

OBTENÇÃO DE GAMA ALUMINA A PARTIR DE PSEUDOBOEMITAS ENVELHECIDAS

Mariana Oliva de Oliveira (IC) e Antônio Hortêncio Munhoz Júnior (Orientador)

Apoio: PIBIC CNPq

Resumo:

O objetivo desse trabalho foi obter a γ -Alumina pela queima de pseudoboemita liofilizada, sintetizada pelo processo sol-gel. Os pós de pseudoboemita liofilizada foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia raman, análise térmica diferencial e termogravimetria. Para obtenção da gama alumina, a pseudoboemita liofilizada foi calcinada em mufla a 500°C. Sua caracterização foi feita via difração de raios-X. Posteriormente, a amostra foi queimada a 1200°C para a obtenção de alfa alumina, que também teve sua caracterização feita por técnicas de difração de raios-X. Dentre os resultados descritos, temos a obtenção de duas morfologias distintas da pseudoboemita quando essa passa pelo processo de liofilização e obtenção de gama e alfa alumina a partir da pseudoboemita. Os dados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram um material poroso.

Palavras-chave: pseudoboemita, gama alumina, técnicas de caracterização.

Abstract:

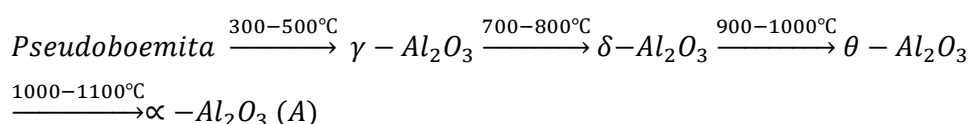
The aim of this study was to obtain the gamma alumina by burning lyophilized pseudoboehmite, synthesized by the sol- gel process. The lyophilized pseudoboehmite powder was characterized by the techniques of X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, differential thermal analysis and thermogravimetry. To obtain the gamma alumina, the lyophilized pseudoboehmite was calcined in a muffle furnace at 500°C. Its characterization was made via X-ray diffraction. Subsequently, the sample was burned at 1200°C for obtaining alpha-alumina, which also had its characterization techniques performed by the X-ray diffraction. Among the results described, we obtain two distinct morphologies of pseudoboehmite when lyophilized and obtaining gamma and alpha alumina from the pseudoboehmite. The data from scanning electron microscopy showed a porous material

Keywords: pseudoboehmite, gamma alumina, characterization techniques.

Introdução:

A Alumina (composto) ou corundum (mineral), de fórmula química Al_2O_3 , é um importante material cerâmico que pode ser obtido principalmente pela oxidação do metal alumínio. Para essa obtenção, o minério mais utilizado é a bauxita, a qual contém a forma estável nas condições normais de pressão e temperatura do hidróxido de alumínio, a gibbsita ($\gamma-Al(OH)_3$) (DOREMUS, 2008). O processo mais utilizado é o processo Bayer, desenvolvido por Karl Josef Bayer, no qual o hidróxido de alumínio é separado da bauxita por lavagem a quente em hidróxido de sódio e depois submetido à secagem e posterior calcinação, de onde se obtém a alumina (CONSTANTINO, 2001).

Outra rota para a síntese de alumina é a calcinação da pseudoboemita. A pseudoboemita ($AlOOH.xH_2O$) é um oxi-hidróxido de alumínio sendo um dos materiais precursores da alumina e pode, por sua vez, ser produzida em laboratório através do processo sol-gel. (MOROZ, 2006, MUNHOZ, 2014, MUNHOZ Jr, MIRANDA, UEHARA; 2006). A calcinação da pseudoboemita em temperaturas por volta de $500^\circ C$ gera a gama alumina. Caso os compostos obtidos sejam calcinados a temperaturas ainda mais elevadas, obtêm-se estruturas polimórficas da alumina, o $\alpha-Al_2O_3$, $\delta-Al_2O_3$, $\theta-Al_2O_3$ e $\gamma-Al_2O_3$ (MUNHOZ JR., 2006; MUNHOZ JR., 2010, MUNHOZ, 2014), essa a ordem de transformação em relação a temperatura pode ser observada na Equação 1.



