

Influência de Dispersantes e Materiais Coloidais nas Propriedades de Superfície de Partículas de Hidróxido de Alumínio (Boemita) em Suspensão Aquosa

Vanderson S. Santos, João V. C. Alves, Amanda C. Souza
& Ivone R. Oliveira

O óxido de alumínio (Al_2O_3) conhecido como alumina, desempenha um papel crucial na catálise devido à sua estabilidade térmica e capacidade de dispersar metais catalíticos. Sua conformação para uso industrial geralmente envolve a extrusão do hidróxido $AlO(OH)$, chamado pseudoboemita. Este precursor, de dimensões coloidais ou nanométricas, passa por um processo de dispersão química, chamado peptização, para formar uma massa plástica homogênea. Neste estudo, investigamos o impacto de dispersantes (Darvan-7NS, ácido cítrico, silicato de sódio, FS40, FS60 e FS65) e materiais coloidais (Micropolish e Sicol) na dispersão do hidróxido de alumínio. Alguns aditivos, como FS 65 e Micropolish, demonstraram melhorar a dispersão, reduzindo o tamanho das partículas e, consequentemente, aumentando a área específica do pó de boemita. Essas descobertas são relevantes para otimizar o processo de conformação da alumina para aplicações industriais.

Palavras-chave: hidróxido de alumínio; aditivos; dispersantes; materiais coloidais; potencial zeta; distribuição de tamanho de partículas.

Aluminum oxide (Al_2O_3), known as alumina, plays a crucial role in catalysis due to its thermal stability and ability to disperse catalytic metals. Its industrial shaping often involves the extrusion of $AlO(OH)$ hydroxide, known as pseudoboemite. This precursor, with colloidal or nanometric dimensions, undergoes a chemical dispersion process called peptization to form a homogeneous plastic mass. In this study, we investigated the impact of dispersants (Darvan-7NS, citric acid, sodium silicate, FS40, FS60, and FS65) and colloidal materials (Micropolish and Sicol) on the dispersion of aluminum hydroxide. Certain additives, such as FS 65 and Micropolish, demonstrated an improvement in dispersion by reducing particle size and consequently increasing the specific surface area of boehmite powder. These findings are relevant for optimizing the alumina shaping process for industrial applications.

Keywords: aluminum hydroxide; dispersant additives; colloidal materials; zeta potential; particle size distribution.

Introdução

Na natureza podem ser encontrados diferentes tipos de tri-hidróxidos de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, sendo denominados *gibsita*, *bayerita* e *nordstrandita*. Por outro lado, também são verificados outros monohidróxidos de alumínio, $\text{AlO}(\text{OH})$ que não ocorrem naturalmente classificados como boemita, diáspora e pseudoboemita¹.

O hidróxido de alumínio apresenta um alto potencial de aplicação em diferentes áreas da indústria química. Especificamente, na área do refino do petróleo o tipo boemita é amplamente usado no desenvolvimento de catalisadores. Diferentes condições de síntese como pH, temperatura e reagentes precursores alteram as características do material obtido, tais como, área superficial específica, diâmetro e volume de poros e fase cristalina².

A alumina ou óxido de alumínio ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), pode ser sintetizada pela desidroxilação parcial do hidróxido de alumínio. Essa desidroxilação ocorre durante o aquecimento do hidróxido precursor, formando estruturas cristalinas intermediárias com partículas de dimensões micrométricas. O tipo da estrutura de cada alumina formada e a faixa de temperatura na qual existem dependem, sobretudo, da estrutura do hidróxido precursor.³

As aluminas de transição, também denominadas de aluminas ativas, são aquelas obtidas entre as fases hidróxido de alumínio e óxido de alumínio. Essas aluminas apresentam grande importância em reações catalíticas heterogêneas, uma vez que apresentam elevada área superficial específica, diâmetro e volume de poros, sendo utilizadas como catalisadores em alguns setores da indústria química ou mesmo como suporte de catalisadores em processos de hidrotratamento (HDT). Neste caso, em reações que visam a redução dos teores de enxofre e nitrogênio de frações de petróleo. Também existem suportes catalíticos constituídos por uma mistura de sílica-alumina e por zeólitas, porém predominantemente, em catálise, são utilizadas as aluminas de transição ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).⁴

Em geral, as aluminas como suportes são obtidas pelo método de extrusão de pastas obtidas durante a peptização de seus hidróxidos de alumínio pouco cristalinos ocasionando a desaglomeração do material devido a adição de agentes peptizantes.² Após a etapa de peptização, a pasta obtida passa por um processo de moldagem por extrusão obtendo-se pellets, sendo posteriormente secos e cortados.

