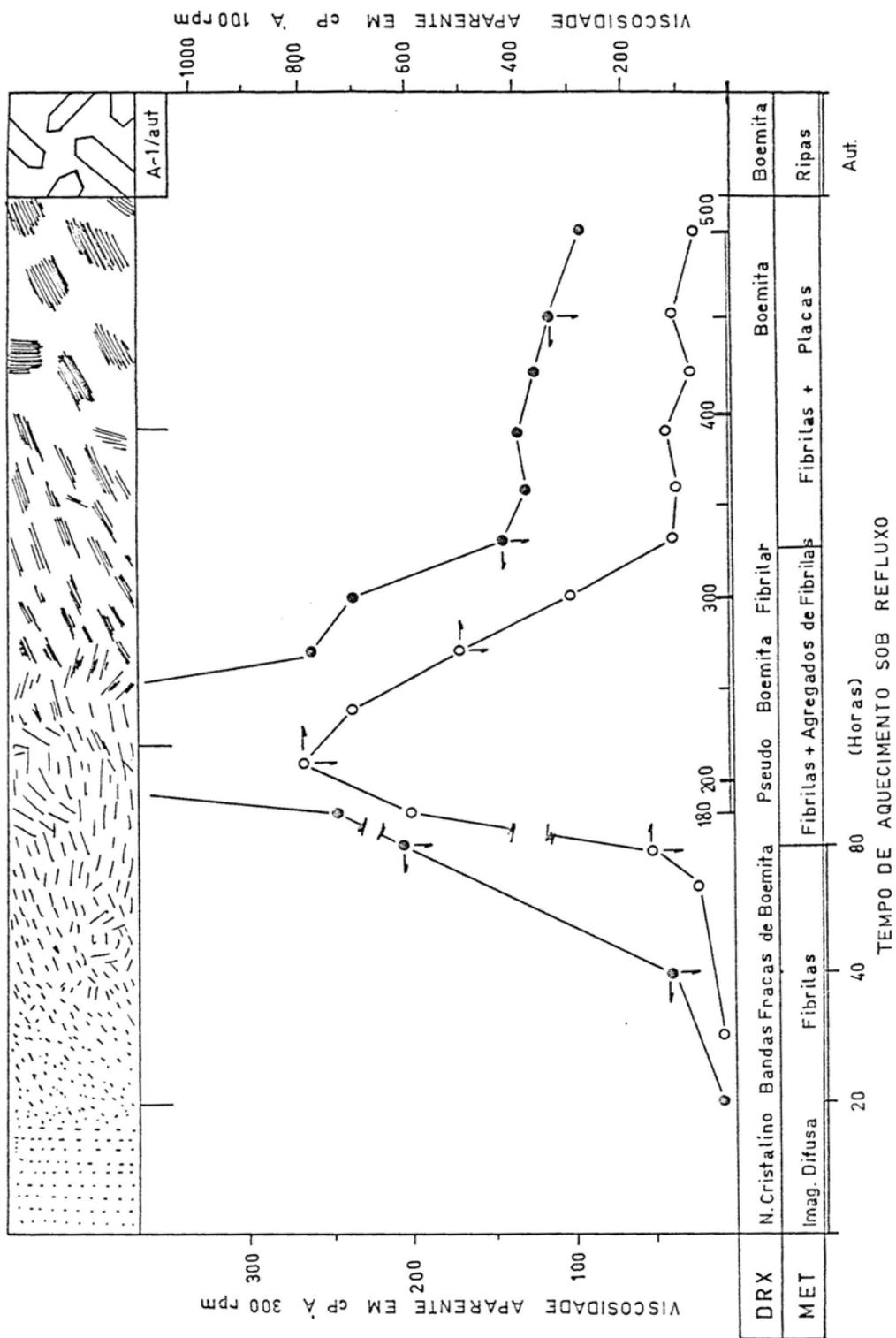
SPRAY DRYING – ver Nebulização.

SUBSTÂNCIA – é um material homogêneo com composição química definida (PAULING, 1964, p. 9).

T

TOPOTAXIA – é quando um monocrystal de um material de partida é convertido em um pseudomorfo contendo um ou mais produtos em uma orientação cristalográfica definida. Este é um efeito tridimensional (DENT; GLASSER; TAYLOR, 1962).

ANEXO A – Representação esquemática do comportamento do gel de pseudo-boemita fibrilar em função do tempo de aquecimento (NEVES, 1986).



ANEXO B – Cálculos

Fonte: Manual do instrumento Micromeritics ASAP 2010

CALCULATIONS

Saturation Pressure (Po)

Po method is selected by the user on the Po and Temperature Options dialog box. It may be entered, measured, or calculated from temperature.