(Equação 1)

γ -Alumina é um material de estrutura cristalina que pode ser obtido através da calcinação da boemita, $(AlO)OH$, que quando na forma sintética e cristalina é chamada de pseudoboemita. A desordem em sua estrutura permite que os átomos de alumínio se posicionem de forma flexível e com uma baixa energia de superfície, o que confere ao material sua forma dispersa. Outra denominação da γ -Alumina é alumina ativada. Ela é geralmente um composto de alta área específica (250-300 m^2/g), com uma estrutura de poro e superfície química muito adequada para serem utilizadas em catálise e adsorção (MUNHOZ JR., 2006), é um adsorvente poroso e com grande afinidade pela água, podendo também ser usado na desidratação ou secagem de gases e líquidos e em aplicações específicas para a remoção de contaminantes em correntes líquidas (NÓBREGA, 2001).

A alumina ativada possui uma densidade aproximada de 3.2g/cm^3 , possuindo densidade menor que a α -alumina, que em condições normais é de aproximadamente 3.96g/cm^3 (DOREMUS, 2008). Sua área específica influencia diretamente a eficiência dos processos de catálise e adsorção, uma vez que quanto maior área específica há um maior número de sítios ativos presentes na superfície do catalisador e isso geralmente resulta em uma maior atividade e, portanto, maior influência na velocidade das reações (MOURA, 2007).

Com o desenvolvimento de pesquisas visando a utilização de pseudoboemitas na liberação controlada de fármacos pelo grupo de Engenharia de Materiais da UPM (Munhoz, 2006, De Miranda, 2014; Peres, 2014) e o conhecimento de que a calcinação das amostras a 500°C favorecem o aumento da área específica das aluminas obtidas, torna-se importante a determinação das condições para obtenção de alumina ativada com uma grande área específica para aumentar a eficiência dos processos envolvidos.

O objetivo desse trabalho foi obter a γ -Alumina pela queima de pseudoboemitas sintetizadas em laboratório e posteriormente liofilizadas e caracterizar essas amostras por diversas técnicas, para determinar se as condições de síntese da pseudoboemita utilizadas produzem alumina com grande área específica.

Metodologia:

Síntese, Liofilização e Calcinação da Pseudoboemita.

A pseudoboemita foi obtida em laboratório via processo sol-gel utilizando-se como precursores soluções de cloreto de alumínio hexahidratado, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (450g/L) e hidróxido de amônio, NH_4OH (28 % em massa de NH_3). A reação foi realizada em uma capela laboratorial. Com o auxílio de uma bureta, a solução de cloreto de alumínio foi gotejada em um béquer contendo hidróxido de amônio sob constante agitação. A síntese só foi interrompida quando se atingiu o pH neutro ($\text{pH} = 7$).

Com o auxílio do balão de Kitassato e o funil de Büchner, realizou-se a filtração a vácuo da amostra obtida com água purificada. Após esse processo, toda a amostra retirada do papel de filtro foi acondicionada em um béquer e rotulada.

Antes de ser liofilizada, a amostra foi congelada por 24 horas em temperatura de -18°C . Depois desse período, foi diretamente colocada em um Liofilizador Enterprise I, com resfriamento de -55°C . A pseudoboemita liofilizada foi caracterizada via análise térmica diferencial (DTA), termogravimetria (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV)

utilizando detector de elétrons secundários, difração de raios-X (DRX) e espectroscopia raman.

A pseudoboemita liofilizada foi então calcinada em forno elétrico tipo mufla a 500°C por duas horas, originando gama alumina. A gama alumina foi caracterizada via difração de raios-X. A gama alumina foi novamente calcinada a 1200°C para a obtenção da alfa alumina, que também foi caracterizada via difração de raios-X.

Análises Térmicas

As análises termogravimétricas e as análises térmicas diferenciais foram realizadas numa máquina Netzsch, modelo STA 409 C; as amostras de pseudoboemita foram aquecidas da temperatura ambiente a 1000°C com razão de aquecimento de 20°Cmin⁻¹, utilizando um fluxo de nitrogênio de 40 mL/min.

