

TIAGO SOMOLANJI TREVISANI

**SÍNTESES DE ALUMINAS A PARTIR DE
PRECURSORES DE SULFATO DE ALUMÍNIO**

Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo no Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

São Paulo

2004

Aos meus pais, a Paula e ao Toninho, que têm sido a razão para o meu aperfeiçoamento técnico e pessoal. Desejo que minha dívida com vocês seja inestimável e inesgotável.

AGRADECIMENTOS

Ao amigo e orientador Prof. Dr. Antonio Carlos Vieira Coelho pelas diretrizes seguras, por toda a dedicação, pela paciência e compreensão e pelos conselhos e ensinamentos úteis em todo momento.

A técnica do Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, Valquíria F.J. Kozievitch, pelos conhecimentos passados e pela incomparável ajuda, pela paciência e dedicação na realização da parte experimental desse trabalho.

Agradecimentos ao Prof. Pêrsio de Souza Santos pela colaboração, ajuda, conhecimentos e incentivos à conclusão desse trabalho.

À Prof.^a Dr.^a Helena de Souza Santos e ao Prof. Dr. Pedro K. Kiyohara pela colaboração gentilmente cedida, pela realização de micrografias obtidas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da USP.

Aos meus pais, pelo incentivo, carinho e apoio aos meus estudos e pela maravilhosa motivação.

À Paula, pela compreensão e incentivo à realização desse trabalho.

Enfim, a todos aqueles que contribuíram para a conclusão do trabalho. Obrigados a todos.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO DO TRABALHO DE FORMATURA	4
3. REVISÃO DE LITERATURA	5
3.1 Óxidos e hidróxidos de alumínio	5
3.2 Oligômero de alumínio: o composto chamado Al_{13}	10
3.3 Sulfatos de alumínio como precursores de aluminas	16
4. MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1 Materiais	24
4.2 Método de síntese do pó de sulfato básico de alumínio	25
4.2.1 Método de síntese da solução contendo Al_{13}	25
4.2.2 Precipitação da solução contendo Al_{13}	26
4.2.3 Descrição global do método de síntese	27
4.3 Calcinação	29
4.4 Caracterização dos pós obtidos	29
4.4.1 Análise Termo-Gravimétrica (ATG)	29
4.4.2 Difração de raios-X	29
4.4.3 Determinação de área específica	30
4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	31
5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO	32
5.1 Curva de Análise Termo-Gravimétrica (ATG)	32
5.2 Difração de raios-X	33
5.3 Área Específica	37
5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	39
6. CONCLUSÕES	42
7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	43
8. REFERÊNCIAS	44

LISTA DE TABELAS E FIGURAS

Tabela I – Diagrama de blocos apresentando possibilidades de usos industriais de aluminas e seus compostos correlatos (oxi-hidróxidos e hidróxidos) (BAUMGARDNER, 1990).....2

Tabela II – Resumo das fichas ICDD de aluminas de transição (γ , δ e θ) e da alumina alfa.37

Tabela III- Valores de Área Específica, Volume de Poros (total) e Diâmetro Médio dos Poros, em função da temperatura de calcinação.....38

Figura 1 – Representação esquemática das transformações que ocorrem por meio de tratamentos térmicos de hidróxidos e oxi-hidróxidos de alumínio e de aluminas de transição (reproduzida de WEFERS E MISRA, 1987).....9

Figura 2 – Representação esquemática das rotas de transformações térmicas de hidróxidos e de oxi-hidróxidos de alumínio e aluminas de transição, resultando em alumina-alfa (GOODBOY e DOWNING, 1990).....10

Figura 3 - Estrutura proposta para o íon $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, um alumínio central em coordenação tetraédrica, circundado por doze alumínios em coordenação octaédrica, ligados por arestas comuns (adaptado por VIEIRA COELHO, 1991).....12

Figura 4 - Composição das espécies Al_{13} , $Al_{monomérico}$, $Al_{polimérico}$ na solução de cloreto de alumínio em função da basicidade (relação OH/Al^{3+}). ($C_{Al} = 0,1 M$) (adaptada de STERTE, 1988).....14

Figura 5 – Distribuição das espécies hidrolizadas em função da basicidade (relação OH/Al^{3+}) ($\text{Al}_T=0,1 \text{ M}$; 25°C) (reproduzida de BI *et al.*, 2004).....14

Figura 6 – Composição das espécies Al_{13} , $\text{Al}_{\text{monomérico}}$ e $\text{Al}_{\text{polimérico}}$ da solução hidrolizada de cloreto de alumínio ($\text{C}_{\text{Al}} = 1,3\text{M}$ e $\text{OH}/\text{Al}^{3+} = 2,15$) em função da temperatura de preparação (adaptada de STERTE, 1988).....15

Figura 7 – 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 (reproduzida de TSUCHIDA *et al.*, 1995).....19

Figura 8 – Curvas de análise térmica (ATG e ATD) 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 $\text{AlCl}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($R=2,5$), 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 $10^\circ\text{C}/\text{min}$. As curvas de espectrometria de massa foram obtidas com o uso de um fluxo de uma mistura de gases (Ar , $79\text{cm}^3/\text{min}$ + O_2 , $21\text{cm}^3/\text{min}$) (reproduzida de TSUCHIDA *et al.*, 1995).....20

Figura 9 – Micrografia eletrônica 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 . (reproduzida de TSUCHIDA *et al.*, 1995).....21

Figura 10 – 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 5h; (c) cristais com formato de prismas retangulares; (d) cristais tetraédricos (reproduzida de WANG e MOHAMMED, 1999).....	22
Figura 11 – Curva de difração de raios-X de sulfato de Al_13 (precipitado a partir de sulfato de sódio) de morfologia tetraédrica (reproduzida de WANG e MOHAMMED, 1999).....	23
Figura 12 – Curvas de análise termo-gravimétrica indicativas dos processos de decomposição de sulfato de Al_13 e de oxalato de Al_13 . (reproduzida de WANG e MOHAMMED, 1999).....	23
Figura 13 – Fluxograma da síntese e precipitação de sulfato de Al_13	28
Figura 14 – (a) Curva de análise termo-gravimétrica (ATG) de sulfato de Al_13 . (b) Curva da derivada primeira da curva de análise termo-gravimétrica (DTG). Os cristais de sulfato analisados foram obtidos a partir do sistema $AlCl_3-(NH_4)_2SO_4$ ($OH^-/Al^{3+}=2,5$; $SO_4/Al_{3+}=1,0$), depois de dois dias de envelhecimento dos cristais na solução-mãe.	32
Figura 15 – Curva de difração de raios-X do pó sulfato de Al_13 . Os cristais de sulfato analisados foram obtidos a partir do sistema $AlCl_3-(NH_4)_2SO_4$ ($OH^-/Al^{3+}=2,5$; $SO_4/Al_{3+}=1,0$), depois de dois dias de envelhecimento dos cristais na solução-mãe.....	34
Figura 16 – Curva de difração de raios-X do pó sulfato de Al_13 calcinado a $780^{\circ}C$ ao ar por 24h.....	34

Figura 17 – Curva de difração de raios-X do pó sulfato de Al_13 calcinado a $900^{\circ}C$ ao ar por 24h.....	35
Figura 18 – Curva de difração de raios-X do pó sulfato de Al_13 calcinado a $1000^{\circ}C$ ao ar por 24h.....	35
Figura 19 – Curva de difração de raios-X do pó sulfato de Al_13 calcinado a $1100^{\circ}C$ ao ar por 24h.	36
Figura 20 – Variação da área específica (m^2/g) com a temperatura de calcinação....	39
Figura 21 – MEV do sulfato de Al_13 com aumento de 600 vezes.....	40
Figura 22 – MEV do sulfato de Al_13 com aumento de 1800 vezes.....	41
Figura 23 – MEV do sulfato de Al_13 com aumento de 3000 vezes.....	42

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

USP – Universidade de São Paulo

EPUSP – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

IFUSP – Instituto de Física da Universidade de São Paulo

LMPSol - Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos

$Al_{13} - [AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$.

1. INTRODUÇÃO

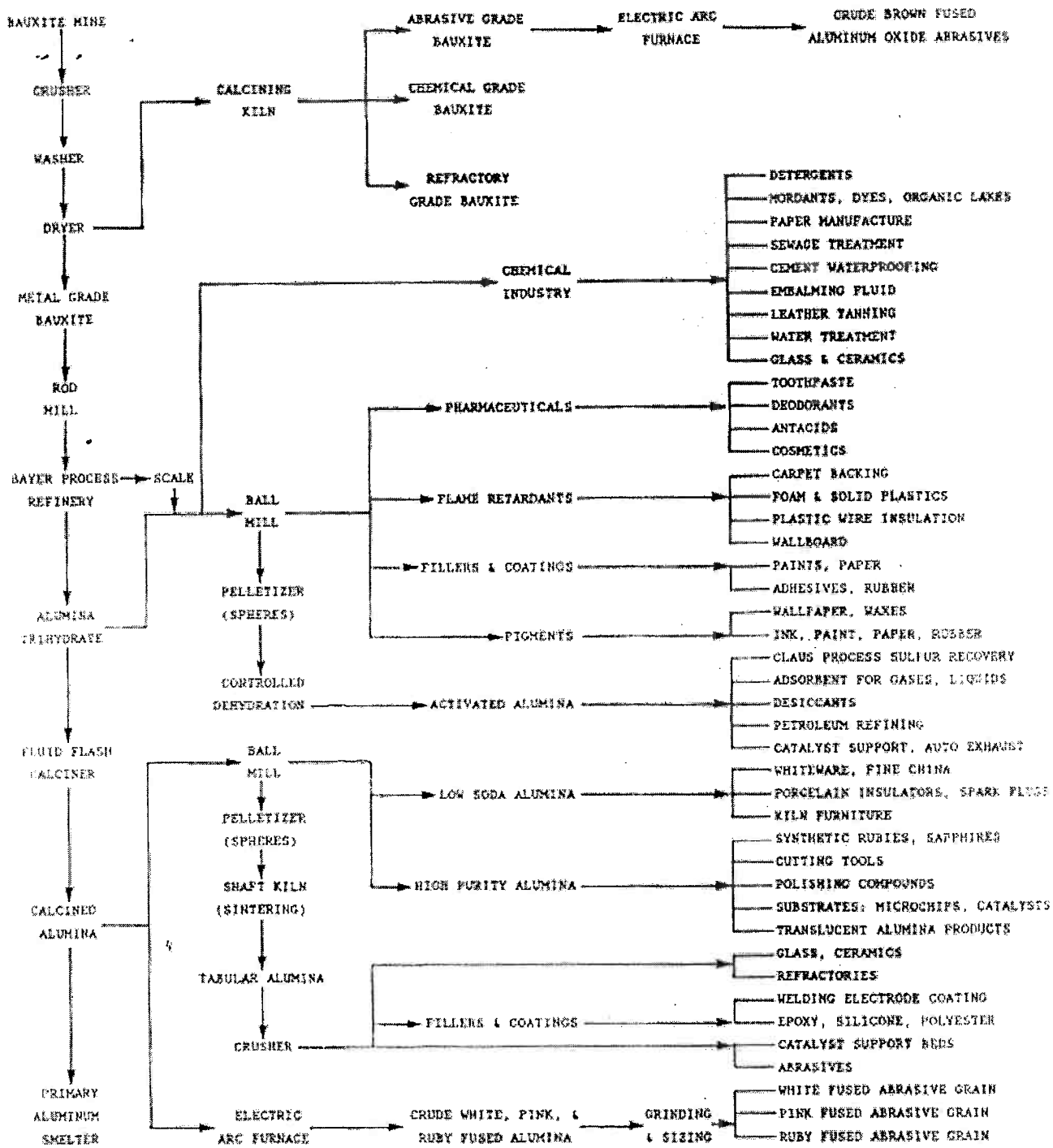
Há mais de meio século, a síntese de hidróxidos e óxidos de alumínio, usando matérias-primas nacionais com alto grau de pureza, vem sendo tema de pesquisa desenvolvido na Escola Politécnica da USP (pelo Grupo de Química Industrial, grupo de pesquisa que deu origem ao Laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos – LMPSol), conjuntamente com o Laboratório de Microscopia Eletrônica, Departamento de Física Geral do Instituto de Física da USP -IFUSP (SOUZA SANTOS *et al.*, 1953).

A pesquisa em aluminas, desenvolvida ao longo de décadas na EPUSP, ainda se justifica, uma vez que os óxidos de alumínio (e também seus hidróxidos) tem ampla gama de aplicações nos mais variados campos industriais. As aluminas (de fórmula química Al_2O_3), os tri-hidróxidos ($Al(OH)_3$) e oxi-hidróxidos ($AlOOH$) de alumínio podem apresentar diferentes estruturas cristalinas e diferentes morfologias; essa diversidade de materiais apresenta também uma grande diversidade de propriedades, podendo portanto ter aplicações em diversas áreas industriais: suportes de catalisadores e microorganismos; adsorventes industriais; matérias-primas cerâmicas, em cerâmica branca e abrasivos; cargas em polímeros e tintas; produtos farmacêuticos e cosméticos; retardantes de chama. Esses usos são possíveis devido às suas propriedades particulares que combinam alta estabilidade térmica com grande área específica e resistência mecânica, com o fato de suas propriedades ácido-base e porosidade poderem variar muito amplamente. Um quadro que resume as potencialidades de utilização de hidróxidos, oxi-hidróxidos e óxidos de alumínio é dado na Tabela 1.