If entered, Po = user entered value

If measured, Po = equilibrated pressure reading after saturating Po tube

If calculated from temperature, interpolate Po from the P_{sat} vs Temperature table on the Po and Temperature Options dialog box, given the analysis bath temperature

Relative Pressure Calculations

If Po was measured:

For points taken before the previous Po measurement,

$$Po_1 = Po_1 + \frac{(Po_2 - Po_1) \times (T_1 - T_{b1})}{(T_{o2} - T_{o1})}$$

For points taken after the previous Po, use the previous Po:

$$Po_1 = Po_1$$

If Po was entered, use the entered Po:

$$Po_1 = Po_g$$

If po was calculated, use the calculated Po:

$$Po_1 = Po_c$$

Calculate relative pressure for the 1st data point:

$$P_{rel} = \frac{P_1}{Po_1}$$

where:

- Po₁ = saturation pressure for the 1st data point (mmHg)
- Po₁ = most previous measured saturation pressure before 1st data point (mmHg)
- Po₂ = first measured saturation pressure after the 1st data point (mmHg)
- Po_c = calculated Po
- Po_g = entered saturation pressure (mmHg)
- T₁ = time when the 1st data point was taken (minutes)
- T_{o1} = time when Po₁ was measured (minutes)
- T_{o2} = time when Po₂ was measured (minutes)
- P_{rel} = relative pressure for the 1st data point (mmHg)
- P₁ = absolute pressure for the 1st data point, taken at equilibrium (mmHg)

Volume Adsorbed

For the Ith dose:

$$N_{gas1} = N_{gas1-1} + V_{LOW} \times \left[\frac{P_{sys1I} - P_{sys2I}}{T_{sys1I} - T_{sys2I}} \right] \times \frac{T_{STD}}{P_{STD}}$$

$$N_{ads1} = N_{gas1} - P_{sam1} + P_{STD} \times (V_{FC} + P_{sam1} \times V_{ABT} \times C)$$

$$V_1 = \frac{N_{ads1}}{W_{sam}}$$

where:

- C = non-ideality correction factor, user-entered on Adsorptive Properties dialog box
- N_{gas1} = total amount of gas dosed into sample tube after Ith dose (cm³ STP)
- N_{ads1} = amount of gas adsorbed after equilibrating Ith dose (cm³ STP)
- P_{STD} = standard pressure (760 mmHg)
- P_{sys1I} = system manifold pressure before Ith dose of gas onto sample (mmHg)
- P_{sys2I} = system manifold pressure after Ith dose of gas onto sample (mmHg)
- P_{sam1} = sample pressure after equilibrating Ith dose of gas onto sample (mmHg)
- T_{sys1I} = system manifold temperature before Ith dose of gas onto sample (K)
- T_{sys2I} = system manifold temperature after Ith dose of gas onto sample (K)
- W_{sam} = weight of sample (g)
- V₁ = amount of gas adsorbed per gram of sample (cm³/g STP)

Volume Adsorbed Calculations

Free Space

Free space volumes are calculated using the following equations:

$$V_{FW} = \frac{V_{LOW}}{T_1} \times \left[\frac{P_1}{P_2} - 1 \right] \times T_{STD}$$

$$V_{FC} = \frac{V_{LOW}}{T_2} \times \left[\frac{P_1}{P_3} - 1 \right] \times T_{STD}$$

$$V_{ABT} = \frac{V_{FC} - V_{FW}}{1 - \frac{T_{ABT}}{T_{RM}}}$$

where:

- P₁ = system manifold pressure before dosing helium onto sample (mmHg)
- P₂ = system manifold pressure after dosing helium onto sample (mmHg)
- P₃ = sample pressure after raising Dewar and equilibrating with helium (mmHg)
- T_{STD} = standard temperature (273.15 K)
- T_{RM} = approximate room temperature (298 K)
- T₁ = system manifold temperature before dosing helium onto sample (K)
- T₂ = system manifold temperature after raising Dewar and equilibrating with helium (K)
- V_{LOW} = lower manifold volume (cm³)
- V_{FC} = volume of free space, cold (cm³ at standard temperature)
- V_{FW} = volume of free space, warm (cm³ at standard temperature)
- V_{ABT} = portion of cold free space at analysis bath temperature: used in non-ideality correction (cm³ at standard temperature)
- T_{ABT} = analysis bath temperature (K), from the Po and Temperature Options dialog box

Equilibration

Equilibration is reached when the pressure change per equilibration time interval (first derivative) is less than 0.01% of the average pressure during the interval. Both the first derivative and average pressure are calculated using the Savitzky-Golay¹ convolution method for polynomial functions. The equations below are those used to compute weighted average and first derivative, respectively, for the 6th point of an 11-point window.

