UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Ressonância magnética nuclear aplicada ao estudo de óxidos de alumínio nanoestruturados dispersos em materiais carbonosos porosos

Thierry Ramos Lopes

Vitória, 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Ressonância magnética nuclear aplicada ao estudo de óxidos de alumínio nanoestruturados dispersos em materiais carbonosos porosos

Thierry Ramos Lopes

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física, na área de concentração em Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Jair Carlos Checon de

Freitas

Dedico à minha filha Sophie.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas, pela orientação, dedicação, ensinamentos e sobretudo pela oportunidade e compreensão das dificuldades.

Aos amigos Miguel e Gustavo pela presença constante e irrestrita nos estudos e nas agradáveis discussões.

Ao CNPq, pelos 2 anos de bolsa, à CAPES e a FAPES pelo apoio financeiro aos laboratórios envolvidos nesta pesquisa.

A toda equipe LMC/LPT pela ajuda e amizade que foram tão necessárias nesses últimos 2 anos.

Aos amigos do LEMAG.

Ao NCQP pelo apoio com espaço físico e equipamentos para análise.

Aos meus pais e minha irmã, pelo apoio, incentivo e motivação nesta caminhada.

À minha filha Sophie e à Talita, pela compreensão e resignação nos momentos que não pude estar presente.

Aos meus amigos Edison, Gleydson e Jefferson pelos conselhos e amizade.

"Os espíritos de primeira ordem, que produzem as revoluções, desaparecem; os espíritos de segunda ordem, que tiram proveito delas, permanecem."

François René

Sumário

Lista de Tabelas				V	7 iii
Lista de Figuras					
L	ista	de Ab	reviaturas	х	civ
R	lesur	no			xv
A	lbstr	act		x	vii
1	Intr	roduçã	0		1
2	Fun	damer	ntos de RMN		4
	2.1	Princí	pios Teóricos		5
		2.1.1	Spin Nuclear e Momento Magnético Nuclear	•	5
		2.1.2	Interações de Spin Nuclear		9
		2.1.3	O fenômeno de RMN	•	15
	2.2	Técnie	cas de RMN em sólidos	•	21
		2.2.1	Rotação segundo o ângulo mágico (MAS)	•	22
		2.2.2	Polarização Cruzada (CP)		24

3 Objetivos

4	Car	acterís	ticas de óxidos de alumínio	28
	4.1	Descri	ção de óxidos e hidróxidos de alumínio	28
		4.1.1	Gibbsita $-\gamma$ -Al(OH) ₃	29
		4.1.2	Bayerita $-\alpha$ -Al(OH) ₃	30
		4.1.3	Boemita – γ -AlOOH	31
		4.1.4	Diáspora	32
		4.1.5	$Corundum - \alpha - Al_2O_3 \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots $	33
	4.2	Síntese	9	35
	4.3	RMN	de 27 Al	36
5	Mét	todos e	experimentais	42
	5.1	Reager	ntes	42
	5.2	Prepa	ação das amostras	43
		5.2.1	Amostras CA_Al	43
		5.2.2	Amostras BAB_Al	43
		5.2.3	Amostras CA_Al_pH11	44
		5.2.4	Amostras Hid_Al_pH11	44
		5.2.5	Amostras tratadas termicamente sob atmosfera oxidante \ldots .	45
	5.3	Técnic	as experimentais	45
		5.3.1	Difração de raios X	45
		5.3.2	Análises térmicas	46
		5.3.3	Espectroscopia por RMN no estado sólido	47
6	Res	ultado	s e Discussão	52
	6.1	Amost	ras CA_Al	52

7 Conclusão		nclusão	79
	6.6	Tratamento das amostras como preparadas em atmosfera oxidante	76
	6.5	Análise comparativa das amostras como preparadas	75
	6.4	Amostras Hid_Al_pH11	70
	6.3	Amostras CA_Al_pH11	62
	6.2	Amostras BAB_Al	57

Lista de Tabelas

4.1.1 Nomenclatura dos óxidos e hidróxidos de alumínio ^(a) [1]. \ldots \ldots	29
4.3.1 Deslocamentos químicos dos picos observados em espectros de RMN de $^{27}\mathrm{Al}$	
registrados com MAS para diversas formas de alumina: formas hidratadas,	
aluminas de transição e forma anidra, em p pm, com relação ao $\rm Al(H_2O)_6^{3+}$	
[2]	40
6.1.1 Parâmetros de RMN obtidos por simulação dos espectros de RMN de 27 Al	
com MAS das amostras CA_Al	55
6.2.1 Parâmetros de RMN obtidos por simulação dos espectros de RMN de $^{27}\mathrm{Al}$	
com MAS das amostras BAB_Al	61
6.3.1 Parâmetros de RMN obtidos por simulação dos espectros de RMN de $^{27}\mathrm{Al}$	
com MAS das amostras CA_Al_pH	66
6.4.1 Parâmetros de RMN obtidos por simulação dos espectros de RMN de $^{27}\mathrm{Al}$	
com MAS das amostras Hid_Al_pH	72
6.5.1 Dados obtidos das medidas realizadas sobre as amostras como preparadas.	75

Lista de Figuras

2.1.1 Quantização da componente z do momento angular de spin nuclear para	
$I = \frac{1}{2} \in I = 1 [3, 4].$	7
2.1.2 Diagrama de níveis de energia de um sistema de spin $5/2$, que mostra a in-	
teração Zeeman e a perturbação quadrupolar de primeira e segunda ordem	
dos níveis de energia [2]	15
2.1.3Conjunto de momentos magnéticos isolados precessionando sob a ação de	
um campo magnético aplicado [5]	16
2.1.4Descrição esquemática em termos da mecânica quântica do fenômeno de	
RMN [5]	17
2.1.5 Magnetização ${\bf M}$ de um conjunto de momentos magnéticos de núcleos com	
spin $I = 1/2$, mostrando o alinhamento de M com o campo magnético B	
na direção z [5]	19
2.2.1 Padrão de formação de um espectro de pó [6]	22
2.2.2 Rotação em torno do ângulo mágico (MAS). Os vetores \mathbf{r}_{ij} aparecem, em	
média, alinhados na direção definida pelo ângulo mágico [3]	23
2.2.3 Rotação macroscópica da amostra segundo um ângulo β em relação ao	
campo magnético aplicado \mathbf{B}_0 [3]	23
2.2.4 Efeito da interação quadrupolar de segunda ordem para um núcleo de spin	
⁵ /2. Espectro para a transição central com $\eta_Q = 0$ [7]	24

2.2.5 Sequ	iência de pulso	de CP	com est	abelecime	nto da	condição	de Hartmann-	
Hah	n ($\omega_{1H} = \omega_{1C}$)	T_c é o	tempo	de contat	o, T_a é	o tempo	de aquisição.	25

4.1.1 Estrutura cristalina da Gibbsita. As bolas vermelhas representam os áto-	
mos de oxigênio e as bolas cinzas representam os átomos de hidrogênio. $\ .$	30
4.1.2 Sequência de transformação térmica para $Al(OH)_3$. As aluminas de tran-	
sição estão denotadas a por seus símbolos gregos apropriados [8]. \ldots \ldots	31
4.1.3Estrutura cristalina da Bayerita. As bolas vermelhas representam os áto-	
mos de oxigênio e as bolas cinzas representam os átomos de hidrogênio. $\ .$	32
4.1.4Estrutura cristalina da Bo emita. As bolas vermelhas representam os áto-	
mos de oxigênio e a bola cinza representa o átomo de hidrogênio	33
4.1.5 Estrutura cristalina do Diásporo. As bolas vermelhas representam os áto-	
mos de oxigênio e a bola cinza representa o átomo de hidrogênio	34
4.1.6Estrutura cristalina do Corundum. As bolas vermelhas representam os	
átomos de oxigênio	35
4.3.1 Faixa de deslocamentos químicos em RMN de $^{27}\mathrm{Al}$ em vários compostos de	
Al [2]	38
5.2.1 Esquema da preparação das amostras.	45
5.3.1 Espectro de RMN de $^{27}\mathrm{Al}$ da solução de $\mathrm{Al}(\mathrm{NO}_3)_3.$ \hdots	48
5.3.2 Espectro de RMN de $^{27}\mathrm{Al}$ com MAS da alumina comercial	49
5.3.3 Espectro de RMN de $^{27}\mathrm{Al}$ com SPE/MAS da amostra Hid_Al_pH_T800	
e a respectiva simulação. Os asterisos indicam as bandas laterais. $\ .\ .$.	51
6.1.1 Curva de TG sob atmosfera oxidante da amostra CA_Al e CA	53
$6.1.2$ Difratogramas de raios X da amostra CA_Al e das amostras CA_Al tra-	
tadas termicamente.	54

$6.1.4$ Espectros de RMN de $^{27}\mathrm{Al}$ com MAS para as amostras CA_Al tratadas	
termicamente nas temperaturas indicadas. Os asteriscos indicam as bandas	
laterais.	55
6.1.5 Evolução das áreas correspondentes aos cátions Al^{3+} em sítios octa édricos	
(AlO_6) e sítios tetraédricos (AlO_4) das amostras CA_Al	56
6.1.6 Espectros de RMN de $^{27}\mathrm{Al}$ com CP/MAS para a amostra CA_Al com	
sílica e SPE/MAS para a amostra CA_Al	57
6.2.1 Curva de TG sob atmosfera oxidante da amostra BAB_Al e BAB	58
6.2.2 Difratogramas de raios X da amostra BAB_Al e das amostras BAB_Al	
tratadas termicamente	59
6.2.3 Espectro de RMN de $^{27}\mathrm{Al}$ com MAS para a amostra BAB_Al	60
$6.2.4$ Espectros de RMN de $^{27}\mathrm{Al}$ com MAS para as amostra BAB_Al tratadas	
termicamente nas temperaturas indicadas.	60
6.2.5 Evolução, em função da temperatura de tratamento térmico, das áreas re-	
lativas aos cátions Al^{3+} em sítios octaédricos (AlO_6) , tetraédricos (AlO_4)	
e em sítios pentaco ordenados (AlO_5) das amostras BAB_Al tratadas ter-	
micamente.	61
6.2.6 Espectros de RMN de $^{27}\mathrm{Al}$ com CP/MAS e SPE/MAS para a amostra	
BAB_Al.	62
6.3.1 Curva de TG sob atmosfera oxidante da amostra CA_Al_pH11, CA_Al_pH11	1
tratada a 1000 °C e CA	63
6.3.2 Curva de DSC sob atmosfera de argônio da amostra CA_Al_pH11	64
6.3.3 Difratogramas de raios X da amostra CA_Al_pH e das amostras CA_Al_pH	
tratadas termicamente	65
6.3.4 Difratogramas de raios X da amostra CA_Al_pH tratada termicamente	
às temperaturas de 800 °C durante 10 min, 800 °C durante 3 h e 1000 °C	
durante 10 min	65

6.3.5 Espectros de RMN de $^{27}\mathrm{Al}$ com MAS para a amostra CA_Al_pH. Os
asteriscos indicam as bandas laterais
$6.3.6$ Espectros de RMN de $^{27}\mathrm{Al}$ com MAS para as amostra CA_Al_pH tratadas
termicamente nas temperaturas indicadas. Os asteriscos indicam as bandas
laterais
6.3.7 Evolução das áreas relativas aos cátions Al^{3+} em sítios octa édricos (AlO_6) ,
tetraédricos (AlO ₄) e em sítios pentacoordenados (AlO ₅) das amostras
CA_Al_pH tratadas termicamente em função da temperatura de trata-
mento térmico
6.3.8 Espectros de RMN de $^{27}\mathrm{Al}$ com MAS para as amostra CA_Al_pH tratada
termicamente às temperaturas de 800 °C durante 10 min, 800 °C durante 3
h e 1000°C durante 10 min. Os asteriscos indicam as bandas laterais. \ldots 69
6.3.9 Espectros de RMN de $^{27}\mathrm{Al}$ com CP/MAS para a amostra CA_Al_pH com
sílica e SPE/MAS para a amostra CA_Al_pH 69
6.4.1 Curva de DSC sob atmosfera de argônio da amostra Hid_Al_pH11 70
6.4.2 Difratogramas de raios X da amostra Hid_Al_pH11 e das amostras Hid_Al_pH11
tratadas termicamente
6.4.3 Espectro de RMN de $^{27}\mathrm{Al}$ com MAS para a amostra Hid_Al_pH11 72
$6.4.4$ Espectros de RMN de $^{27}\mathrm{Al}$ com MAS para as amostra Hid_Al_pH11 tra-
tadas termicamente nas temperaturas indicadas
$6.4.5$ Evolução das áreas relativas aos alumínios em sítios octa édricos (AlO_6),
tetraédricos (AlO ₄) e em sítios pentacoordenados (AlO ₅) das amostras
Hid_Al_pH
6.4.6 Espectros de RMN de $^{27}\mathrm{Al}$ com CP/MAS e SPE/MAS para a amostra
$Hid_Al_pH11. \dots $
6.6.1 Difratogramas de raios X das amostras Hid_Al_pH, CA_Al_pH e BAB_Al
tratadas termicamente à temperatura de 800 °C sob atmosfera oxidante 77

6.6.2 Espectros de RMN de $^{27}\mathrm{Al}$ com MAS para as amostras Hid_Al_pH, CA_Al_p	эΗ
e BAB_Al tratadas termicamente à temperatura de 800 °C sob atmosfera	
oxidante	78
6.6.3 Espectros de RMN de $^{27}\mathrm{Al}$ com CP/MAS para as amostras Hid_Al_pH,	
CA_Al_pH e BAB_Al tratadas termicamente à temperatura de 800 °C	
sob atmosfera oxidante	78

Lista de Abreviaturas

- DRX Difração de raios X
- RMN Ressonância magnética nuclear
- SEP Sistema de eixos principais
- RF Radio frequência
- MAS Rotação segundo o ângulo mágico
- CP Polarização cruzada
- LDH Hidróxido duplo lamelar
- LMC Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos
- NCQP Núcleo de Competência em Química do Petróleo
- CA Carvão ativado
- BAB Carvão do endocarpo de babaçu
- TG Termogravimetria
- DSC Calorimetria exploratória diferencial
- SPE Excitação com pulso simples
- FID Decaimento livre de indução

