

ESTUDO DO EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE EM PSEUDOBOEMITAS OBTIDAS PELO PROCESSO SOL-GEL

J. M. Cardenuto⁽¹⁾; L. G. Andrade e Silva⁽²⁾; M.C. Terence⁽¹⁾; S. B. Faldini⁽¹⁾;
L. F. de Miranda⁽¹⁾; P. K. Kiyohara⁽³⁾; A. H. Munhoz Jr⁽¹⁾
Rua da Consolação, 930- Prédio 15 - Laboratório de Caracterização de Materiais -
CEP:01302-907 - Consolação - São Paulo - SP - Brasil - ahmunhoz@yahoo.com

⁽¹⁾ Engenharia de Materiais - Universidade Presbiteriana Mackenzie

⁽²⁾ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

⁽³⁾ Instituto de Física - USP

RESUMO

Neste trabalho estudou-se o efeito da radiação ionizante em pseudoboemitas obtidas pelo processo sol-gel. Pseudoboemitas foram sintetizadas utilizando nitrato de alumínio como precursor. A solução de nitrato de alumínio contendo uma pequena quantidade de álcool polivinílico (PVAL), o qual foi utilizado para aumentar a viscosidade da solução de nitrato de alumínio, foi gotejada sobre soluções de hidróxido de amônio para obtenção da pseudoboemita. Após a obtenção da pseudoboemita, a mesma foi filtrada em funil de Buchner e irradiada em acelerador de elétrons. O produto obtido após a irradiação foi analisado por: difração de raios-X para verificar as fases cristalinas formadas; área específica para comparar a fase obtida a 500° C; microscopia eletrônica de varredura para analisar a morfologia das partículas obtidas em diferentes condições de síntese; análises térmicas (TG, DSC) para analisar as transformações endotérmicas e exotérmicas em função da temperatura e espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Os dados obtidos mostram que alfa alumina, bem cristalizada, foi obtida a 1100° C e que a irradiação das amostras contribuiu para o aumento da cristalinidade da alumina alfa obtida.

Palavras-chave: pseudoboemita, alumina, sol-gel, radiação ionizante

INTRODUÇÃO

Atualmente a maioria dos catalisadores que apresentam seletividade de forma para as reações químicas utilizados industrialmente são as zeólitas. As peneiras moleculares possuem diâmetros de poros entre 0,5 e 0,6 nm. As zeólitas possuem diâmetros de poros que não podem catalisar molecular com altos pesos moleculares, sendo assim é interessante o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos mesoporosos (com poros maiores que 1 nm e menores que 25 nm)

capazes de acomodar moléculas de hidrocarbonetos com altas massas molares. A síntese de pseudoboemitas pelo processo sol-gel é uma técnica promissora para se obter aluminas com alta área específica e com poros com diâmetro controlados. γ -alumina também é um suporte inerte para metais utilizados em catálise. A obtenção de α -alumina pelo aquecimento de hidróxidos de alumínio pode produzir pós extremamente finos constituídos por partículas de dimensões micrométricas. A α -alumina é uma material prima importante industrialmente na obtenção de peças utilizadas a altas temperaturas e em meio ambientes quimicamente agressivos.

Os óxidos de alumínio não se transformam diretamente na estrutura estável hexagonal do corundum (α -alumina). Os sais de alumínio se decompõem nas aluminas de transição que são fases metaestáveis antes de se transformar em α -alumina. Estas seqüências de transformações de fase para o hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$ como o mineral Gibsita e na forma de Bayerita obtida pelo processo Bayer e para AlOOH em aluminas são mostradas na Figura 1. Em condições hidrotérmicas, gibsita e bayerita primeiro se decompõem em boemita (AlOOH) e então em $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ -alumina.