$$P_{AVG} = \frac{-36(P_{11} + P_1) + 9(P_{10} + P_2) + 44(P_9 + P_3) + 69(P_8 + P_4) + 84(P_7 + P_5) + 89(P_6)}{429}$$

$$P_{CHG} = \frac{5(P_{11} - P_1) + 4(P_{10} - P_2) + 3(P_9 - P_3) + 2(P_8 - P_4) + (P_7 - P_5)}{110}$$

where the numerical constants are from the Savitzky-Golay convolution arrays, and

- P_{AVG} = average pressure (mmHg)
- P_{CHG} = change in pressure (mmHg)
- P_i = ith pressure reading taken at equilibrium intervals (mmHg)

After equilibration has been reached, if the user-entered minimum equilibration time from the Low Pressure Options dialog box has not elapsed, the equilibration continues until the entered time has elapsed.

If the user entered a non-zero maximum equilibration time from the Low Pressure Options dialog box, and this time period has elapsed before equilibration has been reached, the equilibration ends as if equilibration had been reached, and the point is collected.

If a non-zero value that is too small is entered for the maximum equilibration time, the points are collected before equilibration is reached.

If P_{AVG} is greater than 0.995 times the current P₀, equilibration will not take place until the Minimum equilibration delay for P/P₀ 0.995 (see Chapter 8, System Options) has expired, in addition to the standard equilibration criteria.

Data Smoothing

During data reduction, the pressure data are smoothed if the user selected **Smoothed pressure data** from the Report Options dialog box. The analysis data consist of absolute pressure and volume adsorbed data pairs (P_i, V_i). To accommodate further logarithmic manipulation of the data set, all coordinate pairs are scanned for points with pressures less than or equal to zero. If such points exist, all pressure data are shifted by an amount large enough to convert the smallest pressure to a nominally small positive value.

Once the pressure data have been made strictly non-negative, data for smoothing are selected by locating the point with the highest relative pressure less than 0.1. Only points with less than 90% of the volume adsorbed at this point are included in subsequent smoothing. The purpose of this algorithm is to restrict smoothing to the region preceding the knee of the isotherm, where a steep slope in volume adsorbed versus relative pressure is expected.

Two types of smoothing are applied to portions of the data in the selected set. Points with less than 20% of the volume adsorbed for the highest point in the set are fit to a statistical least squares fit log (V_i) vs. log (P_i) straight line, weighted by the square of the pressure. This fit is justified both by inherent inaccuracies in precise measurements in the low pressure region and by the general shape of microporous isotherms during the initial phase of the analysis.

The entire smoothing data set is then subdivided into equally spaced intervals along the volume axis, and corresponding pressures for these volumes are interpolated. The pressure data are smoothed by passing them through an 11-point Blackman² convolution array. Once the smoothing is complete, the volume adsorbed values from the original data set are used to interpolate back to the corresponding smoothed analysis pressures. This amended set of data consisting of the original volume adsorbed values and the fully transformed pressure values forms the low pressure portion of the isotherm data on which all subsequent data reduction methods are based. Coefficients for the Blackman convolution array are given below.

$$P_{SMOOTHED} = (0.0029918)P_{1.5} + (0.020005)P_{1.4} + (0.061858)P_{1.3} + (0.12503)P_{1.2} + (0.18509)P_{1.1} + (0.21005)P_1 + (0.18509)P_{1.1} + (0.12503)P_{1.2} + (0.061853)P_{1.3} + (0.020005)P_{1.4} + (0.0029918)P_{1.5}$$

where

- P_{SMOOTHED} = ith smoothed pressure
- P_i = pressure coordinate from the ith equally spaced data point.

Thermal Transpiration Correction Calculations

During data reduction, thermal transpiration correction is applied to the data if the user selected **Thermal transpiration correction** from the Report Options dialog box. Starting with the first collected pressure, the following calculations are performed until the pressure ratio (PC/P) is greater than or equal to 0.99.

$$Y = \frac{P \times SD \times MD^2}{2.33 \times T} \times 10^3$$

$$\mu = \frac{1 + G \times Y}{1 + H \times Y}$$

$$F = \frac{1}{(\alpha \times Y^2) + (\beta \times Y) + \mu}$$

$$PC = \left\{ 1 - \left[F \times \left(\frac{T_{ABT}}{T_{RM}} \right)^{0.5} \right] \right\} \times P$$

where:

- P = equilibrated collected pressure measured by gauge at temp
- T_{RM} (mmHg)
- SD = inside diameter of sample tube (mm), from the Report Options dialog box
- MD = thermal transpiration hard sphere diameter of gas (Å), from the Adsorptive Properties dialog box
- T = average temperature $[T_{ABT} + T_{RM}] / 2$ (K)
- α = Weber's coefficient, 0.033
- β = Weber's coefficient, 0.245
- G = Weber's coefficient, 2.5
- H = Weber's coefficient, 2
- T_{ABT} = analysis bath temperature (K), from the Po and Temperature Options dialog box
- T_{RM} = room temperature (298 K)
- PC = corrected equilibrated pressure at temperature T_{ABT} (mmHg)
- F, Y, μ = intermediate values for subsequent calculations

BET Surface Area Calculations³

For each point designated for surface area calculations, the BET transformation is calculated as follows:

$$B_1 = \frac{P_{rel}}{(1.0 - P_{rel}) \times N_{ads}}$$

where B_1 is in units of g/cm^3 STP.