Resumo

Este trabalho é dedicado ao estudo de materiais carbonosos porosos contendo partículas dispersas de óxidos e/ou hidróxidos de alumínio, tendo como principal ferramenta a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido. Esses materiais possuem interesse para aplicações na remoção de íons fluoreto contidos em água, na adsorção de amônia em fase gasosa e como suportes de catalisadores. As amostras foram obtidas utilizando dois tipos de precursores: um carvão ativado comercial (denotado como CA) e o carvão obtido pela carbonização do endocarpo de babaçu a 700 ^oC (denotado como BAB), com áreas superficiais específicas de 1300 e 340 m^2/g , respectivamente. As amostras foram preparadas através da impregnação do CA ou BAB com o nitrato de alumínio (resultando nas amostras denominadas CA_Al e BAB_Al, respectivamente), usando o hidróxido de amônio em excesso como agente precipitante. Foram sintetizadas também amostras a partir do CA controlando o p ${
m H}~({
m pH}=11)$ da reação (amostra nomeada como CA_Al_pH11). Adicionalmente foi sintetizada, nas mesmas condições, uma amostra sem a presença de matriz carbonosa (chamada Hid Al pH11). As amostras como preparadas foram identificadas como hidróxidos ou oxihidróxidos de alumínio amorfos ou nanocristalinos, dependendo das condições de síntese. As amostras como preparadas foram posteriormente tratadas termicamente, sob atmosfera inerte, até a temperatura de 1500 ^oC. Devido à presença de desordem estrutural nos produtos das sínteses, a técnica de RMN de ²⁷Al no estado sólido foi essencial para a caracterização das fases contendo alumínio presente nos compostos estudados. Apesar dos difratogramas de raios X da amostra BAB Al não apresentarem picos de difração de Bragg foi identificada a presença de sítios AlO_6 (octaédricos), AlO_5 e AlO_4 (tetraédricos) por espectroscopia de RMN de ²⁷Al no estado sólido. Para a amostra CA_Al, o tratamento térmico até 400 ^oC causou uma decomposição térmica do oxihidróxido de alumínio, a boemita, e levou à formação de uma alumina de transição amorfa aos raios X. Os parâmetros de acoplamento quadrupolar, deslocamentos químicos isotrópicos e as áreas relativas a cada sítio foram determinados através do ajuste dos espectros com um conjunto de linhas alargadas por uma distribuição de acoplamento quadrupolar e deslocamentos químicos associados à desordem nos ambientes ²⁷Al. A área no espectro de RMN de ²⁷Al correspondente aos sítios AlO₄ aumentou com o aumento da temperatura de tratamento térmico, sendo encontrado seu máximo em 800 $^{\circ}$ C e então foi diminuindo com a formação da fase estável corundum $(\alpha-Al_2O_3)$, que foi desenvolvida completamente em 1500 °C. Nas amostras CA Al pH11 e Hid Al pH11 como preparadas foi observada a formação de bayerita $(\alpha - Al(OH)_3)$; para a amostra Hid Al pH11 o nitrato de amônio também foi detectado como fase dominante, sendo volatizado após o tratamento térmico. Esses resultados mostraram que a natureza do material carbonoso utilizado na preparação e as condições utilizadas para a síntese dos compósitos foram de grande importância para a definição do tipo e a cristalinidade das fases da alumina formadas após os tratamentos térmicos. Foram assim produzidos compósitos de alumina-carbono contendo fases de alumina amorfas ou nanocristalinas, dependendo do tipo de matriz de carbono, das condições da síntese e da temperatura de tratamento térmico.

Palavras-chave: RMN no estado sólido; Materiais carbonosos; Aluminas; Hidróxido de alumínio; Endocarpo de babaçu.

Abstract

This work is devoted to the study of porous carbon materials containing dispersed particles of oxides or hydroxides of aluminum using a combination of X-ray diffraction (XRD) and solid-state ²⁷Al nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. Such materials are of great interest for technological applications, including the removal of fluoride ions contained in water, the adsorption of ammonia from gaseous mixtures and also their use as catalysts supports. The samples were obtained using two types of carbon precursors: a commercial activated carbon (denoted as AC) and a char obtained by carbonization of the endocarp of babassu coconut at 700 ${}^{o}C$ (denoted as BC), with specific surface areas of 1300 and 340 m2/g, respectively. The alumina-carbon composites were prepared by aqueous impregnation of AC or BC with aluminum nitrate (samples named AC_Al or BC_Al, respectively), using excess ammonium hydroxide as the precipitating agent. Samples were also synthesized by impregnation of AC with control of the pH (pH = 11) of the reaction (sample named AC_Al_pH11). Additionally, another sample was synthesized under the same conditions but without any carbonaceous matrix (sample named Hid Al pH11). The as-prepared powders were heat-treated under an inert atmosphere, up to the temperature of 1500 ° C. Solid-state ²⁷Al NMR was valuable for the characterization of the shortrange order occurring in the aluminum-containing phases present in the studied composites. The aluminum compounds formed in the as-synthesized AC Al and AC Al pH11 samples were identified by XRD and solid-state ²⁷Al MAS NMR as nanocrystalline aluminum oxyhydroxides or hydroxides. On the other hand, all aluminum-containing phases were X-ray amorphous in the as-synthesized BC_Al samples, with the presence of a distribution of AlO_6 (octahedral Al site), AlO_5 and AlO_4 (tetrahedral Al site) units revealed

by solid-state ²⁷Al NMR. The quadrupole coupling parameters, isotropic chemical shifts and relative fractions of each component were determined by fitting the spectra to a set of second-order quadrupolar lineshapes broadened by a distribution of quadrupole couplings and chemical shifts associated with disorder in the ²⁷Al environments. In the case of the AC_Al and AC_Al_ph11 samples, heat treatment at 400 °C caused the thermal degradation of the hydroxides and oxyhydroxides and the development of X-ray amorphous or nanocrystalline transition aluminas. As for the BC_Al samples, no crystalline phase was detected up to 1000 ${}^{o}C$. For all samples, the relative fractions of AlO₄, AlO₅ and AlO₆ sites changed as a function of the heat-treatment temperature, with a trend of increase of the AlO_6 contribution at high temperatures associated with the formation of the thermally stable corundum (a- Al_2O_3) phase, which was fully developed at 1500 °C. These results showed that the nature of the carbon material used to prepare the composites was of great relevance for the definition of the type and crystallinity of the alumina phases formed after heat treatments. Depending on the type of carbon matrix, the detailed synthesis conditions and the heat-treatment temperature, alumina-carbon composites containing either nanocrystalline or amorphous alumina phases were produced.

Keywords: Solid-state NMR; Carbon materials; Aluminas; Aluminum hydroxide; Babassu coconut.

Capítulo 1

Introdução

Uma importante classe de materiais nanoestruturados com já estabelecidas ou potenciais aplicações tecnológicas diz respeito aos materiais compósitos constituídos de nanopartículas suportadas em matrizes porosas. Materiais desse tipo encontram aplicações em processos de catálise [9, 10], separação magnética e como agentes de contraste no registro de imagens por ressonância magnética, dentre outras [11, 12].

Devido às excelentes propriedades dos materiais carbonosos porosos, tais como alta área superficial e porosidade contínua, eles são usados como adsorventes ou suportes para metais ou outros compostos [13, 14, 15, 16, 17]. O suporte de carbono proporciona uma alta dispersão e inibe a sinterização de metais dentro dos poros de sua estrutura. Geralmente, os metais suportados em materiais carbonosos são preparados por impregnação do material com as soluções de sal de metal correspondentes seguida de um tratamento térmico. Materiais carbonosos porosos contendo partículas dispersas de óxidos e/ou hidróxidos de alumínio são utilizados para remoção de íons fluoreto contidos em água [18] ou para adsorção de amônia em fase gasosa [16], por exemplo. Carvão ativado e nanotubos de carbono (CNTs) são muitas vezes utilizados como suportes de catalisadores, no entanto, existem muito poucos estudos sobre a utilização de madeira, em vez do carvão ativado como o suporte ou matriz [17, 13]. A madeira é largamente disponível, de baixo custo e pode levar à produção de carvões ativados com distribuição de mesoporos [19].

Uma grande diversidade de estruturas de óxidos de alumínio (genericamente de-

nominados de aluminas) ou de hidróxidos de alumínio podem ser obtidos em processos de síntese desses materiais nanoestruturados, incluindo fases cristalinas como gibbsita, boemita, γ -alumina e α -alumina (corundum), além de fases amorfas. Em várias dessas fases, os cátions de alumínio são distribuídos em sítios tetraédricos e octaédricos, além da possibilidade de ocorrência de cátions pentacoordenados, em quantidades variáveis que caracterizam cada fase específica [20, 21].

A maior parte dos óxidos de alumínio são utilizados para a fabricação de alumínio, porém também são utilizados na fabricação de refratários, vidros, cerâmicas e produtos de esmalte. São também utilizados como um enchimento em polímeros (poliésteres, epóxidos) [22]. Hidróxido de alumínio é indiretamente, via óxido de alumínio, também utilizado principalmente na fabricação de alumínio. Além disso, é utilizado na fabricação de compostos de alumínio (fluoreto de alumínio, criolita sintética, aluminato de sódio, sulfato de alumínio) e aluminas ativadas [22].

O termo "alumina ativada" descreve uma forma de alumina que possui a capacidade de catalisar reações. Esta reatividade desenvolve simultaneamente com as mudanças na estequiometria, textura e estrutura que ocorrem no processo de desidroxilação. Esse processo resulta em um material altamente poroso; tendo uma alta taxa de superfície por peso [8]. Aluminas ativadas são principalmente utilizadas como agentes de absorção de água e de gases (por exemplo, secagem de gases do ar e hidrocarbonetos), mas também são utilizadas como catalisadores, por exemplo no processo Claus¹ [23, 24, 25], e como um meio de filtro [22, 26].

Os métodos mais comuns utilizados para a remoção de íons fluoreto em água são: precipitação e adsorção [13]. O método de precipitação leva a um aumento do teor de sólidos dissolvidos na água tratada, o que resulta em uma dificuldade extra em eliminar os produtos químicos residuais em excesso. Vários tipos de adsorventes têm sido usados para a remoção de fluoreto da água, tais como alumina amorfa, adsorvente de baixo custo, óxidos metálicos, carvão ativado e, especialmente, a alumina ativada, que é muito eficaz

¹O processo Claus é o processo padrão na indústria de petróleo e gás natural para a eliminação do enxofre dos produtos finais e sua recuperação (dessulfurização).

e seletiva. No entanto, a frequente regeneração com sulfato de alumínio é necessária por causa da sua baixa capacidade de adsorção a um pH neutro, o que resulta em maior dificuldade para a operação [13]. Portanto, é desejável procurar um material adsorvente de baixo custo, que seja eficaz para a remoção de íons fluoreto a um valor de pH de cerca de 7.

Sintetizar compostos de alumínio impregnados em uma matriz carbonosa e analisar as estruturas desses compostos bem como as alterações causadas por tratamento térmicos constituem os objetivos deste trabalho. Como principais técnicas de caracterização, foram utilizadas a difração de raios X (DRX) e a ressonância magnética nuclear (RMN) de ²⁷Al no estado sólido. Considerando a importância dos métodos de RMN no estado sólido para o estudo de materiais amorfos ou com baixa cristalinidade, características encontradas nos materiais aqui investigados, uma atenção especial foi dedicada neste texto à discussão sobre os fundamentos de RMN no estado sólido e sua aplicação ao estudo de óxidos de alumínio.

Este texto está organizado da forma descrita a seguir. No Capítulo 2 é desenvolvido os fundamentos e alguns métodos de RMN utilizados nesse trabalho. O Capítulo 3 apresenta o objetivo geral e os objetivos específicos deste trabalho. No Capítulo 4 é feita uma revisão bibliográfica sobre os óxidos de alumínio, com destaque para os aspectos estruturais, e sobre RMN de ²⁷Al no estado sólido. É apresentado uma descrição geral dos principais óxidos e hidróxidos de alumínio e uma revisão dos estudos de RMN desses óxidos e hidróxidos de alumínio. O Capítulo 5 mostra como foi preparado as amostras utilizadas neste trabalho e traz uma descrição das técnicas e dos equipamentos utilizados para a caracterização dessas amostras. Os resultados obtidos e as discussões estão apresentados no Capítulo 6. O Capítulo 7 apresenta a conclusão deste trabalho, bem como algumas perspectivas de prosseguimento e aprofundamento da pesquisa aqui reportada.

Capítulo 2

Fundamentos de RMN

A espectroscopia de RMN, como forma de espectroscopia que é, constitui um exemplo de interação de matéria com radiação eletromagnética, em que a energia é absorvida ou emitida segundo a condição de frequência de Bohr $|\triangle E| = h\nu$, sendo $\triangle E$ a diferença de energia entre o estado final e o estado inicial da matéria em estudo, h a constante de Planck e ν a frequência da radiação [27, 6, 3].

São os núcleos atômicos da amostra material que possuem um momento de dipolo magnético que intervem neste fenômeno: $\triangle E$ respeita os estados magnéticos nucleares que têm energia diferente quando a amostra é sujeita a um campo magnético externo.

Os valores $\triangle E$ relativos às transições magnéticas nucleares são muito pequenos e, por isso, a frequência ν cai entre os valores típicos das radiofrequências.

Assim como em outras formas de espectroscopia, os espectros de RMN habituais são gráficos da probabilidade de absorção (ou emissão) de energia em função da frequência ν , em que importa a posição, a intensidade e a forma das bandas. Esta informação depende da natureza dos núcleos magnéticos e das características do ambiente eletrônico em que os núcleos se encontram imersos. Assim, os núcleos magnéticos funcionam como sondas informativas da estrutura molecular [3].

2.1 Princípios Teóricos

2.1.1 Spin Nuclear e Momento Magnético Nuclear

O momento angular de uma partícula em movimento é uma grandeza fundamental em Mecânica. Assim é, que no movimento orbital de elétrons em átomos e moléculas se fazem corresponder a momentos angulares, em relação com as órbitas que os descrevem. Mas, já antes do advento da Mecânica Quântica (1926), Bohr havia interpretado a quantização da energia eletrônica no átomo de hidrogênio em termos do momento angular do respectivo elétron (1913) [3].

A existência de núcleos atômicos com momento angular foi sugerida pela primeira vez por Pauli, em 1924 [3], para explicar a chamada estrutura hiperfina dos espectros atômicos (espectros de absorção ou de emissão de radiações pelos elétrons dos átomos). Considerando que o núcleo se encontra praticamente em repouso relativamente ao conjunto do átomo, este momento angular surge como de origem diferente do momento angular orbital do elétron; o momento angular dos núcleos tem origem no movimento orbital dos núcleons e no momento angular intrínseco dos núcleons. Em particular, o próton tem um *momento angular de spin* [3].