As características dos pellets obtidos, tais como porosidade, área específica e resistência à compressão são influenciadas pelas condições de síntese do precursor, boemita, e das etapas de dispersão do pó. Cabe aqui ressaltar que a etapa de dispersão depende fortemente das cargas elétricas da suspensão. Assim, neste trabalho foram avaliadas a influência de aditivos dispersantes e materiais coloidais nas propriedades de superfície de partículas da boemita formada por meio da dispersão. Aditivos selecionados a partir desse estudo serão usados na preparação de pastas precursoras, analisando o efeito na extrudabilidade da pasta cerâmica, bem como nas propriedades texturais e mecânicas do suporte obtido, visando sempre a aplicação como catalisador heterogêneo.

Materiais e Métodos

SÍNTESE DO PRECURSOR DA ALUMINA (BOEMITA)

Para a preparação da boemita, uma solução ácida de sulfato de alumínio (Synth) foi dissolvida em água deionizada e misturada com auxílio de um agitador magnético a velocidade de 400 rpm (solução 1). Após a dissolução completa dessa solução, foi realizada filtração a vácuo. Uma outra solução alcalina foi preparada com hidróxido de sódio (Synth) sob agitação magnética de 400 rpm até a completa dissolução do pó em água (solução 2). Posteriormente, a solução 1 foi colocada no reator sob agitação a 700 rpm e aquecida até atingir a temperatura de 74°C sendo então, adicionada, por meio de uma bomba peristáltica programada com uma vazão de 11 mL·min⁻¹, a solução 2 até atingir o esgotamento da solução alcalina.

Uma terceira solução, também alcalina, foi preparada usando aluminato de sódio (Carlo Erba) solubilizado em água deionizada, sendo esta solução agitada em 400 rpm no agitador magnético até completar a sua dissolução, e posteriormente filtrada em um funil de Büchner. Essa solução foi adicionada ao reator, também com o auxílio da bomba peristáltica, mantendo a vazão anterior até atingir o pH entre 9 e 9,5. O tempo de reação foi de uma hora aproximadamente.

O produto obtido no reator foi retirado, filtrado e lavado no funil de Büchner com 15 litros de água destilada, sendo a torta úmida obtida pesada e colocada em uma estufa mantida a 120 °C por 12 h. Após a secagem, o material foi pesado novamente para realizar a seleção granulométrica com o auxílio de uma peneira com tela de abertura de 38 µm, sendo guardada em um frasco a fim de prevenir a umidade do ambiente. Uma alíquota de 1 g desse produto foi colocada no cadinho para calcinar a 600 °C, patamar de 300 min e taxa de 3°C·min⁻¹, em fluxo de ar comprimido, 1200 mL/min. Amostras secas e calcinadas foram caracterizadas por Difratometria de Raios X (XRD-6100, Shimadzu), varredura 2θ de 10 a 80°. A amostra calcinada também foi caracterizada quanto à porosidade e área específica pela técnica de volumetria de nitrogênio (BET, JWGB, MESO 400).

CARACTERIZAÇÃO DE SUSPENSÕES DE BOEMITA NA PRESENÇA DE ADITIVOS DISPERSANTES E MATERIAIS COLOIAIS

As características dos aditivos dispersantes e materiais coloidais avaliados, sejam preparados ou sejam fornecidos pelos fabricantes, são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Características dos aditivos dispersantes e materiais coloidais avaliados nas suspensões de boemita.