A least-squares fit is performed on the (P_{rel}, B_1) designated pairs where P_{rel} is the independent variable and B_1 is the dependent variable. The following are calculated:

- a. Slope (S g/cm^3 STP)
- b. Y-intercept (Y_{INT} g/cm^3 STP)
- c. Error of the slope (S_{ERR} g/cm^3 STP)
- d. Error of the y-intercept (Y_{ERR} g/cm^3 STP)
- e. Correlation coefficient (Cc)

Using the results of the above calculations, the following can be calculated:

BET Surface Area (m^2/g):

$$SA_{BET} = \frac{CSA \times (6.023 \times 10^{23})}{(22414 \text{ cm}^3 \text{ STP}) \times (10^{18} \text{ mm}^2/\text{m}^2) \times (S + Y_{INT})}$$

where

CSA = analysis gas molecular cross-sectional area (nm^2), user-entered on the Adsorptive Properties dialog box

BET C value:

$$C = \frac{S + Y_{INT}}{Y_{INT}}$$

t-Plot Calculations⁵

For each point designated for t-Plot calculations, the following calculations are done:

Thickness for the i^{th} point (\AA):

$$t_i = \text{HP1} \times \left[\frac{\text{HP2}^{-\text{HP3}}}{\ln(P_{\text{rel}})} \right] \quad (\text{Halsey}^6)$$

or

$$t_i = \left[\frac{\text{HJP1}}{\text{HJP2} - \log(P_{\text{rel}})} \right]^{\text{HJP3}} \quad (\text{Harkins and Jura}^7)$$

where:

- t_i = thickness for i^{th} point
- HP1 = Halsey parameter #1
- HP2 = Halsey parameter #2
- HP3 = Halsey parameter #3
- HJP1 = Harkins and Jura parameter #1
- HJP2 = Harkins and Jura parameter #2
- HJP3 = Harkins and Jura parameter #3
- P_{rel} = relative pressure for the i^{th} point (mmHg)

A least-squares analysis fit is performed on the (t_i, N_{ads}) data pairs where t_i is the independent variable and N_{ads} is the dependent variable. Only the values of t_i between t_{MIN} and t_{MAX} , the minimum and maximum thickness, are used. The following are calculated:

- a. Slope (S $\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{\AA}$ STP)
- b. Y-intercept (Y_{INT} cm^3/g STP)
- c. Error of the slope (S_{ERR} $\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{\AA}$ STP)
- d. Error of the Y-intercept (Y_{ERR} cm^3/g STP)
- e. Correlation coefficient (C_c)

Using the results of the above calculations, the following can be calculated:

External Surface Area (m^2/g):

$$SA_{\text{EXT}} = \frac{(S \text{ cm}^3/\text{g}\cdot\text{\AA} \text{ STP}) \times (10^{10} \text{ \AA}/\text{m}) \times (D \text{ cm}^3 \text{ liquid}/\text{cm}^3 \text{ STP})}{F \times (10^6 \text{ cm}^3/\text{m}^3)}$$

where

- F = surface area correction factor, user-entered on the t-Plot Report Options dialog box
- D = density conversion factor, user-entered on the Adsorptive Properties dialog box

Micropore Surface Area (m^2/g):

$$SA_{\mu\text{P}} = SA_{\text{TOT}} - SA_{\text{EXT}}$$

where SA_{TOT} is the BET surface area if the user enabled the BET report exclusively, or Langmuir surface area if the user enabled the Langmuir report exclusively. If neither report has been selected, SA_{TOT} is the BET surface area value calculated using a set of default parameters.

Micropore Volume (cm^3 liquid/g):

$$V_{\mu\text{P}} = (Y_{\text{INT}} \text{ cm}^3/\text{g} \text{ STP}) \times (D \text{ cm}^3 \text{ liquid}/\text{cm}^3 \text{ STP})$$

BJH Pore Volume and Area Distribution Calculations

For adsorption data, the relative pressure and volume adsorbed data point pairs collected during an analysis must be arranged in reverse order from which the points were collected during analysis. All calculations are performed based on a desorption model, regardless of whether adsorption or desorption data is being used.