Estados de Spins Nuclear

O momento angular de spin nuclear \mathbf{J} é expresso como uma propriedade vetorial cuja grandeza se expressa em termos do número quântico de spin I pela seguinte equação [28]:

$$|\mathbf{J}| = \hbar \left[I + (I+1) \right]^{1/2} \tag{2.1.1}$$

onde \hbar é a constante de Planck divida por 2π .

Uma orientação desse vetor momento angular também é quantizada. Escolhendo a direção z, temos

$$I_z = m \tag{2.1.2}$$

onde o número quântico m pode assumir os valores

$$m_I = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I \tag{2.1.3}$$

Para I = 1/2, o número quântico m_I pode ser -1/2 e +1/2. Para I = 1, m_I pode ser -1, 0, +1. A Figura 2.1.1 ilustra esses casos.

Os estados quânticos possíveis de um núcleo, estados com momento angular total constante e com o mesmo valor que no estado fundamental nuclear, se definem como:

$$\langle I, m | \Rightarrow \langle m | \rightarrow \langle -I |, \langle -I+1 |, ..., \langle I-1 |, \langle I |$$
 (2.1.4)

$$|I,m\rangle \Rightarrow |m\rangle \rightarrow |-I\rangle, |-I+1\rangle, ..., |I-1\rangle, |I\rangle$$
 (2.1.5)

os quais possuem momento angular total $|\mathbf{J}| = \hbar [I + (I+1)]^{1/2}$ e momento angular $J_z = \hbar m$.

Logo, é interessante definir o operador $\hat{I_z}$:

$$\hat{I}_z \left| m \right\rangle = m \left| m \right\rangle, \tag{2.1.6}$$

Desde que $|m\rangle$ seja um conjunto discreto de estados, pode-se representar esses estados como vetores coluna. No caso I = 1/2:

$$|+^{1}/_{2}\rangle = |+\rangle = \begin{bmatrix} 1\\ 0 \end{bmatrix} \qquad |-^{1}/_{2}\rangle = |-\rangle = \begin{bmatrix} 0\\ 1 \end{bmatrix},$$
 (2.1.7)



Figura 2.1.1: Quantização da componente z do momento angular de spin nuclear para $I = \frac{1}{2}$ e I = 1 [3, 4].

Dessa forma, o operador $\hat{I_z}$ é dado na forma matricial por

$$\hat{I}_z = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix},$$
(2.1.8)

Em geral, um estado arbitrário $|\Psi\rangle$, de um núcleo qualquer, pode ser escrito em termos da combinação linear dos estados de base $|m\rangle$, ou seja,

$$\left|\Psi\right\rangle = \sum_{m} a_{m} \left|m\right\rangle,\tag{2.1.9}$$

Em mecânica quântica as amplitudes a_m têm fase e magnitude de forma que é útil representá-las por números complexos.

O valor esperado de uma medida de momento angular em \hat{z} , para esse estado arbitrário $|\Psi\rangle$, é dada por

$$\langle J_z \rangle = \hbar \langle \Psi | \hat{I}_z | \Psi \rangle = \hbar \sum_{m,m'} a_m a_{m'}^* \langle m' | \hat{I}_z | m \rangle = \hbar \sum_{m,m'} a_m a_{m'}^* m \langle m' | m \rangle, \qquad (2.1.10)$$

onde $\langle m' |$ é um vetor conjugado de $|m' \rangle$. Como os vetores são ortogonais:

$$\langle J_z \rangle = \sum_m |a_m|^2 \hbar m. \tag{2.1.11}$$

As representações matriciais dos operadores $\hat{I}_x \in \hat{I}_y$ na base de vetores $|+\rangle \in |-\rangle$ de \hat{I}_z , são facilmente deduzidas [28]:

$$\hat{I}_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \qquad e \qquad \hat{I}_y = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix},$$
 (2.1.12)

e também os operadores formado pela suas combinações lineares chamados de operadores de levantamento e abaixamento:

$$\hat{I}_{+} = \hat{I}_{x} + i\hat{I}_{y}$$
 e $\hat{I}_{-} = \hat{I}_{x} - i\hat{I}_{y},$ (2.1.13)

Esses operadores têm a propriedade de levantar ou abaixar o estado de spin, da seguinte forma:

$$\hat{I}_{+} |-\rangle = \hbar \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} |+\rangle \qquad e \qquad \hat{I}_{-} |+\rangle = \hbar \sqrt{I(I+1) - m(m-1)} |-\rangle.$$
(2.1.14)

Momento Magnético Nuclear

O núcleo tem um momento magnético associado ao spin nuclear. Numa visão clássica, o momento magnético surge da respectiva rotação de carga elétrica gerando um dipolo magnético e assim o núcleo se comporta como se fosse um pequeno ímã [3].

O momento magnético nuclear μ é proporcional ao momento angular J:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{J} = \gamma \hbar \mathbf{I}, \qquad (2.1.15)$$

$$\mu_z = \gamma J_z = \gamma \hbar I_z, \tag{2.1.16}$$

onde γ é chamada relação magnetogírica, uma constante que depende do núcleo em estudo.

2.1.2 Interações de Spin Nuclear

O hamiltoniano de spin total que descreve as várias interações presentes em um conjunto de núcleos de spin I em posições fixas em um sólido diamagnético, colocado em um campo B_0 de intensidade elevada aplicado na direção **k**, pode ser decomposto numa soma de várias parcelas correspondentes às diversas interações [3, 29]:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_Z + \hat{\mathcal{H}}_{DQ} + \hat{\mathcal{H}}_D + \hat{\mathcal{H}}_J + \hat{\mathcal{H}}_Q, \qquad (2.1.17)$$

onde $\hat{\mathcal{H}}_Z$ é a interação Zeeman, $\hat{\mathcal{H}}_{DQ}$ é a interação dos núcleos com os campos magnéticos originados pelo movimento orbital da nuvem eletrônica, induzidos pela presença do campo externo (o que leva ao surgimento dos *deslocamentos químicos*) [29], $\hat{\mathcal{H}}_D$ é a interação dipolar internuclear, $\hat{\mathcal{H}}_J$ é a interação de acoplamento J e $\hat{\mathcal{H}}_Q$ é a interação quadrupolar, quando I > 1/2.

O primeiro termo é a interação de Zeeman dos spins com o campo exterior B_0 , sob controle do experimentador, que define a polarização dos spins nucleares. As outras interações são denominadas interações internas [3].

A seguir será detalhado as interações mais importantes para a análise dos materiais estudados neste trabalho.

Interação de Deslocamento Químico

Os elétrons circundantes alteram o campo na posição do núcleo de forma que o campo local sentido por esse núcleo seja:

$$\mathbf{B} = (\mathbf{1} - \tilde{\sigma})\mathbf{B}_0, \tag{2.1.18}$$

onde $\tilde{\sigma}$ é o tensor de deslocamento químico, que representa o campo magnético induzido pelos elétrons na posição do núcleo. A natureza tensorial de $\tilde{\sigma}$ indica que a frequência de ressonância depende da orientação da nuvem eletrônica em relação a **B**₀. Podemos descrever \mathcal{H}_{DQ} como [3]:

$$\hat{\mathcal{H}}_{DQ} = \hbar \gamma \mathbf{I}.\tilde{\sigma}.\mathbf{B}_{0} = \hbar \gamma \left[I_{x}I_{y}I_{z}\right] \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B_{0x} \\ B_{0y} \\ B_{0z} \end{bmatrix}.$$
(2.1.19)

Em sólidos cristalinos, os elementos do tensor de segunda ordem $\tilde{\sigma}$ dependem da orientação dos eixos cristalográficos em relação a \mathbf{B}_0 , de direção e sentido definidos em um sistema de eixos exteriores x, y, z (referencial do laboratório). Para um sistema de eixos moleculares x', y', z' que diagonalize $\tilde{\sigma}$ - denominado sistema de eixos principais (SEP) - temos

$$\tilde{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix}.$$
(2.1.20)

As propriedades do tensor $\tilde{\sigma}$ podem então ser descritas pelos elementos principais σ_{jj} definidos tal que $\sigma_{11} < \sigma_{22} < \sigma_{33}$, e pelos três ângulos que especificam a orientação do SEP em relação ao sistema de eixos do laboratório. Considerando o hamiltoniano de desvio químico como uma pequena pertubação ao hamiltoniano Zeeman, podemos utilizar uma aproximação (conhecida como aproximação secular) onde o termo remanescente é o termo onde o elemento de $\tilde{\sigma}$ que determina a frequência do sinal é σ_{zz} , isto é, o hamiltoniano de desvio químico é dado por [6, 3]:

$$\mathcal{H}_{DQ}^{'} = \hbar \gamma B_0 \sigma_{zz} \hat{I}_z. \tag{2.1.21}$$

Esta interação produz um desvio na frequência de ressonância ν que depende da orientação de \mathbf{B}_0 em relação aos eixos principais do tensor $\tilde{\sigma}$. Esta dependência geométrica obtém-se escrevendo σ_{zz} em função das componentes principais σ_{jj} (j = 1, 2, 3) no SEP de $\tilde{\sigma}$:

$$\sigma_{ZZ} = \sum_{j=1}^{3} \sigma_{jj} \cos^2 \theta_j, \qquad (2.1.22)$$

onde θ_j são os ângulos entre \mathbf{B}_0 e os eixos do SEP.

Interação dipolar internuclear

Em geral não é possivel observar em sólidos os efeitos devidos à anisotropia do desvio químico, pois estes são obscurecidos pela contribuição do acoplamento dipolar magnético para a largura dos sinais [3].

Um núcleo com momento de dipolo magnético μ produz um campo magnético em uma posição r dado por [30]:

$$\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}) = \frac{3\left(\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{r}\right)\hat{r} - \boldsymbol{\mu}}{r^3}$$
(2.1.23)

Assim, os campos locais sentidos por um núcleo em decorrência da presença de outros núcleos vizinhos sao da ordem de μ/r^3 .

A energia de interação entre dois núcleos devido ao campo dado pela Equação 2.1.23 é descrita classicamente por:

$$E = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2 - 3(\mu_1 \cdot \hat{r})(\mu_2 \cdot \hat{r})}{r^3}$$
(2.1.24)

sendo um dos núcleos colocado na origem do sistema de coordenadas. Para obter o hamiltoniano dipolar basta substituir os vetores clássicos $\boldsymbol{\mu}$ pelos operadores quânticos associados $\boldsymbol{\mu} = \gamma \boldsymbol{I}$; somando sobre todos os pares de núcleos presentes na amostra, temos a expressão geral para o hamiltoniano [29]:

$$\mathcal{H}_D = \sum_{i < k} \left(-\gamma_i \gamma_k \right) \left(\mathbf{I}^i \cdot \tilde{D^{ik}} \cdot \mathbf{I}^k \right)$$
(2.1.25)

sendo $\tilde{D^{ik}}$ o chamado tensor de acoplamento dipolar entre os núcleos $i \in k$, dado por:

$$\tilde{D^{ik}} = \frac{1}{r_{ik}^5} \begin{bmatrix} r_{ik}^2 - 3x_{ik}^2 & -3x_{ik}y_{ik} & -3x_{ik}z_{ik} \\ -3x_{ik}y_{ik} & r_{ik}^2 - 3y_{ik}^2 & -3y_{ik}z_{ik} \\ -3x_{ik}z_{ik} & -3y_{ik}z_{ik} & r_{ik}^2 - 3z_{ik}^2 \end{bmatrix}$$
(2.1.26)

onde x_{ik} , y_{ik} e z_{ik} sao as componentes do vetor internuclear r_{ik} para cada par de núcleos. $\tilde{D^{ik}}$ é um tensor simétrico e de traço nulo; ele é diagonal em um sistema de coordenadas (SEP) cujo eixo Z coincida com o vetor internuclear, sendo suas componentes principais dadas por $D_{XX}^{ik} = D_{YY}^{ik} = 1/r^3$ e $D_{ZZ}^{ik} = -2/r^3$.

Interação Quadrupolar

Esta interação só está presente se o núcleo tiver spin I > 1/2, com um momento quadrupolar elétrico eQ. O hamiltoniano quadrupolar será [3]:

$$\hat{\mathcal{H}}_Q = \hat{\mathbf{I}} \cdot \left[\frac{e\tilde{Q}}{(2I-1)h} \right] \cdot \tilde{V} \cdot \hat{\mathbf{I}}, \qquad (2.1.27)$$

sendo \tilde{V} o tensor gradiente do campo elétrico no local do núcleo. Os elementos de \tilde{V} são, avaliadas na posição do núcleo, as segundas derivadas parciais do potencial elétrico V, em relação às coordenadas (x', y', z') do sistema principal de eixos desse tensor, por exemplo

$$V'_{xx} = \frac{\partial^2 V}{\partial x'^2} \qquad V'_{yz} = \frac{\partial^2 V}{\partial y' \partial z'}.$$
(2.1.28)

No sistema principal de eixos que diagonalizam \tilde{V} , a equação 2.1.27 torna:

$$\hat{\mathcal{H}}_Q = \frac{C_Q h}{4I \left(2I - 1\right)} \left[3\hat{I}_{z'}^2 - \hat{I}^2 + \eta \left(\hat{I}_{x'}^2 - \hat{I}_{y'}^2 \right) \right], \qquad (2.1.29)$$

onde $C_Q = e^2 q Q/h$ é a constante de acoplamento quadrupolar nuclear, $eq = V'_{zz}$, com $\left(|V'_{zz}| \ge |V'_{yy}| \ge |V'_{xx}| \right)$ e $\eta_Q = \left(V'_{xx} - V'_{yy} \right) / V'_{zz}$ é o parâmetro de assimetria.

