

# Preparação de sóis aquosos de pseudoboemita com fibrilas de comprimentos diferentes

## *(Preparation of pseudoboehmite aqueous sols with fibril of different lengths)*

P. S. Santos<sup>1</sup>, A. C. V. Coelho<sup>1</sup>, H. S. Santos<sup>2</sup>, P. K. Kiyohara<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica Universidade de S. Paulo - USP, Av. Prof. Luciano Gualberto, Travessa 3, 380, S. Paulo, SP 05508-970

<sup>2</sup>Laboratório de Microscopia Eletrônica - LME, Departamento de Física Geral, Instituto de Física - IF, Universidade de S. Paulo - USP, CP 66318, S. Paulo, SP 05315-970  
acvcoelh@usp.br

### Resumo

O mineral boemita, de composição (AlO)OH, na forma sintética pode ter estruturas cristalinas denominadas “boemita bem-cristalizada”, “pseudoboemita” e “pseudoboemita fibrilar”, caracterizáveis por difração de raios X e por microscopia eletrônica de transmissão. É feita uma revisão das propriedades e das aplicações desses tipos de boemita em cerâmica, catalisadores e ab/adsorventes, enfatizando a especificidade do tipo nas diversas aplicações. É descrito um método de preparação de sóis e géis aquosos de pseudoboemita fibrilar, muito pura, usando matérias-primas nacionais: alumínio em pó e ácido acético, não precisando usar Hg<sup>2+</sup> como “ativador” da reação. Controlando o tempo de envelhecimento térmico dos produtos da reação, obtêm-se fibrilas de comprimento médio desde 53 nm até 720 nm. O método permite também preparar sóis aquosos monofásicos e bifásicos, bem como cristais coloidais de pseudoboemita fibrilar. As fibrilas de pseudoboemita com até 168 h de envelhecimento térmico são “high surface materials” porque sua área de superfície específica é maior que 100 m<sup>2</sup>/g.

**Palavras-chave:** hidróxido de alumínio, boemita, pseudoboemita, pseudoboemita fibrilar, pseudoboemita coloidal.

### Abstract

The mineral boehmite, of composition (AlO)OH, as a synthetic material may have crystalline structures named “well-crystallized boehmite”, “pseudoboehmite”, and “fibrillar pseudoboehmite”, characterized by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. A review is made of the properties and applications of these boehmite types in ceramics, catalysts and ab/adsorbents, calling attention to the specificity of the structure type in the several applications. A method is described to prepare aqueous sols and gels of fibrillar pseudoboehmite, very pure, using Brazilian raw materials: aluminum powder and acetic acid, avoiding Hg<sup>2+</sup> as “activator” of the reaction. Controlling the thermal ageing time of the reaction products, fibrils are obtained with average length from 53 nm to 720 nm. The method also allows the preparation of monolayer and double-layer sols, as well as colloidal crystals of fibrillar pseudoboehmite. The pseudoboehmite fibrils up to 168 h of thermal ageing are “high surface materials”, because its specific surface area is larger than 100 m<sup>2</sup>/g.

**Keywords:** aluminum hydroxide, boehmite, pseudoboehmite, fibrillar pseudoboehmite, colloidal pseudoboehmite.

## INTRODUÇÃO

Boemita é um mineral de hidróxido de alumínio, de composição AlOOH, componente de bauxitos cársticos [1] e de algumas argilas altamente aluminosas [2]. Gitzen, da ALCOA, cita entre as conclusões de um simpósio de 1957 sobre normatização de nomenclaturas que, no caso do alumínio, hidróxido deve substituir hidrato [3]; assim, deve ser trihidróxido de alumínio em lugar de alumina trihydrate, e óxido-hidróxido de alumínio em lugar de alumina monohydrate. O monohidróxido de alumínio ou

óxido-hidróxido de alumínio sintético, de fórmula (AlO)OH ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O, pode ter a estrutura cristalina do mineral boemita. Lippens e Sterggerda [4] distinguem dois sólidos: boemita bem-cristalizada (“well-crystallized boehmite”, boemita BC) e pseudoboemita ou boemita gelatinosa.

A boemita BC é caracterizada por um difratograma de raios X com reflexões agudas e intensas e um valor de reflexão basal (020)  $d_{020} = 6,11 \text{ \AA} = 0,61 \text{ nm}$  [5]; os dados de boemita BC estão registrados no arquivo 21-1307/Boemita do ICDD. A Fig. 1A é o difratograma de raios X da boemita BC sintetizada hidrotermicamente por 8 h. A Fig.

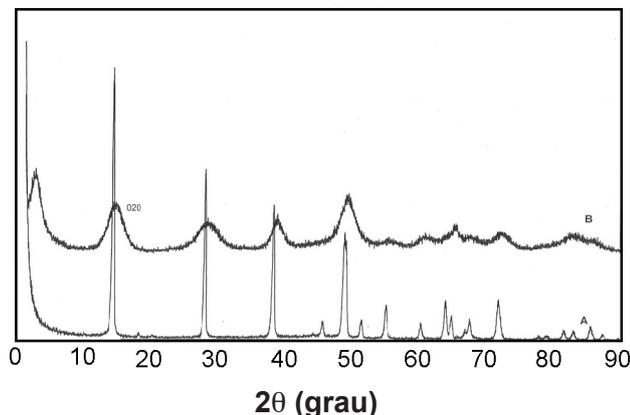


Figura 1: A) Difratoograma de raios X de boemita bem-cristalizada de síntese hidrotérmica; B) de uma pseudo-boemita mostrando o alargamento das bandas de difração nas mesmas posições da boemita BC.

[Figure 1: A) X-ray diffraction patterns of a comercial well-crystallized boehmite, from hydrothermal synthesis; B) of a pseudo-boehmite, showing the line broadenings at the same positions of the wc-boehmite.]

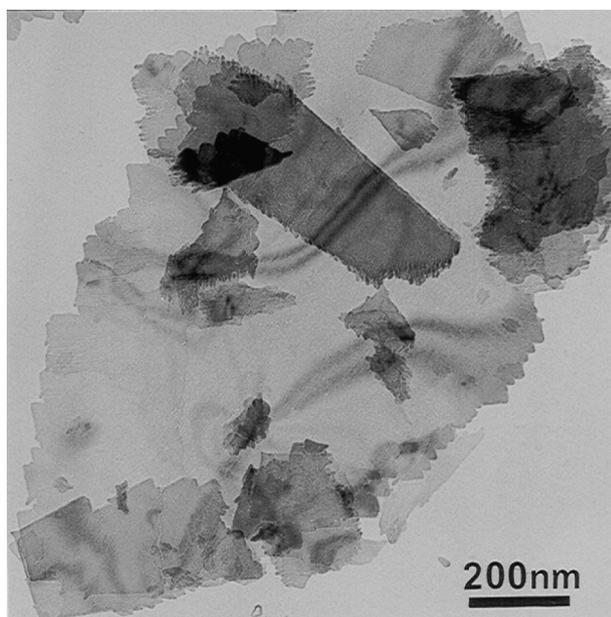


Figura 2: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão dos cristais de boemita BC da Fig. 1A com formato lamelar e perfil irregular.

[Figure 2: Transmission electron microscopy micrograph of wc-boehmite crystals from Fig. 1A with platy shape and irregular profile.]

2 é uma micrografia eletrônica de transmissão mostrando a morfologia lamelar dos cristais de boemita BC sintéticos.