Difração de Raios-X

As análises via difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro Rigaku MultiFlex com monocromador operando a 40kV e corrente de 20 mA, ângulo de varredura (2θ) de 0 a 90°, radiação Kα do cobre ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) e velocidade de varredura de 2°min⁻¹.

Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises obtidas via microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em microscópio JEOL, modelo JSM-6510 operando com detecção de elétrons secundários; as amostras foram fixadas em um suporte com o auxílio de uma fita dupla face autocolante de carbono e submetidas a um recobrimento metálico com ouro.

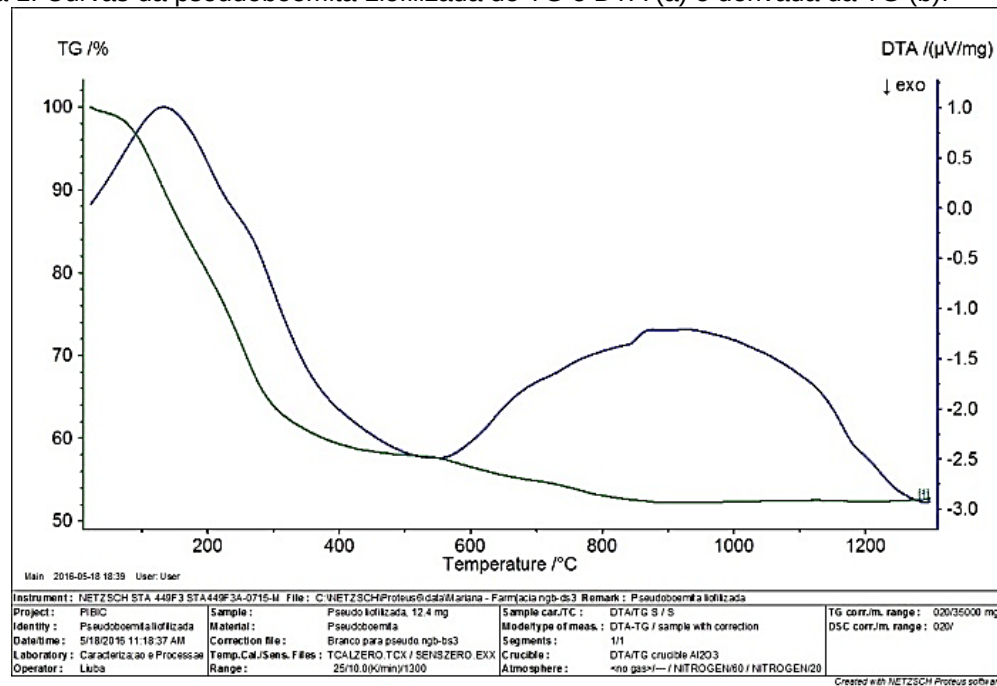
Resultados e Discussão:

Análises Térmicas

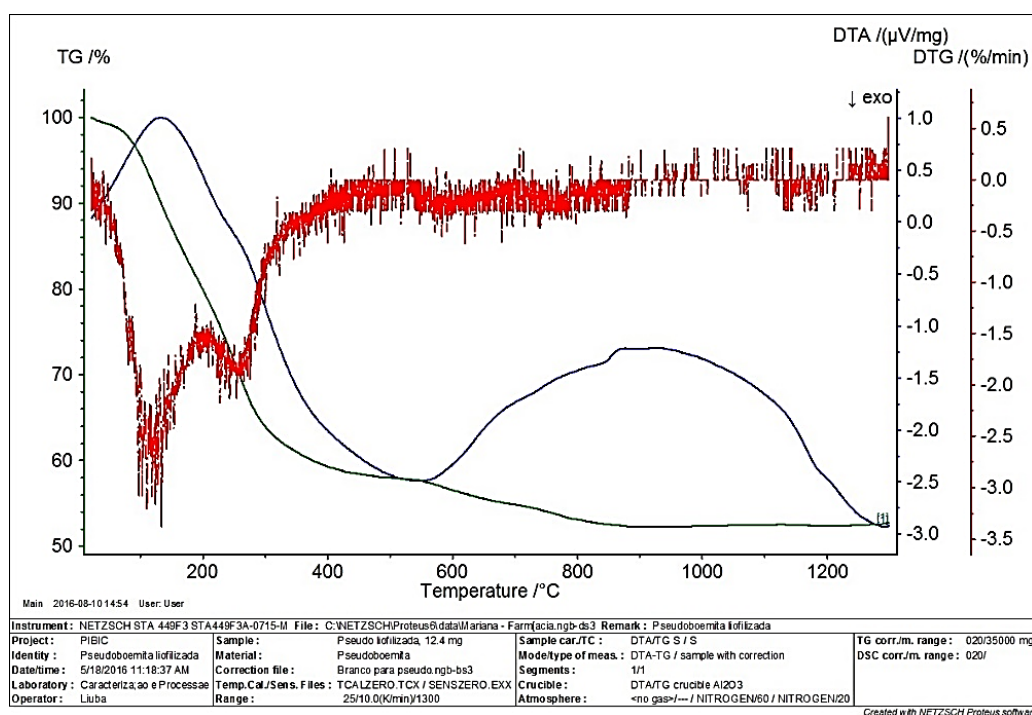
A análise térmica diferencial apresenta um pico endotérmico associado a perda de água em torno de 100°C.

Com o aumento da temperatura observa-se um aumento considerável da perda de massa, assegurando a transformação da pseudoboemita à $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

Figura 1. Curvas da pseudoboemita Liofilizada de TG e DTA (a) e derivada da TG (b).



(a)



(b)

Difração de Raios-X

Os resultados obtidos via difração de raios-X indicaram que houve a formação de gama alumina, quando calcinamos a pseudoboemita liofilizada a 500°C. No caso da amostra calcinada a 1200°C foi evidenciado a formação de alfa alumina.

Figura 2. Difratoograma da pseudoboemita liofilizada antes de ser calcinada.

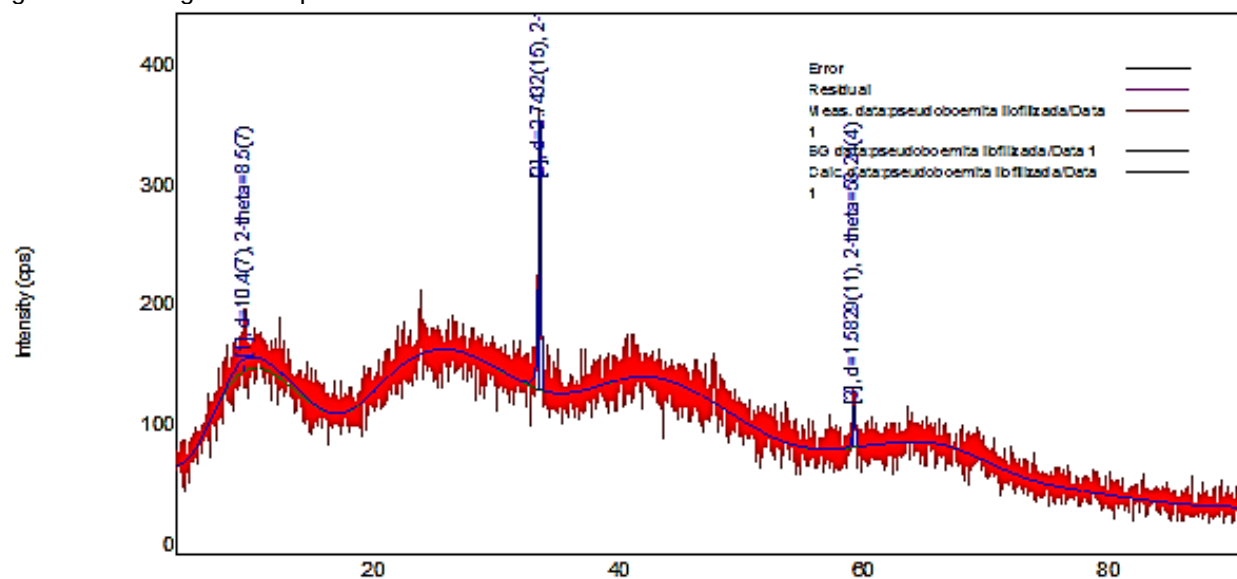


Figura 3. Difratoograma da gama alumina posterior calcinação a 500°C.