Nome comercial	Apresentação/ fabricante	Composição química	Característica iônica	Concentração g/mL
Darvan-7NS	Pó branco, Vanderbilt Minerals	Polimetacrilato de sódio	aniônico	0,1

Ácido cítrico	Grânulos branco, Dinâmica	Ácido cítrico	aniônico	0,1
Silicato de sódio	Pó branco, Dinâmica	Silicato de sódio	aniônico	0,1
Castament FS 40	Pó Amarelado, Basf	Polímeros família poliglicol	aniônico	0,002
Castament FS 60	Pó Amarelado, Basf	Polímeros família poliglicol	aniônico	0,02
Castament FS 65	Pó Amarelado, Basf	Polímeros família poliglicol	aniônico	0,02
Micropolish	Suspensão coloidal, Instrumental	Alumina	-	0,03
Sicol	Suspensão coloidal, Unaprosil	Silica	-	0,03

Suspensões aquosas de hidróxido de alumínio, boemita (1 grama de boemita e 19,6 mL de água) foram preparadas para medições do potencial zeta em função do teor dos aditivos (mL).

O potencial zeta é uma medida da carga elétrica das partículas em suspensão e é crucial para entender o comportamento e a estabilidade desses sistemas aquosos. O equipamento utilizado para medir o potencial zeta foi da marca Particle Metrix, modelo Stabino.

Para as suspensões (1 grama de boemita e 100 mL de água) contendo ou não os aditivos selecionados em diferentes concentrações, também foram realizadas medidas de distribuição de tamanho de partículas por difração a laser utilizando um equipamento da marca Microtrac, modelo S3550.

Resultados e Discussão

CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR DA ALUMINA (BOEMITA)

Os difratogramas de raios X apresentados na Figura 1 mostram, conforme esperado, apenas a presença da fase boemita, AlO(OH) após a secagem a 120 °C e a presença da fase gama-alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) após calcinação a 600 °C.

A caracterização da amostra calcinada quanto à porosidade e área específica é apresentada na Figura 2.

Observa-se que o material em pó de hidróxido apresenta uma elevada área superficial.

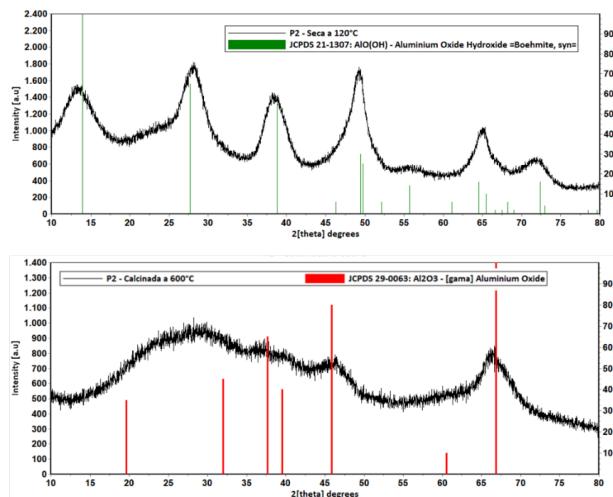


Figura 1. Difratogramas de raios X obtidos para o precursor da alumina tratado a 120 °C e calcinado a 600 °C.

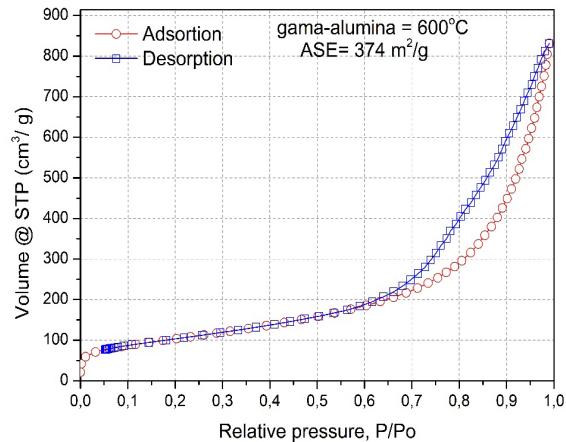


Figura 2. Curvas adsorção-dessorção de volumetria de nitrogênio para a gama-alumina calcinada a 600 °C.

Conforme a classificação da IUPAC para isoterma de adsorção, a isoterma obtida na Figura 2 é do tipo V, com formação de histerese, que se aplica para materiais mesoporosos, com diâmetro de poros na faixa entre 20 Å a 500 Å. Segundo a classificação de Boer para as diferentes formas de histerese, o formato da histerese obtida pode ser

classificado como tipo H3, que indica a presença de poros em forma de cunha, cones ou placas paralelas.

CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES DE BOEMITA NA PRESENÇA DE ADITIVOS DISPERSANTES E MATERIAIS COLOIDAIS

Os resultados quanto à caracterização das suspensões aquosas de hidróxido de alumínio (boemita) por meio de medidas do potencial zeta em função do teor dos aditivos dispersantes e materiais coloidais são apresentados nas Figuras 3 e 4, respectivamente.

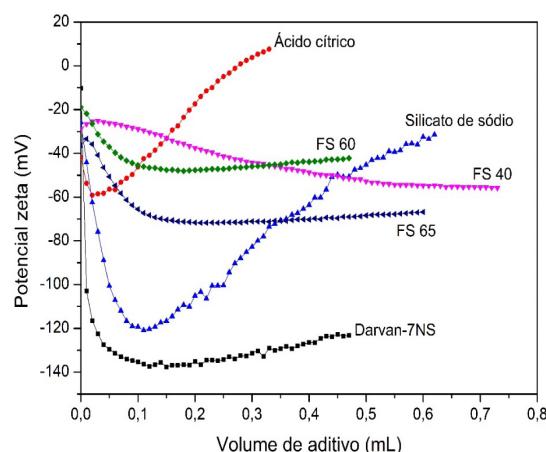


Figura 3. Potencial zeta versus teor de aditivos dispersantes para suspensões aquosas de precursor de alumina (boemita).

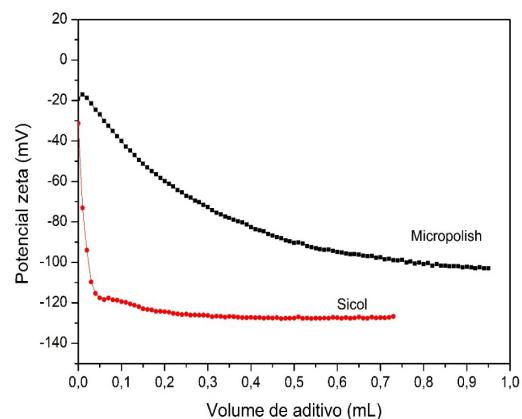


Figura 4. Potencial zeta versus teor de materiais coloidais para suspensões aquosas de precursor de alumina (boemita).

Os resultados de potencial zeta das suspensões aquosas de boemita em função do teor dos aditivos mostraram que os aditivos Darvan-7NS, FS 65, Micropolish e Sicol resultaram valores mais negativos de potencial zeta. O aditivo silicato de sódio promoveu valores muito negativos de potencial, porém houve uma rápida inversão no potencial.

As avaliações de potencial zeta em função do teor dos aditivos permitiu selecionar os aditivos mais eficientes para promover cargas na superfície das partículas do hidróxido estudado e consequente estabilidade (dispersão) resultando em aumento de área superficial do pó de hidróxido.

Dentre os numerosos agentes dispersantes prontamente disponíveis no mercado, os mais amplamente empregados na dispersão de partículas de óxidos são os polieletrólitos, que se referem a moléculas poliméricas contendo grupos que sofrem dissociação em soluções aquosas. Essas moléculas dissociadas quando adsorvidas nas superfícies das partículas modificam suas cargas superficiais verificando-se um potencial resultante.⁵

Os polieletrólitos da família de policarboxilato e polimetacrilato usados nesse estudo atuam pelo mecanismo de estabilização eletroestérica.⁵ Este mecanismo consiste na combinação dos efeitos estérico promovido pelas cadeias moleculares adsorvidas na superfície das partículas que se estendem pela solução com o efeito eletrostático oriundos dos grupos dissociados das cadeias. As cadeias moleculares quando suficientemente desenoveladas promovem impedimento físico à aproximação das superfícies das partículas em regiões dominadas pelas forças de atração de *van der Waals*.^{6,7}

Nas suspensões coloidais, por sua vez o desenvolvimento de cargas, e consequente repulsão entre as partículas para manutenção da estabilidade por repulsão eletrostática, é promovida pelo ajuste do pH na faixa em que as partículas de óxidos (SiO_2 , Al_2O_3) estão carregadas negativamente.⁹

Medidas de distribuição granulométrica foram realizadas para suspensões aquosas de boemita contendo ou não diferentes teores dos aditivos selecionados. Os resultados de distribuição acumulada e discreta são apresentados nas Figuras 5 e 6 para os aditivos dispersantes e materiais coloidais, respectivamente. Os aditivos FS65 e *Micropolish* mostraram-se mais eficientes reduzindo o teor de partículas de maiores tamanhos, o que deve aumentar a área do pó de boemita.