A pesquisa que é objeto do presente Trabalho de Formatura tem como objetivo a síntese e caracterização de pós de aluminas que possam ter potencial de

aplicação industrial. Esses pós foram produzidos a partir de oligômeros de alumínio, sintetizados através da hidrólise parcial de soluções de cloreto de alumínio com o uso de NaOH como base, posteriormente precipitados com sulfato de amônio. A esses pós chamaremos neste trabalho de precursores. As aluminas foram produzidas pela calcinação ao ar dos pós precursores, em diversas temperaturas definidas a partir dos resultados de análise termo-gravimétrica.

Tabela 1 – Diagrama de blocos apresentando possibilidades de usos industriais de aluminas e seus compostos correlatos (oxi-hidróxidos e hidróxidos) (BAUMGARDNER, 1990).



2. OBJETIVOS DO TRABALHO

Os objetivos específicos deste trabalho são:

1. A síntese de pó precursor, a partir de oligômeros de alumínio obtidos da hidrólise parcial de cloreto de alumínio com soda cáustica (soluções contendo o íon de Keggin, Al_{13}), precipitados com sulfato de amônio.
2. Preparação de aluminas de transição obtidas pela calcinação do pó precursor a 780°C, 900°C, 1000°C e 1100°C, por um tempo de 24 h.
3. A caracterização dos pós obtidos (precursor e aluminas obtidas por calcinação).

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Óxidos e hidróxidos de alumínio

Alumínio, oxigênio e hidrogênio podem se combinar formando três compostos cristalinos: Al_2O_3 , AlOOH e $\text{Al}(\text{OH})_3$. Além disso, por causa da sua disponibilidade e propriedades químicas especiais, o Al está presente em soluções de solos e em águas na forma de monômeros, polímeros, sol/gel e sedimentos, dependente tanto da composição da fase mineral, da saturação básica de solo, do pH, adsorção, quanto da complexação com diferentes ligantes orgânicos e inorgânicos.(BI *et al.*,2004). Neste trabalho, somente será feita uma breve revisão sobre as várias formas de compostos cristalinos de alumínio, oxigênio e hidrogênio.

Existem várias formas de hidróxidos de alumínio cristalinos: baierita, gibbsite, nordstrandita, doleita, diásporo, boemita, e todita. A seguir, uma breve descrição de cada uma dessas formas cristalinas é apresentada (WEFERS, 1990).

A *baierita*, também chamada de $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$, é raramente encontrada na natureza. Esse tri-hidróxido é comercialmente produzido e é utilizado como precursor de catalisadores, substratos ou adsorventes que necessitem ter um baixo teor de sódio, e pode ser produzido de diversas formas:

- Reação de alumínio metálico, amalgamado, em água pura à temperatura ambiente;
- Neutralização de soluções de sais de alumínio com o uso de hidróxido de amônio, em temperaturas abaixo de 325K, seguida de envelhecimento da solução a pH 8-9;

- Neutralização de soluções saturadas de aluminato de sódio com CO_2 ;
- Hidrólise de soluções de alcóxidos de alumínio em temperaturas abaixo de 310K.

A *gibbsite* é também um tri-hidróxido $\text{Al}(\text{OH})_3$ e também é chamada de γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$. Ao contrário da baierita, é encontrada em grandes quantidades na natureza em bauxitos, em solos tropicais e em argilas. A gibbsite é um dos principais constituintes de bauxitos que são processados pelo processo Bayer para a produção de aluminas e de alumínio.

A *nordstrandita* também é um tri-hidróxido, e não é encontrada em abundância na natureza, embora algumas ocorrências sejam mencionadas na literatura, em solos tropicais. A literatura menciona que nordstrandita bastante pura pode ser preparada:

- Pela reação seja de alumínio metálico, seja de géis de hidróxidos de alumínio não cristalinos, seja de soluções contendo compostos hidrolizáveis de alumínio, com alquilenodiaminas;
- Método pss (ANTUNES *et al.*, 2002).

A *doileite* é um tri-hidróxido, descrito na literatura em 1985, a partir de ocorrências naturais em Québec (Canadá). É um mineral existente em pequena quantidade no mundo, e a sua própria existência como um quarto tipo de tri-hidróxido, de estrutura cristalina intermediária entre as estruturas da gibbsite e da nordstrandita, ainda é discutida (WEFERS e MISRA, 1987).

O *diásporo* é um oxi-hidróxido (também chamado de α - AlOOH), que pode ser encontrado na natureza em depósitos de bauxitos geologicamente antigos e em

alguns depósitos de argilas aluminosas. Esse mineral pode ser utilizado como matéria-prima para produção industrial de alumina e alumínio. No entanto, o seu uso industrial foi praticamente abandonado devido à abundância de depósitos de bauxitos ricos em gibsita, que podem ser processados em condições mais simples. A literatura menciona que esse oxi-hidróxido pode ser sintetizado em condições hidrotermais.

A *boemita* também é um oxi-hidróxido (também chamada de γ -AlOOH), e pode ser encontrada na natureza em bauxitos geologicamente mais recentes do que os depósitos onde se encontra o diásporo. A boemita pode ser sintetizada facilmente:

- Pelo tratamento hidrotermal a 375K de tri-hidróxidos de alumínio ou de alumínio metálico hidrolizado;
- Pelo aquecimento de partículas de gibsita, ao ar, na faixa de 380 a 575K.

A *todita* é um oxi-hidróxido de alumínio de composição $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, cuja existência foi mencionada na literatura, mas sem importância industrial, uma vez que nenhum uso comercial foi relatado a nosso conhecimento até o momento.

Além desses compostos cristalinos, existe também um tipo de hidróxido similar à boemita, com uma curva de difração de raios-X apresentando bandas nas posições dos picos característicos de uma boemita bem cristalizada. Esse hidróxido é chamado de "*pseudoboemita*", ou "Pseudoboemita fibrilar". A pseudoboemita é o resultado da reação de policondensação do hidróxido de alumínio não-cristalino (isto é "amorfo" à difração de raios-X e de elétrons), de fórmula química $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ (SOUZA SANTOS, 1985). Esse é um composto bifuncional; e 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 foi objeto de um estudo recente no LMPSol (ROCHA, 2004).

A desidroxilação térmica de alguns dos hidróxidos mencionadas produz aluminas cristalinas. Algumas dessas aluminas transformam-se, pelo aquecimento, em outras aluminas, por meio de transformação de fase: são as chamadas *aluminas de transição*. Acima de 1000°C, todas elas se transformam em uma alumina que tem a estrutura cristalina do mineral Coríndon (Souza Santos, 1984): a alumina-alfa. Todas essas aluminas, tanto o coríndon (a alumina-alfa), quanto as aluminas de transição, são identificadas por letras gregas: alfa(α), gama (γ), delta (δ), teta (θ), capa (κ), qui (χ), eta (η), rô (ρ) (STUMPF *et al.*, 1950; WEFERS e MISRA, 1987; WEFERS, 1990). As estruturas cristalinas de todas essas aluminas de transição são descritas no trabalho de Weferes e Misra (1987). A Figura 1 apresenta, de forma esquemática, as transformações que ocorrem pelo tratamento térmico de tri-hidróxidos e oxi-hidróxidos de alumínio, bem como de aluminas de transição, até que seja atingida a forma estável, a alumina-alfa.

As aluminas de transição mencionadas acima que tem ampla aplicação industrial, principalmente em processos industriais que envolvam adsorção e em processos catalíticos, principalmente devido à sua área específica elevada - áreas ao redor de 100 m²/g (ROCHA, 2004); aluminas com área específica elevada são chamadas correntemente de *aluminas ativadas* (Patente da ALCOA). Historicamente, as aluminas ativadas eram genericamente chamadas simplesmente de alumina-gama, o que causou muita confusão entre a literatura técnica e a literatura científica, uma vez que uma alumina de transição pode ser um sólido ativo (ou seja, apresentar área específica elevada) e ter a estrutura de uma outra alumina de transição que não a alumina-gama. Atualmente, todas as aluminas da série de aluminas de transição são chamadas, corretamente, de aluminas ativadas (GOODBOY e DOWNING, 1990).

A atividade catalítica que apresentam as aluminas de transição não, no entanto, devida somente à área específica elevada que apresentam. A atividade é devida também aos defeitos cristalinos que apresentam todas as aluminas de transição; nem a alumina-alfa, nem os tri-hidróxidos e oxi-hidróxidos cristalinos são cataliticamente ativos (WEFERS e MISRA, 1987).

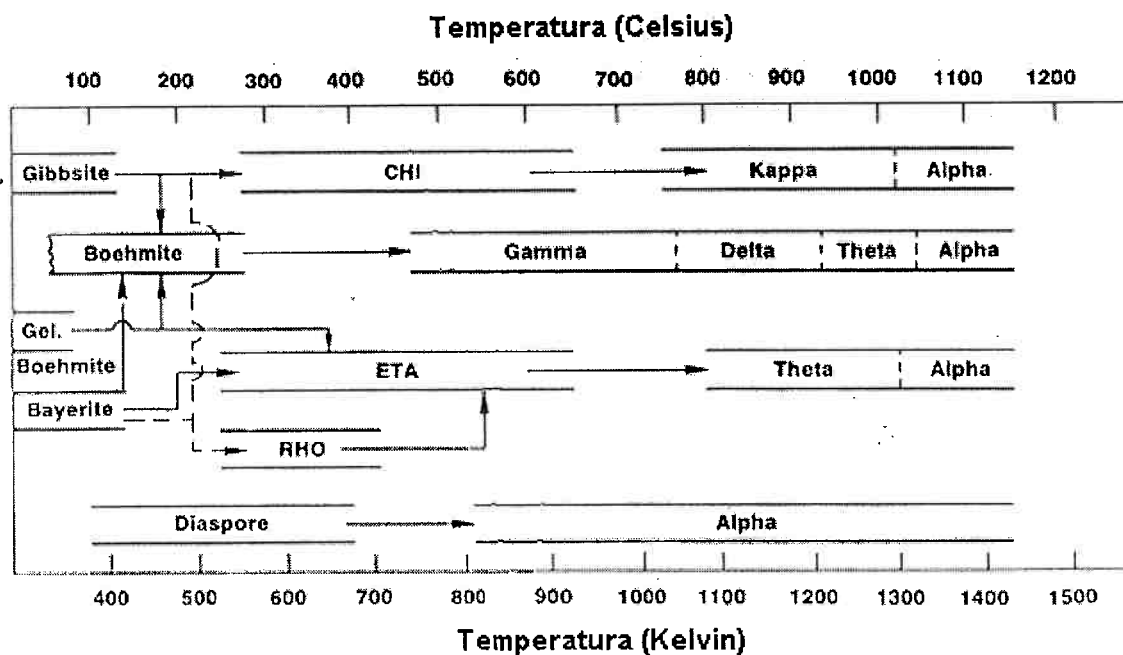


Figura 1 – Representação esquemática das transformações que ocorrem por meio de tratamentos térmicos de hidróxidos e oxi-hidróxidos de alumínio e de aluminas de transição (reproduzida de WEFERS E MISRA, 1987).

A alumina-alfa é a fase termodinamicamente mais estável das aluminas. Todos os hidróxidos, oxi-hidróxidos e aluminas de transição, se aquecidos acima de 1200°C, resultam em alumina-alfa, conforme pode ser visto no esquema da Figura 1 e no esquema da Figura 2, apresentado a seguir. A alumina-alfa tem uma vasta gama de aplicações industriais, como por exemplo: guias de fios, na indústria têxtil; produtos isolantes elétricos; velas para motores à explosão; produtos refratários; matéria-prima para cerâmicas de mesa finas; matéria-prima para vidros ópticos;

abrasivos (monolíticos ou na forma de pós); substrato para circuitos eletrônicos; cargas em polímeros e em mármore sintético; suporte de catalisadores (HART, 1990). Ao lado dessas aplicações, continuamente novas aplicações são estudadas e desenvolvidas, como por exemplo, é o caso da potencialidade de emprego de esferas ocas de alumina para imobilização de células de leveduras para a fermentação alcoólica (SOUZA SANTOS *et al.*, 1998; KIYOHARA *et al.*, 2003).