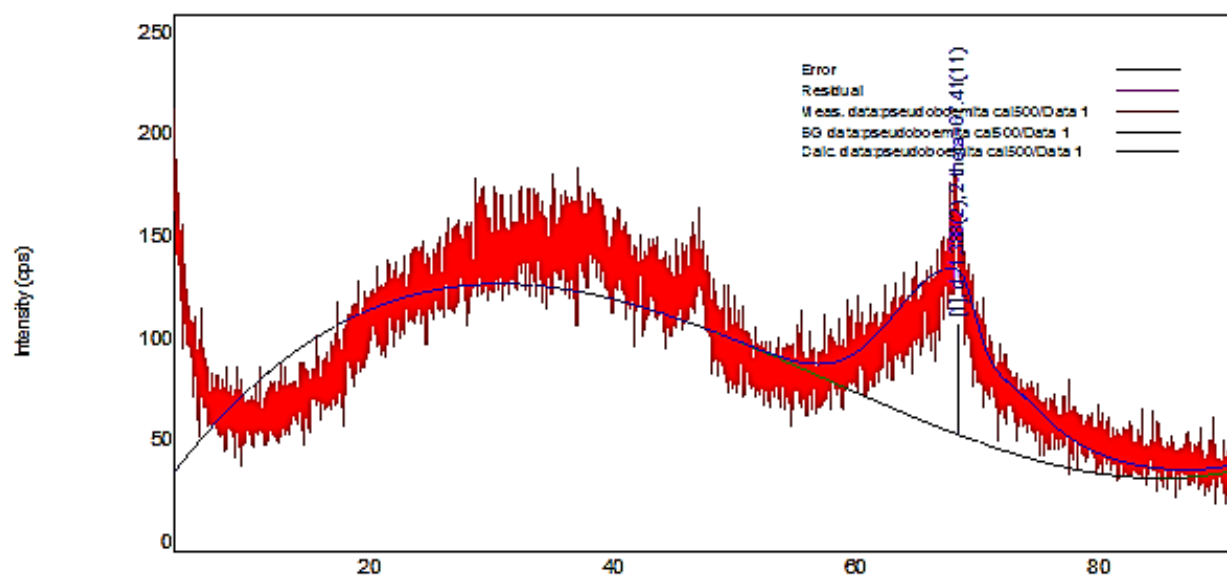
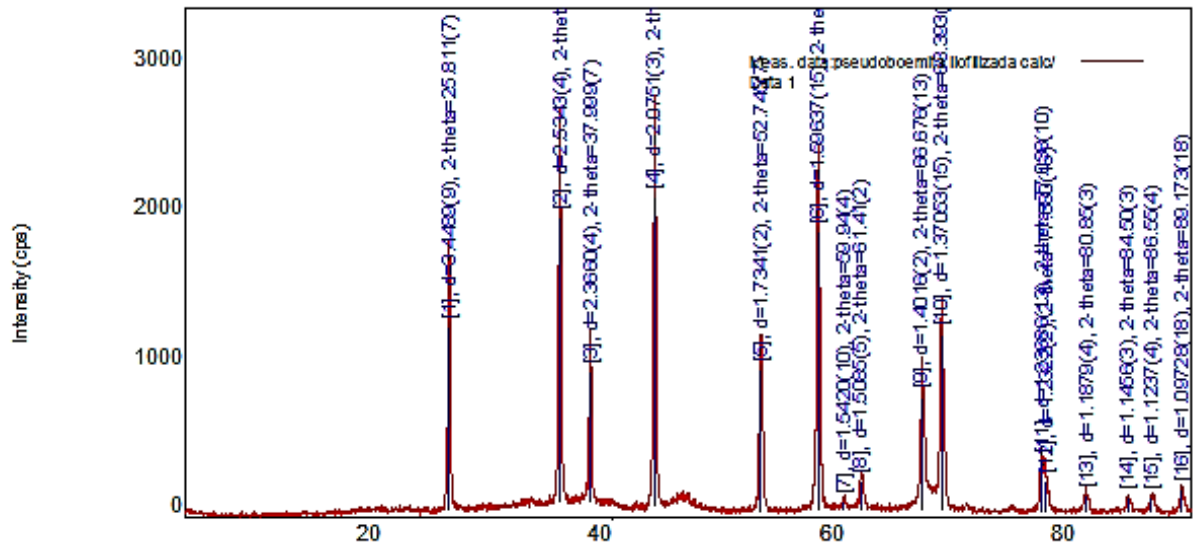