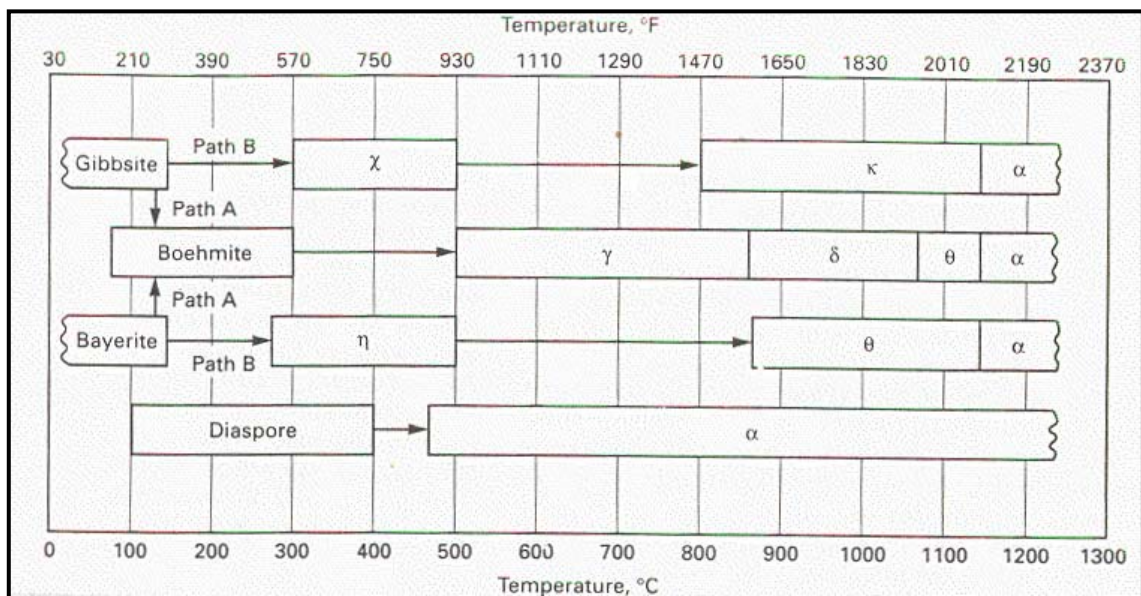


Figura 1 - Seqüência de transformações de fase de hidróxidos de alumínio [1].

A desidratação em torno de 250° C produz alumina com alta área específica. A decomposição posterior, em temperaturas mais elevadas, desta fase reduz a área específica do pó obtido e finalmente a transformação de $\theta \rightarrow \alpha$ -alumina ocorre pelo

processo de nucleação e crescimento terminando as transformações de fase da alumina. Souza Santos et al [2] trabalhando com aluminas de transição da Alcoa concluiu que todas as amostras analisadas apresentavam poros.

Um método muito importante para preparar aluminas pelo processo sol-gel a partir de alcóxidos é o método desenvolvido por Yoldas [3,4]. Outro método para obtenção de aluminas a partir de sais de alumínio (utilizando $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) pelo processo sol-gel com a utilização de ultrassom a temperatura ambiente foi desenvolvido por Nan Yao et al[5]. O ultrassom foi utilizado para quebrar ligações fracas que causam a formação de agregados a temperatura ambiente. As aluminas obtidas por este método possuem alta área específica. De acordo com Rodriguez et al [6], a fase γ obtida a 500°C no processo sol-gel apresenta alta área específica. A utilização de aditivos orgânicos como álcool polivinílico (PVAI) e ácido oxálico no processo sol-gel para a obtenção do gel foi estudada por Kunze [7].

MATERIAS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados foram: solução de nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 980g nitrato de alumínio/ 1L de água), solução de hidróxido de amônio (NH_4OH) em água (14wt% e 28wt%) e solução de álcool polivinílico (8 wt% em água). A solução de álcool polivinílico foi utilizada para aumentar a viscosidade da solução de nitrato de alumínio. A solução de nitrato de alumínio foi misturada à solução de álcool polivinílico e a mistura foi gotejada na solução de hidróxido de amônio. A Tabela 1 apresenta as variáveis de estudo e níveis de variação.

Tabela 1 - Variáveis de estudo e níveis de variação

<i>Variable</i>	<i>Level (-)</i>	<i>Level (+)</i>
A – temperatura de síntese	-5°C	25°C
B–concentração de NH_4OH	14 (% massa)	28 (% massa)
C – dose de radiação	0	200kGy

As reações foram realizadas a temperatura ambiente e os produtos das 8 reações foram lavados durante a filtração em funil de Buchner. Após a filtração o produto foi seco durante 24h em ar a 70°C .

A matriz de experimentos mostrando as condições dos oito ensaios é mostrada na Tabela 2.

Tabela 2 - Matriz de experimentos do planejamento experimental fatorial 2^3 .