The data used in these calculations must be in order of strictly decreasing numerical value. Points which do not meet this criterion are omitted. The remaining data set is composed of relative pressure (P_r), volume adsorbed (V_a) pairs from (P_{r1}, V_{a1}) to (P_{rN}, V_{aN}) where ($P_{rN} = 0, V_{aN} = 0$) is assumed as a final point. Each data pair represents an interval boundary (or desorption step boundary) for intervals $i=1$ to $i=N-1$ where N = total number of (P_r, V_a) pairs.

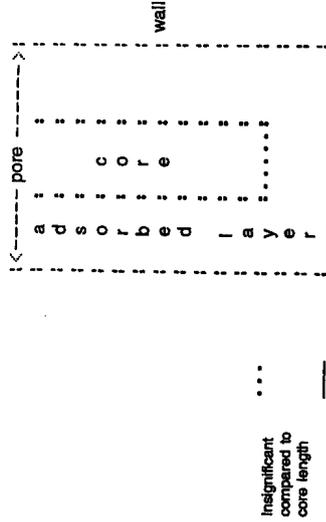
Generally, the desorption branch of an isotherm is used to relate the amount of adsorbate lost in a desorption step to the average size of pores emptied in the step. A pore loses its condensed liquid adsorbate, known as the core of the pore, at a particular relative pressure related to the core radius by the Kelvin's equation. After the core has evaporated, a layer of adsorbate remains on the wall of the pore. The thickness of this layer is calculated for a particular relative pressure from the thickness equation. This layer becomes thinner with successive decreases in pressure, so that the measured quantity of gas desorbed in a step is composed of a quantity equivalent to the liquid cores evaporated in that step plus the quantity desorbed from the pore walls of pores whose cores have been evaporated in that and previous steps. Barrett, Johnson, and Halenda⁹ developed the method (known as the BJH method) which incorporates these ideas. The algorithm used on the ASAP 2010 is an implementation of the BJH method.

Explanation of Terms

A pore filled with condensed liquid nitrogen has three zones:

- a. The *core* - evaporates all at once when the critical pressure for that radius is reached; the relationship between the core radius and the critical pressure is defined by the Kelvin equation.
- b. The *adsorbed layer* - composed of adsorbed gas that is stripped off a bit at a time with each pressure step; the relationship between the thickness of the layer and the relative pressure is defined by the thickness equation.

- c. The *walls of the cylindrical pore* - the diameter of the empty pore is required to determine the pore volume and pore area. End area is neglected.



Calculations

The volumes adsorbed (V_a) are converted to the liquid equivalent volumes ($V_l, \text{cm}^3/\text{g}$):

$$V_l = (V_a)(D)$$

where D is the Density Conversion Factor from the Adsorptive Properties dialog box.

The relative pressure (P_r) is assumed to be close to unity so that substantially all the pores in the sample are filled.

The corresponding Kelvin core radius is calculated. Only pores smaller than this size will be included:

$$R_{c1} = \frac{-A}{(1 + F)[\ln(P_r)]}$$

where

A = adsorbate property factor (the BJH Adsorptive Options dialog box)

F = fraction of pores open at both ends (from the BJH Adsorption Report Options dialog box or the BJH Desorption Report Options dialog box); assumed to be zero for desorption

This radius will be adjusted for the thickness of the adsorbed layer during subsequent calculation steps.

The thickness of the remaining adsorbed layer at this relative pressure is calculated:

$$Tw_1 = HP1 \left[\frac{HP2}{\ln(P_{r1})} \right]^{HP3}$$

where

HP1, HP2, and HP3 are Halsey Parameters 1, 2, and 3 (respectively) from the Halsey Thickness Equation dialog box.

These calculations illustrate the use of the Halsey thickness equation. If the Harkins/Jura equation was selected, substitute the following wherever the thickness equation appears:

$$Tw_1 = \left[\frac{HJ1}{HJ2 - \log(P_{r1})} \right]^{HJ3}$$

where

HJ1, HJ2, and HJ3 are Harkins/Jura Parameters 1, 2, and 3 (respectively) from the Harkins/Jura Thickness Equation dialog box.

The following calculations (a-c) are made for each relative pressure interval based on the increment of volume desorbed during that interval. The variable I refers to the interval number, that is I=1 for the first interval from P_{r1} to P_{r2}, and so on. J refers to each previous interval during which new pores were found. K refers to the total number of intervals in which new pores have been found. K is also the number of lines reported on the BJH table for collected data.

a. The thickness of the adsorbed layer at the end of the interval is calculated as follows:

$$Tw_{I+1} = HP1 \left[\frac{HP2}{\ln(P_{r_{I+1}})} \right]^{HP3}$$

(For the last pressure interval from the lowest P_{r1} to zero relative pressure, Tw_{I+1} = 0.)