Papée *et al.* [6] assinalaram os fatos de que os hidróxidos de alumínio sintéticos, que foram denominados pseudo-boemita, além de terem as reflexões nas mesmas posições da boemita BC, essas reflexões eram menos intensas e as curvas alargadas. Mais tarde, Krivoruchko *et al.* [7] propuseram a seguinte definição para pseudo-boemita:

“entende-se por pseudo-boemita o hidróxido de alumínio com desordem na estrutura cristalina (“poorly crystallized”), de composição  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $2,0 > x > 1,0$ ), com distâncias interplanares aumentando na direção  $\{020\}$  até o valor de 6,7 Å, em comparação com 6,11 Å para boemita”. Após uma longa controvérsia entre uma dezena de pesquisadores, Tettenhost e Hoffmann [8] concluíram, após o estudo de 32 amostras de boemitas preparadas por vários métodos, que as diferenças apresentadas nos difratogramas de raios X dessas boemitas podem ser explicadas, principalmente, por variações nos tamanhos dos cristalitos; portanto, segundo eles, boemita BC e pseudo-boemita são contínuos na sua estrutura e propriedades físicas. A Fig. 1B é um difratograma de raios X de pseudo-boemita, mostrando o alargamento das reflexões características em comparação com as de boemita BC da Fig. 1A.

Souza Santos *et al.* [9] mostraram, por microscopia eletrônica de transmissão e por difração eletrônica, que hidróxido de alumínio não-cristalino ou amorfo (por difração de raios X), em meio aquoso, aquecido a 70 °C por 2 h, transforma-se em microfibrilas, cujos anéis de difração correspondiam aos de pseudo-boemita. Bugosh patenteou nos EUA [10] sob o nome de “Baymal” um material que chamou “fibrous alumina monohydrate”; era obtido a partir do produto da reação entre soluções aquosas de cloreto de alumínio e hidróxido de sódio, aquecidos entre 120 °C e 250 °C. Em outras publicações, Bugosh denominou também “fibrous boehmite”, “colloidal boehmite”, “fibrillar boehmite”; Iler [11] denominou “fibrillar colloidal boehmite”; Abrams e Low [12], em trabalho sobre “fibrillar synthetic boehmite

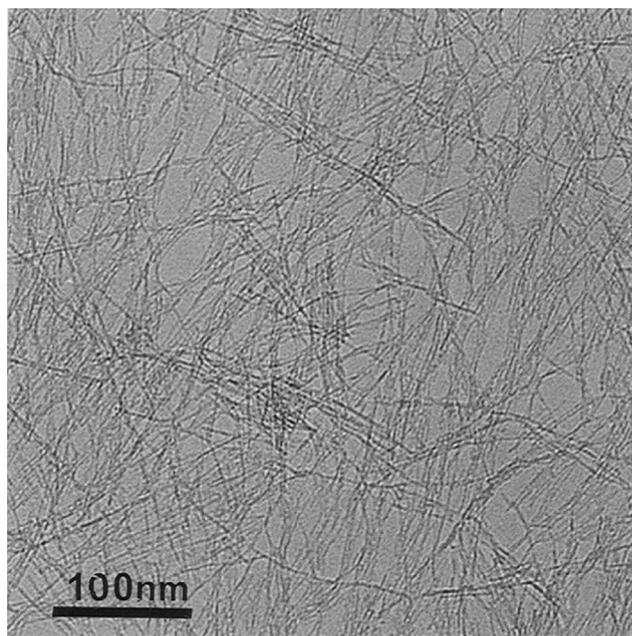


Figura 3: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão de fibrilas de pseudo-boemita, mostrando que são flexíveis e as extremidades não são ponteadas.

[Figure 3: Transmission electron microscopy micrograph of “pseudo-boehmite” fibrils, showing that they are flexible and their extremities are not pointed.]

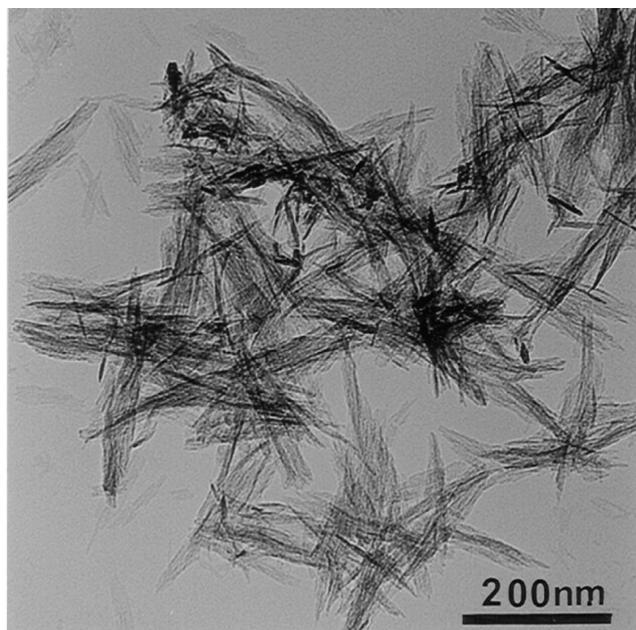


Figura 4: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão de feixes de fibrilas de pseudoboemita, com aspecto acicular, preparada por precipitação homogênea de solução de nitrato de Al + uréia.

[Figure 4: Transmission electron microscopy micrograph of fibrils bundles of pseudoboehmite, having needle-like shape, from homogeneous precipitation of aluminum nitrate and urea solution.]

Baymal”, considera, com base no difratograma de raios X, “not highly crystalline”; portanto, é uma pseudoboemita fibrilar. Misra [13] escreve que Baymal consiste de “minute fibrils of boehmite”. O produto comercial Versal é um gel de pseudoboemita constituído por fibrilas [14]. Existem outros produtos comerciais em que os microcristais de boemita são descritos como “needles-like”, “tiny needles”, acicular”, “thin acicular grains”. Aparentemente, existe uma diferença entre pseudoboemita fibrilar e pseudoboemita acicular: os cristais são flexíveis nas fibrilas e são rígidos e tem pelo menos uma ponta nas agulhas. A Fig. 3 mostra a micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão de cristais de pseudoboemita fibrilar e a Fig. 4 é de pseudoboemita acicular. A variedade de morfologia dos cristais dos diferentes tipos de boemita, conforme o método de síntese, foi descrita por Souza Santos *et al.* [15].

**Usos cerâmicos e não-cerâmicos de boemita** – Produtos refratários de alta alumina podem ter boemita BC como ligante a partir de alumina tabular (alumina-alfa) e alumina reativa A-16SG autoclavados em vapor d’água saturado a 190-240 °C [16]. Whiskers de alumina-alfa podem ser crescidos a partir de géis aquosos de pseudoboemita [17]. Alumina-gama, a partir de boemita foi escolhida por Sappei *et al.* [18] como precursor para síntese de AlON porque é isoestrutural com AlON-gama. Boemita coloidal tem sido amplamente utilizada na tecnologia solgel [19], boemita coloidal é usada como agente plastificante e ligante para pastas dilatantes de alumina-alfa e água [20-22]. Pierre e Ulmann [23] apontaram

as analogias de propriedades físico-químicas entre solgéis de argilas (bentonitas-Na) e solgéis aquosos de boemita: Pós de boemita/pseudoboemita desempenham papéis importantes na preparação de aluminas e de materiais cerâmicos derivados de alumina, com porosidade, permeabilidade, resistência mecânica e propriedades elétricas desejadas [24, 25]. Sol aquoso de boemita é um dos materiais candidatos ideais para a fabricação de componentes cerâmicos à base de alumina de alta qualidade, com microestruturas de sinterização final controlada, porque contem partículas cristalinas facilmente sinterizáveis, com dimensões na escala nanométrica [26, 27].