Ensaio	A	B	C
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Métodos de caracterização:

Difração de Raios-X: os dados de difração de raios-X foram obtidos para as amostras calcinadas a 1100° C durante 4 horas. O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku Multiflex e o passo utilizado foi de 2° C/min. Os dados obtidos foram comparados com a ficha 10-173 (α -alumina) do JCPDS (ICDD)

Área específica: a área específica foi determinada pelo método de BET (três pontos), adsorção do gás nitrogênio, utilizando um equipamento Quantachrome modelo "NOVA 1200".

Microscopia eletrônica de varredura: a microscopia eletrônica de varredura foi obtida utilizando elétrons secundários em um equipamento Jeol modelo JSM 840A.

Análises térmicas: as análises térmicas realizadas foram calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TG). As análises foram realizadas em um equipamento Netzsch-STA409C. A temperatura inicial e final da análise foram 20°C e 1300° C respectivamente. A razão de aquecimento utilizada foi de 20°C.min⁻¹ utilizando uma vazão de 50cm³/min de nitrogênio e ar sintético como gás de arraste.

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho: a espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi determinada utilizando um equipamento Perkin Elmer modelo Spectrum BX.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Observou-se que as amostras irradiadas apresentaram a cor amarela, enquanto as amostras não irradiadas apresentam a cor branca.

Difração de raios-X: os dados de difração de raios-X mostraram que todas as amostras calcinadas a 1100° C apresentaram a estrutura da alumina alfa. A Figura 2 apresenta o difratograma da amostra 1. Os difratogramas foram comparados com os dados do JCPDS (ICDD) e os picos e as intensidades relativas são coincidentes com os dados da α -alumina (Ficha 10-173) . Não foi observada a presença de picos adicionais. A Tabela 3 apresenta a relação entre as áreas para os 8 difratogramas. As áreas obtidas foram normalizadas em relação à área da amostra que apresentou a maior área sob os picos do difratograma.

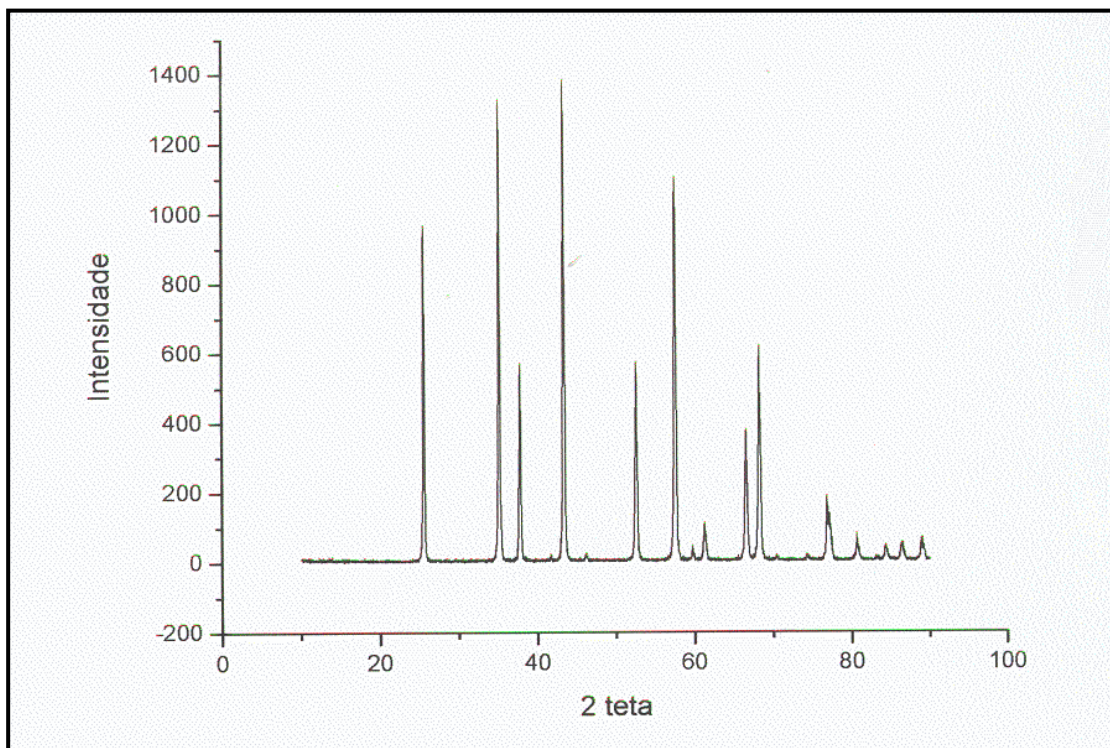


Figura 2 - Curva de difração da amostra 1.