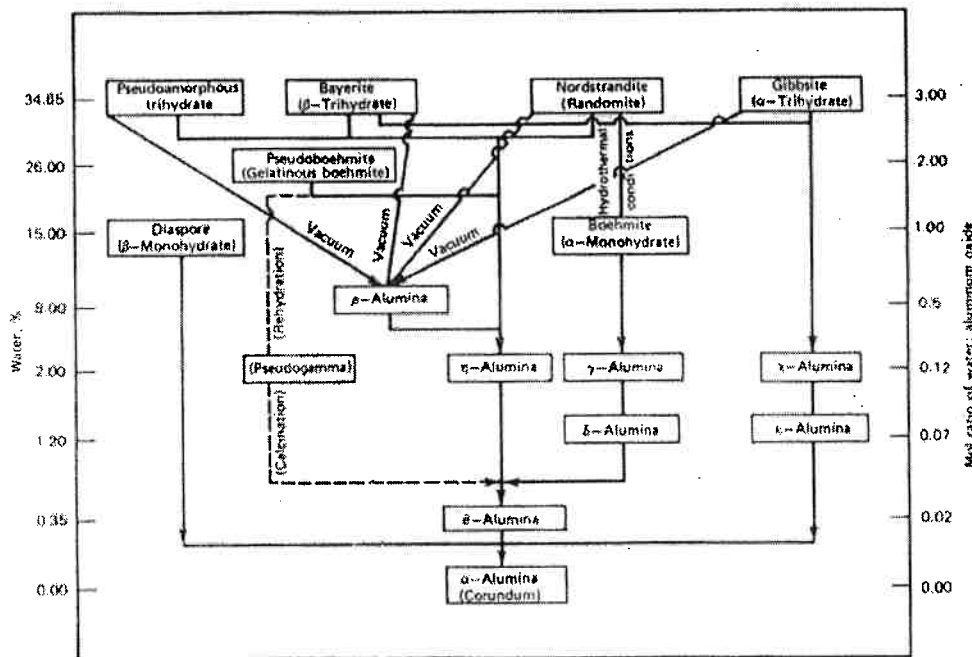


Figura 2 – Representação esquemática das rotas de transformações térmicas de hidróxidos e de oxi-hidróxidos de alumínio e aluminas de transição, resultando em alumina-alfa (GOODBOY e DOWNING, 1990).

3.2 Oligômero de alumínio: o composto chamado Al_{13}

O cátion Al^{3+} em solução pode ser parcialmente hidrolizado, dando origem a espécies catiônicas oligoméricas contendo um número determinado de átomos de alumínio. Um desses oligômeros é o chamado " Al_{13} ": o cátion

$[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$. Esse cátion tem sido referido na literatura como “íon de Johansson” ou “íon de Keggin”. Johansson *et al.* (1960) foram os primeiros a identificar a espécie polimérica Al_{13} , que consiste de um alumínio central em coordenação tetraédrica, circundado por doze alumínios em coordenação octaédrica, ligados por arestas comuns (Figura 3).

Soluções contendo o Al_{13} são preparadas através da hidrólise básica da solução de cloreto de alumínio ou de nitrato de alumínio, adicionando-se uma base a essas soluções em razões molares OH^-/Al^{3+} de até 2,5 (VIEIRA COELHO, 1991) ou então pela dissolução de alumínio em pó em cloreto de alumínio. Esse último tipo de solução é conhecido como clorohidrato ou como cloridrol e encontra-se comercialmente disponível (KLOPROGGE, 1992), por exemplo, como ingrediente do desodorante.

O Al^{3+} pode ser extensivamente hidrolisado, sem ocorrer precipitação, até razões OH^-/Al^{3+} de 2,5, porém a hidrólise do Al^{3+} só ocorre em pH superior a 3,0 (VIEIRA COELHO, 1991). A forte tendência do Al^{3+} de se hidrolisar ocorre devido ao seu pequeno raio iônico e à sua carga elétrica elevada. Em solução, o Al^{3+} se encontra coordenado com seis moléculas de água, $Al(H_2O)_6^{3+}$, que serão polarizadas por sua carga.

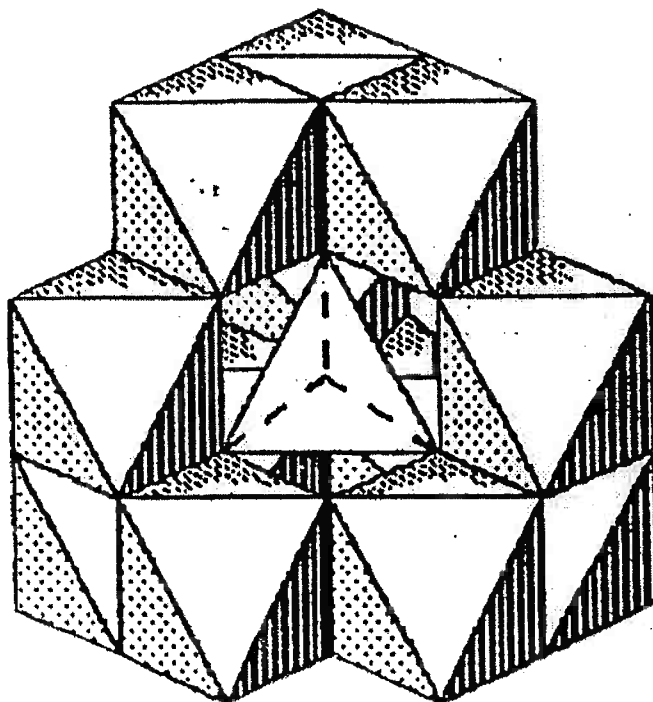
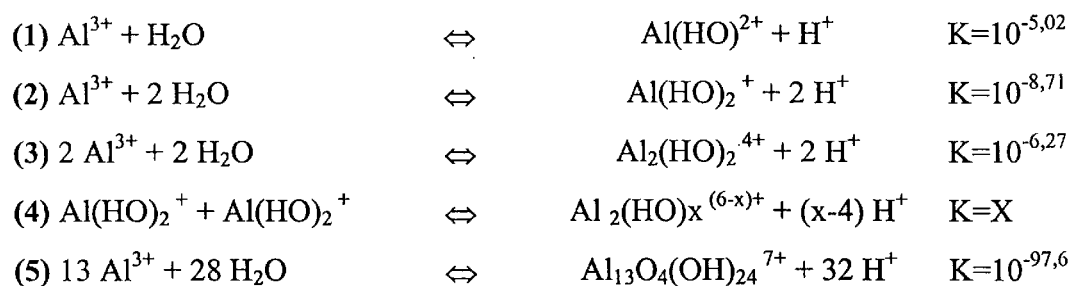


Figura 3 - Estrutura proposta para o íon $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, um alumínio central em coordenação tetraédrica, circundado por doze alumínio em coordenação octaédrica, ligados por arestas comuns (adaptado por VIEIRA COELHO, 1991).

BOTTERO *et al.* (1980) propuseram o seguinte esquema de hidrólise do cloreto de alumínio em solução:



À medida que a base é adicionada, ocorre o deslocamento do equilíbrio para a direita. Para razão $OH^-/Al^{3+} > 2,3$ observa-se um aumento repentino da turbidez devido a formação de $Al(OH)_3$ (BOTTERO *et al.*, 1982):



Segundo STERTE (1988) os cátions monoméricos são as espécies majoritárias em soluções com razão $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ menores que 1,5. Os íons Al_{13} são encontrados em soluções com razão $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ a partir de 0,3; no entanto, a quantidade relativa das espécies Al_{13} depende da razão $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ e do método de preparação. Nas razões $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ mais elevadas formam-se espécies poliméricas (Al_{poli}) de peso molecular maior que o do Al_{13} ; as estruturas e a formação dessas espécies são objeto de estudos desde a década de 1980, tendo continuado a despertar o interesse dos pesquisadores até o momento (ALLOUCHE *et al.*, 2000; ALLOUCHE e TAULELLE, 2003; WANG *et al.*, 2003; BI *et al.*, 2004). As Figuras 4 e 5 mostram a concentração das espécies monoméricas, poliméricas e do Al_{13} nas soluções de cloreto de alumínio em função da basicidade (relação $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$), conforme mencionado nos trabalhos de STERTE (1988) e BI *et al.* (2004). Nessas figuras pode ser observada a concordância dos resultados apresentados, indicando que a obtenção da maior quantidade de Al_{13} se dá em sínteses onde $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ está em torno de 2,0.

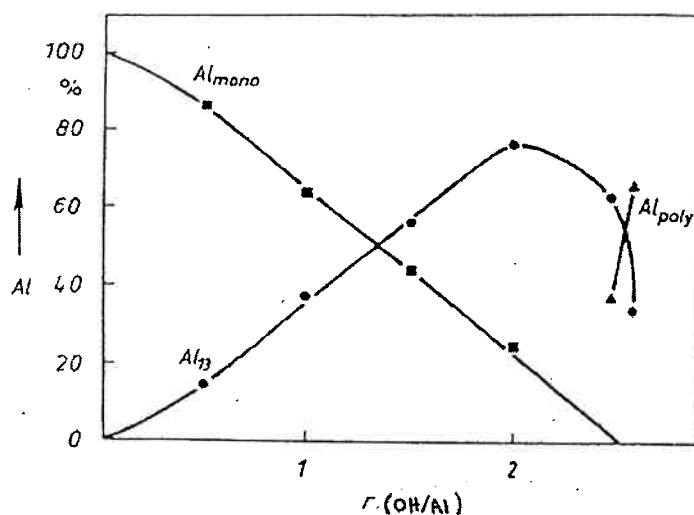


Figura 4 - Composição das espécies Al_{13} , $\text{Al}_{\text{monomérico}}$, $\text{Al}_{\text{polimérico}}$ na solução de cloreto de alumínio em função da basicidade (relação $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$) ($C_{\text{Al}} = 0,1 \text{ M}$) (adaptada de STERTE, 1988).

A temperatura de envelhecimento (Figura 6) também influencia a concentração das espécies nas soluções hidrolisadas de cloreto de alumínio. A formação do Al_{13} é favorecida por temperaturas mais baixas, enquanto que espécies mais polimerizadas são formadas em temperaturas maiores (STERTE, 1988).

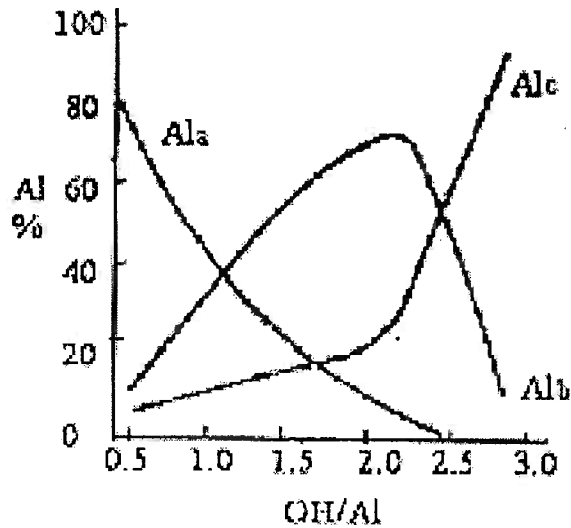


Figura 5 – Distribuição das espécies hidrolizadas em função da basicidade (relação OH/Al^{3+}) ($Al_T=0,1$ M; $25^\circ C$) (reproduzida de BI *et al.*, 2004).

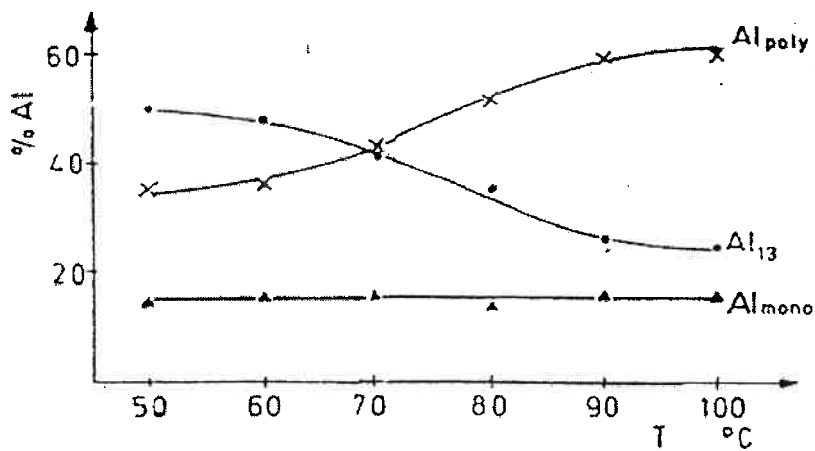


Figura 6 – Composição das espécies Al_{13} , $Al_{\text{monomérico}}$ e $Al_{\text{polimérico}}$ da solução hidrolisada de cloreto de alumínio ($C_{Al} = 1,3M$ e $OH/Al^{3+} = 2,15$) em função da temperatura de preparação (adaptada de STERTE, 1988).

Dessa forma os parâmetros mais importantes que afetam a formação e propriedades dos cátions polinucleares são: concentração do íon metálico, basicidade ou grau de hidrólise r ($r = OH/Al^{3+}$), temperatura de preparação, tempo e temperatura de envelhecimento e método de preparo (STERTE, 1988; WANG *et al.*, 2003; BI *et al.*, 2004). Variando as condições de síntese, podem ser obtidos diversos tipos de cátions polinucleares: nada menos que 23 cátions polinucleares com número de átomos de alumínio diferentes (com 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 24, 30, 42 e 54 átomos), são mencionados na literatura (BI *et al.*, 2004).

Dentre todos esses cátions, o íon de Keggin (Al_{13}) é um dos mais estáveis, e foi estudado como componente de precursores para a preparação de pós de alumina. Tais precursores são obtidos pela precipitação de soluções contendo o íon de Keggin, precipitado com o uso de soluções contendo o ânion sulfato. Esse será o tema do próximo item da presente Revisão de Literatura.

3.3 Sulfatos de alumínio como precursores de aluminas

Hidroxissulfatos 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 $Al_2O_3-SO_3-H_2O$ (BASSETT e GOODWIN, 1949).