Boemita é o único hidróxido de alumínio cristalino que, por uma reação química direta de desidroxilação, produz a alumina de transição alumina-gama, a partir do aquecimento a 450 °C; a 1100 °C, a seqüência é  $\text{AlOOH}-\gamma-\delta-\theta-\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ ; as transformações boemita- $\gamma$ ,  $\gamma$ - $\delta$ ,  $\delta$ - $\theta$  são topotáticas e pseudomórficas a partir da morfologia original do cristal de boemita [11, 28-35].

Pseudoboemita é excelente material ligante para partículas ou cristais de catalisadores e ab/adsorventes que, sozinhos, não tem capacidade para ser conformados em peças com formas e dimensões variadas. Alumina-gama (com área específica 150/300 m<sup>2</sup>/g); alumina-delta (100/150 m<sup>2</sup>/g) e alumina-theta (100/150 m<sup>2</sup>/g) são utilizadas como catalisadores, suportes de catalisadores e ab/adsorventes [36].

Alumina-gama é importante como suporte de catalisadores porque a forma acircular (“tiny needles”) das partículas facilita o recobrimento por precursores dos catalisadores [37], além de manter uma área de superfície específica elevada, acima de 100 m<sup>2</sup>/g até 1000 °C [38]. Membranas de alumina-gama, com porosidade em nanoescala, além de serem utilizadas em processos de separação, podem ser também usadas como membranas catalíticas em reatores químicos, como por exemplo para a reforma de CH<sub>4</sub> em CO + H<sub>2</sub> [39-41].

Boemita sintética foi um dos primeiros materiais a serem usados como precursores de alumina-alfa no processo solgel, devido aos processos de síntese gerarem cristais com dimensões coloidais ou nanométricas (isto é, entre 1 nm e 100 nm), e serem facilmente dispersáveis em água por ácidos como HNO<sub>3</sub>, produzindo sóis e géis estáveis, com concentrações elevadas, de até 20% [30, 42-50].

Atualmente, existem boemitas sintéticas comerciais, em pós (nanométricos) e sóis aquosos concentrados. Os vários tipos foram descritos por Misra [13]. Examinando a maioria das publicações dos últimos 40 anos, envolvendo boemita, de um modo geral observa-se que são utilizados produtos comerciais ou então é feita a síntese em laboratório. Neste último caso, três linhas são usadas para produzir hidróxido de alumínio não-cristalino, em meio aquoso, o qual é aquecido entre 60 °C até a ebulição, por tempos variando de 2 h a 3 dias, porém de forma independente. Exemplificando: 2 h a 86 °C ou 3 dias a 60 °C; essas condições de preparação, se a temperatura for inferior a 130 °C, leva à formação de pseudoboemita fibrilar, cujas fibrilas tem comprimentos que aumentam com o aumento da temperatura e do tempo [31, 35]. Em quase todos os trabalhos analisados há controle por difração de raios X, com diagnóstico, por exemplo,

se é boemita BC ou pseudoboemita. É raro o caso em que há controle da morfologia dos cristais por microscopia eletrônica de transmissão: “needle-like” [45], acicular [18], “tiny needles” [37], “rod-like” [26], “thin plates” [19, 28], “platelets” [19, 23, 39]. Esse fato é curioso porque tanto nessas publicações como naquelas citadas anteriormente, sobre a natureza da pseudoboemita, como o artigo de Tettenhorst e Hofmann [8], o pequeno tamanho dos cristais é apontado como o fator principal das diferenças entre boemita BC e pseudoboemita, sem se importar o efeito da morfologia dos cristais sobre as propriedades dos pós e dos sistemas coloidais [51-53]

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

## MATERIAIS E MÉTODOS

Alumínio em pó: foi utilizada amostra da ALCOA do Brasil tipo 123; composição química: Al 99,84%, Si 0,04%, Fe 0,09%; granulometria 96,6% abaixo da peneira ABNT 325 (abertura 44  $\mu\text{m}$ ), fabricado em Poços de Caldas, MG.

A reação química foi conduzida em um balão pyrex de 2 L com 3 bocas, aquecido em manta elétrica, equipado por condensador para refluxo resfriado a água, agitador mecânico contínuo, e termômetro com termostato acoplado à manta de aquecimento.

Para a preparação foram utilizadas 27,0 g de alumínio em pó. Foi empregada uma relação molar 1Al:50H<sub>2</sub>O, a mesma utilizada em estudos dos estágios iniciais de polimerização do hidróxido de alumínio não-cristalino [54, 55]. Foi utilizada a proporção 1Al:0,5CH<sub>3</sub>COOH.50H<sub>2</sub>O para a produção dos monômeros Al(OH)<sub>3</sub> não-cristalinos e OH-Al-Ac (Ac é CH<sub>3</sub>COO); proporções superiores a 0,5HAc:1Al levam à formação do composto cristalino insolúvel Al(OH)Ac<sub>2</sub>, que precipita. A relação 1Al:50H<sub>2</sub>O leva a uma concentração final de pseudoboemita nos sóis de ~ 70 g/L, expressa em AlOOH.

A seqüência de adição dos reagentes é: água, todo o alumínio e todo HAc de uma vez. Inicia-se a agitação (1800 rpm) e o aquecimento da manta até o termômetro marcar 90 ( $\pm 2$ ) °C. O aquecimento é contínuo, sob refluxo, mantendo constante o volume do sol. O tempo de envelhecimento térmico a 90 °C estendeu-se até 1000 h. Obtém-se 900-920 mL do sol por batelada nas preparações até 168 h.

Foram pipetadas alíquotas de 10 mL após os seguintes tempos de aquecimento (h): 0, 8, 16, 24, 36, 48, 60, 72, 84, 96, 120, 144, 168, 192, 300, 400, 500 e 1000. Essas alíquotas foram usadas para caracterização estrutural por difração de raios X e morfologia por microscopia eletrônica de transmissão.

As alíquotas foram colocadas em moldes de poliestireno cilíndricos com diâmetro 10 cm e altura 0,5 cm, foram secas à temperatura ambiente com circulação de ar. O sol forma, após secagem, membranas rígidas. Até 36 h, trincam e se fragmentam. Após esse tempo são contínuas, sem defeitos. Foram moídas em almofariz e passadas totalmente em peneira

ABNT 200 (74  $\mu\text{m}$ ). O pó foi examinado em difratômetro de raios X Philips X'Pert MPD com radiação  $k_{\alpha}$  do cobre operando entre  $2\theta = 1^\circ$  e  $90^\circ$ . A caracterização do hidróxido de alumínio boemita ou pseudoboemita foi feita com base em [5] e nos arquivos do ICDD.