Comparando os dados obtidos na Tabela 3, observa-se que a radiação aumentou a área sob o difratograma, ou seja aumentou a cristalinidade da amostra. A área média das amostras irradiadas é de 84,1% enquanto que para as amostras não irradiadas a área média é de 68,8%.

Tabela 3 - Planejamento experimental factorial 2³:
resultado da análise de difração de raios-X.

Ensaio	Area normalizada (%)
1	78.6
2	77.1
3	58.6
4	60.7
5	77.1
6	100
7	64.3
8	95

Área específica: a área específica foi determinada para as amostras calcinadas a 500° C. Os dados obtidos das amostras analisadas são apresentados na Tabela 4. As amostras que foram irradiadas apresentam área específica menor. A área específica média das amostras irradiadas é 175,2 m²/g enquanto que para as não irradiadas a média é 262,3 m²/g.

Tabela 4 - Planejamento experimental factorial 2³:
resultado da análise de área específica.

Ensaio	Area específica (m ² /g)
1	265,8
2	259,5
3	260,7
4	263,2
5	107,3
6	177,9
7	170,8
8	244,7

Microscopia eletrônica de varredura: as micrografias (obtidas pela microscopia eletrônica de varredura) das amostras analisadas (Figuras 3 e 4) mostram que a morfologia das partículas constituintes do pó é semelhante.