Hidroxissulfatos 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 hidroxissulfatos 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 alumina-alfa) para utilização em catálise e produtos cerâmicos de qualidade. Para muitas aplicações, aluminas produzidas a partir da decomposição térmica de sulfatos básicos são desejáveis, pois podem ser produzidas, dependendo da rota de síntese, isentas de sódio, o que não é possível para as aluminas produzidas a partir de hidróxidos obtidos pelo processo Bayer (BUTTACHARYA *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 de Al_{13} . A presença do sulfato dessa espécie não foi

mencionada no trabalho pioneiro de Basset e Goodwin (BASSET e 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.* 1960; TSUCHIDA *et al.*, 1995) e de oxalato (WANG e MUHAMMED, 1999).

A literatura apresenta relativamente poucos dados a respeito do sulfato de Al_{13} . Além do trabalho precursor de Johansson publicado em 1960, poucos trabalhos foram encontrados. Dois artigos publicados na década de 1990 foram os que apresentaram maior quantidade de informações, e serão apresentados resumidamente nesta revisão.

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 0,25mol/L de cloreto ou nitrato de alumínio com soluções 0,25mol/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 100mL água destilada por 50mg 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 difração de raios-X, dois tipos de estruturas cristalinas foram observadas nos cristais obtidos pela precipitação tanto com sulfato de sódio, quanto com sulfato de amônia, dependendo da lavagem, ou seja, no processo de lavagem, haveria uma alteração de estrutura cristalina, detectável

pela difração de raios-X (Figura 7). 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 (análise térmica diferencial e análise termo-gravimétrica). O comportamento térmico das duas estruturas é apresentado na Figura 8. 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 9, obtida a partir de uma amostra lavada (estrutura Tipo II).

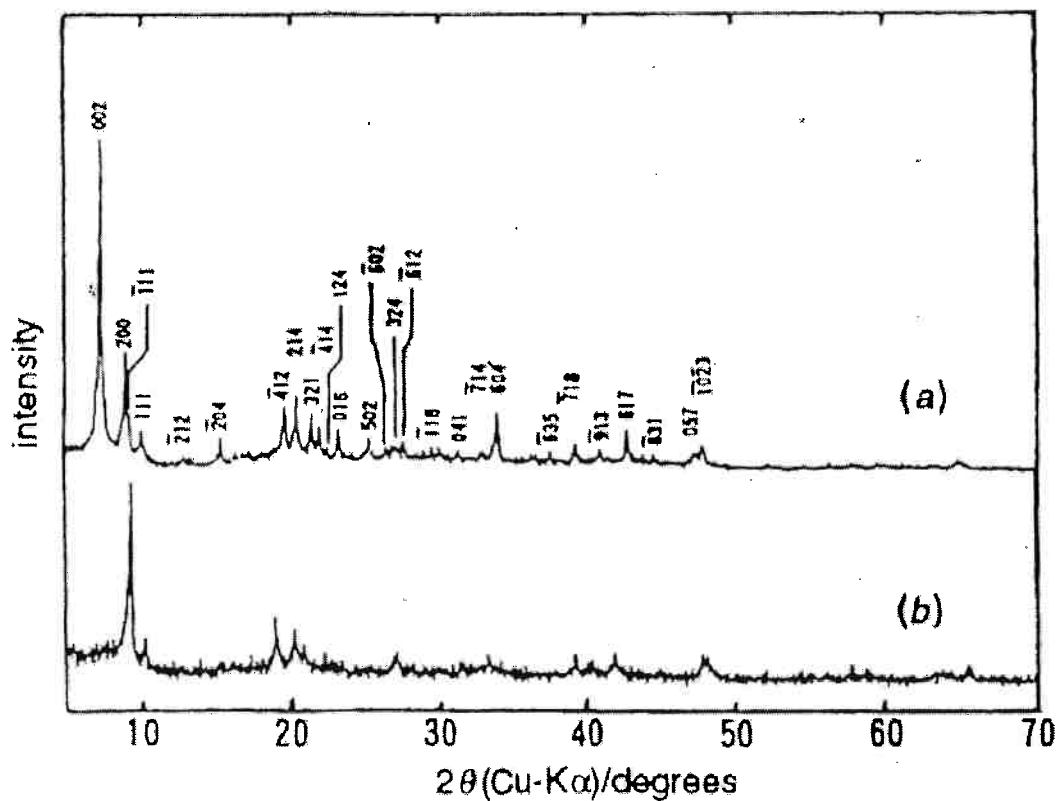


Figura 7 – Curvas de difração de raios-X de estruturas de sulfato de Al_13 de: (a) Tipo I e (b) Tipo II. Os cristais que apresentam a estrutura de Tipo II foram obtidos pela lavagem em água destilada dos cristais com estrutura Tipo I (reproduzida de TSUCHIDA *et al.*, 1995).

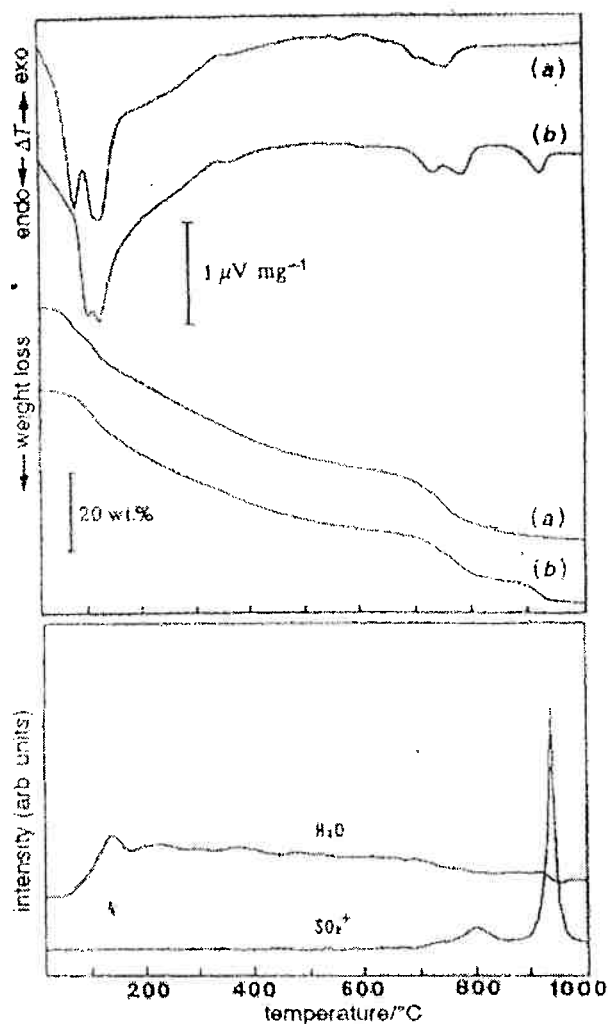


Figura 8 – Curvas de análise térmica (ATG e ATD) de estruturas de sulfato de Al_{13} de: (a) Tipo I (cristais não lavados) e (b) Tipo II (cristais lavados). Os cristais de sulfato analisados foram obtidos a partir do sistema $AlCl_3-(NH_4)_2SO_4$ (R=2,5), depois de 21 dias de envelhecimento dos cristais 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 , $21 cm^3/min$) (reproduzida de TSUCHIDA *et al.*, 1995).

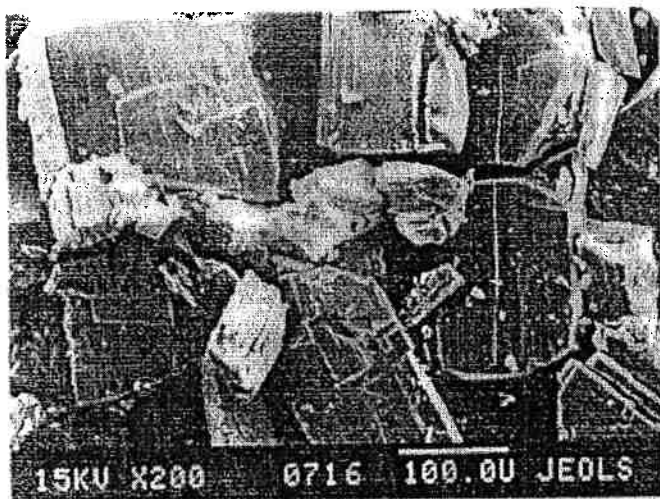


Figura 9 – Micrografia eletrônica de cristais de Tipo II, obtidos a partir do sistema $\text{AlCl}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ ($R=2,5$), depois de 42 dias de envelhecimento dos cristais na solução-mãe a 20°C . (reproduzida de TSUCHIDA *et al.*, 1995).

A segunda publicação que será discutida no presente trabalho é o de Wang e Muhammed (1999). Nessa publicação, 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. As soluções contendo Al_{13} foram preparadas através da hidrólise parcial de uma solução aquosa $0,25\text{mol/L}$ de AlCl_3 com solução $0,25\text{mol/L}$ de NaOH (relação $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+} = 2,4$), conduzida a 70°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+}). Nesse trabalho, 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 10), 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 9a); cristais com forma de prismas retangulares (“monoclinic rectangle shape crystals”, Figura 9c), que se formariam caso a precipitação se desse acima da temperatura ambiente, e que foram considerados similares aos encontrados por Tsuchida *et al.* (1995); cristais tetraédricos (Figura 9d), 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 difração de raios-X apresentada (Figura 11) 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). As curvas de ATG obtidas nessa publicação, tanto do sulfato de Al_13 , quanto do oxalato, são mostradas na Figura 12. Como o sulfato utilizado no trabalho de Wang e Mohammed é o sulfato de sódio, não é possível a comparação direta das curvas de ATG com as curvas do trabalho de Tsuchida *et al.* apresentadas na Figura 8, uma vez que essas últimas são referentes a sólidos obtidos com o uso de sulfato de amônio na etapa de precipitação.

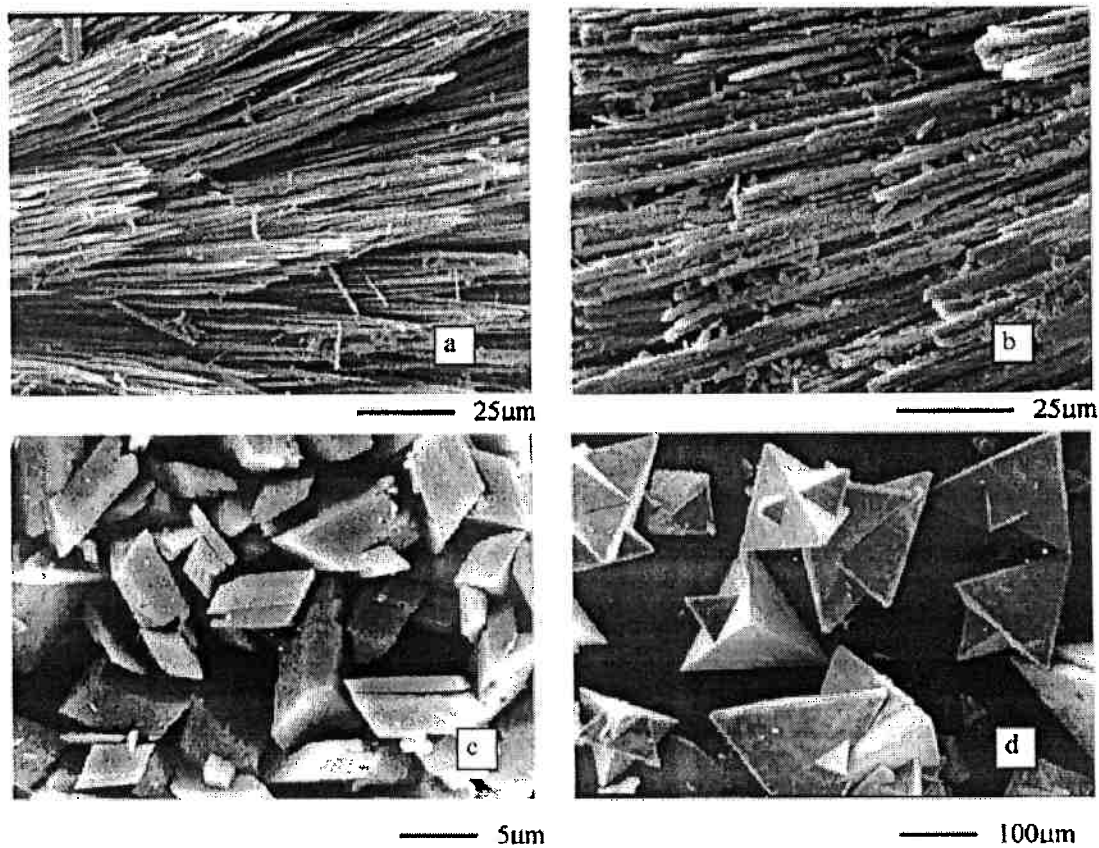


Figura 10 – Micrografias eletrônicas de pó de sulfato de Al_{13} (precipitado com sulfato de sódio) (a) cristais em forma de fibra, conforme precipitados; (b) cristais em forma de fibra após calcinação a $1000^{\circ}C$ por 5h; (c) cristais com formato de prismas retangulares; (d) cristais tetraédricos (reproduzida de WANG e MOHAMMED, 1999).