Uma gota de cada alíquota foi diluída em 50 mL de água destilada e preparada para o exame no microscópio eletrônico de transmissão pelo procedimento convencional. Foi utilizado um microscópio Philips CM200 operando a 200 kV. Quando necessário, o microscópio eletrônico de transmissão foi usado como câmara de difração eletrônica. O mesmo foi feito com o microscópio eletrônico de varredura.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### *Difração de raios X*

Todos os pós provenientes das alíquotas com 36 h ou mais de aquecimento a 90 °C apresentaram valores de  $d_{020}$  superiores a 0,611 nm e inferiores a 0,67 nm. As reflexões são largas e estão nas posições correspondentes às da boemita bem-cristalizada. Alguns difratogramas de raios X de pós de alíquotas de um mesmo sol, com tempos crescentes de aquecimento, estão mostrados na Fig. 5, em comparação com os de boemita bem-cristalizada, que é a mesma da Fig. 1A. Nota-se um aumento do afinamento dos picos com o aumento do tempo de envelhecimento de 24 h a 192 h; esse fato poderia ser interpretado, quer como devido ao crescimento dos monocristais, quer como aumento da ordem estrutural ou grau de cristalinidade. Os valores medidos para os difratogramas de raios X da Fig. 5 para  $d_{020}$  são: 48 h-0,64 nm, 72 h-0,638 nm, 96 h-0,637 nm, 120 h-0,637 nm, 144 h-0,637 nm, 168 h-0,633 nm, e 192 h-0,633 nm; também para 500 h-0,627 nm e para 1000 h-0,615 nm; nessa temperatura e nesse tempo de envelhecimento não foi encontrado o valor de  $d_{020} = 0,611$  nm de boemita bem-cristalizada. Como pode ser observado na Fig. 5, todas as reflexões de 24 h a 192 h estão alargadas em comparação com os picos agudos de boemita bem-cristalizada. Portanto, todas as curvas de 48 h a 192 h são de pseudoboemita. Nas alíquotas com até 24 h de aquecimento, como pode ser observado na Fig. 5A, não ocorre a reflexão de 0,6 a 0,7 nm, correspondente ao plano (020); entretanto, os pós examinados por microscopia eletrônica de transmissão são fibrilas curtas que apresentam, por difração eletrônica, reflexões (anéis de difração) nas posições de boemita. Portanto, as partículas dos sóis até 24 h são constituídas por pseudoboemita do tipo “amorfo à difração de raios X”, mas “cristalino à difração de elétrons”, devido às pequenas dimensões dos cristais [56].

Observa-se também na Fig. 5, nos difratogramas de raios X de 48 h a 192 h, uma reflexão na região de pequenos ângulos,  $2,5^\circ$  a  $2,1^\circ$  ( $2\theta$ ) – com valor de ~ 35 Å-36 Å; esse pico foi encontrado nos sóis de 135 preparações estudadas, inclusive em sóis com 1000 h de envelhecimento a 90 °C. Brindley e Simonton [57] observaram picos na região de  $1^\circ$  ( $2\theta$ ) para géis úmidos e secos dos argilo-minerais parigorsquita

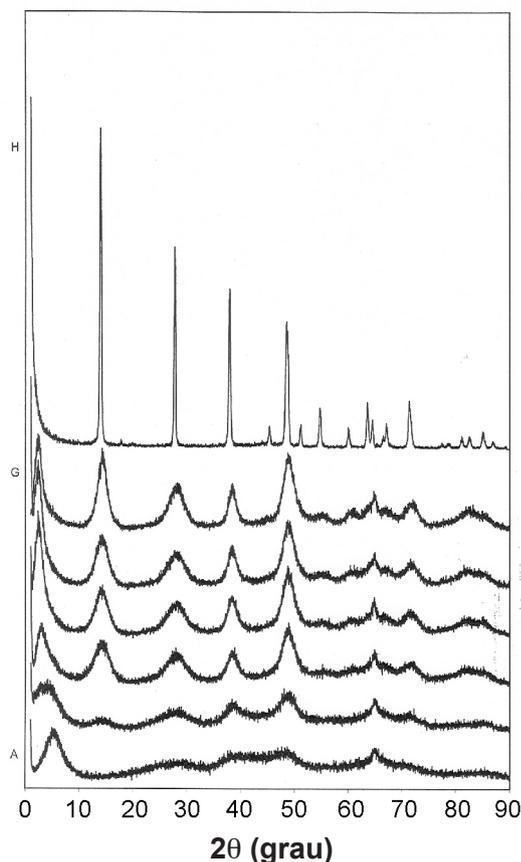


Figura 5: (A) até (G) – Difratoogramas de raios X de alíquotas de um mesmo sol de pseudoboemita fibrilar com 8 h até 192 h de aquecimento a 90 °C; (H) da boemita BC da Fig. 1A.

[Figure 5: (A) to (G) X-ray diffraction patterns of aliquots from the same fibrillar pseudoboehmite sol from 8 h up to 192 h of thermal aging at 90 °C, (H) of wc-boehmite, the same as in Fig. 1A.]

e sepiolita, cujos microcristais são ripas alongadas com morfologia e dimensões semelhantes às das fibrilas de pseudoboemita. A origem desse pico a  $\sim 35 \text{ \AA}$ - $36 \text{ \AA}$  será discutida em publicação sobre a cristalização hidrotérmica da pseudoboemita fibrilar.

#### Microscopia eletrônica de transmissão

Excetuando-se a alíquota de 0 h, todas as outras de 8 h a 192 h da Fig. 5, são constituídas por fibrilas flexíveis. Considerando esses resultados e os difratogramas de raios X, considera-se que as alíquotas do sol são constituídas por microcristais de pseudoboemita fibrilar. Os comprimentos das fibrilas das alíquotas da Fig. 5 foram medidas em ampliações com aumento de 70 kX, seguindo os seguintes critérios; a) 40 a 50 fibrilas foram medidas por alíquota; b) as duas extremidades da fibrila devem ser bem nítidas; c) a fibrila medida deve ter pequena ou nenhuma curvatura. Os valores da média aritmética dos comprimentos das fibrilas são os seguintes: 24 h=0,053  $\mu\text{m}$ =53 nm, 48 h=71 nm, 72 h=171 nm, 96 h=360 nm, 120

h=371 nm, 144h=380 nm, 168 h=450 nm, e 192 h=720 nm. Segundo Tchoubar e Oberlin [58] as fibrilas crescem na direção do eixo cristalográfico c da boemita. Algumas observações sobre a evolução das fibrilas: após 96 h de envelhecimento, nota-se a existência de um grande número de feixes de fibrilas alinhadas paralelamente ao longo dos seus comprimentos; com 168 h, o número de feixes é maior, porém o número de fibrilas (ou o diâmetro do feixe) é muito variável. Os sóis com 300 h, 500 h e 1000 h continuam constituídos por fibrilas de pseudoboemita; um gel úmido, mantido fechado por 15 anos à temperatura ambiente mantém a estrutura e a morfologia original de pseudoboemita fibrilar; aquecimento de sóis e géis de pseudoboemita fibrilar, em meio aquoso e sem aditivos, por mais de 8 h acima de 80 °C ou hidrotérmicamente entre 100 °C e 150 °C, não só consolida a formação de pseudoboemita fibrilar, como torna o sistema sol ou gel estável quanto ao envelhecimento e evita a recristalização espontânea em meio aquoso em trihidróxidos de alumínio cristalinos [9, 59-63].

O diâmetro das fibrilas pode ser medido por microscopia

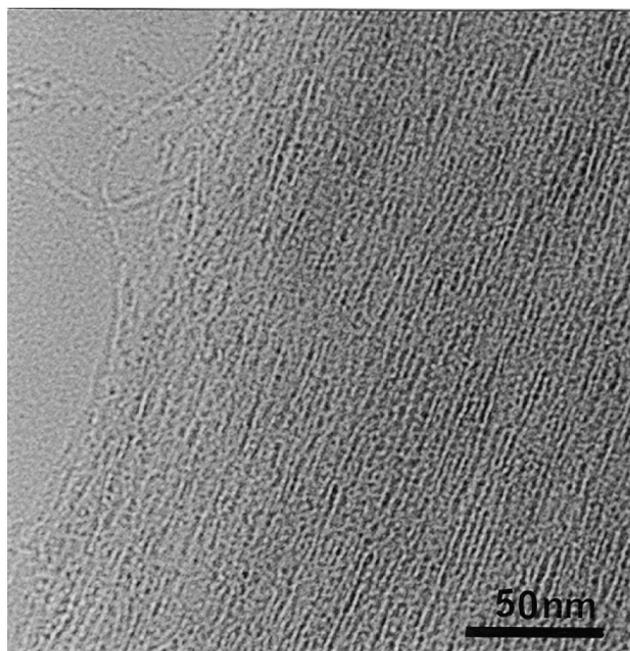


Figura 6: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão de camada monofibrilar de "Pseudoboemita" aumentada 420.000X.