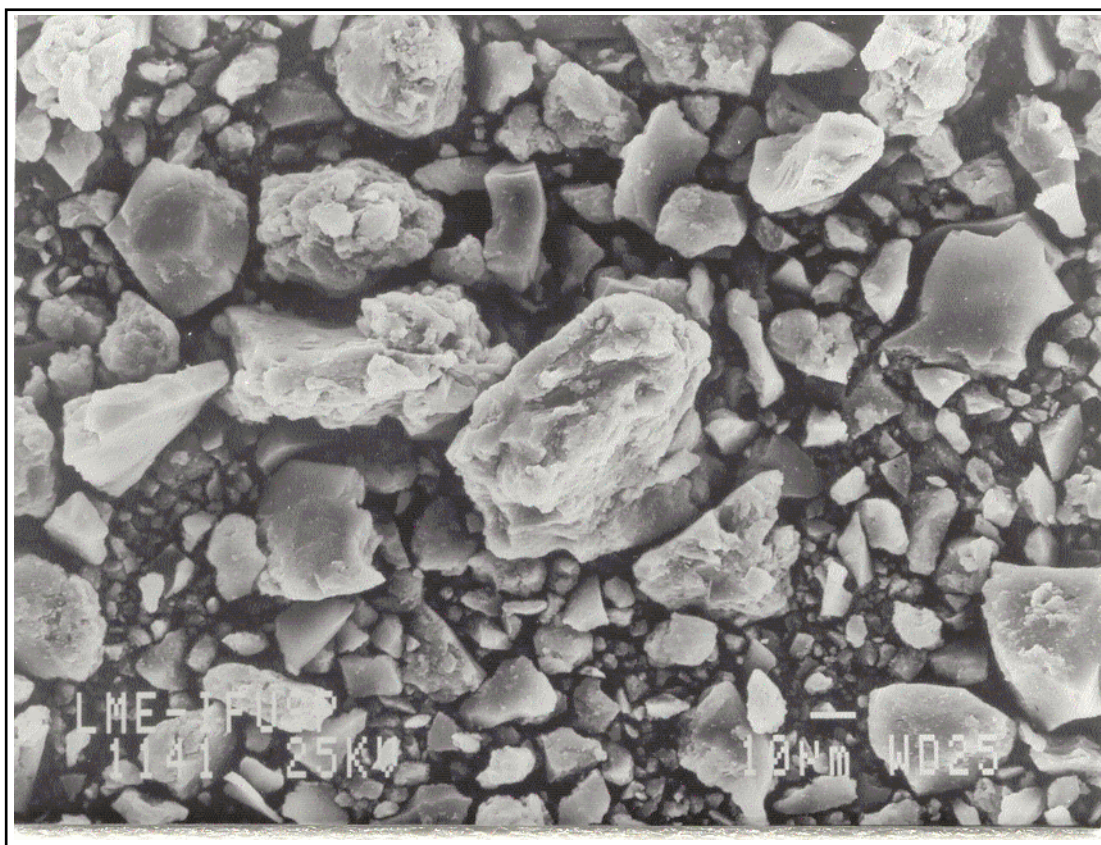


Figura 3 - Micrografia da amostra 7 obtida utilizando detector de elétrons secundários. Aumento de 600X.

Observa-se, entretanto que as partículas das amostras irradiadas são muito pouco menores. Analisando a Figura 3, verifica-se que as partículas são anisométricas. Para um aumento de 6000X verifica-se que as amostras irradiadas apresentam uma superfície menos homogênea (Figura 4).

As partículas menores apresentam maior área específica. Entretanto as amostras de pseudoboemitas irradiadas embora apresentando partículas menores após calcinação a 500° C, apresentaram área específica menor. Esse fato pode ser explicado pelo fato das aluminas apresentarem poros em sua estrutura. Provavelmente as pseudoboemitas irradiadas apresentam menos poros ou poros menores que as aluminas não irradiadas.