Para obter o hamiltoniano quadrupolar de um spin em um campo magnético o

hamiltoniano precisa ser transformado do SEP para o sistema de eixos do laboratório, mantendo apenas os termos que comutam com \mathbf{I}_z . Isto é chamado de truncar o hamiltoniano e é válido apenas quando $\mathcal{H}_Q \ll \mathcal{H}_Z$ (aproximação de alto campo). Para realizar a transformação é conveniente usar os tensores irredutíveis esféricos de segunda ordem. Os elementos de tensores (T) cartesianos e esféricos podem ser relacionados com dois dos elementos mais comuns [31], sendo

$$\hat{T}_{10} = \hat{I}_Z \quad e \quad \sqrt{6}\hat{T}_{20} = 3\hat{I}_Z^2 - \hat{I}_2$$
(2.1.30)

Nesses operadores, o hamiltoniano quadrupolar é

$$\mathcal{H}_{Q} = \frac{eQh}{4I(2I-1)} \left\{ \sqrt{\frac{3}{2}} \left[3\hat{\mathbf{I}}_{Z} - \hat{\mathbf{I}}^{2} \right] V_{0} + \left[\hat{\mathbf{I}}_{Z}\hat{\mathbf{I}}_{+} + \hat{\mathbf{I}}_{+}\hat{\mathbf{I}}_{Z} \right] V_{-1} - \left[\hat{\mathbf{I}}_{Z}\hat{\mathbf{I}}_{-} + \hat{\mathbf{I}}_{-}\hat{\mathbf{I}}_{Z} \right] V_{1} + \hat{\mathbf{I}}_{+}^{2}V_{-2} + \hat{\mathbf{I}}_{-}^{2}V_{2} \right\} \quad (2.1.31)$$

onde V_i sao os elementos do gradiente do campo elétrico no SEP, logo

$$V_0 = \sqrt{\frac{3}{2}}eq, \quad V_{\pm 1} = 0, \quad V_{\pm 2} = \frac{eq\eta}{2}$$
 (2.1.32)

No limite do alto campo, onde a interação quadrupolar age como uma pertubação dos estados Zeeman, os termos dessa hamiltoniana que comutam com I_Z levam à pertubação de primeira ordem

$$\mathcal{H}_Q^{(1)} = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \sqrt{\frac{3}{2}} \left[3\hat{\mathbf{I}}_Z - \hat{\mathbf{I}}^2 \right] V_0 \tag{2.1.33}$$

e o termo de segunda ordem é

$$\mathcal{H}_{Q}^{(2)} = -\frac{2}{V_{0}} \left(\frac{eQ}{4I(2I-1)}\right)^{2} \left\{ V_{1}V_{-1}\hat{\mathbf{I}}_{Z} \left(4\hat{\mathbf{I}}^{2} - 8\hat{\mathbf{I}}_{Z}^{2} - 1\right) + V_{2}V_{-2} \left(2\hat{\mathbf{I}}^{2} - 2\hat{\mathbf{I}}_{Z}^{2} - 1\right) \right\}$$

$$(2.1.34)$$

Essas pertubações levam a uma mudança na separação dos estados Zeeman $E_{m,m-1} =$

 E_m-E_{m-1} na qual para a primeira ordem é

$$E^{(1)} = \frac{3eQ}{4I(2I-1)}\sqrt{\frac{3}{2}}(1-2m)V_0$$
(2.1.35)

No entanto os efeitos de segunda ordem também estão presentes e para a transição central (1/2, -1/2) e como não há nenhuma mudança de energia de primeira ordem (m = 1/2), estes tornam-se particularmente importante. Essa mudança é

$$E^{(2)} = -\frac{2}{V_0} \left[\frac{eQ}{4I(2I-1)} \right]^2 \left\{ V_{-1}V_1 \left(24m\left(m-1\right) - 4I\left(I+1\right) + 9 \right) + \frac{V_{-2}V_2}{2} \left(12m\left(m-1\right) - 4I\left(I+1\right) + 6 \right) \right\}$$
(2.1.36)

Os elementos V_i necessitam ser transformados do SEP para o sistema de eixos do laboratório. Utilizando os ângulos de Euler (α , β , γ) que descrevem a orientação de **B**₀ em relação ao SEP, os elementos do tensor podem ser transformados pela matriz de rotação de Wigner $D_{ij}^{(n)}$ através de

$$V_i^{Lab} = \sum_{j=-2}^{2} D_{ij}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma) V_j^{SEP}$$
(2.1.37)

Substituindo esses valores e operando sobre os estados com os operadores de spin, temos

$$E_m^{(1)} = \frac{C_Q h}{8I(2I-1)} \left[3m^2 - I(I+1) \right] \left[3\cos^2\theta - 1 - \eta\cos^2\phi \left(1 - \cos^2\theta \right) \right], \qquad (2.1.38)$$

O efeito Zeeman dá um conjunto de níveis de energia igualmente espaçados. A Figura 2.1.2 mostra esses níveis para um sistema de spin 5/2. Para a correção de primeira ordem, a divisão de quadrupolo dá um conjunto de transições simétricas com a magnitude do efeito dependendo de C_Q e uma forma característica determinada por η . O termo de primeira ordem divide o espectro em 2*I* componentes onde é detectado uma simples intensidade.



Figura 2.1.2: Diagrama de níveis de energia de um sistema de spin 5/2, que mostra a interação Zeeman e a perturbação quadrupolar de primeira e segunda ordem dos níveis de energia [2].

Essa intensidade depende de $|\langle m| I_x | m+1 \rangle|^2$ (proporcional a I (I + 1) - m(m + 1) = α) na frequência $\nu_{m,m-1}^{(1)}$. A distribuição da intensidade entre as diferentes transições tem que ser cuidadosamente levadas em consideração quando a quantificação precisa é necessária dos espectros de RMN. A separação entre as diferentes transições também causa uma alteração na resposta do pulso [2].

2.1.3 O fenômeno de RMN

Considere um sistema de N partículas idênticas, com momento de dipolo magnético μ e momento angular colinear, suficientemente separadas, de tal modo que as interações entre elas possam ser desprezadas. Nessa configuração, as direções dos momentos individuais são distribuídas ao acaso, todas as orientações sendo igualmente prováveis. As projeções da magnetização $\mathbf{M} [\mathbf{M} = (1/V) \sum_{i} \mu_{i}]$ (em que V é o volume) são nulas ao longo de qualquer direção; o mesmo se aplica ao momento angular total [5].

Se um campo magnético estático \mathbf{B}_0 for aplicado ao sistema no tempo t = 0, os momentos começarão a precessionar em torno da direção de \mathbf{B}_0 (vamos definir o eixo dos z como a direção de \mathbf{B}_0), de tal forma que a projeção do i-ésimo momento magnético



Figura 2.1.3: Conjunto de momentos magnéticos isolados precessionando sob a ação de um campo magnético aplicado [5].

sobre o eixo dos z será $\mu cos\theta$. Na descrição clássica, θ pode ter qualquer valor, logo $M_z = (1/v) \sum_i \mu cos\theta_i = 0$. Os momentos magnéticos precessionam com a mesma frequência angular $\Omega = \gamma B_0$, e consequentemente mantêm a diferença de fase entre eles (γ é a razão giromagnética). Como resultado, as componentes de **M** perpendiculares a **B**₀ permanecem nulas ($M_x = M_y = 0$) [5, 27].

Tal sistema de spins isolados, portanto, não pode ser magnetizado (Figura 2.1.3). Mais precisamente, sob a ação de um campo magnético externo, um sistema isolado se magnetizaria muito lentamente, à medida que os spins perdessem a energia magnética através da emissão de radiação.

A ressonância magnética é observada quando um sistema de spins com níveis de energia magnética (chamados de níveis Zeeman) separados por um intervalo $\Delta E = E_m - E_{m-1}$ é submetido a um campo de radiofrequência com frequência satisfazendo a condição de ressonância (Figura 2.1.4). O campo de radiofrequência associado com a radiação eletromagnética induz transições entre os estados de energia E_m do sistema, o qual absorve energia [3, 5, 27].

Equações de movimento: Equações de Bloch

Os dipolos magnéticos que estão presentes no sistema de spins também têm associados momentos angulares colineares. Supondo que o sistema seja formado de núcleos



Figura 2.1.4: Descrição esquemática em termos da mecânica quântica do fenômeno de RMN [5].

atômicos de momento angular $\hbar I$, as magnitudes dos momentos magnéticos μ e momento angular I serão ligadas pela relação [27, 5, 32]:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \mathbf{I},\tag{2.1.39}$$

na qual γ é o fator giromagnético nuclear (ou razão magnetogírica). O momento magnético também pode ser escrito [5]:

$$\boldsymbol{\mu} = g\mu_N \mathbf{I},\tag{2.1.40}$$

onde μ_N é o magnéton nuclear e g é o fator g nuclear (ou fator de desdobramento espectroscópico) da espécie nuclear em questão. Analogamente ao magneton eletrônico (o magneton de Bohr, o magneton nuclear é dado por:

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} \tag{2.1.41}$$

onde m_p é a massa do próton. Como essa massa é 1.836 vezes maior do que a massa do elétron, o magneton nuclear é menor do que o magneton de Bohr nesta mesma proporção.

A taxa de variação do momento angular $(d\hbar \mathbf{I}/dt)$ é igual ao torque que age sobre os dipolos elementares; em um campo magnético \mathbf{B} o torque é dado por $\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}$, e temos

$$\frac{d\left(\hbar\mathbf{I}\right)}{dt} = \frac{1}{\gamma}\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}$$
(2.1.42)
ou

$$\dot{\boldsymbol{\mu}} = \gamma \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}. \tag{2.1.43}$$

A magnetização M segue a mesma equação:

$$\dot{\mathbf{M}} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B}. \tag{2.1.44}$$

A equação 2.1.43 descreve classicamente o movimento dos momentos magnéticos (ou o movimento da magnetização). A descrição quântica do movimento de $\boldsymbol{\mu}$ (tomando $\boldsymbol{\mu}$ como operador momento magnético $\boldsymbol{\mu} = g\mu_N \mathbf{I}$) é dada, na representação de Heisenberg, pelo comutador [27]:

$$i\hbar\dot{\boldsymbol{\mu}} = [\boldsymbol{\mu}, \mathcal{H}],$$
 (2.1.45)

no qual \mathcal{H} é a hamiltoniana da interação do momento com o campo magnético.

A magnetização de um conjunto de núcleos com spin I = 1/2 na presença de um campo magnético estático que aponta ao longo da direção z é ilustrada na Figura 2.1.5; note que a magnetização **M** também aponta ao longo de z.

Da Equação 2.1.44, segue-se que

$$\frac{d}{dt}M^2 = \frac{d}{dt}\left(\mathbf{M}\cdot\mathbf{M}\right) = 2\mathbf{M}\cdot\frac{d\mathbf{M}}{dt} = 2\mathbf{M}\cdot\left(\gamma\mathbf{M}\times\mathbf{B}\right) \equiv 0.$$
(2.1.46)

Isto é, a magnitude de \mathbf{M} é constante neste caso, \mathbf{M} apenas muda de direção em função do tempo.

Tomando $\mathbf{B} = B\mathbf{k}$, as três componentes da equação 2.1.44 são

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma M_y B, \qquad (2.1.47)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\gamma M_x B,\tag{2.1.48}$$



Figura 2.1.5: Magnetização **M** de um conjunto de momentos magnéticos de núcleos com spin $I = \frac{1}{2}$, mostrando o alinhamento de **M** com o campo magnético **B** na direção z [5].

$$\frac{dM_z}{dt} = 0. \tag{2.1.49}$$

As primeiras duas equações são acopladas e podem ser escritas da seguinte maneira, fazendo $M_{\pm} = M_x \pm i M_y$:

$$\frac{dM_{\pm}}{dt} = \frac{dM_x}{dt} \pm i\frac{dM_y}{dt} = \mp i\gamma BM_{\pm}, \qquad (2.1.50)$$

cuja solução é

$$M_{\pm}(t) = M_{\pm}(0) e^{\pm i\gamma Bt}.$$
(2.1.51)

Logo,

$$M_x(t) = M_x(0)\cos(\gamma Bt) + M_y(0)\sin(\gamma Bt)$$
(2.1.52)

$$M_y(t) = -M_x(0) \operatorname{sen}(\gamma B t) + M_y(0) \cos(\gamma B t)$$
(2.1.53)

$$M_z(t) = M_z(0), (2.1.54)$$

Estas equações descrevem o movimento de **M** como uma simples precessão em torno de z, com frequência angular $\boldsymbol{\omega} = -\gamma \mathbf{B}$ [5].

Quando os processos de relaxação estão atuando, o movimento de **M** pode ser descrito com uma equação derivada da equação 2.1.44, supondo que simultaneamente com a precessão os desvios das componentes longitudinal e transversal de **M** em relação aos seus valores no equilíbrio térmico decaiam exponencialmente, com tempos característicos $T_1 \in T_2$, respectivamente. Com esta hipótese, obtemos a equação fenomenológica

$$\dot{\mathbf{M}} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B} - \frac{M_x \mathbf{i} + M_y \mathbf{j}}{T_2} - \frac{(M_z - M(0)) \mathbf{k}}{T_1}, \qquad (2.1.55)$$

que é conhecida como equação de Bloch [5, 27].

Na equação de Bloch, a mesma taxa de relaxação (T_2) é suposta para as componentes x e y da magnetização. Os eixos x e y são equivalentes, pois o sistema físico tem simetria axial ao longo da direção z, que é a direção do campo magnético. A componente z relaxa com um tempo característico diferente T_1 ; essa diferença no comportamento está ligadaao fato físico de que o processo de relaxação transversal (processo T_2) conserva energia, enquanto a relaxação longitudinal não o faz.

A equação de Bloch (Equação 2.1.55) tem as seguintes componentes [5]:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma M_y B_0 - \gamma M_z B_1 sen\omega t - \frac{M_x}{T_2}$$
(2.1.56)

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma M_z B_1 \cos\omega t - \gamma M_x B_0 - \frac{M_y}{T_2}$$
(2.1.57)

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma M_x B_1 sen\omega t - \gamma M_y B_1 cos\omega t - \frac{M_z - M(0)}{T_1}$$
(2.1.58)

Quando a componente M_z da magnetização não está em equilíbrio térmico, supomos que a magnetização tende para o equilíbrio a uma taxa proporcional ao desvio em relação ao valor de equilíbrio M_0 :

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M(0) - M_z}{T_1} \tag{2.1.59}$$

cuja solução é

$$M_z(t) = M_0 \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{T_1} \right) \right]$$
(2.1.60)

2.2 Técnicas de RMN em sólidos

A obtenção de espectros de RMN de alta resolução em sólidos exige técnicas que permitam eliminar ou reduzir os alargamentos dos espectros de sólidos. Esses alargamentos são causados pela natureza anisotrópica ads interações (deslocamento químico, dipolar e quadrupolar). A pertubação de primeira ordem mostra uma variação angular, da forma $\triangle((3\cos^2\theta - 1) + \eta \sin^2\theta \cos 2\theta)$, que é semelhante para todas as interações [7, 2]. Às vezes é necessário distinguir entre interações homogêneas e não homogêneas. Uma interação não homogênea significa que uma ampla linha espectral pode ser considerada como a soma de muitas contribuições individuais, com cada spin contribuindo para a intensidade de uma parte específica de uma linha. Para uma interação homogênea, o spin, através da interação com outros spins, contribui efetivamente para toda a linha espectral [2]. A parte anisotrópica da interação muitas vezes pode fornecer informações sobre a estrutura, mas de forma escassa comparado com a parte isotrópica. Em materiais com poucos sítios vale a pena considerar a espectroscopia de RMN estática. A sua desvantagem é que a parte anisotrópica causa alargamento, o que frequentemente pode ser muito significante, de modo que há uma sobreposição fortes entre diferentes sítios, o que significa que os sítios não podem ser resolvidos [2].