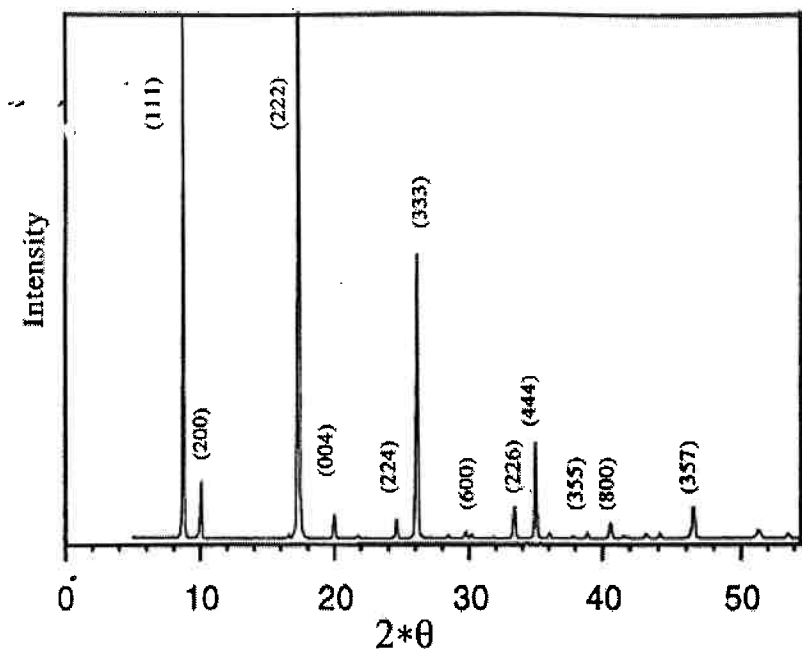


Figura 11 – Curva de difração de raios-X de sulfato de Al_{13} (precipitado a partir de sulfato de sódio) de morfologia tetraédrica (reproduzida de WANG e MOHAMMED, 1999)

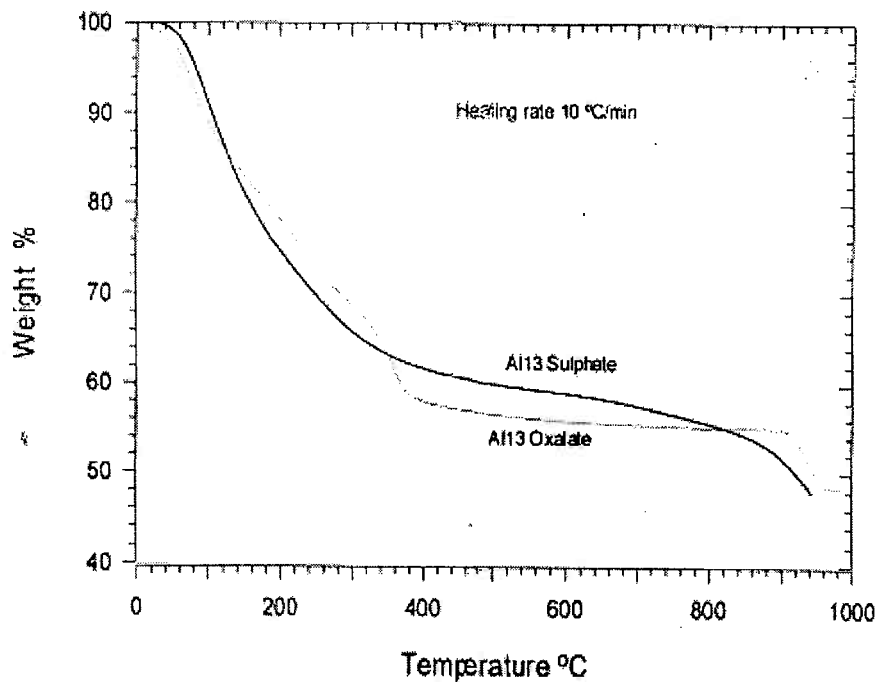


Figura 12 – Curvas de análise termo-gravimétrica indicativas dos processos de decomposição de sulfato de Al_{13} e de oxalato de Al_{13} . (reproduzida de WANG e MOHAMMED, 1999).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

O cloreto de alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em empregado para a síntese do sulfato de Al_13 foi o produzido pela Riedel-de Haen Ag Seelze-Hannover, e as suas características são as seguintes:

Peso Molecular : 241,43 u.m.a.

Pureza : 99,5 %

pH (5%, 20° C) : 2,5-3,5

Ferro (Fé) : 0,0005 %

Metais pesados : 0,001 %

Sulfato (SO_4) : 0,01 %

Arsênio (As) : 0,0005 %

Amônio (NH_4): 0,01 %

O hidróxido de sódio (NaOH) usado é da Labsynth, Diadema (SP), e as suas características são as seguintes:

Peso Molecular : 40,00 u.m.a.

Dosagem de NaOH : mín 97.0 %

Carbonato de sódio (Na_2CO_3) : máx. 1.0 %

Cloreto (Cl): máx. 0,005 %

Compostos Nitrogenados (N): máx. 0,001 %

Fosfatos (PO_4): máx. 0,001 %

Sulfatos (SO_4): máx. 0,003 %

Precipitados por NH_4OH : máx. 0,02 %

Metais Pesados (como Ag): máx. 0,002 %

Ferro (Fe): máx. 0,001 %

Mercúrio (Hg): máx. 0,00001 %

Níquel (Ni): máx. 0,001 %

Potássio (K): máx. 0,02 %

O sulfato de amônio utilizado é da Labsynth, Diadema (SP), qualidade técnica (não P.A.). O rótulo não menciona nenhuma outra característica além do peso molecular (132,14 u.m.a.).

4.2 Método de síntese do pó de sulfato básico de alumínio

O procedimento de síntese dos pós de hidroxissulfatos de alumínio utilizado neste trabalho foi desenvolvido a partir de adaptações de métodos existentes na literatura. 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.

4.2.1 Método de síntese da solução contendo Al_{13}

A síntese da solução de Al_{13} utilizou o método apresentado no trabalho de VIEIRA COELHO (1991). Para a preparação dessa síntese usam-se as seguintes quantidades de soluções:

- 300 mL da solução 0,25 molar de cloreto de alumínio hexahidratado ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$; PM = 241,44);
- 600 mL da solução 0,30 molar de hidróxido de sódio (NaOH; PM = 40,01);
- 100 mL de água destilada.

Dessa forma, a relação (OH^- / Al^{3+}) é :

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

O modo de preparação é o seguinte:

1. Primeiramente, deve-se adicionar, lentamente (gota a gota) e sob agitação, a solução de hidróxido de sódio à solução de cloreto de alumínio e logo depois a água destilada.
2. Após a adição realizada, deve-se colocar a solução em frascos de vidro, vedados, que serão mantidos por 2 horas em estufa à 60°C. Se for observada a formação de precipitados no final desse período de maturação a 60°C, a solução deverá descartada.
3. A solução resfriada é a solução que será precipitada com o uso de sulfato de amônio.

4.2.2 Precipitação da solução contendo Al_{13}

A preparação do sulfato de Al_{13} com sulfato de amônio segue os parâmetros abaixo:

$$\text{Relação entre } \frac{[SO_4^{2-}]}{[Al^{3+}]} = \frac{0,625L \times 0,10 \text{ molar}}{0,025L \times 0,25 \text{ molar}} = 1,0$$

Dessa forma, em 0,5 L da solução de “ Al_{13} ” preparada como indicado no item 4.4.1, tem-se:

$$0,5L \times 0,075 \frac{M}{L} = 0,0375M \text{ de } [Al^{3+}]$$

Deve-se colocar, então 0,0375 mol de $[SO_4^{2-}]$ para preparar o “sulfato de Al_{13} ” na proporção indicada. Assim, como uma concentração bastante utilizada na literatura é a de 0,1 M, (foi usada essa concentração na solução de sulfato de amônio).

O volume da solução 0,1 M de sulfato de amônio será, portanto de 0,375 L.

A mistura dessas duas soluções pode ser feita de três formas: gotejando uma sobre a outra (duas possibilidades, solução de Al_{13} na solução de sulfato, ou inversamente, solução de sulfato sobre a solução de Al_{13} ; em cada um dos casos, é uma das soluções que está em excesso em relação à outra), ou mistura adicionando simultaneamente ambas as soluções em um béquer, sob agitação simultânea ou uma de cada vez.

Depois da adição ter sido feita, a solução resultante (“solução de sulfato de Al_{13} ”) deve ficar na temperatura ambiente por dois a três dias. O “sulfato de Al_{13} ” precipita na forma de um pó branco. A solução é lavada por decantação duas ou três vezes com água destilada e secada ao ar, à temperatura ambiente.

4.2.3 Descrição global do método de síntese

Os passos utilizados para a síntese de sulfato de Al_{13} , são os seguintes:

- 1) Adição de 300 mL da solução 0,25 molar de cloreto de alumínio no êrlenmeyer de 2 litros.
- 2) Adição de 600 mL da solução 0,30 molar de hidróxido de sódio em uma pipeta colocada na boca do erlenmeyer, e a solução é gotejada lentamente sobre a solução de cloreto de alumínio com agitação magnética.
- 3) Adição de 100 mL de água destilada, após gotejamento total da solução de hidróxido de sódio.
- 4) A solução preparada nesses três passos iniciais é colocada em frascos de vidro, vedados, que são mantidos em uma estufa com temperatura controlada e fica à 60°C, por 2 horas.

- 5) Após essas 2 horas, a solução é esfriada para a temperatura ambiente, e depois disso é adicionada ao mesmo tempo com 375 mL da solução 0,1 molar de sulfato de amônio em um béquer, sob agitação.
- 6) A solução resultante deve permanecer em repouso durante pelo menos um dia. Decorrido esse tempo, lava-se a solução por decantação duas a três vezes com água destilada.
- 7) A filtração do pó é feita em um funil de Büchner, com o uso de uma bomba de vácuo.
- 8) A secagem do pó obtido nessa síntese é realizada ao ar, na temperatura ambiente.

A seguir, está representado um fluxograma da síntese acima.

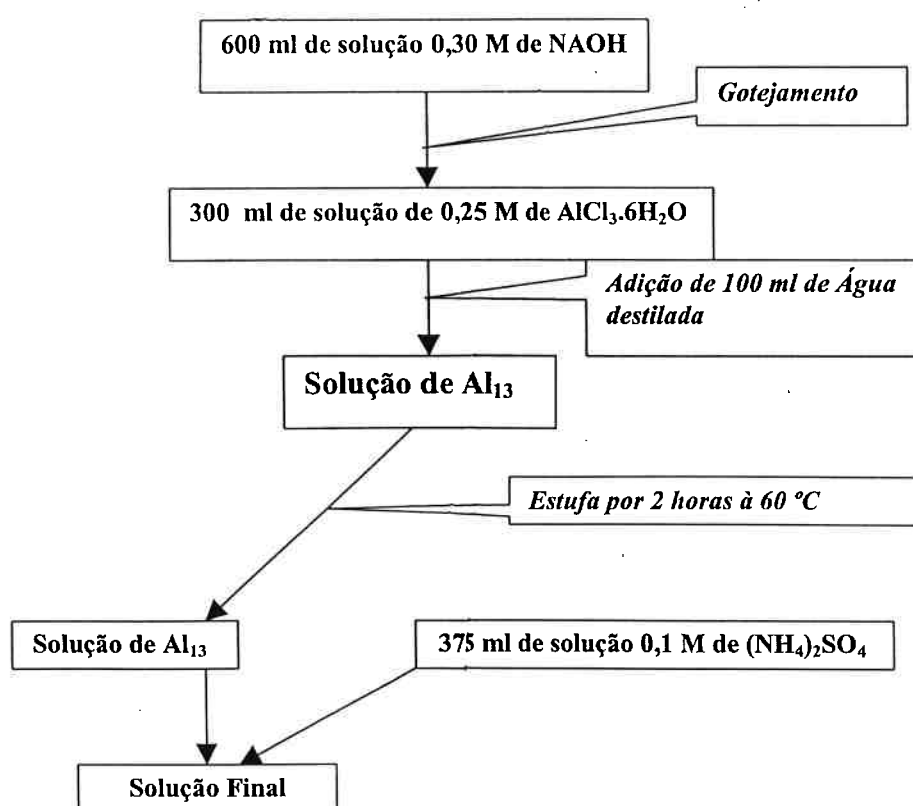


Figura 13 – Fluxograma da síntese e precipitação de sulfato de Al_{13}

4.3 Calcinação

A calcinação do pó de sulfato de Al_13 seco, resultado da mistura da mistura de cinco lotes de síntese considerados reprodutíveis por meio da difração de raios-X, foi feita em forno elétrico, nas temperaturas de 780°C, 900°C, 1000°C e 1100°C, determinadas de acordo com a curva de ATG. As queimas foram conduzidas em atmosfera oxidante (ar), por 24 h na temperatura final. O resfriamento do forno foi o natural.

4.4 Caracterização dos pós obtidos

4.4.1 Análise Termo-Gravimétrica (ATG)

A análise termo-gravimétrica foi feita no pó de sulfato de Al_13 seco ao ar, desagregado em almofariz de ágata. O equipamento utilizado é Netzsch modelo STA 409 PG do Laboratório de Microestrutura do Departamento de Construção Civil da EPUSP. A velocidade de aquecimento para a realização da análise foi de 10°C por minuto, e a análise foi conduzida ao ar.

4.4.2 Difração de Raios-X

Todas as amostras dos pós secos foram analisadas por difração de raios-X. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios-X Philips X'PERT MPD, do LMPSol-EPUSP, equipado com uma fonte de cobre (radiação $K\alpha$). As análises foram conduzidas por passos de 0,02°(2 θ) (1s por passo), entre ângulos 2 θ variando entre 2 θ = 1° e 2 θ = 90°. Para a identificação das fases presentes foram utilizados os dados da literatura (SOUZA SANTOS *et al.*, pág.107, 2000).