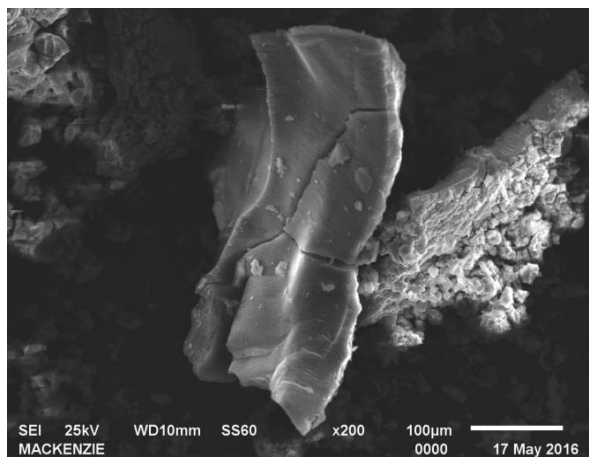
Figura 4. Difratoograma da alfa alumina posterior calcinação a 1200°C.



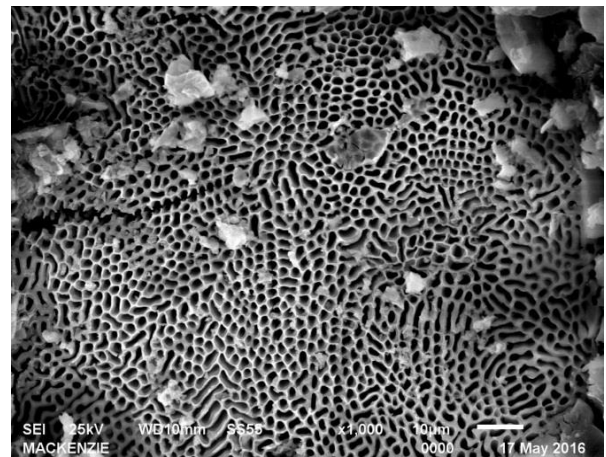
Microscopia Eletrônica de Varredura

As figuras abaixo apresentam dois tipos de morfologia existentes na amostra de pseudoboemita liofilizada que foi analisada.

Figura 5. Micrografia dos pós de pseudoboemita apresentando duas morfologias distintas: (a) ampliação de 200 vezes da Morfologia II e (b) ampliação de 1.000 vezes da morfologia I.

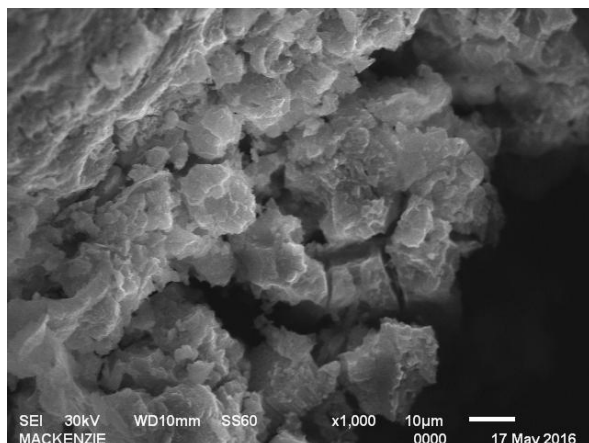


(a)