Em um pó, as moléculas têm todas as orientações possíveis. O espectro de RMN de um pó é frequentemente muito largo, porque o desvio químico de cada cristalito é diferente. O espectro de RMN de estado sólido de um pó tem uma forma típica amplo com cantos pontiagudos, chamado um padrão de pó: A Figura 2.2.1 apresenta a formação de um espectro de pó.



Figura 2.2.1: Padrão de formação de um espectro de pó [6].

2.2.1 Rotação segundo o ângulo mágico (MAS)

As interações anisotrópicas que provocam o alargamento dos sinais de RMN em sólidos têm dependências geométricas do tipo $(3\cos^2\theta - 1)$. O movimento molecular rápido e isotrópico que ocorre em soluções não-viscosas anula em média esse fator geométrico, originando sinais de RMN muito estreitos [27].

Num sólido típico não é possível orientar simultaneamente todos os vetores internucleares segundo o ângulo mágico, $\theta = 54,74^{\circ}$, porém a rotação macroscópica rápida da amostra em volta de um eixo R orienta em média qualquer vetor internuclear paralelamente ao eixo de rotação (Figura 2.2.2) [3]. A rotação coerente em torno de um eixo inclinado de um ângulo β em relação a \mathbf{B}_0 (Figura 2.2.3) com frequência de rotação angular ω_r define para cada vetor internuclear uma função geométrica média dada por [29]:

$$\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = \frac{1}{2} \left(3\cos^2\beta - 1 \right) \left(3\cos^2\chi - 1 \right).$$
 (2.2.1)

Em um solido rígido o parâmetro χ (Figura 2.2.3) é fixo, embora (tal como θ) possa tomar todos os valores possíveis se o material for um pó. O termo $(3\cos^2\beta - 1)/2$ atua como um fator de escala sobre o termo de primeira de ordem da interação quadrupolar. O valor do ângulo β pode ser variado pelo experimentador e tem um efeito elevado. Se $\beta = 0$ (rotação em torno de \mathbf{B}_0), $(3\cos^2\beta - 1)/2 = 1$, não havendo qualquer efeito sobre o espectro. Se $\beta = \pi/2$ (rotação em torno de um eixo perpendicular a \mathbf{B}_0), $(3\cos^2\beta - 1)/2 =$



Figura 2.2.2: Rotação em torno do ângulo mágico (MAS). Os vetores \mathbf{r}_{ij} aparecem, em média, alinhados na direção definida pelo ângulo mágico[3].



Figura 2.2.3: Rotação macroscópica da amostra segundo um ângulo β em relação ao campo magnético aplicado \mathbf{B}_0 [3].



Figura 2.2.4: Efeito da interação quadrupolar de segunda ordem para um núcleo de spin 5/2. Espectro para a transição central com $\eta_Q = 0$ [7].

¹/2, o termo geométrico médio cai pela metade. No caso de $\beta = 54,74^{\circ}$ uma vez que $\cos\beta = 1/\sqrt{3}$ e $(3\cos^2\beta - 1)/2 = 0$, o valor $(3\cos^2\theta - 1)$ anula-se para quaisquer valores de χ . A Figura 2.2.4 apresenta os espectros de RMN para um núcleo de spin 5/2 para uma amostra estática e com MAS.

2.2.2 Polarização Cruzada (CP)

A técnica de CP é um método que envolve a transferência de polarização entre núcleos acoplados pela interação dipolar direta. Para este trabalho a técnica foi usada para investigar grupos químicos interagindo com prótons (ou seja, espacialmente próximos



Figura 2.2.5: Sequência de pulso de CP com estabelecimento da condição de Hartmann-Hahn ($\omega_{1H} = \omega_{1C}$). T_c é o tempo de contato, T_a é o tempo de aquisição.

de átomos de hidrogênio).

Quando ambos os sistemas de spins apresentarem as mesmas frequências angulares $\omega_1 (= \gamma B_1)$, obtidas através do ajuste da intensidade B_1 no sistema de coordenadas girantes, a condição de Hartmann-Hahn é satisfeita, e a transferência de polarização é permitida [33]. O sistema girante de coordenadas é um sistema que gira com a frequência de ressonância de cada núcleo em particular em torno de \mathbf{B}_0 . Em tal sistema, a frequência de precessão de Larmor γB_0 é eliminada. O único campo magnético que age sobre cada spin é o campo de RF estático, neste referencial, e tem o mesmo papel de \mathbf{B}_0 no sistema de referência do laboratório. Neste caso, pode-se observar que a condição de Hartmann-Hahn significa que os dois núcleos terão a mesma frequência de Larmor em seus respectivos sistemas girantes de coordenadas, $\omega_{1I} = \omega_{1S}$. Quando S é um núcleo quadrupolar, a condição de Hartmann-Hahn é reescrita por uma condição mais geral, onde ω_{1I} deve ser igual à ω_{nut} , a frequência de nutação do spin S que está sendo polarizado [34].

A ilustração da sequência de pulsos do processo está apresentada na Figura 2.2.5.

Os campos de RF, que são associados com os campos magnéticos B_1 , são ligados por um período conhecido como o tempo de contacto (T_c) , que é da ordem de milisegundos. É durante o T_c que a magnetização é transferida do spin I para o spin S [35]. Para longos tempos de contato, a relaxação spin-rede dos spins I, no sistema de coordenadas girantes, é dominante [35].

Capítulo 3

Objetivos

Este trabalho tem como objetivo central a análise, utilizando espectroscopia de RMN de ²⁷Al no estado sólido, junto com outras técnicas de caracterização, da estrutura de compostos de alumínio formados em nanocompósitos preparados por impregnação de materiais carbonosos porosos e das alterações causadas por tratamentos térmicos nesses materiais.

Dentre os objetivos específicos destaca-se:

- Preparação de materiais carbonosos porosos contendo alumínio a partir da impregnação do carvão ativado Merck e do carvão de babaçu com Al(NO₃)₃.9H₂O em solução aquosa, seguida de tratamentos térmicos em temperaturas variadas (400-1500 °C).
- Preparação de materiais carbonosos porosos contendo alumínio a partir da impregnação do carvão ativado Merck com Al(NO₃)₃.9H₂O em solução aquosa com o controle do pH, seguida de tratamentos térmicos em temperaturas variadas (400-1000 °C).
- Preparação de hidróxido de alumínio através do Al(NO₃)₃.9H₂O em solução aquosa com o controle do pH, seguida de tratamentos térmicos em temperaturas variadas (400-1000 °C).

- Investigação das características químicas e físicas dos materiais assim produzidos, utilizando técnicas como difração de raios X, termogravimetria e análise textural.
- Investigação detalhada sobre a natureza dos grupos contendo alumínio nesses materiais, utilizando RMN de ²⁷Al no estado sólido, com polarização direta dos núcleos ²⁷Al ou polarização cruzada via prótons.

Capítulo 4

Características de óxidos de alumínio

Alumínio é um dos mais importantes metais não ferrosos, junto com o zinco, cobre e chumbo. Os compostos mais importantes de alumínio, além de silicato de alumínio à base de cerâmica e de produtos de argila são hidróxidos de alumínio e óxidos de alumínio, uma vez que são matérias-primas no fabrico de alumínio [22]. Outros compostos de alumínio industrialmente importantes são o sulfato de alumínio, cloreto de alumínio, aluminato de sódio, fluoreto de alumínio e criolita.

Alumínio é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre. Na natureza, ele está presente principalmente como óxidos usualmente associados com os óxidos de outros elementos (Na, Ca, Si) como nos feldspatos (por exemplo, cal feldspato, anortita, CaOAlO₃2SiO₂) e seus produtos de desgaste, ou seja, em minerais de argila (por exemplo caulinita, Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O, e montmorilonita, Al₂O₃·4SiO₂·H₂O) ou micas (por exemplo, moscovita).[22]

4.1 Descrição de óxidos e hidróxidos de alumínio

As relações estruturais entre as muitas formas cristalinas de óxidos e hidróxidos de alumínio são extremamente complexas, mas são de grande interesse científico e de grande importância tecnológica. Os principais tipos de estruturas de óxidos e hidróxidos de alumínio estão listados na Tabela 4.1.1.

Fórmula	Nome	Estrutura idealizada		
γ -Al(OH) ₃	Gibbsita	estrutura cúbica, (OH) dentro de camadas de bordas		
		compartilhadas de $Al(OH)_6$; octaedros empilhados		
		verticalmente através de ligações de H.		
α -Al(OH) ₃	Bayerita	estrutura hexagonal compacta, (OH) com Al em dois		
		terços dos sítios octaédricos.		
γ -AlOOH	Boemita	estrutura cúbica, O(OH) dentro de camadas;		
		detalhes incertos.		
α -AlOOH	Diáspora	estrutura hexagonal compacta, O(OH), com cadeias		
		de octaedros empilhados em camadas interligadas		
		com ligações H, A1 em certos sítios octaédricos.		
γ -Al ₂ O ₃	-	estrutura cúbica, Al em $21\frac{1}{3}$ dos 16 sítios octaédricos		
		e 8 sítios tetraédricos.		
α -Al ₂ O ₃	Corundum	estrutura hexagonal compacta, O com Al em dois		
		terços dos sítios octaédricos.		

Tabela 4.1.1: Nomenclatura dos óxidos e hidróxidos de alumínio^(a) [1].

^(a) Os prefixos gregos α - e γ - não são usados consistentemente na literatura, por exemplo, bayerita é por vezes designada como β -Al(OH)₃ e gibbsita como α -Al(OH)₃. Numerosas fases cristalinas intermediárias foram caracterizadas durante desidratação parcial e designadas como $\gamma', \delta, \xi, \eta, \theta, \kappa, \kappa', \rho, \chi$, etc.

4.1.1 Gibbsita $-\gamma$ -Al(OH)₃

Pauling (1930) [36] propôs pela primeira vez a estrutura gibbsita que foi posteriormente confirmada por Megaw (1934). O γ -Al(OH)₃ é o principal hidróxido de alumínio cristalino encontrado nos solos tropicais e subtropicais, ele é o principal elemento da bauxita, junto a outros óxidos e hidróxidos de alumínio como o diásporo [α -AlOOH], a boemita [γ -AlOOH] e em menores quantidades a caulinita [Al₂Si₂O₅(OH)₄].

Duas camadas de íons OH, com íons Al ocupando dois terços dos interstícios octaédricos nas camadas, de maneira que cada grupo hidroxila esteja ligado a dois Al, formam a estrutura básica do composto. As hidroxilas de camadas adjacentes estão situadas de frente umas para as outras, em um empacotamento cúbico. Assim, a sequência de íons OH na direção perpendicular aos planos é AB-BA-AB-BA. O γ -Al(OH)₃ pertence ao grupo espacial monoclínico, P2₁/n, com os parâmetros de rede: a = 8,641Å, b = 5,07Å,c = 9,719Åe $\beta = 85°26'$ [37]. A Figura 4.1.1 apresenta a estrutura cristalina do γ -Al(OH)₃.

Um grande número de estudos usando uma ampla variedade de técnicas examinaram



Figura 4.1.1: Estrutura cristalina da Gibbsita. As bolas vermelhas representam os átomos de oxigênio e as bolas cinzas representam os átomos de hidrogênio.

as sequências de desidratação (estritamente desidroxilação) de hidróxidos de alumínio, por exemplo, durante a calcinação [37, 38]. Em geral é aceito que no vácuo a gibbsita se transforma nas fases ρ -alumina (100-400 °C), η -alumina (270-500 °C), e θ -alumina (870-1150 °C). No ar a gibbsita se transforma nas fases: (i) boemita (60-300 °C), γ -alumina (500-850 °C), δ -alumina (850-1050 °C) e θ -alumina (1050-1150 °C); (ii) χ -alumina (300-500 °C) e κ -alumina (800-1150 °C). A proporção relativa desses dois caminhos dependerá de uma série de fatores (incluindo tamanho de partícula da gibbsita, a umidade, alcalinidade, pressão e taxa de aquecimento)[37]. As sequências de transformações térmicas para a gibbsita estão ilustradas na Figura 4.1.2.

4.1.2 Bayerita $-\alpha$ -Al(OH)₃

Bayerita é raramente encontrada na natureza. Bentor et al. [39] relataram a primeira ocorrência verificado por análise de DRX em 1963.

A estrutura da bayerita é similar à estrutura da gibbsita. Ela é constituída das mesmas camadas básicas de Al em sítios octaedros ligados à OH. As camadas são, entretanto, arranjadas em sequência AB-AB-AB. Lippens (1965) [40] mostrou que a bayerita é leve-



Figura 4.1.2: Sequência de transformação térmica para $Al(OH)_3$. As aluminas de transição estão denotadasa por seus símbolos gregos apropriados [8].

mente distorcida da simetria hexagonal e mais voltada para a simetria ortorrômbica. O α -Al(OH)₃ pertence ao grupo espacial monoclínico, P2₁/a, com os parâmetros de rede: a = 5,062Å, b = 8,671Å,c = 4,713Åe $\beta = 90,27^{\circ}$. Entre os seis átomos de hidrogênio simetricamente independentes, três estão localizados nas fracas ligações de hidrogênio dentro da mesma camada de Al em sítios octaedros ligados à OH, e os três átomos de hidrogênio restantes formam ligações de hidrogênio de força média entre as camadas de oxigênio adjacentes. A Figura 4.1.3 apresenta a estrutura cristalina do α -Al(OH)₃.

Bayerita é produzida comercialmente - principalmente para a fabricação de catalisadores ou outras aplicações que requerem um hidróxido de alumínio de alta pureza [22].

4.1.3 Boemita – γ -AlOOH

Boemita é uma matéria prima importante para a produção de óxido de alumínio. Cristalino, fino, é produzido como um precursor para aluminas ativadas utilizadas na fabricação de catalisadores [22].



Figura 4.1.3: Estrutura cristalina da Bayerita. As bolas vermelhas representam os átomos de oxigênio e as bolas cinzas representam os átomos de hidrogênio.