4.4.3 Determinação de área específica

Todas as amostras em pó, tanto a do sulfato de Al_13 , quanto as aluminas calcinadas, foram submetidas a análises para determinação de área específica e porosidade. As amostras, previamente aquecidas por uma noite a $100^\circ C$ sob pressão atmosférica e pelo menos duas horas sob vácuo (pressão inferior a 0,1 mmHg) para eliminação de umidade, foram analisadas em um equipamento Micromeritics ASAP 2010. Foram dessa forma obtidos dados para a construção de isotermas de adsorção de nitrogênio gasoso (pureza 99,999%, Air Liquide) à 77K.

O cálculo da área específica (AE, em m^2/g) foi feito a partir das isotermas, através do método BET multiponto. O volume de poros foi também determinado a partir dos dados das isotermas, tomando-se como sendo o volume de poros o volume total de nitrogênio adsorvido à pressão parcial p/p_0 aproximadamente igual a 0,98 (“single point total pore volume”, VP, expresso em cm^3/g). A partir desses dois valores, foi calculado um diâmetro médio de poro, através da relação $DP = 4VP / AE$. Esse cálculo serve apenas para uma estimativa grosseira de um diâmetro médio de poros, que foi usada para comparar os materiais estudados na presente Dissertação entre si. O cálculo assume uma geometria de poros – poros cilíndricos, abertos de ambos os lados (GREGG e SING, 1982; WEBB e ORR, 1997).

4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura

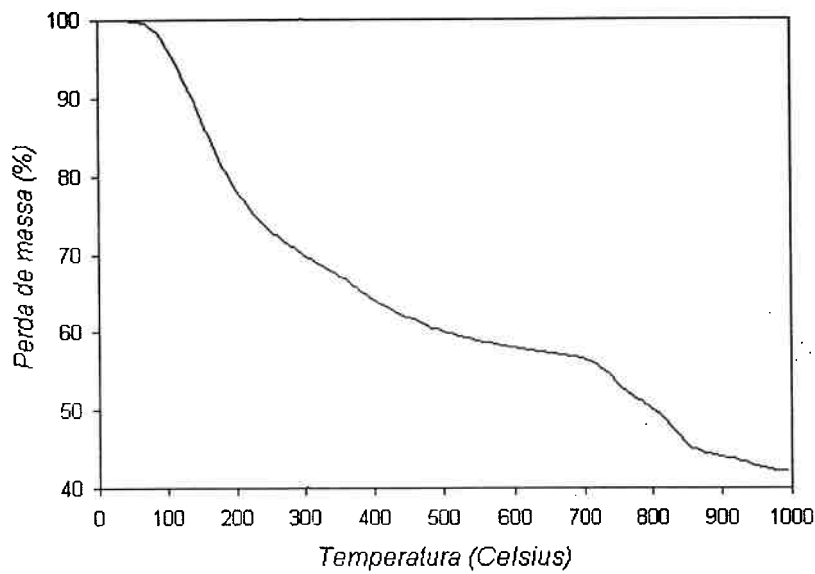
O pó de sulfato de Al_13 teve sua morfologia observada por microscopias eletrônicas de varredura. O microscópio utilizado foi microscópio de varredura

JEOL modelo JSM840A, operando a 25kV, do Laboratório de Microscopia Eletrônica - DFG, do Instituto de Física da USP.

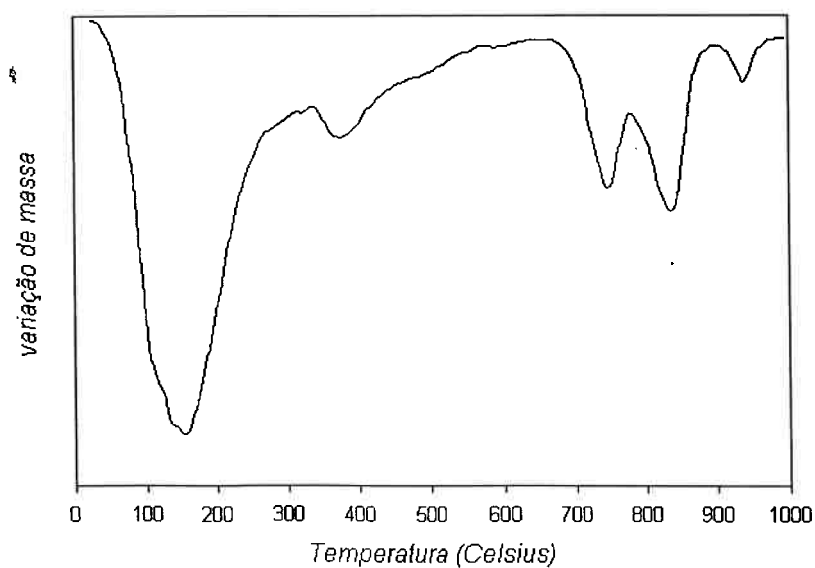
5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

5.1 Curva de Análise Termo-Gravimétrica (ATG)

A curva de ATG do pó de sulfato de Al_13 (precipitado com sulfato de amônio) é apresentada na Figura 14(a), e a curva da sua derivada primeira é dada na Figura 14(b).



(a)



(b)

Figura 14 – (a) Curva de análise termo-gravimétrica (ATG) de sulfato de Al_{13} . (b) Curva da derivada primeira da curva de análise termo-gravimétrica (DTG). Os cristais de sulfato analisados foram obtidos a partir do sistema $AlCl_3-(NH_4)_2SO_4$ ($OH/Al^{3+}=2,5$; $SO_4/Al_{13}=1,0$), depois de dois dias de envelhecimento dos cristais na solução-mãe.

A aparência das curvas analisadas nesse trabalho é similar à das curvas apresentadas no trabalho de Tsuchida *et al.* (1995) (Figura 8b), referente a uma solução contendo Al_{13} precipitada com sulfato de amônio.

Concluindo, a faixa de temperatura de 100 à 1100 °C é importante. Entre 600 à 1000 °C ocorre decomposição térmica dos sulfatos (liberação de gases SO_x) e formação de aluminas de diferentes fases. Na faixa de temperatura ao redor de 100 °C ocorre a liberação de vapores d'água e ao redor de 400 °C há decomposição das hidroxilas. A perda de massa é bem significativa com o aumento da temperatura (Fig.14.a).

5.2 Difração de raios-X

As curvas de difração de raios-X, tanto do pó de sulfato de Al_{13} , quanto dos materiais obtidos após calcinações, são apresentadas a seguir, nas Figuras 15 a 19.

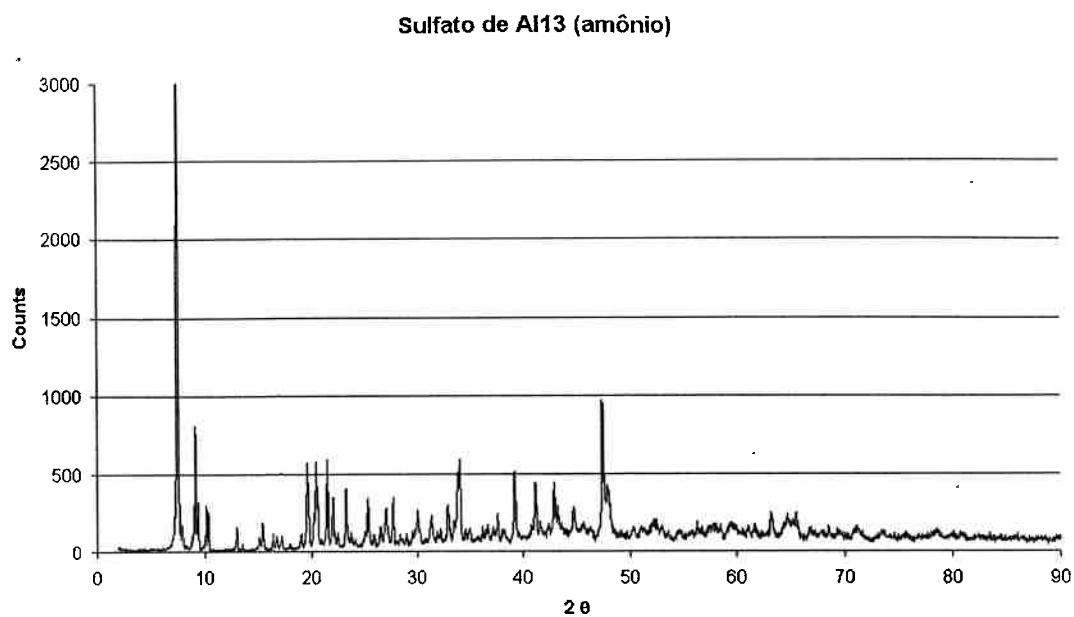


Figura 15 – Curva de difração de raios-X do pó sulfato de Al₁₃. Os cristais de sulfato analisados foram obtidos a partir do sistema AlCl₃-(NH₄)₂SO₄ (OH⁻/Al³⁺=2,5; SO₄/Al₃₊=1,0), depois de dois dias de envelhecimento dos cristais na solução-mãe.

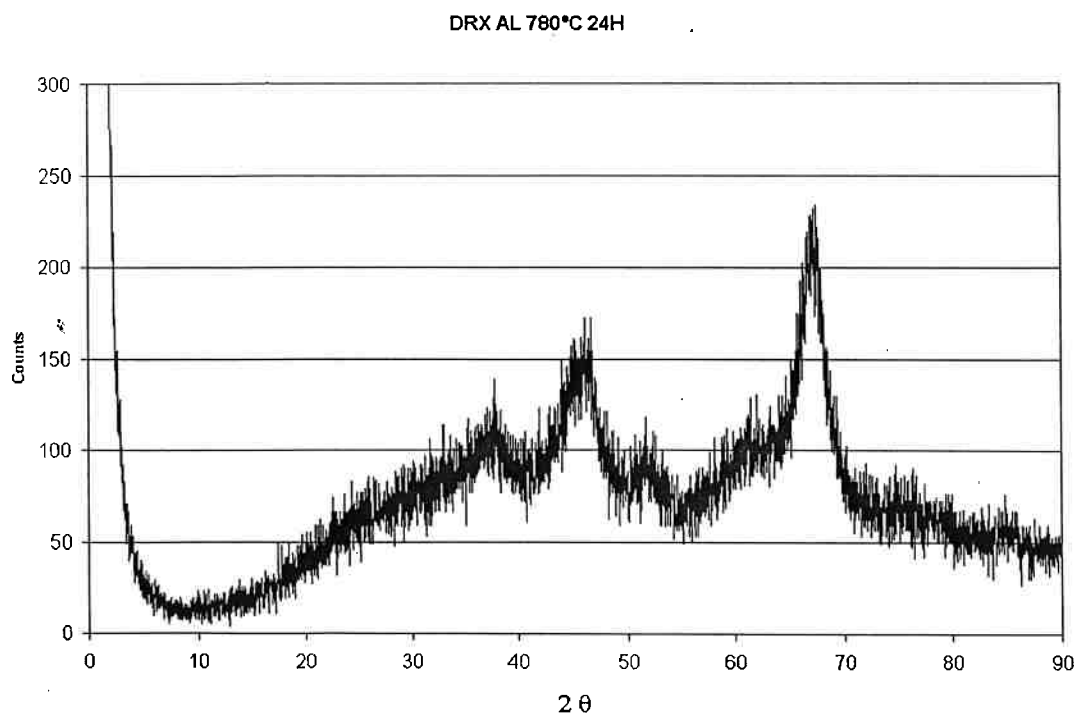


Figura 16 – Curva de difração de raios-X do pó sulfato de Al₁₃ calcinado a 780°C ao ar por 24h.

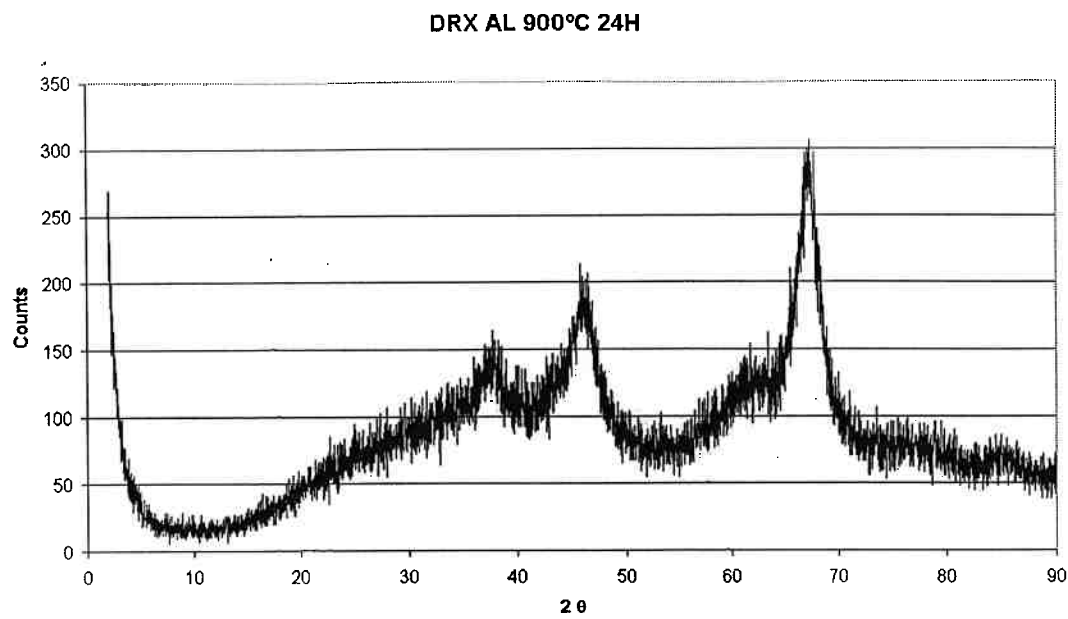


Figura 17 – Curva de difração de raios-X do pó sulfato de Al_2O_3 calcinado a $900^\circ C$ ao ar por 24h.