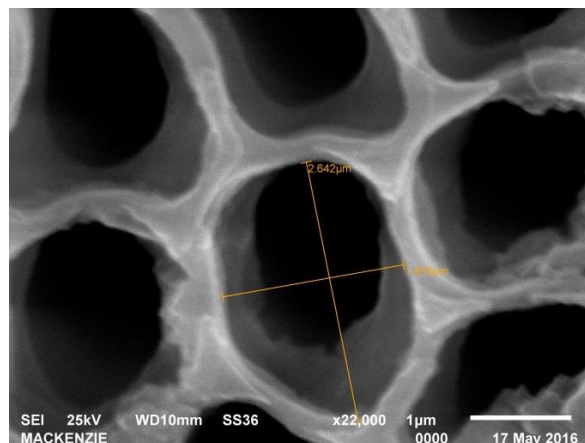


(b)

Figura 6. Micrografia dos pós de pseudoboemita: (c) ampliação de 1.000 vezes da morfologia II e (d) ampliação de 22.000 vezes da morfologia I.



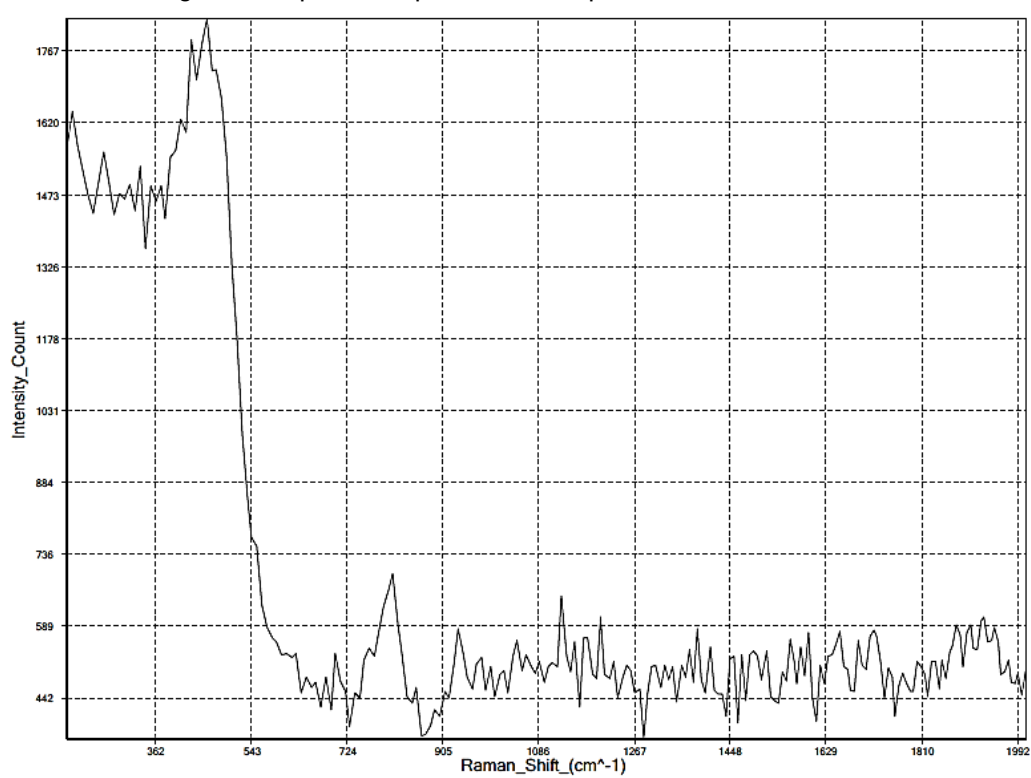
(c)



(d)

Espectroscopia Raman

Figura 7. Espectroscopia Raman da pseudoboemita liofilizada.



Considerações finais:

Analisando os resultados obtidos por difração de raio X, observa-se que foi possível sintetizar gama alumina a partir de pós de pseudoboemita liofilizada quando calcinada a 500°C. Quando o mesmo composto foi calcinado a 1200°C, obteve-se a alfa alumina.

Os dados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram um material poroso.