[Figure 6: Transmission electron microscopy micrograph of monolayer of fibrils of "pseudoboehmite" enlarged 420,000X.]

eletrônica de transmissão em camadas monofibrilares, como mostrada na Fig. 6, com aumento de 420 kX; medindo 10 fibrilas paralelas tem-se 15  $\mu\text{m}$ ; o diâmetro médio é  $(15/4,2) \text{ nm} = 3,57 \text{ nm} = 35,7 \text{ \AA}$ . Esse valor é da mesma ordem de grandeza do diâmetro de 30  $\text{ \AA}$  medido por Tchoubar e Oberlin [58] em fibrilas de pseudoboemita

formadas na alteração de feldspato albita pela água e dos picos da ordem de 35 Å - 36 Å, mostrados na Fig. 5.

Tipos de sóis de “pseudoboemita fibrilar” formados no método descrito

Utilizando o método de preparação descrito e a concentração de 70 g/L de AlOOH, três “tipos” de sóis aquosos podem ser preparados, variando o tempo de envelhecimento térmico e mantendo o aquecimento a 90 °C.

a) sóis monofásicos, isto é, que deixados em repouso apresentam apenas uma fase líquida; são preparados com o tempo de envelhecimento térmico entre 8 h e 60 h. Todos os sóis são tixotrópicos e apresentam forte ditindalismo [64, 65, 77] ou efeito sedoso, por serem constituídos por fibrilas. Os sóis de até 24 h deixados em repouso gelificam após 2 semanas. A Fig. 7 apresenta uma micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão de fibrilas curtas de um sol de 48 h.

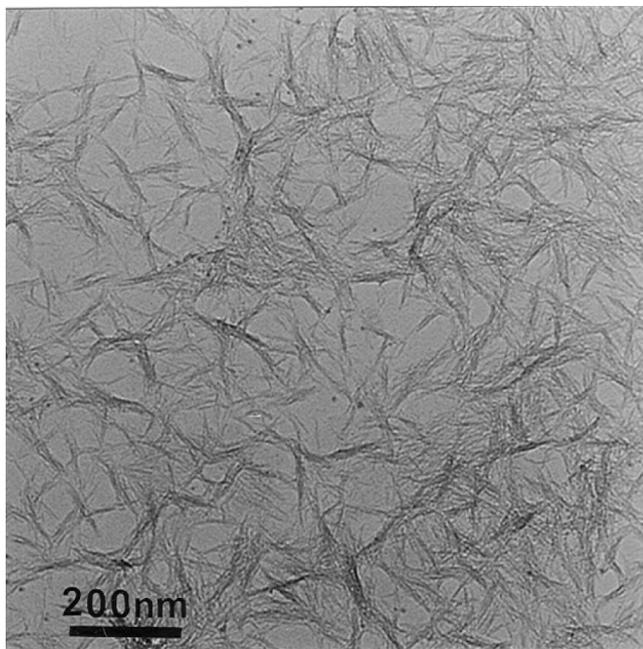


Figura 7: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão de fibrilas curtas de pseudoboemita de um sol com 48 h de aquecimento a 90 °C (DRX: Fig. 5B).

[Figure 7: Transmission electron microscopy micrograph of short fibrils of pseudoboehmite from a sol with 48 h of thermal aging at 90 °C; XRD: Fig. 5B.]

b) sóis bifásicos, isto é, que após repouso por algumas horas, separam-se espontaneamente em duas fases líquidas, miscíveis; são preparados com tempo de envelhecimento de 72 h a 192 h. A camada ou fase superior pode ter de 55 a 62 g/L de AlOOH e a inferior de 82 a 87 g/L, variando com o tempo de envelhecimento. O sistema bifásico pode ser homogeneizado por agitação em um sol instável, com concentração original de 70 g/L; deixado em repouso, retorna o sol bifásico original. Ambas as fases apresentam forte ditindalismo; a fase superior é isotrópica e a inferior é birrefringente ou anisotrópica. As Figs. 8 e 9 são MET's de fibrilas, respectivamente, da fase superior e da inferior de

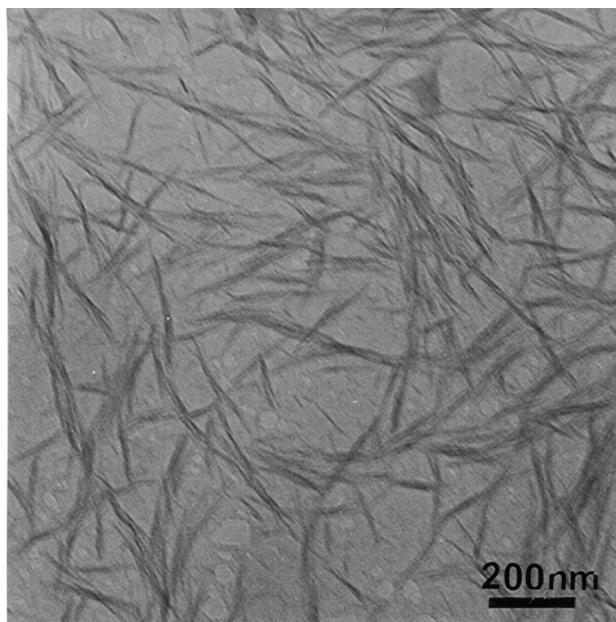


Figura 8: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão da camada superior de um sol bifásico de pseudoboemita fibrilar com 72 h de envelhecimento térmico a 90 °C.

[Figure 8: Transmission electron microscopy micrograph of the upper layer of the double-layer sol of fibrillar pseudoboehmite with 72 h of thermal aging at 90 °C.]

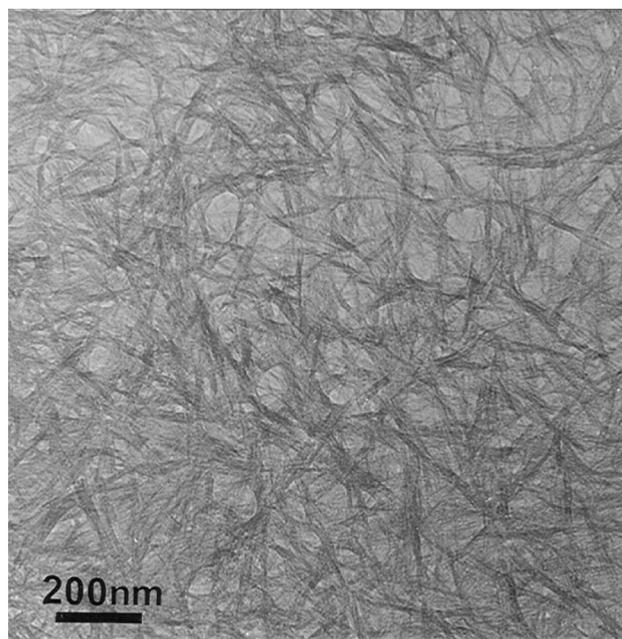


Figura 9: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão da camada inferior do mesmo sol bifásico da Fig. 8.