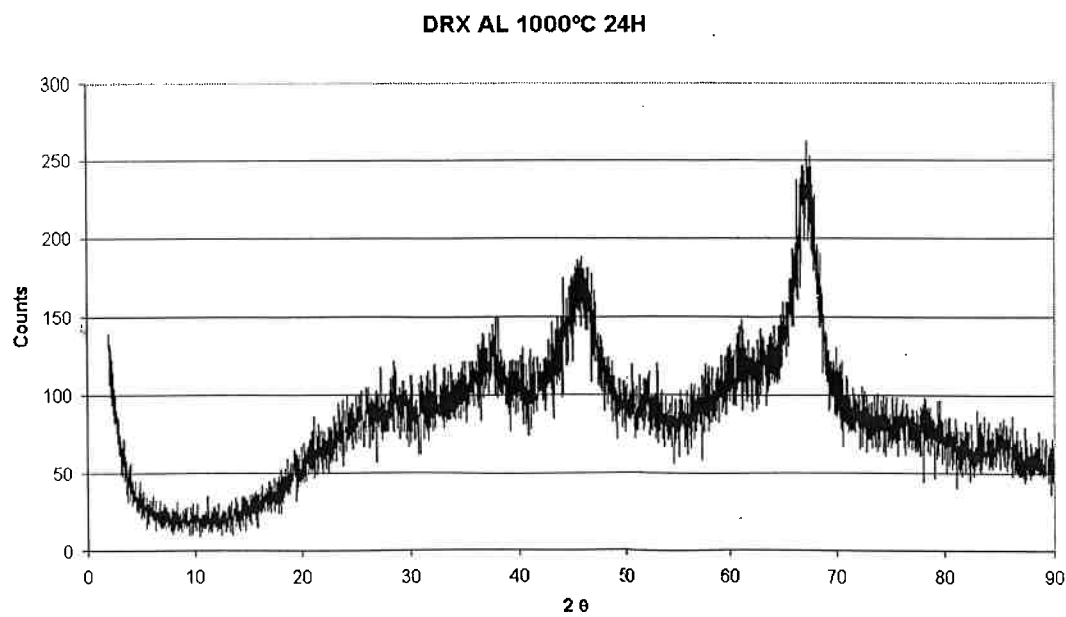


Figura 18 – Curva de difração de raios-X do pó sulfato de Al_2O_3 calcinado a $1000^\circ C$ ao ar por 24h.

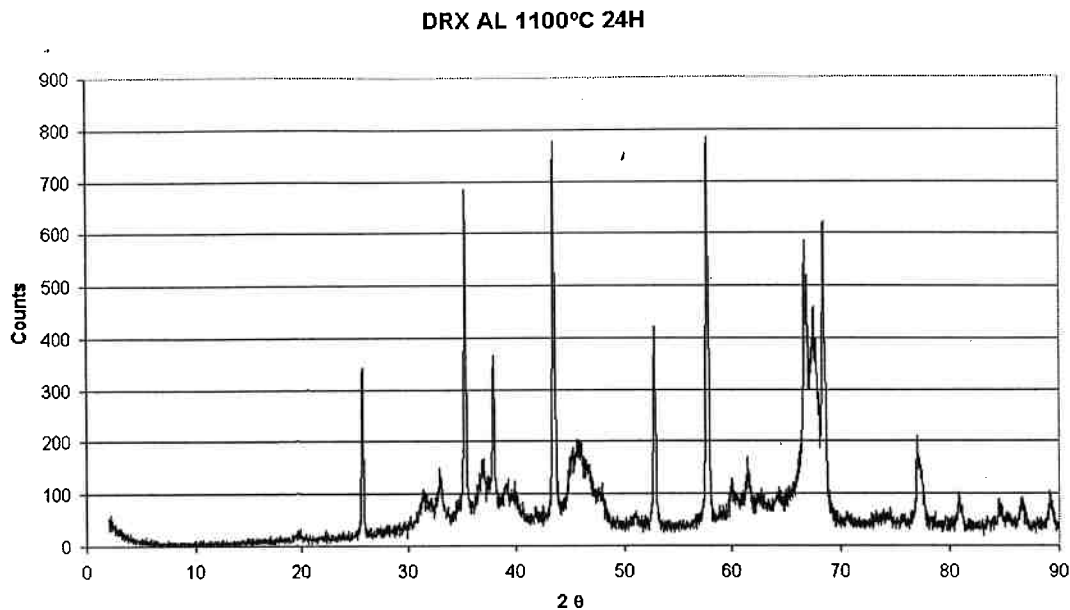


Figura 19 – Curva de difração de raios-X do pó sulfato de Al_{13} calcinado a $1100^{\circ}C$ ao ar por 24h.

As figuras 16 a 19 foram comparadas com dados da literatura (SOUZA SANTOS *et al.* pág 107, 2000) e identificadas por base de fichas do ICDD (*International Center for Diffraction Data*)- vide Tabela II. Pela Tab.II, pode-se verificar uma possível existência da fase alumina-gama, alumina-delta ou uma mistura das duas fases na calcinação à $780^{\circ}C$, porém, como a alumina-gama é mais estável em temperaturas mais baixas há maior probabilidade da fase encontrada na difração de raios-X da Fig.15 ser alumina-gama. . Na calcinação a 900 e a $1000^{\circ}C$ há dúvida de qual fase está presente, se a alumina-gama ou alumina-delta ,no entanto, a alumina-delta é mais estável a altas temperaturas do que a alumina-gama. Essa argumentação está baseada na Fig.1, deve-se notar que as aluminas obtidas são a partir da boemita e não do sulfato de alumínio. A calcinação à $1100^{\circ}C$ por 24 horas, apresenta características de alumina-teta e alumina-alfa. Isso pode ser comprovado pelas raias presentes da Fig.18. Os ângulos 2θ que mostram isso estão colocados abaixo:

Alumina-Alfa: 25.6;35.1; 43.4; 57.5

Alumina-teta: 32.8 e 67.5

Tabela II – Resumo das fichas ICDD de aluminas de transição ($\gamma, \delta \epsilon \theta$) e da alumina alfa.

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}
4,560	19,466	40	5,100	17,388	8	5,450	16,263	6	3,479	25,583	75
2,800	31,962	20	4,570	19,423	12	4,540	19,553	10	2,552	35,134	90
2,390	37,635	80	4,070	21,837	12	2,840	31,500	60	2,379	37,782	40
2,280	39,524	50	2,881	31,041	8	2,730	32,805	100	2,085	43,360	100
1,977	45,901	100	2,728	32,829	30	2,562	35,023	25	1,740	52,549	45
1,520	60,951	30	2,601	34,481	25	2,448	36,711	60	1,601	57,515	80
1,395	67,093	100	2,460	36,525	60	2,312	38,955	45	1,514	61,161	6
1,140	85,099	20	2,402	37,440	16	2,260	39,889	35	1,510	61,341	8
			2,315	38,902	8	2,020	44,870	55	1,404	66,544	30
			2,279	39,542	40	1,908	47,661	35	1,374	68,193	50
			1,986	45,681	75	1,799	50,747	15	1,239	76,877	16
			1,953	46,498	40	1,776	51,452	6	1,234	77,223	8
			1,914	47,503	12	1,734	52,793	5	1,190	80,688	8
			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			

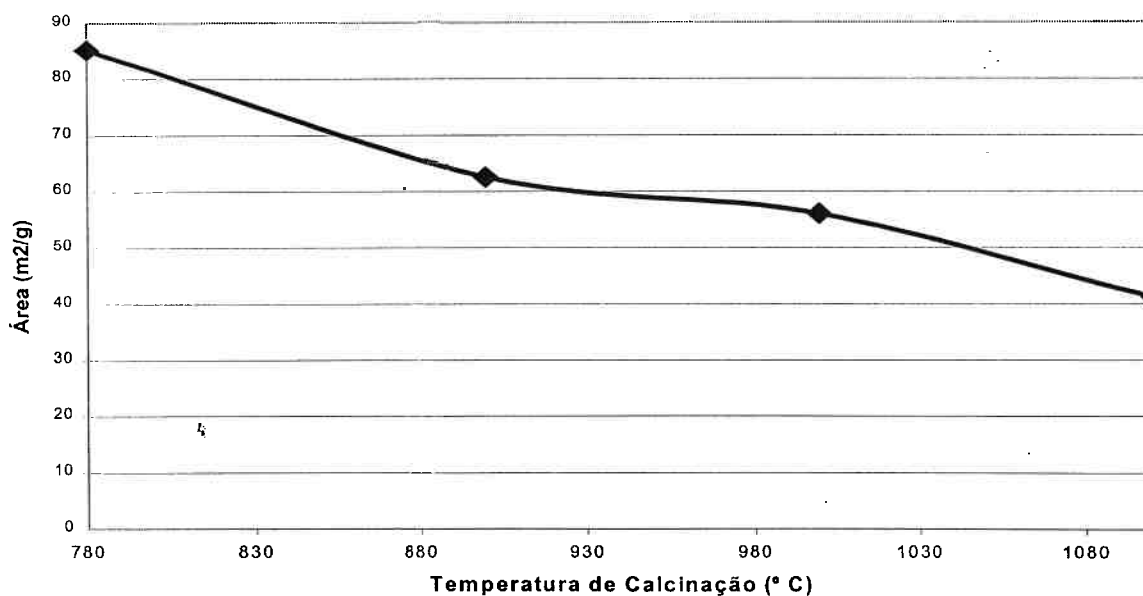
5.3 Área específica

A Tabela III apresenta, em função da temperatura de calcinação (ou seja, de ativação térmica), os valores da Área Específica (por adsorção de nitrogênio – BET); obtidos a partir de pó não calcinado e pós calcinados nas diferentes temperaturas por 24h. Nessa Tabela, são apresentadas as áreas obtidas em função da temperatura. Esses valores são apresentados em forma de gráfico na Figura 20.

Tabela III - Valores de Área Específica em função da temperatura de calcinação.

Temp (° C)	Área Específica BET (m ² /g)
Ambiente	1,3507
780	85,1852
900	62,5599
1000	56,0334
1100	41,2082

Curva da Área Especifica vs Temperatura de Calcinação

Figura 20 – Variação da área específica (m²/g) com a temperatura de calcinação

O pó não calcinado apresenta baixa área específica (ao redor de 1 m²/g), já os pós calcinados nas temperaturas indicadas na Tab.III apresentam altas áreas específicas. O provável mecanismo de aumento da área específica pode ser a saída de

gases da decomposição dos sulfatos (liberação de SO_x) e liberação de vapores d'água, mas para comprovar o fato deve-se fazer as microscopias eletrônicas de varredura dos pós calcinados e medir o volume de poros.

5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As microscopias foram feitas no material sem calcinação, ou seja, no sulfato de Al_13 sem calcinar.

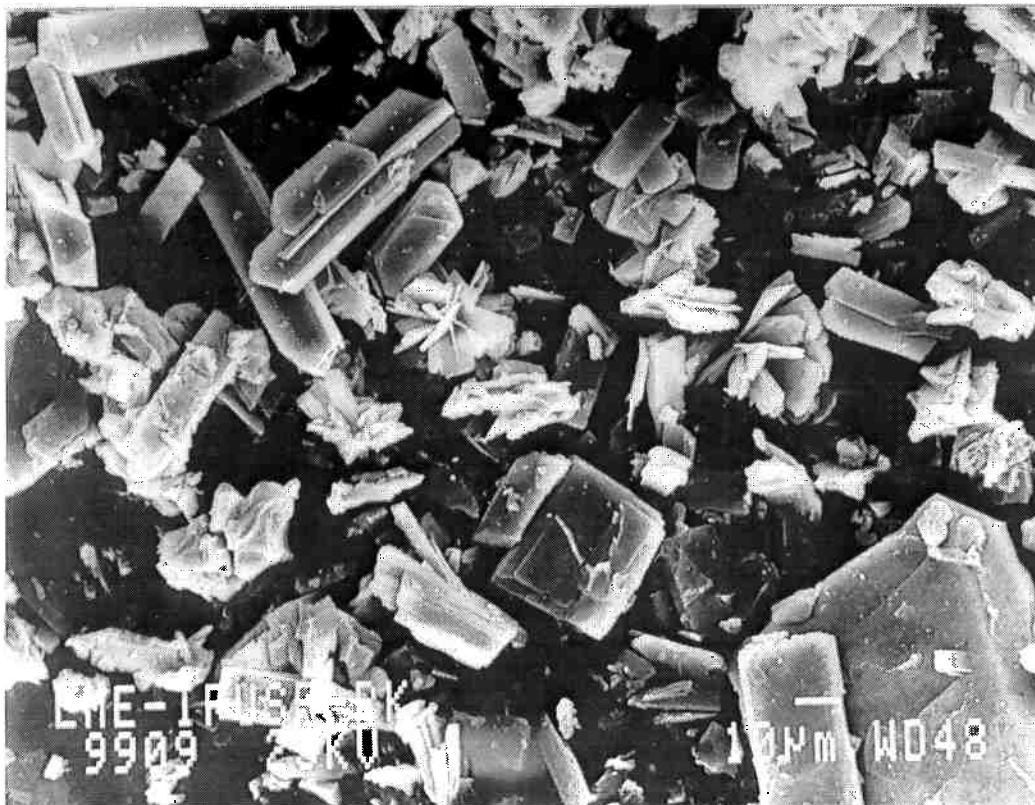


Figura 21 – MEV do sulfato de Al_13 com aumento de 600 vezes.