Geralmente é aceito que a boemita se transforma na mais estável forma, α -alumina (corundum), através das formas γ -, δ - e θ - aluminas [41].

A estrutura da boemita, Figura 4.1.4, consiste de camadas duplas onde íons de oxigênio estão cubicamente empacotados. Essas camadas são compostas por cadeias formadas por moléculas duplas de AlOOH que se estendem na direção do eixo a [42, 43]. As duplas camadas estão ligadas por ligações de hidrogênio entre os íons de hidroxila nos planos vizinhos [8]. O γ -AlOOH pertence ao grupo espacial Amam e os parâmetros de rede são a = 2,868Å, b = 12,227Å e c = 3,7Å [41, 44]. A Figura 4.1.4 apresenta a estrutura cristalina do γ -AlOOH.

4.1.4 Diáspora

Diáspora é um dos principais constituintes da bauxita na Grécia Romênia, Rússia Europeia e Brasil. Pedras metamórficas, tais como os xistos ricos em alumina da China, contêm consideráveis quantidades deste óxido hidróxido de alumina [22].

Pelo fato da diáspora ser geralmente associada com bauxitas mais velhas e rochas metamórficas, acredita-se que alta pressão e temperatura elevada são necessárias para sua



Figura 4.1.4: Estrutura cristalina da Boemita. As bolas vermelhas representam os átomos de oxigênio e a bola cinza representa o átomo de hidrogênio.

formação. A síntese hidrotérmica da diáspora a temperaturas superiores a 400°C relatada por Laubengayer e Weiss (1943) [45], parecia confirmar essa teoria. Ocasionalmente, no entanto, a diáspora cresce epitaxialmente em cristais naturais de corundum, formadas pelo intemperismo do óxido de alumínio [8].

Os elementos básicos da estrutura da diáspora, tal como a estrutura da boemita, são cadeias de moléculas duplas. Essas cadeias são, no entanto, dispostas quase em hexagonal compacta, sendo que o arranjo da boemita é cubico. A Figura 4.1.5 apresenta a estrutura cristalina do α - AlOOH [8].

O α -AlOOH pertence ao grupo espacial Pbnm, os parâmetros de rede são $a = 4,397\text{\AA}, b = 9,421\text{\AA} e c = 2,8439\text{\AA}$.

4.1.5 Corundum $- \alpha$ -Al₂O₃

 α -Al₂O₃ ocorre como o mineral corundum. Devido à sua inércia química e boas propriedades de isolamento elétrico, há muitas aplicações em produtos abrasivos, por exemplo, cerâmicas; é comum a sua utilização na produção eletrolítica do metal alumínio. α -Al₂O₃ puro é produzido industrialmente tratando termicamente Al(OH)₃ ou AlOOH



Figura 4.1.5: Estrutura cristalina do Diásporo. As bolas vermelhas representam os átomos de oxigênio e a bola cinza representa o átomo de hidrogênio.

em altas temperaturas (~1200°C) [37, 41]; pode também ser formado pela combustão de Al e por calcinação de vários sais de Al [22]. Corundum é o único óxido de alumínio termodinamicamente estável. Sua ocorrência é comum em rochas ígneas e metamórficas.

A estrutura cristalina do corundum é hexagonal (romboédrica), grupo espacial D_{3d}^6 ou R3C e os parâmetros de rede são: a = 4,76Å e c = 12,99Å[41]. Este tipo de estrutura é frequentemente referenciada como "estrutura do corundum" em cristalografia. A estrutura do corundum pode ser vista como hexagonal compacta com íons de oxigênio formando camadas paralelas ao plano (001). O raio iônico do O^{2-} é 1,35Å e interstícios entre as camadas de oxigênio acomodam os pequenos íons de Al³⁺, que tem raio iônico de 0,54Å. Cada íon de Al³⁺ é octaedricamente coordenado por seis íons de oxigênio. Apenas dois terços dos interstícios octaédricos são ocupados por íons de Al³⁺ para manter o balanço de cargas [8]. A Figura 4.1.6 apresenta a estrutura cristalina do α -Al₂O₃.

De acordo com Wells (1984) [46], por causa do compartilhamento dos vértices, arestas e faces do grupo AlO_6 , não é possível ocorrer coordenação octaédrica regular do Al junto com coordenação tetraédrica regular do O na estrutura do corundum. Por esta razão, os reais ângulos de ligação Al-O-Al no corundum mostram consideráveis desvios dos valores ideais para coordenação octaédrica regular [8].



Figura 4.1.6: Estrutura cristalina do Corundum. As bolas vermelhas representam os átomos de oxigênio.

Há um certo número de polimorfos metaestáveis de alumina. A primeira série, com estrutura baseada em empacotamento cúbico de face centrada dos átomos de oxigênio, inclui os polimorfos cúbicos γ -Al₂O₃ e η -Al₂O₃, monoclínico θ -Al₂O₃, e δ -Al₂O₃, que pode ser ou tetragonal ou ortorrômbico. A segunda série, baseada em empacotamento hexagonal compacto dos átomos de oxigênio, inclui o polimorfo ortorrômbico κ -Al₂O₃ e o hexagonal χ -Al₂O₃. Outras variantes dessas aluminas de transição também têm sido relatadas, incluindo uma forma amorfa à difração de raios X, ρ -Al₂O₃, que resulta da desidratação de Al(OH)₃ (gibbsita) a 100-400 °C sob pressão reduzida [37]. Todas as aluminas de transição contêm Al em sítios tetraédricos e octaédricos, mas os deslocamentos químicos e a distribuição dos cátions nos sítios octaédricos e tetraédricos diferem de um polimorfo para outro.

4.2 Síntese

A preparação de hidróxidos de alumínio e óxidos de alumínio é quase que exclusivamente pelo processo Bayer. No processo Bayer, a bauxita é lavada com hidróxido de sódio aquoso (200 à 350 g/L de hidróxido de sódio) à temperatura de 140 à 250° C em autoclaves onde o hidróxido de alumínio hidratado é dissolvido como aluminato de sódio. O ferro finamente dividido, chamado de lama vermelha, é separado e lavado [1, 22].

O filtrado, constituído de uma solução de óxido de aluminato de sódio com uma razão molar de 1,5 a 1,8, é resfriado sob agitação e então é dopado com grandes quantidades de hidróxido de alumínio, no qual uma grande parte do hidróxido de alumínio dissolvido precipita como gibbsita [22].

$$Al(OH)_4^- + H_2O \longrightarrow \gamma - Al(OH)_3 + OH^-$$

O hidróxido de alumínio alcalino empobrecido é, após separação dos hidróxidos de alumínio, parcialmente evaporado e retornado para a lavagem da bauxita. O hidróxido de alumínio obtido é processado principalmente por calcinação em fornos tubulares rotativos ou em fornos de leito fluidizado a 1200 a 1300° C para óxido de alumínio (α -Al₂O₃). Uma pequena quantidade do hidróxido de alumínio é cuidadosamente seco e usado como tal [22].

Aluminas ativas (vários óxidos e óxidos hidratados) com altas áreas específicas, características de boa absorção, propriedades catalíticas e reatividade química alta ou são produzidas por processos de precipitação de sais de alumínio por exemplo, através de pós-tratamento térmico de géis de hidróxido de alumínio, ou pela calcinação de um hidróxido de alumínio em condições específicas (baixas temperaturas, um aquecimento muito rápido) [22].

4.3 RMN de ²⁷Al

O núcleo ²⁷Al tem spin I=5/2 e, portanto um momento de quadrupolo elétrico nuclear decorrente de uma distribuição de carga elétrica não esférica que pode interagir com o gradiente do campo elétrico no núcleo. Essas interações quadrupolares causam alargamentos e distorções dos picos espectrais e deslocamento a partir do deslocamento químico isotrópico [6, 2]. Uma vez que estes efeitos diminuem com o quadrado do campo magnético [27], é muitas vezes aconselhável adquirir espectros de RMN de ²⁷Al no campo magnético mais alto possível. Rotação em torno do ângulo mágico (MAS) pode estreitar a ressonância de ²⁷Al, porém o alargamento quadrupolar de segunda ordem não é removido completamente [2].

O núcleo de ²⁷Al é muito favorável para espectroscopia de RMN, mesmo com as limitações de núcleos quadrupolares, pois ele tem abundância natural de 100% e, em geral, tempo de relaxação longitudinal pequeno, o que permite o uso de pequenos tempos de repetição, possibilitando assim o registro de espectros com boa relação sinal/ruído em pouco tempo (embora valha a pena mencionar que em alguns aluminatos puros com estrutura rígida e ausência de prótons, tempos de relaxação longos são encontrados) [2, 6].

Bandas laterais que ocorrem em múltiplos da frequência de rotação são observadas nos espectros de RMN de ²⁷Al, devido à interação quadrupolar. As bandas laterais podem interferir com os espectros contendo tanto Al octaédrico como tetraédrico [21] a frequências de rotação até 3-4 kHz; elas podem ser removidas utilizando frequências de rotação altas, por exemplo 10-12 kHz [2].

Como no caso dos núcleos quadrupolares onde há fortes interações quadrupolares, a posição do pico em espectros de RMN de ²⁷Al registrados com MAS é deslocada da posição de seu deslocamento isotrópico (posição que seria observada se não houvesse perturbação). Assim, as posições (δ) podem não coincidir com o deslocamento isotrópico (δ_{iso}). A magnitude da diferença entre os deslocamentos observado e isotrópico em espectros de RMN de ²⁷Al aumenta com o aumento do gradiente do campo elétrico no núcleo [21, 2, 6]. Para determinar o δ_{iso} é necessário o conhecimento da constante de acoplamento quadrupolar C_Q e o parâmetro de assimetria η [21].

Apesar das complicações associadas a sua natureza quadrupolar, os deslocamentos observados nos espectros de RMN de ²⁷Al fornece informações úteis, uma vez que dependem fortemente do número de coordenação de Al. Os deslocamentos químicos do ²⁷Al são citados com respeito ao íon de Al³⁺ hidratado Al(H₂O)³⁺₆ (Figura 4.3.1) [2].

Discussões de espectros de RMN de ²⁷Al geralmente negligenciam o alargamento



Figura 4.3.1: Faixa de deslocamentos químicos em RMN de $^{27}\mathrm{Al}$ em vários compostos de Al [2].

da linha e o δ . As faixas de deslocamento químico esperadas em RMN de ²⁷Al para grupos contendo átomos de Al ligados a oxigênios em várias coordenações são: AlO₄ ("tetraédrico") 50-80, AlO₅ ("trigonal bipiramidal") 30-40, AlO₆ ("octaédrico") -10 até +20 ppm [26, 37].

Hagaman et al. [26] mostraram que experimentos de RMN em altos campos magnéticos é uma ferramenta válida para caracterizar aluminas em superfícies, em particular na superfície de partículas de TiO₂. As aluminas podem ser amorfas, mas ainda permanecem visíveis em virtude da sensibilidade de RMN de ²⁷Al.

Slade et al. [37] mostraram que os deslocamentos observados dos picos no espectro de RMN de ²⁷Al da gibbsita são 6,0 e 4,7 ppm para as amostras obtidas através do processo Bayer, e 4,4 ppm para a amostra natural. Esses picos mostraram ser consistentes com Al octaédrico [26, 47, 37], assim como o espectro de RMN de ²⁷Al de χ -alumina onde os deslocamentos observados foram 5,7 e 63,8 ppm e foram atribuídos a Al octaédrico e tetraédrico respectivamente [37]. O espectro de RMN de ²⁷Al da ρ -alumina mostrou picos em 1,9, 27,2 e 54,4 ppm e são atribuídos ao Al octaédrico, trigonal bipiramidal e tetraédrico, respectivamente [48, 26, 47, 37]. Wiench et al. [49] revelaram, utilizando espectroscopia de RMN de 27 Al no estado sólido em altas temperaturas, que na decomposição térmica do hidreto de alumínio e lítio (LiAlH₄) comercial não dopado pode decompor-se a 150 $^{\circ}$ C sem derreter.

Kwak et al. [50] utilizaram campos ultra fortes (21 T) para obter espectros de RMN de ²⁷Al com maior resolução para identificar a localização do íon Al³⁺pentacoordenado na γ -alumina, utilizando amostra de BaO/Al₂O₃. O resultado mostrou que o pico em \sim 23 ppm, atribuído ao íon Al³⁺pentacoordenado, está localizado exclusivamente na superfície da γ -Al₂O₃. Analise quantitativa da intensidade dos picos nesses espectros mostrou uma razão de 1:1 entre o número de moléculas de BaO depositadas e o número de íons Al³⁺pentacoordenado consumidos por BaO na superfície da γ -Al₂O₃.

Pena et al. [51] utilizaram espectroscopia de RMN de ²⁷Al com MAS para investigar a incorporação de Si na estrutura do mineral katoite durante a hidratação dos compostos $Ca_3Al_2O_6$, $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ e $CaAl_2O_4$. Durante a hidratação dos aluminatos de cálcio, foi observado que Al tetraédrico (pico em ~80 ppm) foi substituído por Al octaédrico do mineral katoite (~12 e ~4 ppm) e gibbsita (8 e -1 ppm).

Vyalikh et al. [52] demonstraram a capacidade da espectroscopia de RMN de alta resolução de ²⁷Al no estado sólido, combinando RMN de ²⁷Al com MAS convencional e RMN bidimensional de ²⁷Al com 3QMAS, para monitorar eficientemente as mudanças estruturais como resultado das modificações surfactante¹ de materiais LDH (hidróxido duplo lamelar).

Jung e Chae [47] utilizaram a espectroscopia de RMN de ²⁷Al com MAS como ferramenta para identificar reações intermediárias na reação de redução carbotérmica e nitretação (CRN) da γ -Al₂O₃. Além de demonstrar que a espectroscopia de RMN de ²⁷Al com MAS é um poderosa ferramenta, foi mostrado que a intensidade dos picos associados com as fases intermediárias diminui de acordo com o aumento da temperatura da reação.

Com base na presença de um pico de ressonância em espectros de RMN de 27Al em aproximadamente 30 ppm, alumínio pentacoordenado tem sido relatado em algumas

¹Surfactante é uma palavra derivada da contração da expressão "surface active agent", termo que significa, literalmente, agente de atividade superficial.

Tabela 4.3.1: Deslocamentos químicos dos picos observados em espectros de RMN de ²⁷Al registrados com MAS para diversas formas de alumina: formas hidratadas, aluminas de transição e forma anidra, em ppm, com relação ao $Al(H_2O)_6^{3+}$ [2].