[Figure 9: Transmission electron microscopy micrograph of the bottom layer of the same double-layer sol of Fig. 8.]

um sol com 72 h de envelhecimento térmico.

c) sistema coloidal trifásico, constituído por duas fases (sóis) líquida e uma fase sólida (crystal coloidal). Esses sistemas formam-se ao se continuar o aquecimento a 90 °C

acima de 192 h até 500 h; observa-se sempre nas alíquotas deixadas em repouso a formação de duas fases líquidas miscíveis, mas reversivelmente e também o aparecimento de um anel e, depois, de um disco flexível de um material sólido insolúvel, de cor branca, com espessura de  $\sim 1$  mm; essa espessura aumenta com o decorrer do tempo de envelhecimento. O material sólido, de cor branca, examinado por difração de raios X e por microscopia eletrônica de transmissão mostrou ser constituído por pseudoboemita fibrilar; examinando por microscopia eletrônica de varredura, mostrou que as fibrilas se alinham paralelamente entre si e tridimensionalmente, formando o sólido com a estrutura cristalina de um cristal coloidal. A Fig. 10 mostra uma micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um fragmento desse cristal coloidal em um sistema com 500 h de envelhecimento térmico [66, 67]. Por agitação, o sistema trifásico se homogeniza em sol monofásico instável que, após repouso, retorna ao sistema trifásico.

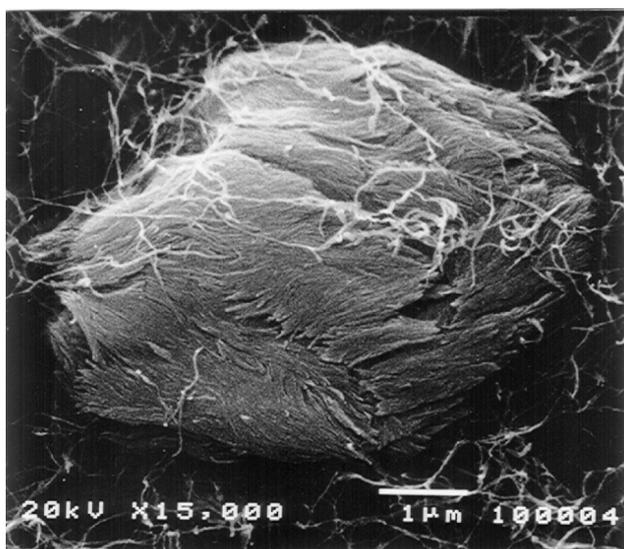


Figura 10: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um cristal coloidal constituído pela ordenação de fibrilas de “Pseudoboemita” depositadas a partir de um sol envelhecido por 500 h a  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  [66, 67].

[Figure 10: SEM micrograph of a colloidal crystal formed by tridimensional ordination of pseudoboehmite fibrils deposited from a sol aged for 500 h at  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  [66, 67].]

Continuando o aquecimento de 500 h até 1000 h, quando as observações foram encerradas, observa-se o seguinte: a) o material de cor branca aumenta em quantidade com o tempo de envelhecimento e deposita; b) desaparece a separação em duas fases líquidas e tem-se uma fase líquida, que é um sol turvo, de cor branca, com aspecto leitoso; c) sóis monofásicos com 1000 h de envelhecimento térmico a  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  passam a ter 8 a 9 g/L de  $\text{AlOOH}$ . A Fig. 11 é o resultado de microscopia eletrônica de transmissão do sol monofásico com 1000 h de envelhecimento térmico, mostrando os feixes de fibrilas. A Fig. 12 é o resultado da microscopia eletrônica de varredura da superfície de uma

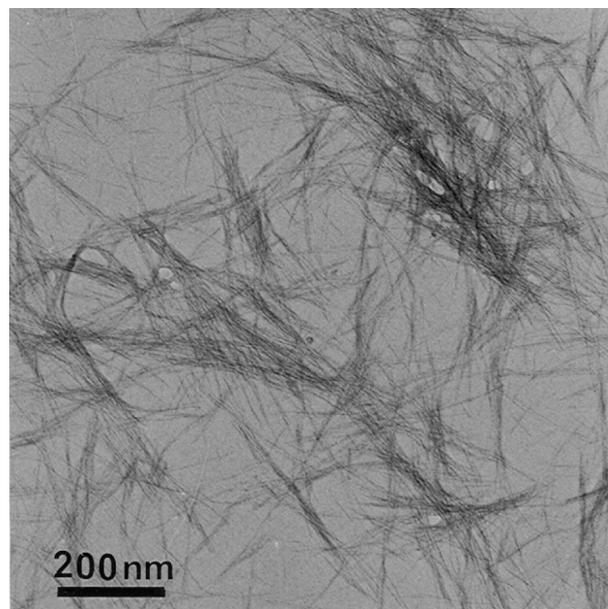


Figura 11: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão das fibrilas do sol monofásico após 1000 h de envelhecimento térmico a  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mostrando aglomeração das fibrilas em feixes.

[Figure 11: Transmission electron microscopy micrograph of the fibrils from the monolayer sol after 1000 h of thermal aging at  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , showing fibril agglomeration into bundles.]

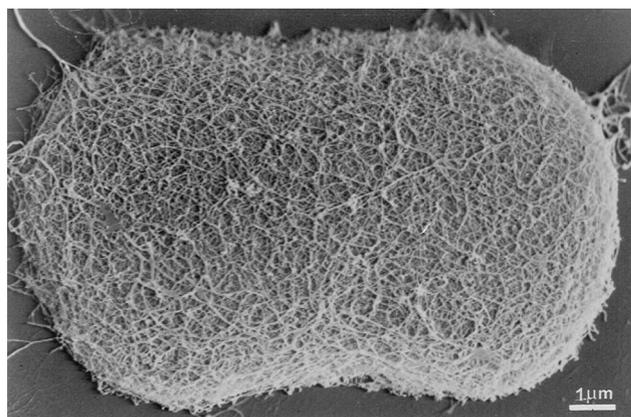


Figura 12: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da superfície de uma gota do sol monofásico com 1000 h, congelada e seca, mostrando o arcabouço tridimensional formado pelas fibrilas [66, 67].

[Figure 12: SEM micrograph of the surface of a microdrop of the monolayer sol, 1000 h aged, frozen and dried, showing the tridimensional network of the fibrils in the sol [66, 67].]

microgota, congelada e seca pelo método do ponto crítico, mostrando o arcabouço tridimensional formado pelo feixe de fibrilas do sol de 1000 h de envelhecimento térmico a  $90\text{ }^{\circ}$  [78, 79]. A organização tridimensional das fibrilas dispersas e em cristais nos três tipos foi descrita em detalhe por microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de varredura por Faria *et al.* [66].

Viscosidade e algumas aplicações dos sóis - Todos os sóis, com qualquer idade de envelhecimento térmico,

apresentaram viscosidade tixotrópica. Foi observado que os sóis contendo 70 g/L de AlOOH, a partir de 8 h de envelhecimento a 90 °C, apresentavam valor da viscosidade aparente de 10 a 15 cP (m.Pa.s) e que esse valor aumentava rapidamente até 48 h, quando atingiu 100 a 105 cP; continuando o aquecimento até cerca de 192 h/200 h, a viscosidade aparente atinge o valor máximo, que é da ordem de 780/800 cP; continuando o aquecimento até 500 h, a viscosidade diminui desde 200 h até valores da ordem de 5 a 7 cP para 500 h de aquecimento do sol monofásico. Essa variação da viscosidade do sol de 70 g/L com o tempo pode ser interpretada como: a) o aumento da viscosidade até um valor máximo após 200 h de aquecimento é devido ao aumento do comprimento das fibrilas; b) admitindo que as fibrilas cresçam linearmente por polimerização por adição, tipo olação ou oxolação [68-70], a 200 °C a polimerização pára e as fibrilas param de crescer; c) com a continuação do aquecimento por mais 200 h, a diminuição da viscosidade é devida à diminuição do teor de fibrilas, causada pela formação e precipitação dos cristais coloidais da Fig. 12.

