

# INFLUÊNCIA DO pH E DA TEMPERATURA DE PRECIPITAÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DOS HIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO PREPARADOS A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE NITRATO

Dimas Roberto VOLLETTI\*  
Dario Antonio DONATTI\*  
Roberto Naves DOMINGOS\*  
Hélio CAMARGO JUNIOR\*\*

■ **RESUMO:** Hidróxidos de alumínio foram precipitados a partir do nitrato de alumínio e hidróxido de amônio, nas temperaturas de 64°C (quente) e 25°C (frio), nas condições de pH 5, 7 e 9. As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X (XRD) e Análise Térmica Diferencial (DTA). O produto precipitado a quente em pH 9 é composto de pseudoboehmita e pequena quantidade de hidróxidos aparentemente amorfos. A cristalinidade da pseudoboehmita decresce com o pH, na precipitação a quente. O tamanho dos cristaltos foi avaliado em cerca de 40Å na amostra mais bem cristalizada. O precipitado a frio é composto de formas de hidróxidos aparentemente amorfos, ou de cristalização muito pobre. No aquecimento, os hidróxidos precipitados a frio, e o hidróxido precipitado a quente em pH 5, liberam água estrutural antes da transição da pseudoboehmita para alumina  $\gamma$ , que ocorre em torno de 430°C, e exibem um deslocamento (para baixas temperaturas) e um alargamento no pico da transição para alumina  $\alpha$ , em relação ao valor de 1200°C observado quando se parte da pseudoboehmita. A pseudoboehmita obtida apresentou peptização pela adição de  $\text{HNO}_3$ , e o sistema geleificou, por evaporação, numa concentração crítica em torno de  $0,17\text{g}/\text{cm}^3$ .

■ **PALAVRAS-CHAVE:** Boehmita; peptização; sol-gel; alumina.

## Introdução

O termo alumina se aplica a uma grande variedade de sistemas cujas composições variam desde os tri-hidróxidos de alumínio, amorfos ou cristalizados, até a alumina  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou corindon.<sup>9</sup> Durante a etapa de desidratação das aluminas, que compreende o intervalo de composições entre os hidróxidos e a alumina anidra  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , encontram-se as aluminas de transição de fórmula geral  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

\* Departamento de Física - Instituto de Geociências e Ciências Exatas - UNESP - 13500-230 - Rio Claro - SP - Brasil.

\*\* Iniciação Científica - CNPq.

( $0 < x < 0,6$ ). Estas podem ser divididas em dois grandes grupos: as aluminas de baixa transição (200-600°C; fases  $\rho$ ,  $\eta$ ,  $\gamma$ ,  $\chi$ ), que apresentam um número pequeno de linhas bem largas na difratometria de raios X, e as aluminas de alta transição (600-1.000°C; fases  $\delta$ ,  $\theta$ ,  $\kappa$ ), que apresentam numerosas linhas bem definidas na Difratometria de raios X.<sup>5</sup> Os hidróxidos de alumínio, geralmente, precipitam-se na região de pH compreendida entre 5 e 12.<sup>10</sup> Além dos hidróxidos amorfos, conhecem-se quatro principais fases cristalinas estáveis de hidróxidos de alumínio à temperatura ambiente: dois tri-hidróxidos (gibbsita e bayerita) e dois monohidróxidos (boehmita e diasporito).<sup>7</sup> Vários fatores, como temperatura, pH, tempo de envelhecimento e eletrólitos na solução, são determinantes na formação do tipo de hidróxido.<sup>6</sup> O monohidróxido boehmita é precursor da alumina  $\gamma$ , que tem importante aplicação tecnológica na área de catalise, e também é o único entre as fases dos hidróxidos que pode ser peptizado para formar um sol claro e transparente, e geleificar por evaporação e/ou adição de eletrólitos.<sup>11</sup> Este último fato confere ao sistema importância tecnológica na preparação de novos materiais pelo processo sol-gel.

Neste trabalho, estudam-se, através das técnicas de Difratometria de raios X (XRD) e Análise Térmica Diferencial (DTA), as características estruturais dos hidróxidos de alumínio, preparados a partir de soluções aquosas de nitrato, em função das condições de pH e da temperatura de precipitação.