For the first pressure interval, there are no previously opened pores so the volume desorbed from walls of previously opened pores is zero (V_{d1} = 0), and the remainder of Step a is skipped.

The change in thickness of the wall layer due to desorption from previously opened pores is calculated:

$$\Delta Tw = Tw_1 - Tw_{I+1}$$

The annular cross-sectional area of the wall layer desorbed is calculated for all previously opened pores:

$$CSA_J = \pi [(R_{c_j} + \Delta Tw)^2 - R_{c_j}^2] (10^{-16} \text{ cm}^2/\text{Å}^2)$$

The total volume of gas desorbed from walls of previously opened pores is calculated:

$$V_{d1} = \sum (LP_j)(CSA_{Aj}) \text{ for all previously opened pores}$$

where LP_j = length of previously opened pores as calculated in Step b(2).

b. The physical processes occurring for this pressure interval are determined as follows:

(1) If V_{d1} is greater than the current increment of volume desorbed (V_I - V_{I+1}), desorption from walls only is occurring. Total surface of walls exposed thus far (cm²/g) is calculated as follows:

$$SAW = \sum \pi (LP_j)(D_{avg_j})(10^{-8} \text{ cm}/\text{Å}) \text{ for all previously opened pores}$$

where

D_{avg} = weighted average pore diameter calculated below in Step b(2).

A new layer thickness (ΔTw) that will not overcompensate for the actual volume desorbed in this interval is calculated:

$$\Delta Tw = \frac{(V_I - V_{I+1})(10^8 \text{ Å}/\text{cm})}{SAW_I}$$

Since no cores are evaporated in this pressure interval, no new pores are revealed. Thus no ending Kelvin radius and average pore diameter are calculated for this interval. Note that this means the report may have fewer tabulated intervals on the collected data report than experimental pressure intervals.

- (2) If Vd_i is less than the volume increment desorbed during this interval ($V_{i-1} - V_{i+1}$) the remaining volume is due to new pores with core evaporation taking place in this interval. K , the number of intervals with new pores exposed, is increased by 1. (For the interval from the lowest P_{r1} to zero relative pressure, no new pore volume is calculated and the rest of Step b is skipped.)

The volume desorbed from newly opened pores in this interval is calculated as follows:

$$V_{c1} = (V_{i-1} - V_{i+1}) - Vd_i$$

The Kelvin radius for the end of the interval is calculated as follows:

$$R_{c_{k+1}} = \frac{-A}{(1+F)\ln(P_{r_{i+1}})}$$

All new pores opened in this interval are represented by one pore having a length-weighted average pore diameter and a corresponding length sufficient to account for the required volume of adsorbate. The weighted average pore diameter is calculated as follows:

$$D_{avgk} = \frac{(2)(R_{c_k} + R_{c_{k+1}})(R_{c_k})(R_{c_{k+1}})}{R_{c_k}^2 + R_{c_{k+1}}^2}$$

D_{avgk} is the diameter of a pore which would have a surface area that is the average of the areas for pores with radius R_{c_k} and $R_{c_{k+1}}$, if its length was the mean of the lengths at those radii.

The relative pressure corresponding to D_{avgk} is calculated as follows:

$$P_{avgk} = \ln^{-1} \left[\frac{-2A}{(1+F)(D_{avgk})} \right]$$

The thickness of the adsorbed layer at this pressure is calculated as follows:

$$T_{w_{avgk}} = HP \left[\frac{HP^2}{\ln(P_{avgk})} \right]^{HP^3}$$

The decrease in thickness of the wall layer by desorption from the walls of new pores during the lower portion of the pressure interval is calculated as follows:

$$\Delta Td = T_{w_{avgk}} - T_{w_{i+1}}$$

The cross-sectional area of the newly opened pores is calculated as follows:

$$CSA_{c_k} = \left[\frac{D_{avgk}}{2} + \Delta Td \right]^2 (10^{-16} \text{ cm}^2/\text{A}^2)$$

The length of the newly opened pores is calculated as follows:

$$Lp_k = \frac{V_{c1}}{CSA_{c_k}}$$

- c. Pore diameters and radii are adjusted for the change in thickness of the adsorbed wall layer during this interval. If new pores were opened during this interval, the average diameter is adjusted by the change in layer thickness during the second portion of the desorption interval as follows:

$$D_{avg_{k_{new}}} = D_{avg_{k_{old}}} + 2(\Delta Td)$$

The layer thickness change during the whole interval is added to diameters of previously opened pores as follows:

$$D_{avg_{k_{new}}} = D_{avg_{k_{old}}} + 2(\Delta T_w)$$

(not including D_{avgk})

The layer thickness change desorbed during this interval also is added to the radii corresponding to the ends of the pressure intervals as follows:

$$R_{c_{i_{new}}} = R_{c_{i_{old}}} + \Delta T_w$$

for all except $R_{c_{k+1}}$.