Fase	Campo Magnético (T)	AlO_4	AlO_5	AlO_6	${ m Oc}/{ m Td}^a$	Referência
Gibbsita	7,0	-	-	4,4 - 6,0	-	Slade et al. (1991) [37]
Gibbsita	11,7	-	-	6,0	-	Meinhold et al. (1993) [53]
Gibbsita	11,7	-	-	8,3	-	MacKenzie et al. $(1999a)$ [54]
Boemita	7,0	-	-	3,4	-	Slade et al. (1991) [37]
Boemita	14,1	-	-	9,0	-	MacKenzie et al. $(2000a)$ [55]
$\mathbf{Pseudoboemita}$	7,0	-	-	11,2	-	Slade et al. (1991) [37]
Bayerita	11,7	-	-	8,8	-	Meinhold et al. (1993) [53]
γ -Al ₂ O ₃	7,0	$63,\!0$	-	5,4	2,7	Slade et al. $(1991a)$ [41]
γ -Al ₂ O ₃	11,7	$64,\! 6$	-	6,7	2,2	Meinhold et al. (1993) [53]
γ -Al ₂ O ₃	14,1	$67,\! 0$	-	10,0	2,3	MacKenzie et al. $(2000a)$ [55]
ho-Al ₂ O ₃	7,0	$54,\!4$	27,2	1,9	-	Slade et al. (1991) [37]
ho-Al ₂ O ₃	11,7	66,0	$23,\!0$	5,0	-	Meinhold et al. (1993) [53]
χ -Al ₂ O ₃	7,0	$63,\!8$	-	5,7	-	Slade et al. (1991) [37]
χ -Al ₂ O ₃	11,7	66,8	-	7,9	2,7	Meinhold et al. (1993) [53]
χ -Al ₂ O ₃ ^b	11,7	71,5	38,0	11,5	-	Kunath-Fandrei et al. (1995) [56]
κ -Al ₂ O ₃	7,0	$64,\! 6$	-	4,0	-	Slade et al. (1991) [37]
η -Al ₂ O ₃	11,7	65,3	-	6,6	2,6	Meinhold et al. (1993) [53]
η -Al ₂ O ₃	9,4	65,0	-	5,0	2,6	Pecharroman et al. (1999) [57]
θ -Al ₂ O ₃	11,7	65,1	-	5,5	1,6	Meinhold et al. (1993) [53]
Corundum	9,4	-	-	$16^{\rm c}$	-	Jakobsen et al. (1989) [58]

 $^a\overline{\rm Proporção}$ entre sítios octa
édrico:tetra
édrico - estimativa somente

^bEsta amostra amorfa foi derivada da gibbsita sob pressão reduzida e pode ser mais precisamente descrita como ρ -Al₂O₃.

 $^c \mathrm{Valor}$ de δ_{iso}

aluminas de transição, em particular na fase amorfa ρ -Al₂O₃ [37, 53]. Precursores amorfos de η -Al₂O₃ resultantes da hidrólise do alumínio em solução mostram fortes ressonâncias em aproximadamente 35 ppm, atribuídas ao alumínio pentacoordenado decorrente do movimento de Al de sítios octaédricos para sítios tetraédricos com a criação de vacâncias de oxigênios aniônicos adjacentes para ocupar sítios octaédricos [2].

Uma ressonância semelhante, mas muito fraca, relatada a 30 ppm em γ -Al₂O₃ aquecida a 600 °C foi atribuída aos átomos de alumínio pentacoordenados sobre a superfície das partículas de óxido de alumínio [57]. Nenhuma evidência de RMN foi encontrada do hipotético Al tricoordenado, teoricamente previsto para ocorrer na superfície da alumina. Mesmo assumindo para esta espécie um δ_{iso} de 95-100 ppm, um χ_Q de 10 MHz e um valor de η de 1, Coster et al. [59] não encontraram nenhuma evidência experimental de sua existência, o que levou uma explicação recente, baseada em cálculos de teoria do funcional da densidade (DFT), de que os átomos de Al de três coordenadas tornaram de 6 coordenadas por cair em vacâncias de interstícios octaédricos na segunda camada [60].

Quando ativados mecanicamente, por trituração, os óxidos de alumínio hidratados gibbsita, Al(OH)₃ [54], boemita, γ -A1OOH e, em menor grau, γ -Al₂O₃ [55] desenvolvem ressonâncias nos espectros de RMN de ²⁷Al em cerca de 35 ppm. O desenvolvimento desta linhas está relacionado com o teor de hidroxilas ligadas à alumina, uma vez que ocorre com a máxima intensidade na forma mais altamente hidroxilada (gibbsita), mas não se desenvolve na forma anidra α -Al₂O₃ (corundum). RMN de ²⁷Al tem sido utilizada para estudar o mecanismo pelo qual a moagem pode diminuir em até 400 °C a temperatura de formação de corundum da gibbsita [61], boemita e γ -Al₂O₃ [55].

Capítulo 5

Métodos experimentais

5.1 Reagentes

Neste trabalho as amostras foram preparadas utilizando o processo de síntese por via úmida. Foram empregadas para a preparação das amostras duas matrizes carbonosas e um reagente analítico. A caracterização das amostras foi conduzida no Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC) e no Núcleo de Competência em Química do Petróleo (NCQP), ambos localizados na UFES.

Para este trabalho foi utilizado um carvão ativado (CA) comercial, adquirido junto ao fornecedor Merck, com área superficial de 1300 m²/g, que foi empregado na preparação das amostras sem nenhuma preparação prévia.

Outra matriz carbonosa utilizada nesse trabalho foi o carvão do endocarpo de babaçu (BAB). O endocarpo foi separado do côco de babaçu e cortado em pequenos pedaços com comprimento típico de cerca de 1 cm de lado. A seguir os pedaços foram lavados com água e secos em estufa. Após seco, esse material foi então carbonizado a 700 °C pelo período de 1 h sob fluxo de N₂ em um forno tubular horizontal. Esse material apresentou área superficial de 340 m²/g. Esse material foi produzido durante o trabalho de iniciação científica do aluno Ewerton de Barcellos Jr., desenvolvido no LMC [62].

O reagente analítico utilizado neste trabalho foi o nitrato de alumínio nonahidratado

e sua fórmula química é $Al(NO_3) \cdot 9H_2O$. Esse reagente analítico, com grau de pureza 99,7%, foi adquirido junto ao fornecedor Ecibra.

As massas dos reagentes para a preparação das amostras foram determinadas em uma balança analítica.

5.2 Preparação das amostras

5.2.1 Amostras CA Al

A etapa de preparação das amostras CA_Al consistiu na impregnação do CA com uma solução aquosa de nitrato de alumínio, na razão molar 0,2 (Al:C), utilizando o hidróxido de amônio (NH₄OH) em excesso (pH da reação sendo básico, acima de 11) como agente precipitante. Para essa impregnação foi utilizado um agitador magnético 114 Nova Ética. A impregnação no agitador magnético teve duração de 3 h em temperatura ambiente. A seguir a mistura foi filtrada e posta para secar em estufa a 110 °C pelo período de 1 h. Após a síntese, as amostras CA_Al foram tratadas termicamente sob fluxo de N₂ nas temperaturas de 400, 600, 800, 1000 e 1500 °C a uma taxa de 5 °C/min e tempo de residência de 10 min.

5.2.2 Amostras BAB Al

Foi empregada uma relação de 1 g de carvão de endocarpo de babaçu para 1 g de nitrato de alumínio. Foi adicionado hidróxido de amônio em excesso como agente precipitante. Para essa impregnação foi utilizado um agitador magnético 114 Nova Ética. A impregnação no agitador magnético teve duração de 12 h a temperatura de 100 °C. A seguir a mistura foi posta para secar em estufa a 110 °C pelo período de 1 h. O BAB impregnado com o nitrato de alumínio, razão molar 0,03 (Al:C), foi armazenado em um recipiente e etiquetado. Após a impregnação e secagem, as amostras BAB_Al foram tratadas termicamente. O tratamento térmico foi realizado em forno tubular horizontal

com uma taxa de 5 °C/min, sob o fluxo de N_2 , com tempo de permanência de 1 h nas temperaturas de 400, 600, 800 e 1000 °C.

5.2.3 Amostras CA Al pH11

Esta etapa de preparação consistiu na impregnação do CA com uma solução aquosa de nitrato de alumínio, na razão 0,04 (Al:C), utilizando o hidróxido de amônio como agente precipitante. Nesta impregnação foi utilizado um agitador magnético 114 Nova Ética e um pHmetro TM 38 pH Wert para monitorar o pH da reação em 11, controlado pela adição do hidróxido de amônio. A impregnação no agitador magnético teve duração de 3 h a temperatura ambiente. A seguir a mistura foi posta para secar em estufa a 110 °C pelo período de 1 h. Após a síntese, as amostras CA_Al_pH foram tratadas termicamente com uma taxa de 5 °C/min, sob fluxo de N₂, com tempo de permanência de 1 h nas temperaturas de 400, 600, 800, 1000 °C. Foi realizada também um tratamento termico com a mesma taxa de aquecimento e sob fluxo de N₂ na temperatura de 800 °C com tempo de permanência de 3 h.

5.2.4 Amostras Hid Al pH11

Uma reação com o nitrato de alumínio e o hidróxido de amônio sem a impregnação de uma matriz carbonosa foi realizada com o objetivo de entender o papel da matriz carbonosa na formação das aluminas de transição após os tratamentos térmicos. Nessa impregnação foi utilizado um agitador magnético 114 Nova Ética e um pHmetro TM 38 pH Wert para monitorar o pH da reação em 11, controlado pela adição do hidróxido de amônio. A impregnação no agitador magnético teve duração de 3 h a temperatura ambiente. A seguir a mistura foi posta para secar em estufa a 110 °C pelo período de 1 h. Após a síntese, as amostras CA_Al_pH foram tratadas termicamente sob fluxo de N₂ nas temperaturas de 400, 600, 800, 1000 °C.

A Figura 5.2.1 apresenta um fluxograma resumindo as etapas de preparação das amostras.



Figura 5.2.1: Esquema da preparação das amostras.

5.2.5 Amostras tratadas termicamente sob atmosfera oxidante

As amostras BAB_Al, CA_Al_pH11 como preparadas foram tratadas termicamente, sob fluxo de ar, na temperatura de 800 °C para a oxidação do carvão com o objetivo de analisar o composto de alumínio formado nas diferentes matrizes carbonosas. A amostra Hid_Al_pH11 como preparada foi levada às mesmas condições de tratamento das amostras BAB_Al e CA_Al_pH11 para a comparação dos compostos de alumínio formados nas matrizes carbonosas.

5.3 Técnicas experimentais

5.3.1 Difração de raios X

Os experimentos de difração de raios X (DRX) foram realizados a partir de amostras em pó, à temperatura ambiente. O difratômetro utilizado para as medidas é da marca

Shimadzu XRD-6000. O ângulo de difração (2θ) variou de 10 a 90° em intervalos de 0,05°, com radiação Cu-K α (λ =1,5418Å).

Neste trabalho a equação de Scherrer [63] foi utilizada para relacionar o tamanho médio dos cristalitos com a largura de linha. A equação é:

$$t = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos(\theta_B)} \tag{5.3.1}$$

onde t é o tamanho mádio dos cristalitos e β é a largura a meia altura do pico de difração θ_B [63, 64]. A largura da linha instrumental tem que ser considerada na largura a meia altura do pico de difração, sendo descontada utilizando a largura de linha do difratograma de um composto padrão de alta cristalinidade da seguinte forma:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \tag{5.3.2}$$

onde B é a largura a meia altura do pico observado no difratograma de raios X obtido para a amostra analisada e b é a largura a meia altura de um pico correspondente à amostra padrão.

5.3.2 Análises térmicas

Termogravimetria (TG)

Em uma análise de TG, a massa da amostra é monitorada continuamente em função da temperatura ou do tempo. O gráfico gerado desta análise geralmente aparece em termos de percentual de massa em função da temperatura ou do tempo; pode-se obter igualmente a curva termogravimétrica derivada (DTG), através da primeira derivada da curva da TG. O instrumento consiste em uma balança de precisão, que mede variações de massa da ordem de 10^{-3} g, acoplada a um forno programável e monitorada por um programa de microcomputador [65, 66].

Neste trabalho foi utilizado um equipamento da marca Shimadzu TGA-50H. A taxa

de aquecimento empregado foi de 30 °C/min com a temperatura variando entre 25 e 1000 °C, sendo empregado um fluxo constante de 50 mL/min de ar comprimido. Para cada medida foi utilizada uma pequena quantidade de amostra com massa inicial em torno de 10 a 20 mg, a qual foi colocada em um pequeno cadinho de alumina suspenso ao braço da balança por um fio de platina.

As curvas de TG foram usadas para determinar os teores de alumínio nos compósitos. As cinzas são compostas predominantemente por γ -Al₂O₃, comprovado por DRX. Para o cálculo do teor de alumínio nos compósitos foi descontado na curva de TG a perda de água e os teores de cinzas das matrizes nao impregnadas, obtendo o valor do teor de γ -Al₂O₃. Com os valores das massas atômicas do Al e do O, foi possivel obter o teor de alumínio nos compósitos.

Calorimetria exploratória diferencial

Calorimetria exploratória diferencial (DSC) é a técnica pela qual se mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, termicamente inerte, em função da temperatura a uma programação controlada de temperatura [67].

O equipamento utilizado foi da marca Shimadzu DSC-50. A taxa de aquecimento empregada foi de 30 °C/min com a temperatura variando entre 25 e 600 °C, sendo empregado um fluxo constante de 50 mL/min de argônio comercial. Para cada medida foi utilizada uma pequena quantidade de amostra com masa inicial em torno de 10 a 20 mg, a qual foi colocada em um pequeno cadinho de alumina, sendo um cadinho de alumina como referência.

5.3.3 Espectroscopia por RMN no estado sólido

Os experimentos de RMN foram realizados em um espectrômetro Varian / Agilent VNMR 400, operando com um magneto de 9,4 T, que equivale a 104.16 MHz para ²⁷Al, localizado no NCQP.



Figura 5.3.1: Espectro de RMN de 27 Al da solução de Al(NO₃)₃.