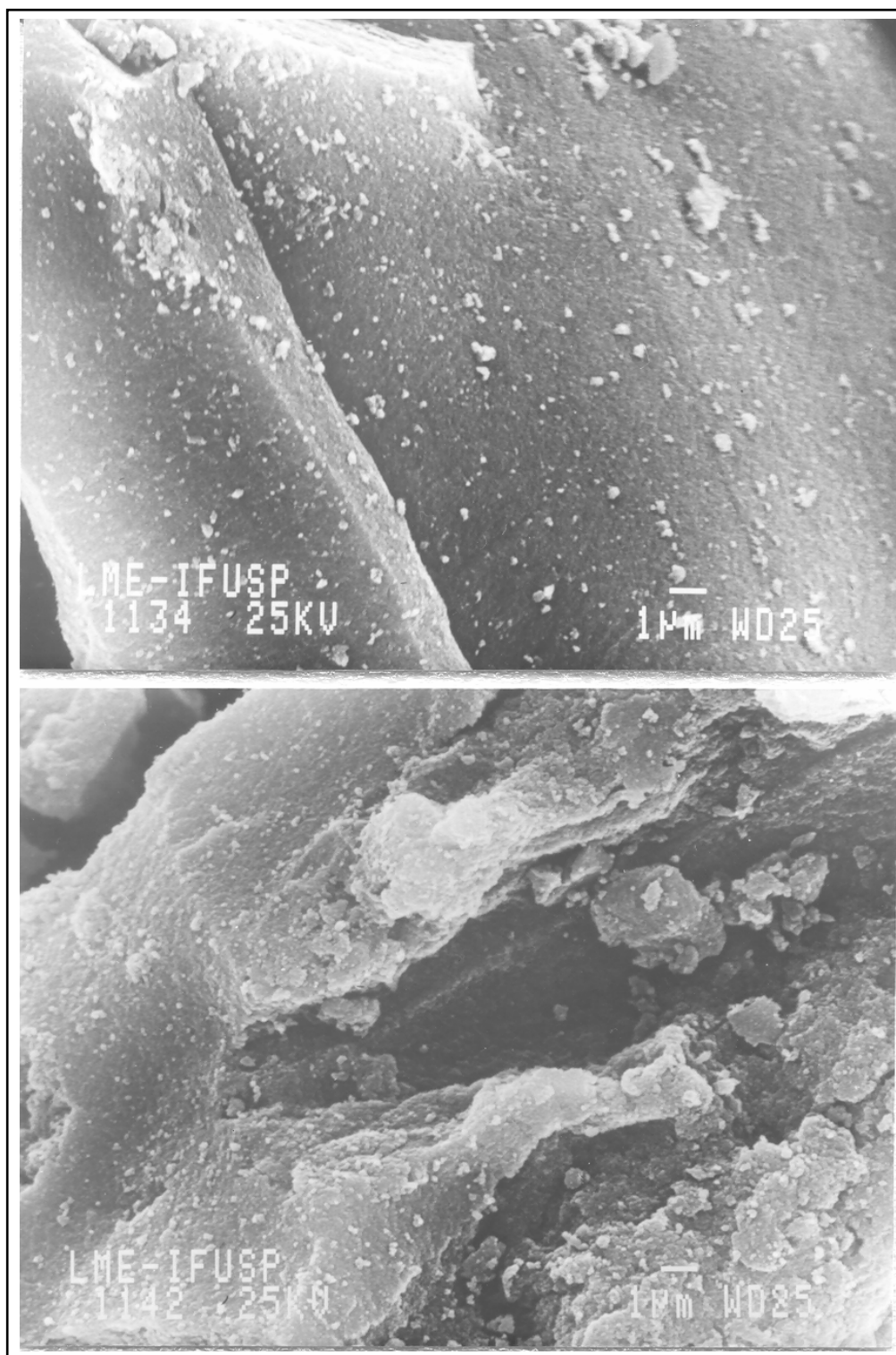


Figura 4. Micrografia da amostra 3 (superior) e 7 (inferior) obtidas utilizando elétrons secundários. Aumento de 6000X.

Análises térmicas: A Figura 5 apresenta a DSC e a Figura 6 apresenta a TG para as mesmas amostras. A curva típica para pseudoboemita da DSC mostra um pico endotérmico em torno de 100° C, devido à vaporização da água. Um pico exotérmico em torno de 300° C é devido ao início da decomposição do PVAI. Na análise DSC o

pico endotérmico em torno de 250°C é devido ao início da transformação da pseudoboemita em γ -alumina segundo Nan Yao [5].

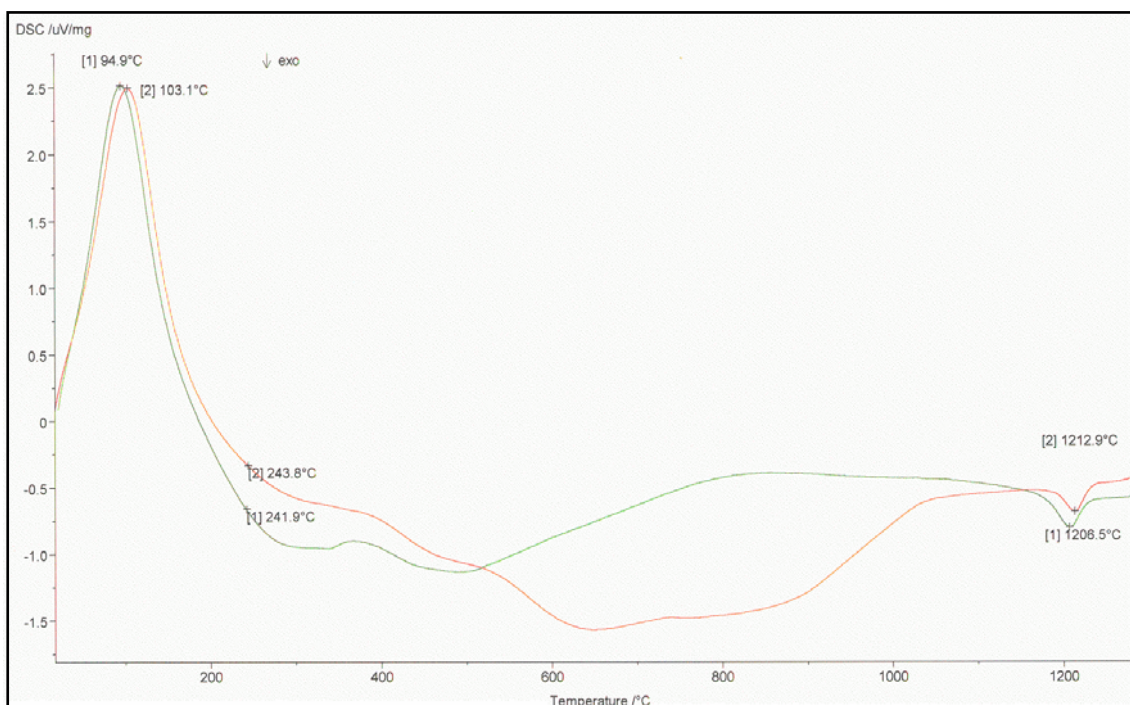


Figura 5 - DSC das amostras dos ensaios. Nitrogênio (linha vermelha); Ar sintético (linha verde).