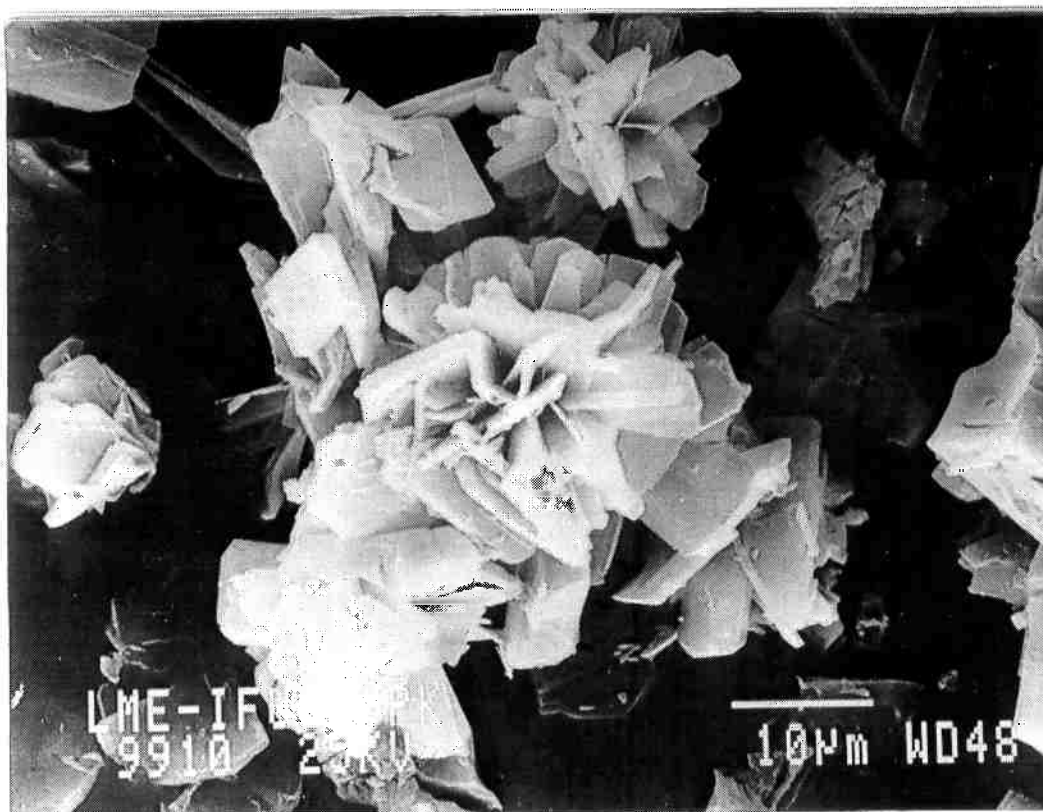


Figura 22 – MEV do sulfato de Al_{13} com aumento de 1.800 vezes.

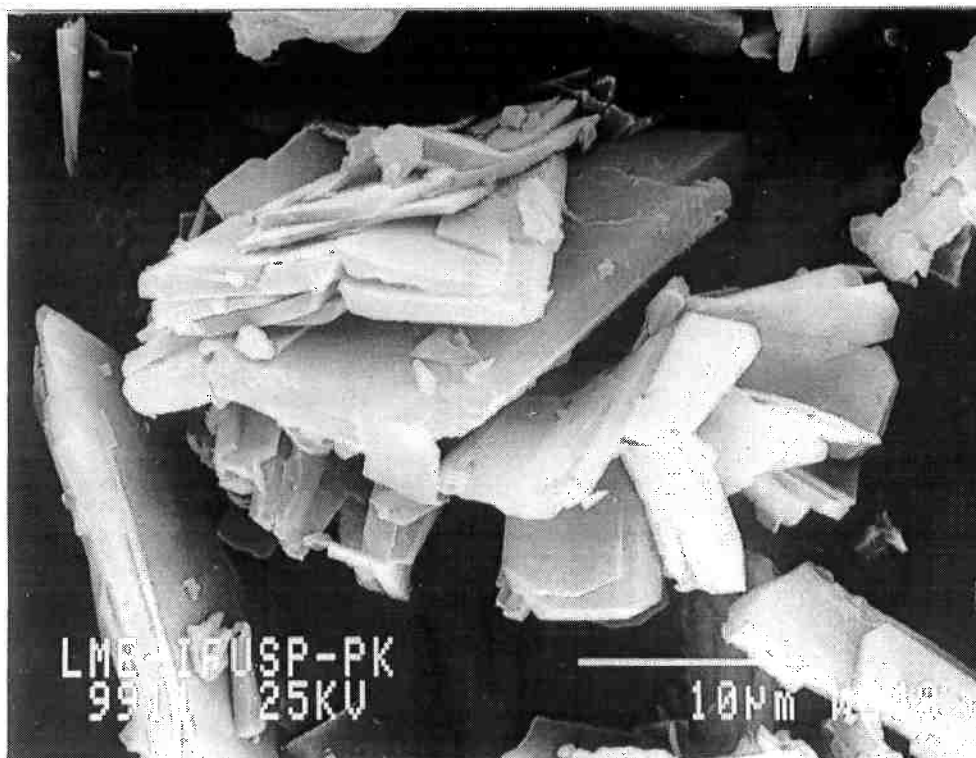


Figura 23 – MEV do sulfato de Al_{13} com aumento de 3.000 vezes.

As microscopias das Fig. 21 a 23 mostram dois tipos marcantes de morfologia: os romboedros e plaquetas dispostas em diversas direções aleatórias. A morfologia romboédrica é similar a encontrada na literatura nos artigos de TSUCHIDA *et al.* (1995) [Fig.9] e WANG e MOHAMMED (1999) [Fig.10]. Os artigos indicados referem-se à precipitação de sulfato de Al_{13} com sulfato de sódio, e não, sulfato de amônio. Esse fato pode indicar similaridade de morfologias para esses dois tipos diferentes de precipitação, e possível diferença devido à morfologia de plaquetas não vista nas sínteses que utilizam sulfato de sódio para precipitação do sulfato de Al_{13} .

6. CONCLUSÕES

As conclusões que podem ser tiradas da discussão dos dados experimentais são as seguintes:

- A síntese de sulfato de Al_{13} com precipitação por sulfato de amônio, provou ter reprodutibilidade. Isso é verdade, pois as sínteses feitas nesse trabalho possuem curvas de difrações de raios-X idênticas à da Fig.15.
- O pó obtido possui alta área específica depois de calcinado, comprovando uma boa estabilidade dessa área. O motivo do aumento da área específica (vide Tab. III) não pode ser diagnosticado com precisão, pois não houve tempo hábil para a realização de microscopia eletrônica de varredura do pó calcinado e a medição do volume de poros. Com esses dados é possível ter uma maior certeza do mecanismo que causou a elevação da área. Um possível mecanismo é a liberação de gases na decomposição dos sulfatos (SO_x) em altas temperaturas –acima de $600\text{ }^\circ\text{C}$ e a liberação de vapores d'água ao redor de $100\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig 14 b).
- As difrações de raios-X mostram que a síntese de sulfato de Al_{13} empregada produz aluminas de transição e alumina-alfa, a última quando calcinada a uma temperatura ao redor de $1100\text{ }^\circ\text{C}$.
- A morfologia encontrada no pó não calcinado tem similaridade com os dados da literatura para síntese realizada como sulfato de sódio, porém, apresentada morfologia de plaquetas não encontrada em síntese feita com sulfato de sódio.

7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

O tema é suficientemente amplo e interessante para que muitas sugestões possam ser dadas.

Seria muito interessante realizar as microscopias eletrônicas de varredura dos pós calcinados e obter o volume dos poros para explicar com maior convicção o mecanismo de elevação da área específica dos pós calcinados.

Verificação da 'sinterabilidade' do pó obtido nessa síntese. Isso ajudaria a caracterizar melhor o pó e dar sugestões para possíveis aplicações industriais. Com isso, realizar projetos para verificar a aplicabilidade industrial.

8. REFERÊNCIAS

ABREU, L.D.V. **Estudo da pilarização, com alumina, de argilas esmectíticas brasileiras.** Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 1997.

AKITT, J.W.; GREENWOOD, N.N.; KANDELWAHL, B.L.; LESTER, G.D. ²⁷Al nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis and polymerization of the hexa-aquoaluminum (III) cation. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 604-610, 1972.

ALLOUCHE, L.; GÉRARDIN, C.; LOISEAU, T.; FÉREY, G.; TAULELLE, F. **Al₃₀: A giant aluminum polycation .** *Angew. Chem. Int. Ed.* **39** (3); 511-514, 2000.

ALLOUCHE, L.; TAULELLE, F. **Conversion of Al₁₃ Keggin ϵ into Al₃₀: a reaction controlled by aluminum monomers.** *Inorganic Chemistry Communications* **6**; 1167-1170, 2003.

ANTUNES, M.L.P.; SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P. **Characterization of the aluminum hydroxide microcrystals formed in some alcohol-water solutions.** *Materials Chem. And Phys.* **76**;243-249;2002.

BAUMGARDNER, L.H. **World production and economics of alumina chemicals,** in HART, L.D. (ed.) *Alumina Chemicals. Science and Technology Handbook.* The American Ceramic Society. Ohio. USA. 1990.

BI, S.; WANG, C.; CAO, Q.; ZHANG, C. **Studies on the mechanism of hydrolysis and polymerization of aluminum salts in aqueous solution: correlations between the "Core-links" model and "Cage-like" Keggin- Al_{13} model.** *Coordination Chemistry Reviews* **248**; 441–455, 2004.

BOTTERO, J.Y.; CASES, J.M.; FIESSINGER, F.; POIRIER, J.E. **Studies of the hydrolysed aluminum chloride solutions. 1. Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions.** *J. Phys. Chem.* **84**, 2933-2939, 1980.

BOTTERO, J.Y.; TCHOUBAR, D.; CASES, J.M.; FIESSINGER, F.; TCHOUBAR, D. **Investigation of the hydrolysis of aqueous solutions of aluminum chloride . 2. Nature and structure by small angle X-ray scattering.** *J. Phys. Chem.* **86**, 3667-3673, 1982.

BUTTACHARYA, I.N.; GOCHHAYAT, P.K.; MUKHERJEE, P.S.; PAUL, S.; MITRA, P.K. **Thermal decomposition of precipitated low bulk density basic aluminium sulfate.** *Materials Chemistry And Physics* **88**; 32-40, 2004.

GOODBOY, K.P.; DOWNING, J.C. **Production processes, properties, and applications for activated and catalytic aluminas,** in HART, L.D. (ed.) **Alumina Chemicals.** Science and Technology Handbook. The American Ceramic Society. Ohio. USA. 1990.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. **Adsorption Surface Area and Porosity.** 2^a ed. Academic Press Inc., London, 1982.

HART, L.D. **History of alumina chemicals,** in HART, L.D. (ed.) **Alumina Chemicals.** Science and Technology Handbook. The American Ceramic Society. Ohio. USA. 1990.

JAYARAMAN, V.; GNANASEKARAN, T.; PERIASWAMI, G. **Low-temperature síntesis of β -aluminas by a sol-gel technique.** Materials Letters **30**;157-162,1997.

JOHANSON, G.; LUDGREN, G.; SILLEN, L.G.; SODERQUIST, R. **On the crystal structure of a basic aluminum sulfate and the corresponding selenate.** Acta Chem. Scand. **14**(3), 769-773, 1960.

JUNGFLEISCH, J. **Manipulations de Chimie.** 2^a Edição, Bceillière, Paris, pp.542-548, 1893.

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 **34**, 129-137, 2003.

KLOPROGGE, J.T. **Pillared Clays, Preparation and characterization of clay minerals and Aluminum-based pillaring agents.** Geologia Ultraiectina, 1992.

MACKENZIE, R.C. **The Differential Thermal Investigation of Clays.** Mineralogical Society, Londres, pp 313, 1957.

ROCHA, G.A. **Estudo Comparativo entre Aluminas preparadas a partir de diferentes precursores de pseudoboemita.** 2004, 99p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2004.

WEFERS, K; MISRA, C. **Oxides and Hydroxides of Aluminium**. Alcoa Technical Paper n° 19, Revised. Alcoa Laboratories. Pennsylvania. USA. 1987.

XU, Y.; WANG, D.; LIU, H., YIQIANG, L; TANG, H. **Optimization of the separation and purification of Al₁₃**. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 231; 1-9, 2003.