### Materiais e procedimento experimental

Hidróxidos de alumínio foram precipitados a partir de soluções 0,5N de nitrato de alumínio (Reagen 9H<sub>2</sub>O) e 0,5N de hidróxido de amônio (Cinética Química, 25%), a última adicionada lentamente à primeira nas temperaturas de 64°C (quente) e 25°C (frio), até os sistemas atingirem os valores de pH 5, 7 e 9. Os precipitados foram mantidos nas temperaturas de precipitação por 48 horas. As amostras foram lavadas pela adição de água destilada (até dez vezes o volume inicial) e filtradas a vácuo em papel de filtro, por duas vezes consecutivas. Em seguida, permaneceram por uma semana nas condições ambiente e, então, a secagem foi completada numa mufla a 105°C. Após a secagem, as amostras foram desagregadas em almofariz de ágata. As fases cristalinas e a cristalinidade dos hidróxidos foram estudadas por Difratometria de raios X (XRD) em equipamento Siemens D5000, utilizando radiação  $K\alpha$  Cu ( $\lambda=1,54\text{Å}$ ), através de filtro de níquel com 10  $\mu\text{m}$  de espessura, e coleta em modo contínuo de operação com aquisição de dados por *software*. A etapa de desidratação das aluminas foi estudada por Análise Térmica Diferencial (DTA) em equipamento montado no próprio laboratório,<sup>4</sup> utilizando taxa de aquecimento de 13,6°C por minuto e atmosfera ambiente. A peptização dos precipitados foi estudada pela adição de ácido nítrico.

### Resultados e discussões

As amostras obtidas após lavagem e filtragem têm aparência branca e aspecto gelatinoso. O aspecto gelatinoso é mais acentuado quanto menores forem o pH e a temperatura.

A Figura 1 mostra os difratogramas de raios X para as amostras precipitadas a quente, juntamente com as reflexões da boehmita bem cristalizada.<sup>2</sup> A amostra precipitada em pH 9 exibe um conjunto de linhas, muito largas, em correspondência com a fase que tem sido denominada pseudoboehmita.<sup>7</sup> A definição dessas linhas torna-se menos nítida com a diminuição do pH. Em geral, a perda de definição das linhas de difração está, mais freqüentemente, associada à presença de cristaltos malformados ou quase amorfos. Particularmente, a reflexão (020) da pseudoboehmita tende a desaparecer com a diminuição do pH. Isto deve estar relacionado com uma perda mais acentuada da cristalinidade nesta direção. Paralelamente, em pH intermédio (pH=7), surge um pico muito largo em torno de  $2\theta \approx 18^\circ$ , que não pertence à boehmita, mas encontra correspondência no conjunto das reflexões, de maior intensidade, comum a todas as fases dos tri-hidróxidos.<sup>12</sup>

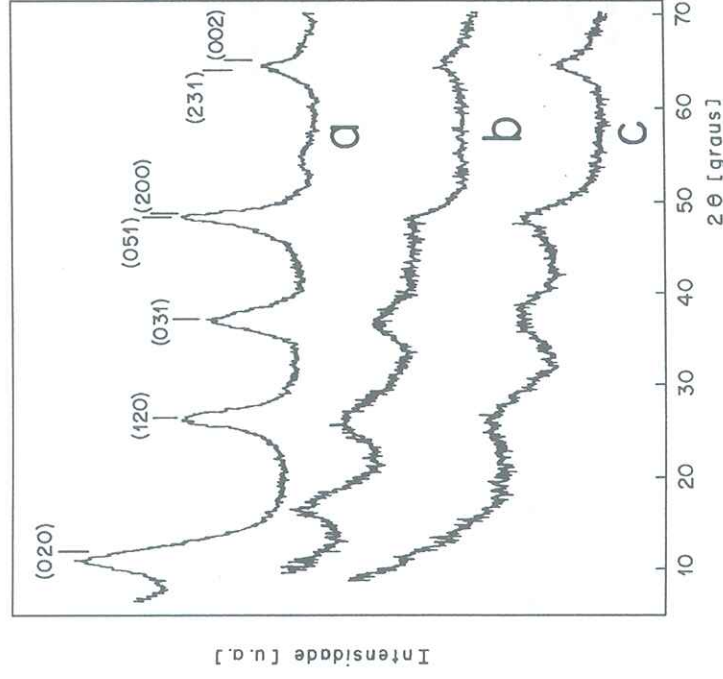


FIGURA 1 - Difratogramas de raios X dos hidróxidos de alumínio precipitados a quente (64°C). (a) pH=9, (b) pH=7, (c) pH=5.

O tamanho aparente dos cristaltos da pseudoboehmita foi avaliado nas direções (120) e (031), pelo método de Scherrer, a partir da largura da linha de difração,<sup>3</sup> e é mostrado na Tabela 1. Entretanto, acreditamos que o alargamento e a diminuição de intensidade das linhas de difração, com a diminuição do pH, estejam mais diretamente relacionadas com o empobrecimento da cristalinidade do material, com perda de ordem de longo alcance nos cristaltos, do que propriamente com o tamanho dos cristaltos.