A decomposição da PVAL e a transformação da pseudoboemita em γ -alumina na mesma faixa de temperature resulta em picos complexos na nesta faixa de reperature.

A 1200° C, observa-se um pico atribuído a transformação da penúltima fase metaestável da alumina em α -alumina. A análise térmica diferencial, Figura 6, mostra as perdas de massa correspondentes a perda de água e a formação das diferentes fases da alumina. Os resultados obtidos são muito semelhantes aos publicados por Almeida Filho e outros [9].

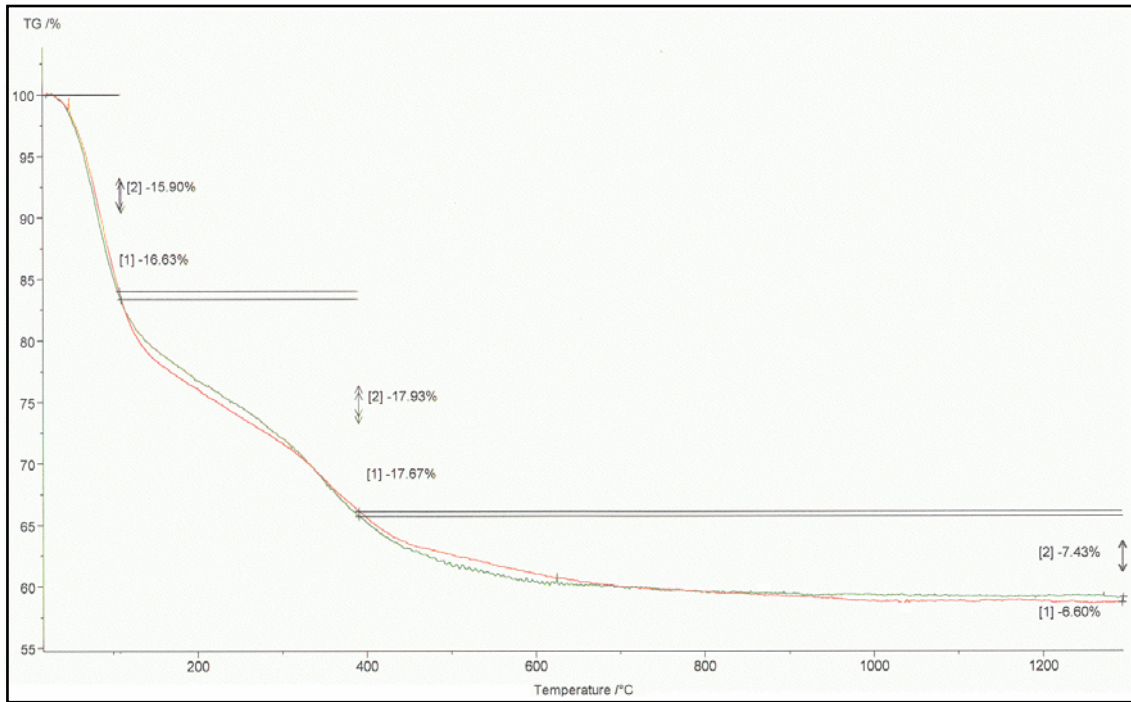


Figura 6 - TG das amostras dos ensaios. Nitrogênio (linha vermelha); Ar sintético (linha verde).

As análises térmicas mostram que as amostras irradiadas apresentam as transformações endo-exotérmicas em temperaturas mais elevadas. A temperatura média para a transformação da penúltima fase da alumina em alumina alfa foi de 1205,7° C para as análises realizadas com ar sintético como gás de arraste e 1211,6° C para as análises em que se utilizou nitrogênio como gás de arraste. Para as amostras não irradiadas, as temperaturas foram de 1189,5° C em ar sintético e 1191,6° C em nitrogênio. Este dado pode ser explicado pelo fato das amostras irradiadas apresentarem uma área específica menor. Os pós com área específica menor apresentam as transformações endo-exotérmicas em temperaturas mais elevadas (Souza Santos, 1992).

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho: a espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi determinada utilizando um equipamento Perkim Elmer modelo Spectrum BX.