É importante assinalar o fato de que a rápida elevação da viscosidade nas primeiras 48 h de aquecimento no sol de 70 g/L de AlOOH ocorre também se a concentração for duas ou três vezes maior; nesses casos forma-se uma pasta espessa que trava o agitador. Portanto, para se obter sóis com cerca de 20% de AlOOH [50] para emprego em processo solgel [19], inclusive com nucleação isoestrutural de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [30], a concentração deve ser feita pela evaporação da água, porém evitando o aumento do comprimento das fibrilas e a formação dos cristais coloidais de pseudoboemita fibrilar”.

Para o emprego em cerâmica, catalisadores e ab/adsorventes, os sóis de 24 h e 48 h são os recomendados. A variação de área específica dessas aluminas de transição a partir de sóis de 24 h, 48 h e 168 h com a temperatura até a formação da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está descrita [35, 71]. Um fato interessante a ser assinalado é o de que as áreas específicas das fibrilas de sóis secos como membranas, tendo 24, 48 e 168 h de envelhecimento a 90 °C, foram medidas pelo método BET de adsorção de nitrogênio [35, 71]. Os valores obtidos para as fibrilas foram 313 m<sup>2</sup>/g (24 h), 270 m<sup>2</sup>/g (48 h) e 294 m<sup>2</sup>/g (168 h); isso significa que são “high surface materials” [36], porque a área de superfície específica é maior que 100 m<sup>2</sup>/g. A seguir, os diâmetros médios dos poros foram calculados para as três idades de fibrilas e os valores obtidos foram 24 h (20 Å), 48 h (25 Å), e 168 h (29 e 290 Å). Se as fibrilas de pseudoboemita fosse tubos ocos com diâmetros de ~ 36 Å, esses diâmetros de poros poderiam ser interpretados como diâmetros internos dos tubos das fibrilas de pseudoboemita. Essa é uma hipótese a ser estudada com maiores detalhes. Sóis com 168 h de aquecimento, bifásicos permitem produzir membranas assimétricas e esferas caneladas na superfície, constituídas de pseudoboemita fibrilar ou por  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que são eficientes para a fixação e o crescimento de microorganismos, especialmente levedura de cerveja [72]. A comparação entre fases de transformação térmica de pseudoboemita fibrilar com 168 h de envelhecimento e microcristais de boemita BC sintética hidrotermicamente

com a morfologia de ripas estão descritas [73].

## CONCLUSÕES

Podem ser preparados sóis aquosos de pseudoboemita fibrilar, contendo 70 g/L de AlOOH, pela reação entre alumínio em pó e solução aquosa de ácido acético. Esses sóis são preparados aquecendo os produtos da reação Al(OH)<sub>3</sub> e Al(OH)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>COO a 90 °C ± 2 °C, a volume constante, por tempo variando de 24 h a 192 h. As partículas constituintes desses sóis com diversas idades de envelhecimento são de hidróxido de alumínio cristalino pseudoboemita; elas são estáveis quanto à dissolução em água, recristalização em trihidróxidos de alumínio cristalinos. As partículas ou cristais desses sóis são fibrilas, as fibrilas são flexíveis e seu comprimento aumenta com o tempo de envelhecimento térmico. Exemplificando: 0,53 nm após 24 h, 450 nm após 168 h e 720 nm após 192 h.

Os sóis aquosos apresentam viscosidade tixotrópica crescente até um valor máximo após 192 h de envelhecimento térmico a 90 °C. Os sóis até 72 h de envelhecimento, deixados em repouso à temperatura ambiente, são monofásicos. Os sóis com mais de 72 h até 192 h são bifásicos, se deixados em repouso; retornam a sóis monofásicos instáveis por agitação, que voltam a bifásico com o repouso. Os sóis de 24 h e 48 h são recomendáveis para usos em cerâmica avançada (processo sol/gel nucleado), ab-adsorventes; catálise; aquelas de 168 h para membranas assimétricas para fixação e suporte de crescimento de microorganismos, como levedura de cerveja.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Química Valquiria F. J. Kozievitch pela ajuda na elaboração do manuscrito.

## REFERÊNCIAS

- [1] I. Valetton, Bauxites, Elsevier, Amsterdam, Holanda (1972) 62.
- [2] W. D. Keller, J. F. Westcott, A. O. Bledsol, Clays Clay Min. **2** (1953) 7.
- [3] W. H. Gitzen, Alumina as a Ceramic Material, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, EUA (1970) 4.
- [4] B. C. Lippens, J. J. Steggerda, Active Alumina, em B. G. Linsen, Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts, Academic Press, London, Inglaterra (1970) 180.
- [5] K. Wefers, C. Misra, Oxides and Hydroxides of Aluminium, Alcoa Labs., Alcoa Center, Pennsylvania, EUA (1987) 50.
- [6] D. Papée, R. Tertian, R. Biaï, Bull. Soc. Chim. France **5** (1958) 1301.
- [7] O. Krivoruchko, R. A. Buyanov, N. A. Fedorov, L. M. Plyasova, Russian J. Inorg. Chem. **23** (1978) 988.
- [8] R. Tettenhorst, D. A. Hofmann, Clays Clay Min. **24** (1980) 373.
- [9] H. Souza Santos, A. Vallejo-Freire, P. Souza Santos,

Kolloid Zeit. **133** (1953) 101.

[10] J. Bugosh, Fibrous Alumina Monohydrate and its Production, U.S. Patent 2,915,475 (Dec. 1, 1959).

[11] R. K. Iler, *J. Am. Ceram. Soc.* **44** (1961) 618.

[12] I. Abrams, M. J. D. Low, I & EC Product Research Devel. **8** (1969) 38.

[13] C. Misra, Industrial Alumina Chemicals, Am. Chem. Soc. Monograph **184**, Washington, EUA (1986) 48.

[14] T. A. Rings, Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis, Academic Press, San Diego, EUA (1986) 36.

[15] P. Souza Santos, P. K. Kiyohara, H. Souza Santos, *Bol. Técn. Petrobrás* **41** (1998) 45.

[16] G. H. Schiroky, D. E. Day, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **59** (1980) 718.

[17] S. Jagota, R. Raj, *J. Crystal Growth* **85** (1987) 527.

[18] J. Sappei, D. Goeuriot, F. Thevenot, Y. Laurent, J. Guyader, P. L. Haridon, *J. Eur. Ceram. Soc.* **8** (1991) 257.

[19] D. S. Horn, G. L. Messing, *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (1989) 1719.

[20] A. Y. Chen, J. D. Cawley, *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) 575.

[21] I. P. Kilbride, A. J. Barker, *Brit. Ceram. Trans.* **93** (1994) 187.

[22] S. Ananthakumar, A. R. R. Menon, K. Prabhakaran, K. G. K. Warriar, *Ceram. Int.* **27** (2001) 231.

[23] A. C. Pierre, D. R. Ulmann, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **32** (1984) 119.

[24] K. Strenge, U. Bollmann, *Colloids Surfaces* **57** (1991) 139.

[25] D. Mishra, S. Anand, R. K. Panda, *Mater. Letters* **42** (2000) 38.