Steps a to c are repeated for each pressure interval.

After the above calculations have been performed, the diameters corresponding to the ends of the intervals are calculated as follows:

$$D_{PJ} = 2(R_{Cj})$$

for all R_{Cj} including R_{Ck+1} .

The remaining calculations are based on $D_{p(0)}$, $D_{avg(0)}$, and $L_{p(0)}$. These calculations are only done for $D_{avg(0)}$ values that fall between the Minimum BJH diameter and the Maximum BJH diameter specified by the operator on the BJH Adsorption Report Options dialog box or the BJH Desorption Report Options dialog box.

- 1) Incremental Pore Volume (V_{p_i} , cm³/g):

$$V_{p_i} = \pi (L_{p_i}) \left[\frac{D_{avg_i}^2}{2} \right] 10^{16} \text{ cm}^3/\text{A}^2$$

- 2) Cumulative Pore Volume ($V_{p_{CUM_0}}$, cm³/g):

$$V_{p_{CUM_0}} = \sum V_{p_i} \text{ for } j \leq i$$

- 3) Incremental Surface Area (SA_j , m²/g):

$$SA_j = \pi (L_{p_j}) (10^{-2} \text{ m/cm}) (D_{avg_j}) (10^{-10} \text{ m/A})$$

- 4) Cumulative Surface Area (SA_{CUM_0} , m²/g):

$$SA_{CUM_0} = \sum SA_j \text{ for } j \leq i$$

- 5) dV/dD pore volume (dV/dD_j , cm³/g-A):

$$dV/dD_j = \frac{V_{p_i}}{D_{p_i} - D_{p_{i+1}}}$$

- 6) $dV/d\log(D)$ pore volume ($dV/d\log(D)_j$, cm³/g):

$$dV/d\log(D)_j = V_{p_i} / \log(D_{p_i}/D_{p_{i+1}})$$

- 7) dA/dD pore area (dA/dD_j , m²/g-A):

$$dA/dD_j = \frac{SA_j}{D_{p_i} - D_{p_{i+1}}}$$

- 8) $dA/d\log(D)$ pore area [$dA/d\log(D)_j$, m²/g]:

$$dA/d\log(D)_j = SA_j / \log(D_{p_i}/D_{p_{i+1}})$$

For fixed pore size tables (if selected), the following calculations are performed:

- 1) Average Fixed Pore Size (DF_{avg} , A):

$$DF_{avg} = \frac{D_{p_i} + D_{p_{i+1}}}{2}$$

calculated for all intervals in the fixed pore size table.

For the intervals with DF_{avg} between the Minimum BJH diameter and the Maximum BJH diameter.

- 2) Cumulative Pore volume ($V_{p_{CUM_j}}$, cm³/g):

$$V_{p_{CUM_j}} = \text{INTERP}(D_{p_{i+1}})$$

where $\text{INTERP}(x)$ is the value interpolated from the function $X = D_{p_{i+1}}$ and $Y = V_{p_{CUM_j}}$, using an AKIMA semi-spline interpolation.

- 3) Incremental Pore Volume ($V_{p_{F_i}}$, cm³/g):

$$V_{p_{F_i}} = V_{p_{CUM_j}} - V_{p_{CUM_{j-1}}}$$

where $V_{p_{CUM_0}} = 0$.

- 4) Cumulative Surface Area (SA_{CUM_j} , m²/g):

$$SA_{CUM_j} = \text{INTERP}(D_{p_{i+1}})$$

where $\text{INTERP}(x)$ is the value interpolated from the function $X = D_{p_{i+1}}$ and $Y = SA_{CUM_j}$.