Referências:

CONSTANTINO, V. R. L.; ARAKI, K.; SILVA, D. de O.; OLIVEIRA, W.de; Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL, INSTITUTO DE QUÍMICA, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, São Paulo-SP, 2001. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/qn/v25n3/9345.pdf>>. Acesso em: 02 mai. 2016.

DE MIRANDA, LEILA F. ; MINHOZ, ANTONIO H. ; VICENTE, RODRIGO A. ; TERENCE, MAURO C. ; DE ANDRADE E SILVA, LEONARDO G. . Irradiation of Pseudoboehmite-Polypropylene Nanocomposites. Journal of Nano Research (Online), v. 29, p. 41-47, 2014.

DOREMUS, R.H.; SHACKELFORD,J.F.; Ceramic and Glass Materials – Structure, Properties and Processing, Springer, 209p, 2008.

MOROZ, E.M.; SHEFER, K.I.; ZYUZIN, DMITRY A.; IVANOVA, ALEKSANDRA S.; KULKO, EUGENIA V.; GOIDIN, VASILY V. and MOLCHANOV, VIKTOR V. Local structure of pseudoboehmites, React.Kinet.Catal.Lett, Vol. 87, No. 2, 367-375, (2006)

MOURA, C. V. R. de; SANTOS, L. S. S. dos; CALAND. L. B. de; MOURA, E. M. de; Síntese, Caracterização e Uso de Catalisadores Heterogêneos na Obtenção de Biodiesel de Babaçu. UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ – UFPI – CAMPUS MINISTRO PETRÔNIO PORTELA – DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – Teresina-PI, 2007. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/producao/61.pdf>>. Acesso em: 01 ago. 2016, as 15:00PM.

MUNHOZ JR, A. H., MIRANDA, L. F., UEHARA, G. N. Study of pseudoboehmite by sol-gel synthesis. AST - Advances in Science and Technology. , v.45, p.260 - 265, 2006.

MUNHOZ, A. H. ; NOVICKIS, R. W.; FALDINI, S. B.; RIBEIRO, R. R. ; MAEDA, C. Y.; DE MIRANDA, L. F. Development of pseudoboehmites for nanosystems to release acyclovir Advances in Science and Technology Vol. 76 (2010) pp 184-189

MUNHOZ, A.H. ; DE PAIVA, H. ; FIGUEIREDO DE MIRANDA, L. ; DE OLIVEIRA, E.C. ; CONS ANDRADES, R. ; Ribeiro, R.R. . Study of Gamma Alumina Synthesis - Analysis of the Specific Surface Area. Advances in Science and Technology (Online), v. 87, p. 54-60, 2014.

Munhoz, Antonio Hortencio ; MARTINS, MARCOS V. SURMANI ; USSUI, VALTER ; Cruz, Karina ; ZANDONADI, ALEXANDRE R. ; de Miranda, Leila Figueiredo . The Influence of Ageing in Pseudoboehmites Synthesis. Materials Science Forum (Online) , v. 727-728, p. 1795-1801, 2012.

NÓBREGA, G. A. S.; Determinação do teor de umidade do gás natural usando um dispositivo com adsorção. Monografia, UFRN, DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA, PROGRAMA DE RECURSOS HUMANOS – PRH 14/ANP,Natal-RN,2001.Disponível em: <http://www.anp.gov.br/CapitalHumano/Arquivos/PRH14/Geraldine-Angelica-Silva-da-Nobrega_PRH14_UFRN_G.PDF>. Acesso em: 12 jul. 2016, as 10:45AM

Peres, Renato Meneghetti ; PERES, C.Y.U. ; DE MIRANDA, LEILA F. ; DENUZZO, CESAR ; GOMES, GABRIEL C. ; Faldini, Sonia Braunstein ; Munhoz, Antonio H. . Nanoparticles Prepared by Sol-Gel Method Used in Pseudoboehmite-Reinforced Nylon 6.12 Nanocomposites. Materials Science Forum (Online) , v. 798-799, p. 732-736, 2014.

Contato: mari.oliva.oliveira@gmail.com e antonio.munhoz@mackenzie.br