Tabela 1 - Tamanho de cristaltos da pseudoboehmita precipitada a quente

pH	$L_{hkl}$ (Å)	
	$L_{120}$	$L_{031}$
5	14	16
7	22	22
9	40	39

A Figura 2 mostra os difratogramas das amostras precipitadas a frio. Com exceção de uma banda extremamente larga em torno da reflexão (020) da boehmita, as linhas de difração pelas amostras são pouco nítidas no precipitado em pH 9 e, definitivamente, ausentes nos precipitados em pH menores. Estes diagramas se assemelham, com exceção da banda referida, àqueles obtidos por Papée et al.<sup>7</sup> em géis de alumínio, preparados a frio a partir de soluções de nitrato de alumínio e de outros sais, aos quais os autores denominaram géis amorfos. É difícil imaginar um modelo onde o sistema guardasse alguma ordem ao longo da direção (020) e se apresentasse completamente amorfo nas outras direções, ou até mesmo um modelo em que o sistema exibisse orientação na direção (020), semelhante para as três amostras da Figura 2, para justificar a banda extremamente larga em torno de (020). Zivkovic<sup>12</sup> encontrou um sinal semelhante nos seus estudos por XRD em hidróxidos de alumínio, sem, entretanto, atribuí-lo a qualquer reflexão associada ao sistema. No nosso caso, a suposição de que esta banda é causada pelo tamanho dos cristaltos na direção (020) levaria a cristaltos com tamanho de 17 Å, para o precipitado em pH 9, e 12 Å, para o precipitado em pH 5. Ora, 12 Å é a ordem da dimensão do parâmetro *b* da cela unitária da boehmita bem cristalizada.<sup>2</sup> Portanto, conclui-se que as estruturas associadas aos diagramas da Figura 2 são compostas de unidades malcristalizadas, se se puder atribuir alguma cristalinidade a elas.

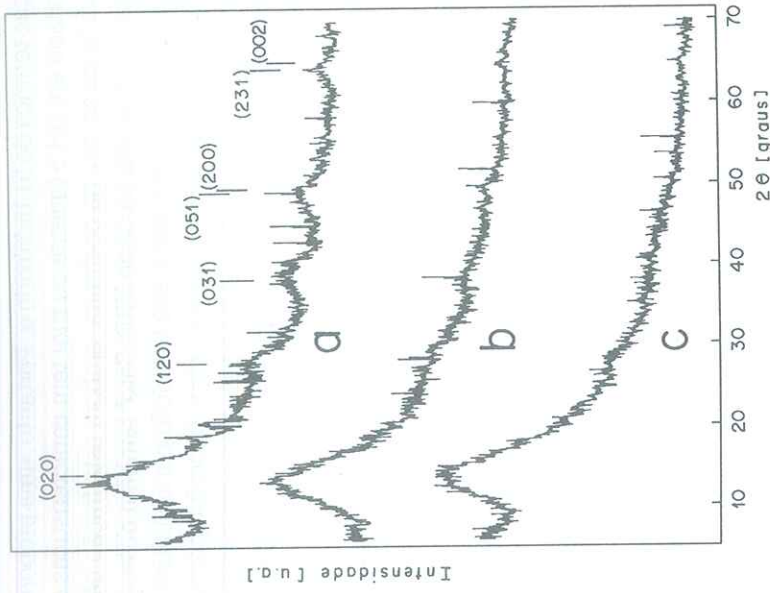


FIGURA 2 - Difratogramas de raios X dos hidróxidos de alumínio precipitados a frio (25°C). (a) pH=5, (b) pH=7, (c) pH=9. As reflexões da boehmita são indicadas para comparação.

A Figura 3 mostra os termogramas DTA da pseudoboehmita precipitada a quente em pH 9 (curva a), e das amostras precipitadas em pH 5 a quente (curva b) e a frio (curva c). Todas as amostras apresentam uma série de picos endotérmicos, até cerca de 500°C, associados com a desidratação do sistema, e um pico exotérmico acima de 1.000°C, associado à transição para alumina  $\alpha$ . O pico em 100°C, comum a todas as amostras, está associado com a liberação de água livre e água adsorvida.<sup>8, 12, 1</sup> O pico em torno de 430°C corresponde à transição da pseudoboehmita para alumina  $\gamma$ .<sup>8, 12</sup> e se apresenta com grande intensidade na curva (a), em concordância com a fase pseudoboehmita encontrada nesta amostra, e fraco nas amostras precipitadas em pH 5. Mais duas transições endotérmicas de baixa temperatura aparecem nestes sistemas: uma em torno de 220°C e outra em torno de 320°C. Elas são fracas na curva (a) e acentuadas nas curvas (b) e (c), porém com intensidades diferentes nestas últimas. Estes picos foram observados por Sato,<sup>8</sup> em amostras de tri-hidróxido (bayerita), de boa cristalinidade, os quais o autor associou com transições para uma mistura de boehmita e bayerita (a 200°C) e para uma mistura de boehmita e alumina  $\eta$  (a 300°C), respectivamente. Zivkovic<sup>12</sup> observou também a presença destas transi-