Compendium of Variables

Va	=	quantity adsorbed expressed as a volume (cm ³ /g STP)
Vl	=	liquid equivalent volume of volume adsorbed (cm ³ /g)
D	=	density conversion factor from the Adsorptive Properties dialog box (cm ³ /cm ³ STP)
Pr	=	relative pressure
Dp	=	pore (or core) diameter (A)
Rc	=	Kelvin radius (A) of core
A	=	adsorbate property factor; from the BIH Adsorptive Options dialog box
F	=	fraction of pores open at both ends; from the BIH Adsorption Report Options dialog box or the BIH Desorption Report Options dialog box
ΔTw	=	thickness of adsorbed layer desorbed during interval (A)
Tw	=	thickness of remaining adsorbed wall (A)
HP1, HP2, and HP3	=	Halsey Parameters from the Halsey Thickness Equation dialog box.
HJ1, HJ2, and HJ3	=	Harkins and Jura Parameters from the Harkins/Jura Thickness Equation dialog box.
Vd	=	volume of gas desorbed from walls of previously opened pores (cm ³ /g)
Davg	=	average pore diameter (A)
CSAa	=	annular cross-sectional area of the desorbed layer (cm ²)
CSAc	=	cross-sectional area of opening of newly opened pores (cm ²)
SAW	=	total surface area of walls exposed (cm ² /g)
ΔTd	=	thickness of layer desorbed from walls of newly opened pores (A)
Vc	=	volume desorbed from cores of newly opened pores (cm ³ /g)
Lp	=	length of pore (cm/g)

5) Incremental Surface Area (SAF_i, m²/g):

$$SAF_i = SAF_{CUM_i} - SAF_{CUM_{i-1}}$$

where SAF_{CUM₀} = 0.

6) dV/dD pore volume (dV/dDpF_i, cm³/g-A):

$$dV/dDpF_i = \text{INTERP}(DpF_{i+1})$$

where INTERP(x) is the value interpolated from the function X = D_{avg} and Y = dV/dD_i.

7) dV/dlog(D) pore volume [dV/dlog(DpF)_i, cm³/g]:

$$dV/dlog(DpF_i) = \text{INTERP}(DpF_{i+1})$$

where INTERP(x) is the value interpolated from the function X = D_{avg} and Y = dV/dlog(D)_i.

8) dA/dD pore area (dA/dDpF_i, m²/g-A):

$$dA/dDpF_i = \text{INTERP}(DpF_{i+1})$$

where INTERP(x) is the value interpolated from the function X = D_{avg} and Y = dA/dD_i.

9) dA/dlog(D) pore area [dA/dlog(DpF)_i, m²/g]:

$$dA/dlog(DpF_i) = \text{INTERP}(DpF_{i+1})$$

where INTERP(x) is the value interpolated from the function X = D_{avg} and Y = dA/dlog(D)_i.

ANEXO C – Resumo das fichas ICDD da boemita bem cristalizada, de aluminas de transição (γ , δ e θ) e da alumina alfa (ROCHA, 2004).

Boemita bem cristalizada ICDD 21-1307			Alumina gama ICDD 10-0425			Alumina delta ICDD 16-0394			Alumina teta ICDD 35-0121			Alumina alfa ICDD 10-0173		
d (Å)	2 θ	I _{rel}	d (Å)	2 θ	I _{rel}	d (Å)	2 θ	I _{rel}	d (Å)	2 θ	I _{rel}	d (Å)	2 θ	I _{rel}
6,110	14,485	100	4,560	19,466	40	5,100	17,388	8	5,450	16,263	6	3,479	25,583	75
3,164	28,181	65	2,800	31,962	20	4,570	19,423	12	4,540	19,553	10	2,552	35,134	90
2,346	38,336	55	2,390	37,635	80	4,070	21,837	12	2,840	31,500	60	2,379	37,782	40
1,980	45,788	6	2,280	39,524	50	2,881	31,041	8	2,730	32,805	100	2,085	43,360	100
1,860	48,929	30	1,977	45,901	100	2,728	32,829	30	2,562	35,023	25	1,740	52,549	45
1,850	49,211	25	1,520	60,951	30	2,601	34,481	25	2,448	36,711	60	1,601	57,515	80
1,770	51,594	6	1,395	67,093	100	2,460	36,525	60	2,312	38,955	45	1,514	61,161	6
1,662	55,222	14	1,140	85,099	20	2,402	37,440	16	2,260	39,889	35	1,510	61,341	8
1,527	60,588	6				2,315	38,902	8	2,020	44,870	55	1,404	66,544	30
1,453	64,029	16				2,279	39,542	40	1,908	47,661	35	1,374	68,193	50
1,434	64,980	10				1,986	45,681	75	1,799	50,747	15	1,239	76,877	16
1,383	67,692	6				1,953	46,498	40	1,776	51,452	6	1,234	77,223	8
1,312	71,904	16				1,914	47,503	12	1,734	52,793	5	1,190	80,688	8
1,134	85,600	6				1,810	50,417	8	1,621	56,793	8	1,147	84,371	6
						1,628	56,527	8	1,571	58,774	6	1,126	86,371	6
						1,538	60,164	8	1,543	59,949	25	1,099	89,013	8
						1,517	61,085	16	1,508	61,489	8			
						1,456	63,939	8	1,487	62,454	15			
						1,407	66,447	50	1,453	64,086	30			
						1,396	67,039	100	1,426	65,449	7			
									1,388	67,477	75			

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)