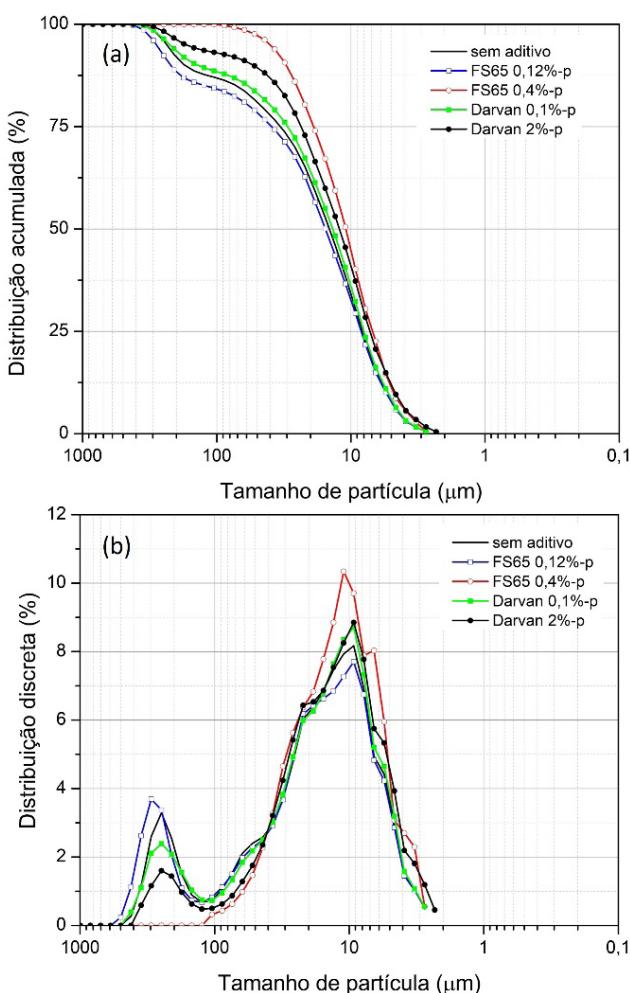


Figura 5. Distribuição de tamanho de partículas (a) acumulada e (b) discreta para suspensões aquosas de hidróxido de alumínio (boemita) na ausência ou presença dos aditivos dispersantes selecionados.

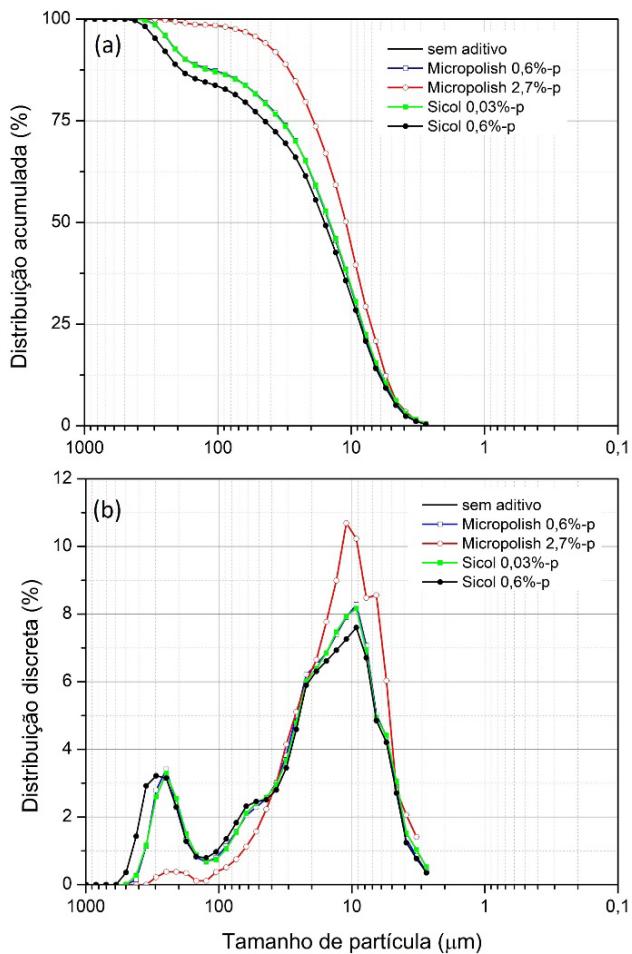


Figura 6. Distribuição de tamanho de partículas (a) acumulada e (b) discreta para suspensões aquosas de hidróxido de alumínio (boehmita) na ausência ou presença dos materiais coloidais selecionados.