ções na desidratação térmica do tri-hidróxido  $\alpha$ . Portanto, uma proporção significativa do material precipitado em pH=5 (quente ou frio) tem características estruturais mais próximas do tri-hidróxido do que da boehmita, embora esta fração não exiba cristalinidade suficiente para apresentar picos no XRD. Sato<sup>8</sup> também observou que, quando o hidróxido de alumínio é malcristalizado, sua transição para alumina ocorre relativamente mais rápida. Este fato é concordante com o deslocamento (para baixas temperaturas) e o alargamento do pico associado à transição para a alumina  $\alpha$ , verificados nas curvas (b) e (c) da Figura 3, em relação ao pico de 1.200°C da curva (a) da pseudoboehmita.

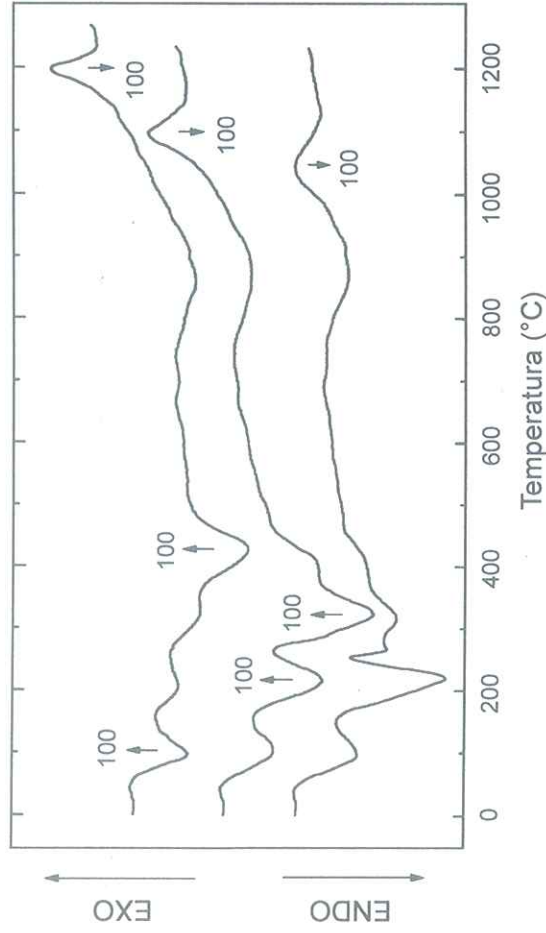


FIGURA 3 - Termogramas da Análise Térmica Diferencial dos hidróxidos de alumínio precipitados a 64°C em pH 9 (curva a) e em pH 5 (curva b), e a 25°C em pH 5 (curva c).

O estudo da peptização do material foi realizado com a amostra de melhor cristalização (precipitado a quente e pH=9). Preparou-se uma mistura do precipitado seco com uma solução 0,1N de  $\text{HNO}_3$ , na proporção 0,07 mols de ácido por mol de hidróxido (assumido como boehmita), de concentração inicial de aproximadamente 0,040 g/cm<sup>3</sup> e pH ~ 2,0. Depois da agitação mecânica, o material apresentou peptização, embora uma pequena quantidade tenha precipitado depois de dois dias. O material peptizado remanescente apresentou transparência parcial no visível e geleificou, por evaporação à temperatura ambiente, depois de algumas semanas, quando atingiu uma concentração crítica de aproximadamente 0,17g/cm<sup>3</sup>. Não foi possível promover peptização das amostras precipitadas em pH 5, o que corrobora a hipótese da presença de outras formas de hidróxidos nestes precipitados, pois, segundo Yoldas,<sup>11</sup> somente o monoidróxido pode ser peptizado para a obtenção de um sol claro.