[26] A. R. Boccaccini, C. Kaya, *Ceram. Int.* **28** (2002) 893

[27] R. Petrovic, S. Milonjic, V. Jokanovic, L. Kostic-Gvozdenovic, I. Petrovic-Prelevic, D. Janackovic, *Powder Technol.* **133** (2003) 185.

[28] S. J. Wilson, *Miner. Mag.* **43** (1979) 301; *J. Sol. State Chem.* **30** (1979) 247.

[29] S. J. Wilson, M. H. Stacey, *J. Coll. Interf. Sci* **82** (1981) 507.

[30] M. Kuragai, G. L. Messing, *J. Am. Ceram. Soc.* **68** (1985).

[31] H. Souza Santos, P. Souza Santos, *Mater. Lett.* **13** (1992) 175.

[32] H. Souza Santos, P. K. Kiyohara, P. Souza Santos, *Ceram. Int.* **20** (1994) 175

[33] P. Souza Santos, P. K. Kiyohara, H. Souza Santos, *Mater. Res. Bull.* **37** (1996) 799.

[34] V. F. J. Kozievitch, G. A. Rocha, W. S. Maia, H. Souza Santos, P. K. Kiyohara, A. C. V. Coelho, P. Souza Santos, *Mater. Sci. Forum* **498/499** (2005) 658.

[35] A. C. V. Coelho, G. A. Rocha, P. Souza Santos, H. Souza Santos, P. K. Kiyohara, *Revista Matéria* **13** (2008) 329.

[36] R. K. Oberlander, Aluminas for Catalysts - Their Preparation and Properties, in B. E. Leach, *Appl. Ind. Catalysis*, vol.3, Academic Press, Orlando, Florida, EUA (1984) 63.

[37] I. I. M. Tijburg, J. W. Gens, H. W. Zandbergen, *J. Mater. Sci.* **26** (1991) 6479.

[38] T. L. Hong, H. T. Liu, C. T. Yeh, S. H. Chen, F. C. Sheu, L. J. Lev, C. I. Wang, *Appl. Catalysis A: General* **158** (1997) 257, citando: T. Y. Chou, C. H. Leu, C. T. Yeh, *Catal. Today* **26** (1995) 53.

[39] A. F. M. Leenaars, K. Keizer, A. J. Burggraaf, *J. Mater. Sci.* **19** (1984) 1077.

[40] B. Djuricic, S. Pickering, D. McGarry, P. Tambuyser, P. Thomas, *J. Mater. Sci.* **34** (1999) 1911.

[41] J. Li, X. Wang, L. Wang, Y. Hao, Y. Huang, Y. Zhang, X. Sun, X. Liu, *J. Membrane Sci.* **275** (2006).

[42] R. A. Shelleman, G. L. Messing, M. Kumagai, *J. Non-Cryst. Solids* **82** (1986) 277.

[43] R. A. Shelleman, G. L. Messing, *J. Am. Ceram. Soc.* **71** (1988) 317.

[44] X. Yang, A. C. Pierre, D. R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids* **100** (1988) 371.

[45] L. Pach, R. Roy, S. Komarnemi, *J. Mater. Res.* **5** (1990) 278.

[46] Z. Hrabe, S. Komarnemi, L. Pach, R. Roy, *J. Mater. Res.* **7** (1992) 444.

[47] Z. Hrabe, O. M. Spaldon, L. Pach, J. Kozankova, *Mater. Res. Bull.* **27** (1992) 397.

[48] E. Morgado, Y. L. Lam, S. M. Menezes, L. F. Nazar, *J. Coll. Interf. Sci.* **176** (1995) 432.

[49] L. Baca, J. Plewa, L. Pach, J. Opfermann, *J. Thermal Anal. Cal.* **66** (2001) 803.

[50] J. D. F. Ramsay, S. R. Daish, C. J. Wright, *Disc. Faraday Soc.* **62** (1982) 65.

[51] T. P. Meloy, Physicochemical Properties Relating to Shape, in J. K. Beddow, T. P. Meloy, *Advanced Particulate Morphology*, CRC Press, Boca Raton, Florida, EUA (1997) 97.

[52] C. Orr, Physical Characterization Techniques for Particles, in G. Y. Onoda, L. L. Hench, *Ceramic processing before firing*, John Wiley, Chichester, EUA (1978) 49.

[53] D. W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering*, 2<sup>a</sup> Ed., Marcel Dekker, New York, EUA (1992) 447.

[54] J. Y. C. Ching, L. C. Klein, *J. Am. Ceram. Soc.* **71** (1988) 83.

[55] J. Y. C. Ching, L. C. Klein, *J. Am. Ceram. Soc.* **71** (1988) 86.

[56] W. L. Davidson, X-Ray diffraction methods as applied to powders and metals, em W.G. Berl, *Physical Methods in Chemical Analysis*, vol 1, Academic Press, New York, EUA (1950) 66.

[57] G. W. Brindley, T.C. Simonton, *Clays Clay Min.* **32** (1984) 235.

[58] C. Tchoubar, A. Oberlin, *J. Microscopie* **2** (1963) 415.

[59] D. Aldcroft, G. C. Bye, C. A. Hughes, *J. Appl. Chem.* **19** (1969) 167.

[60] W. J. McHardy, A. P. Thompson, *Miner. Mag.* **38** (1972) 358.

[61] H. Elderfield, J. D. Hem, *Miner. Mag.* **39** (1973) 89.

[62] G. C. Bye, J. G. Robinson, *J. Appl. Chem. Biotechn.* **24** (1974) 633.

- [63] C. J. Cerna, J. L. White, S. L. Hem, *Clays Clay Min.* **25** (1977) 384.
- [64] H. Freundlich, *Colloid Capillary Chemistry*, Dutton, New York, EUA (1992) 390.
- [65] H. Freundlich, *Sols with Non-Spherical Particles*, em H. N. Holmes, *Colloid Symp. Monograph*, n. 2, Chemical Catalog, New York, EUA (1925) 46.
- [66] F. P. Faria, “Arranjo tridimensional de fibrilas em sóis de pseudoboemita observado por técnicas de criofratura e de secagem pelo método do ponto crítico”, Diss. Mestrado, Dep. de Eng. Química, Escola Politécnica da Universidade de S. Paulo, S. Paulo, SP (1994).
- [67] F. P. Faria, P. Souza Santos, H. Souza Santos, *Mater. Chem. Phys.* **76** (2002) 267.
- [68] C. L. Rollison, Anion Penetration, in J. Bailar, *The Chemistry of Coordination Compounds*, John Wiley, New York, EUA (1958) 459.
- [69] P. Souza Santos, “Estudo, ao microscópio eletrônico, da precipitação e do envelhecimento de hidróxido de alumínio coloidal”, Tese de Doutorado, Dep. Eng. Química, Escola Politécnica da Universidade de S. Paulo (1958).
- [70] J. P. Jolivet, *Metal Oxide Chemistry and Synthesis*, John Wiley, Chichester, EUA (2000) 75.
- [71] G. A. Rocha, “Estudo comparativo entre aluminas preparadas a partir de diferentes precursores de boemita”, Diss. Mestrado, Dep. Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de S. Paulo, S. Paulo, SP (2004)
- [72] P. K. Kiyohara, U. A. Lima, H. Souza Santos, P. Souza Santos, *Braz. J. Microbiology* **34** (2003) 129.
- [73] H. Souza Santos, *Acta Microscópica* **7** (1998) 1. (*Rec.* 25/04/2008, *Ac.* 15/08/2008)