Para todas as amostras não calcinadas, foi observado a 980-1020 cm^{-1} o pico característico da ligação alumínio-oxigênio. Os espectros das amostras irradiadas e não irradiadas não calcinadas não apresentaram diferenças.

Nas amostras calcinadas a 500° C observa-se que as amostras irradiadas apresentam uma quantidade de água adsorvida muito maior que nas amostras não irradiadas.

Nas amostras não irradiadas calcinadas a 500° C, observa-se uma banda a 1650 cm⁻¹ devido à presença de água. Este dado é coerente com o dado publicado na literatura (bihan)

Nas amostras calcinadas a 1100° C não é observada a presença de água tanto nas amostras irradiadas quanto nas amostras não irradiadas.

Foi observado um pico em aproximadamente 2400 cm⁻¹ provavelmente devido a uma impureza que não foi identificado em todas as amostras (calcinadas e não calcinadas).

CONCLUSÕES

A partir dos dados obtidos para os reagentes e as condições estudadas, conclui-se que:

A partir dos difratogramas de raios-X conclui-se que as amostras calcinadas a 1100° C apresentam a estrutura da alumina alfa.

A partir dos resultados das análises de área específica conclui-se que a irradiação das amostras reduz a área específica das aluminas obtidas por calcinação a 500° C. Este fato foi comprovado pelas análises térmicas que mostraram as transformações endo-exotérmicas em temperaturas mais elevadas em relação às amostras que não foram irradiadas.

A partir das análises DSC e TG, comparando com dados publicados literatura, conclui-se que as amostras apresentam a curva característica da pseudoboemita nas análises térmicas DSC e TG.

As micrografias das amostras calcinadas a 500° C mostram que as amostras irradiadas apresentam partículas menores e com uma superfície menos homogênea. Também pela análise das micrografias conclui-se que as partículas de alumina obtidas pela calcinação da pseudoboemita a 500° C apresentam morfologia anisométrica.

REFERÊNCIAS

1. WEFERS, K.; BELL, G. M. Oxides and hydroxides of alumina. *Technical paper* Alcoa Research Laboratories. Pittsburgh, US, n° 19, 1972.

2. SOUZA SANTOS, P. et al. **Materials Research**, vol. 3, nº 4, p.104-114, 2000.
3. YOLDAS, B.E. **J.Mat.Science**, vol. 10, p. 1856-1860, 1975.
4. YOLDAS, B.E. **Am.Cer.Soc.Bull**, v. 54 (3) p. 286-288, 1975.
5. NAN YAO et al. **Catalysis Today**, v.68, p. 97-109, 2001.
6. RODRIGUEZ, O. et al. **Catalysis today**, v.14, p. 243-252, 1992.
7. KUNZE, K., SEGAL, D. **Colloids and surfaces**, v.58, issue 4, p.327-337, 1991.
8. BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. Statistics for experimenters. an introduction to design. **Data analysis and model building**. John Wiley & Sons: NY, 1978.
9. ALMEIDA FILHO, C. et al In: **Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, São Paulo: CBC, 1999. p.24901-24913
10. SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**, Edgard Blucher: SP, 1992.

STUDY OF THE EFFECT OF THE IONIZING RADIATION IN PSEUDOBOEHMITES OBTAINED BY SOL-GEL PROCESS

ABSTRACT

In this work the effect of the ionizing radiation in pseudoboehmites obtained by sol-gel process was studied. Pseudoboehmites were synthesized using aluminum nitrate as precursor. The aluminum nitrate solution contains a small amount of polyvinyl alcohol (PVAL), which was used to increase the solution's viscosity. The PVAL was dripped on solutions of ammonium hydroxide to the pseudoboehmite. The obtained pseudoboehmite was filtered in a Buchner funnel and irradiated in an electron accelerator. The product obtained after irradiation was analyzed by: X-rays diffraction to verify the formed crystalline phase. Then its specific area was compared to the phase obtained at 500° C. Scanning electronic microscopy to analyze the particles morphology obtained in different conditions of synthesis, thermal analyses (TG, DSC) was performed in order to study the endothermic and exothermic transformations and infrared absorption spectroscopy were performed in order to study. The results show that well crystallized alpha alumina was obtained at 1100° C and that the irradiation of the samples contributed to the increase its crystallinity.

Key-words: pseudoboehmite, alumina, sol-gel synthesis