## Conclusões

A pseudoboehmita pode ser obtida pela precipitação a quente a partir de soluções de nitrato de alumínio e hidróxido de amônio. A cristalinidade do monoidróxido é maior para altos valores de pH, dentro da faixa de precipitação dos hidróxidos. No aquecimento, os hidróxidos de alumínio precipitados em pH 5 (quente ou frio) liberam água estrutural antes do pico da pseudoboehmita (430°C), e exibem um deslocamento (para baixas temperaturas) acompanhado de um alargamento no pico da transição para alumina  $\alpha$ , com relação ao valor de 1.200°C observado quando se parte da pseudoboehmita. A boehmita obtida a quente em pH 9 produz um sol, com transparência parcial no visível, que geleifica por evaporação numa concentração crítica de aproximadamente 0,17g/cm<sup>3</sup>.

## Agradecimento

Os autores agradecem ao Departamento de Petrologia e Metalogenia do IGCE/Rio Claro, pelas facilidades oferecidas na Difratomia de raios X, e ao CNPq, à FAPESP e à FUNDUNESP pelo suporte financeiro.

VOLLET, D. R. et al. Influence of pH and precipitation temperature on the structural characteristics of aluminium hydroxides prepared from nitrate aqueous solutions. *Ecl. Quím.* (São Paulo), v.21, p.11-18, 1996.

■ **ABSTRACT:** Aluminium Hydroxides were precipitated from Aluminium Nitrate and Ammonium Hydroxide, at the temperatures 64°C (hot) and 25°C (cold), under the pH conditions 5, 7 and 9. The samples were characterized by X-Ray Diffraction (XRD) and Differential Thermal Analysis (DTA). The hydroxide precipitated at pH 9 and 64°C is built up by pseudoboehmite and a minor share of others apparently amorphous hydroxides. The crystallinity of the hot yielded pseudoboehmite diminishes with the pH. The crystallite size was evaluated as about 40Å for the best crystallized sample. The cold precipitated product is apparently composed by amorphous or very poorly crystallized hydroxides. Upon heating, the cold precipitated hydroxides, and the low pH and hot precipitated hydroxide, release their structural water before the occurrence, about 430°C, of the transition of the pseudoboehmite to  $\gamma$ -alumina, and exhibit a shifting (towards low temperature side) and a broadening in the peak of the transition to  $\alpha$ -alumina, which occurs at 1200°C in the pseudoboehmite pattern. The yielded pseudoboehmite peptized by  $\text{HNO}_3$  addition and geleified by evaporation in a critical concentration approximately 0,17gcm<sup>-3</sup>.

■ **KEYWORDS:** Boehmite; peptization; sol-gel; alumina.

## Referências bibliográficas

- 1 BUINING, P. A. et al. Preparation of Colloidal Boehmite Needles by Hydrothermal Treatment of Aluminium Alkoxide Precursors. *J. Am. Cer. Soc.*, v.74, n.6, p.1303-7, 1991.
- 2 CHRISTOPH, G. G. et al. The Crystal Structure of Boehmite. *Clays Clay Miner.*, v.27, n.2, p.81-6, 1979.
- 3 CULLITY, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. Reading: Addison-Wesley, 1967.
- 4 DONATTI, D. A., VOLLET, D. R., RODRIGUES, S. G., Análise térmica, microdureza e densidade aparente de sono-géis de sílica em função da temperatura de hidrólise. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DE MATÉRIA CONDENSADA, 17, 1994, Caxambu. Resumos... São Paulo: Sociedade Brasileira de Física, 1994, p.192.
- 5 LIPPENS, B. C., STEGGERDA, J. J. Active Alumina. In: LINSEN, B. G. (Ed.) *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysis*. London: Academic Press, 1970. cap 4.
- 6 MORBOE, E. C., BENTUR, S. A New Interpretation of Aging of Aluminium Hydroxide Gel. *Silic. Industr.*, p.389-400, 1961.
- 7 PAPÉE, D., TERTIAN, R., BIAS, R. Recherches sur la constitution des gels et des hydrates cristallisés d'alumine. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, p. 1301-10, 1958.
- 8 SATO, T. The Thermal Transformation of Gelatinous Aluminium Hydroxide. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, v.391, p.167-73, 1972.
- 9 TERTIAN, R., PAPÉE, D. Thermal and Hydrothermal Transformations of Alumina. *J. Chim. Phys.*, v.5, p.341-53, 1958.
- 10 TRAMBOUZE, Y. *Nouveau traité de chimie minérale*. Paris: Masson, 1961. v.IV.
- 11 YOLDAS, B. E. Alumina Gels That Form Porous Transparent  $Al_2O_3$ . *J. Mater. Sci.*, v.10, p.1856-60, 1975.
- 12 ZIVKOVIC, Z. D. Phase Transformations of Aluminium Hydroxide in the Calcination Process. *Thermochim. Acta*, v.21, p.391-8, 1977.

Recebido em 29.8.1995.  
Aceito em 4.10.1995.