Conclusão

A adição de aditivos dispersantes e materiais coloidais ao hidróxido de alumínio durante a sua etapa de dispersão, altera significativamente as cargas na superfície das partículas. Cargas iguais e mais intensas promovem a dispersão das partículas em meio aquoso, resultando em melhor estabilidade das partículas em suspensão.

A repulsão entre as partículas, também, leva a quebra de aglomerados e consequente individualização das partículas, promovendo decréscimo na distribuição de tamanho de partículas em suspensão. Os aditivos FS 65 e *Micropolish* se destacam por promover valores mais negativos de potencial zeta e de redução do teor de partículas do pó. Ou seja, as partículas com cargas elétricas negativas superficiais favorecem a dispersão e a redução do tamanho dessas partículas. Esses dois efeitos, ou sejam, a dispersão/estabilização da suspensão e a diminuição das partículas de hidróxido na presença de alguns aditivos podem influenciar na textura e na resistência mecânica da alumina obtida após a etapa de conformação, tornando-a adequada as aplicações em processos catalíticos heterogêneos.

Referências

1. HART, L.D. Alumina chemicals: Science and technology handbook. Westerville, OH, **1990**.
2. FIGUEIREDO C. M. C., MORGADO E. J., MOURE G. T. Aluminas cataliticamente ativas e suportes de catalisadores. Boletim Técnico da Petrobrás, v. 40, p. 67-78. Rio de Janeiro, **1997**.
3. SANTOS, P.S., et. al. Standard Transintion Aluminas. Electron Microscopy Studies. Materials Resarch, v. 3, n. 4, **(2000)**, p. 104-114 DOI: 10.1590/S1516-1439200000400003
4. ANCHEYTA, J.; RANA, M. S.; and FURIMSKY, E. Hydropoessing of heavy petroleum feeds: Tutorial. Catalysis Today, 109(1-4), 3-15 **(2005)**. DOI:10.1016/j.cattod.2005.08.025
5. CARNEIRO, MIRIAN GLICEA SOCUTA. Preparação de um suporte de catalisador industrial estudos das etapas de peptização e moldagem por extrusão nas suas propriedades mecânicas e texturais. Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos
6. SILVA J. B. Caracterização de Materiais Catalíticos. Tese de Doutorado: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, São José dos Campos, **2008**. p. 7 - 8.
7. FREITAS JUNIOR, J. A.; PORTELLA, K. F.; INOUE, M. H.; MARQUES FILHO, J.; MENDES, S. E. S. Efeito dos custos dos aditivos superplasticantes em concretos de alta resistência, utilizando materiais da região metropolitana de Curitiba. 48º Congresso Brasileiro do Concreto. Rio de Janeiro-RJ, IBRACON, **2006**.
8. IVONE R. DE OLIVEIRA; ANDRÉ R. STUDART; RAFAEL G. PILEGGI; VICTOR C PANDOLFELLI. Dispersão e

- Empacotamento de Partículas - Princípios e Aplicações em processamento Cerâmico, **2020**.
9. M. V. M. MAGLIANO, V. C. PANDOLFELLI. Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais - GEMM, Departamento de Engenharia de Materiais Universidade Federal de S. Carlos, Rod. Washington Luiz, km 235, C.P. 676, S. Carlos, SP 13565-905, **2010**.
-

**Vanderson S. Santos¹, João V. C. Alves¹, Amanda C. Souza²
& Ivone R. Oliveira^{1*}**

¹ Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais, Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos. Av. Shishima Hifumi, nº2911, CEP 12244-000, Brasil.

² Laboratório de Catálise Heterogênea (LABCAT), Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos. Av. Shishima Hifumi, nº2911, CEP 12244-000, Brasil

*E-mail: simioni@univap.br