Medidas de RMN de ²⁷Al

Todas as medidas de RMN de ²⁷Al foram conduzidas em temperatura ambiente e tendo como referência primária uma solução aquosa de nitrato de alumínio $[Al(NO_3)_3]$ 1,02 M (δ =0,0 ppm) [68]. Foi realizada medidas com soluções aquosa de nitrato de alumínio com diferentes concentrações (0,102 M, 0,302 M, 0,502 M, 0,702 M e 1,02 M) para analisar se havia deslocamento no pico de ressonância, na qual a variação foi maior para a menor concentraçõe. Portanto foi necessário obter uma referência secundária onde não haveria deslocamento do pico de ressonância. A referência primária foi usada para medir o deslocamento de uma alumina comercial (δ =12,5 ppm) e usá-la como referencia secundária nas demais medidas. A Figura 5.3.1 apresenta o espectro obtido para a solução Al(NO₃)₃ e a Figura 5.3.2 mostra o espectro obtido para a alumina comercial.

As amostras em pó foram empacotadas em rotores de zircônia com 4 mm de diâmetro e colocadas na sonda de sólidos de tripla ressonância. As amostras CA_Al e CA_Al_pH foram diluídas com sílica para obter sintonia em ¹H para os experimentos de CP.

Os espectros foram registrados realizando experimentos de CP ou de excitação com pulso simples (SPE), ambas combinadas com rotação em torno do ângulo mágico (MAS),



Figura 5.3.2: Espectro de RMN de ²⁷Al com MAS da alumina comercial.

numa frequência de rotação de 14 kHz, sendo algumas medidas realizadas com frequência de rotação de 10 kHz.

Nos experimentos de SPE foi utilizado um pulso de $\pi/2$ de 1,6 μ s, tempo de repetição de 1 s com um total de 200 transientes com um tempo de aquisição de 0,02 s numa janela espectral de 1,25 MHz. Todos os sinais livres de inducão (FIDs) foram processados com um alargamento exponencial de 60 e o número de pontos foram dobrados, em seguida os espectros foram obtidos pela transformada de Fourier dos FIDs.

Para os experimentos de CP, a amostra Hid_Al_pH foi utilizada para o ajuste da condição de Hartmann-Hahn em seguida foi efetuada uma varredura com medidas usando diferentes tempos de contato (100 ~ 4000 μ s) para obtenção do máximo sinal (700 μ s para as amostras CA_Al e CA_Al_pH11, 1100 μ s para a amostra BAB_Al e 1400 μ s para amostra Hid_Al_pH11). As medidas foram realizadas utilizando um pulso $\pi/2$ de excitação de núcleos ¹H de 3 μ s, tempo de repetição de 8 s com a aquisição de 200 transientes para as amostras Hid_Al_pH e BAB_Al e 500 transientes para as amostras CA_Al e CA_Al_pH, ambas diluídas com sílica para a obtenção da sintonia em ¹H. O tempo de aquisição e a janela espectral foram os mesmo dos experimentos de SPE.

Simulação dos espectros

Os espectros de RMN de ²⁷Al com SPE/MAS foram simulados utilizando o programa DMFIT desenvolvido pelo Prof. Dominique Massiot na Universidade de Orleans na França [69].

O modelo utilizado para simular os espectros de RMN de ²⁷Al foi o *CzSimple* [70]. Esse modelo implementa uma versão rápida da distribuição de Czjzek. A distribuição Czjzek e o modelo gaussiano isotrópico (GIM) são definidos como a probabilidade P da existência de um par C_Q , η [71]:

$$P(C_Q, \eta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^d}} C_Q^{d-1} \eta \left(1 - \frac{\eta^2}{9}\right) \exp\left[-\frac{C_Q^2 \left(1 + \eta^2/3\right)}{2\sigma^2}\right].$$
 (5.3.3)

onde σ está relacionada com a magnitude do acoplamento quadrupolar e d é um expoente crítico, tipicamente $3 \le d \le 5$. O modelo gaussiano isotrópico (GIM, d=5) corresponde a uma distribuição estatística de cargas em torno do núcleo observado.

A Figura 5.3.3 apresenta o espectro de RMN de ²⁷Al com SPE/MAS e a simulação realizada no programa DMFIT para a amostra Hid_Al_pH tratada termicamente na temperatura de 800 °C. Para cada pico de ressonância foi utilizado um modelo CzSimple para o ajuste. Um modelo Gaussiano foi utilizado para o ajustes de cada banda lateral. Após feito o ajuste do primeiro espectro, este ajuste foi utilizado e otimizado para o espectro de ressonância de outra amostra. Foram feitas variações dos parâmetros para a análise das incertezas onde foi constatado a incerteza de 0,1 ppm o δ_{iso} e o dCS, 0,1 MHz para o C_Q e 0,1 % para a área relativa. Para validar o modelo *CzSimple* é necessário analisar uma mesma amostra em diferentes campos magnéticos, pois as interações de deslocamento químico e gradiente de campo elétrico (EFG) variam de forma diferente em função do aumento de B₀. Esses dois efeitos (EFG e deslocamento químico), em uma linha de ressonância alargada, aparecem juntos e geralmente não é possível separá-los de forma única. Ou seja, é possível obter ajustes bons utilizado diferentes combinações dos parâmetros utilizados no modelo. Mesmo assim, os valores utilizados neste trabalho são úteis para efeitos de comparações entre uma série de amostras similares pois foram



Figura 5.3.3: Espectro de RMN de $^{27}\mathrm{Al}$ com SPE/MAS da amostra Hid_Al_pH_T800 e a respectiva simulação. Os asterisos indicam as bandas laterais.

analisadas sob as mesmas condições, com uso do mesmo modelo e partindo de condições iniciais semelhantes.

Capítulo 6

Resultados e Discussão

6.1 Amostras CA Al

Uma curva de TG (registrada em atmosfera oxidante) característica obtida para a amostra CA_Al é mostrada na Figura 6.1.1. Podem ser observadas duas perdas de massa, a primeira associada à saída de água. A segunda perda está relacionada à oxidação da matriz de carbono (CA). Para a determinação do teor de cinzas foram utilizados os pontos da região onde a massa estabiliza após a segunda perda, sendo os valores obtidos nessa região selecionados e em seguida calculada a média dos mesmos. Com o teor de cinzas foi possível calcular a quantidade de alumínio que permaneceu após a síntese do material. Nesta amostra a quantidade de alumínio no compósito foi de 8 %.

Na Figura 6.1.2 observamos os difratogramas de raios X das amostras CA_Al e das amostras CA_Al tratadas termicamente. O difratograma da amostra CA_Al contêm bandas alargadas nas posições angulares esperadas para a boemita (γ -AlOOH), além dos máximos correspondentes à estrutura turbostrática do carvão, permitindo a identificação dessa amostra como um compósito contendo cristais, com tamanho médio de cristalitos de 4 nm, de boemita dispersos no carvão ativado. Após o tratamento térmico podemos observar a decomposição térmica da boemita para uma alumina de transição. De acordo que a temperatura de tratamento vai aumentando bandas alargadas nas posições angulares (46° e 67°) esperadas para a γ -alumina vão aparecendo e à temperatura de 1500 °C a



Figura 6.1.1: Curva de TG sob atmosfera oxidante da amostra CA_Al e CA.

amostra se cristaliza na forma mais estável da alumina, corundum $(\alpha - Al_2O_3)$ [41].

Os espectros de RMN de ²⁷Al da amostra CA_Al e das amostras CA_Al tratadas termicamente estão apresentados nas Figuras 6.1.3 e 6.1.4. O espectro da amostra CA_Al (Figura 6.1.3) mostra uma única ressonância com pico em 9,5 ppm, indicando que os cátions Al³⁺ encontram-se exclusivamente em sítios octaédricos com pico em 9,5 ppm [2, 72], confirmando que a fase formada na amostra CA_Al como preparada é a boemita [41, 21, 37]. Na Figura 6.1.4 observa-se que após o tratamento térmico há a mudança de fase para uma fase desordenada da alumina, onde os cátions Al³⁺ se encontram também em sítios tetraédricos, e após a amostra ser tratada à temperatura de 1500 °C os cátions Al³⁺ se encontram exclusivamente em sítios octaédricos. Para a amostra CA_Al tratada à 600 °C temos que a razão da área dos sítios AlO₆ e AlO₄ é 2,7:1,0 (AlO₆:AlO₄) consistente para a γ -alumina [41, 2], corroborando com as bandas alargadas nas posições angulares da γ -alumina observadas nos difratogramas de raios X na Figura 6.1.2. O espectro de RMN de ²⁷Al da amostra CA_Al tratada à 1500 °C mostra um único pico em 15,1 ppm e uma constante de acoplamento quadrupolar de 1,8 MHz (Tabela 6.1.1) que junto com os dados de DRX indicam que houve a cristalização na forma de α -Al₂O₃ [21].

As simulações desses espectros estão representadas em linhas pontilhadas e os parâmetros obtidos encontram-se organizados na Tabela 6.1.1.


Figura 6.1.2: Difratogramas de raios X da amostra CA_Al e das amostras CA_Al tratadas termicamente.



Figura 6.1.3: Espectros de RMN de $^{27}\mathrm{Al}$ com MAS para a amostra CA_Al.



Figura 6.1.4: Espectros de RMN de ²⁷Al com MAS para as amostras CA_Al tratadas termicamente nas temperaturas indicadas. Os asteriscos indicam as bandas laterais.

	AlO_4			AlO_5				AlO_6				
Amostra	δ_{iso}	dCS	C_Q	Área	δ_{iso}	dCS	C_Q	Área	δ_{iso}	dCS	C_Q	Área
	(ppm)	(ppm)	(MHz)	(%)	(ppm)	(ppm)	(MHz)	(%)	(ppm)	(ppm)	(MHz)	(%)
CA_Al	-	-	-	-	-	-	-	-	9,5	4,9	2,8	100
T400	72,2	1,6	5,1	11	-	-	-	-	10,1	4,7	3,5	89
T600	$72,\!1$	10,2	4,6	27	-	-	-	-	$12,\!8$	7,5	4,7	73
T800	$71,\!1$	$11,\!8$	4,4	28	-	-	-	-	$12,\! 6$	6,2	5,1	72
T1000	$69,\!5$	$21,\!4$	3,2	23	-	-	-	-	10,5	4,0	4,4	77
T1500	-	-	-	-	-	-	-	-	15,1	8,3	1,8	100

Tabela 6.1.1: Parâmetros de RMN obtidos por simulação dos espectros de RMN de $^{27}\mathrm{Al}$ com MAS das amostras CA_Al.



Figura 6.1.5: Evolução das áreas correspondentes aos cátions Al^{3+} em sítios octaédricos (AlO_6) e sítios tetraédricos (AlO_4) das amostras CA_Al .

A Figura 6.1.5 mostra um comparativo do comportamento das áreas dos diferentes picos de ressonância da amostra CA Al em função da temperatura de tratamento. Observa-se que para a amostra CA_Al como tratada há apenas cátions Al^{3+} em sítios AlO_6 , em conformidade com a fase boemita [41, 21, 37], indicada no digratograma de raios X dessa amostra. De acordo com o aumento da temperatura, a contribuição dos sítios AlO₆ diminui enquanto que a contribuição dos sítios AlO₄ aumenta, confirmando a mudança de fase após o tratamento térmico observado para os difratogramas de raios X na Figura 6.1.2, porém a partir da temperatura de 800 °C os sítios AlO_4 voltam a se converter em sítios AlO₆. Isto é esperado pois a partir de 1000 °C os óxidos de alumínio se cristalizam em sua forma mais estável, corundum, que contém cátions de Al³⁺ exclusivamente em sítios AlO_6 [2, 21]. Observa-se também uma estabilidade entre as amostras tratadas a 600°C e 800°C. Os parâmetros da Tabela 6.1.1 mostram que os deslocamentos químicos isotrópicos são bem próximos para o sítio AlO₄, 72,1 e 71,1 ppm para as amostras tratadas a 600 °C e 800 °C respectivamente, e para o sítio AlO₆, 12,8 e 12,6 ppm respectivamente e as constantes de acoplamento quadrupolar são, para o sítio AlO₄, 4,6 e 4,4 MHz respectivamente, e para o sítio AlO_6 , 4,7 e 5,1 MHz respectivamente. Essas análises indicam que não houve uma transformação de fase entre essas duas amostras.



Figura 6.1.6: Espectros de RMN de $^{27}\rm{Al}$ com CP/MAS para a amostra CA_Al com sílica e SPE/MAS para a amostra CA_Al.

Nas Figuras 6.1.6 está apresentado o espectro de RMN de ²⁷Al com CP/MAS e SPE/MAS para a amostra CA_Al. Na Figura 6.1.6 observamos que o espectro de ressonância com CP/MAS está de acordo com o espectro de ressonância com SPE/MAS, confirmando que o hidróxido de alumínio, boemita, formado na síntese dessa amostra possui alumínio exclusivamente em sítios octaédricos. A ressonância no espectro de CP resulta dos átomos de alumínios que estão associados aos grupos hidroxila na superfície [73].

6.2 Amostras BAB Al

Na Figura 6.2.1 são mostradas as curvas de TG registradas sob atmosfera oxidante para a amostra BAB_Al. Em torno de 900 °C a massa total da amostra BAB foi praticamente oxidada, restando apenas 4% de cinzas. O teor de cinzas registrado para a amostra BAB_Al, em torno de 22%, aponta a presença de compostos de alumínio na matriz de BAB após a síntese com Al(NO₃)₃.9H₂O. A primeira queda de massa, que ocorre em torno da temperatura de 100 °C, é decorrente da perda de umidade. A segunda queda de massa, muito abrupta, é consequência da oxidação da matriz de carbono. A partir dos



Figura 6.2.1: Curva de TG sob atmosfera oxidante da amostra BAB_Al e BAB.

teores de cinzas foi possível obter a quantidade de alumínio presente no compósito, 10 %. O aumento no teor de alumínio das amostras BAB_Al em relação as amostras CA_Al se deve ao fato da razão molar utilizada na síntese do compósito CA_Al ser maior do que o utilizado para o compósito BAB_Al.

Os difratogramas de raios X obtidos para a amostra BAB_Al e as amostras BAB_Al tratadas termicamente podem ser observados na Figura 6.2.2. É possível observar duas linhas largas associadas à estrutura turbostrática (máximos em torno de 23° e 44°, que estão relacionados às reflexões 002 e 004, respectivamente) [74, 75], o que é característico de materiais carbonosos desordenados obtidos a partir da carbonização de precursores orgânicos [76, 77]. Em constraste com o observado para as amostras preparadas com a matriz CA, não foi observado a presença de fases cristalinas de compostos de alumínio para as amostras BAB_Al e BAB_Al tratadas termicamente.

Com o aumento da temperatura é possível observar um estreitamento de um máximo alargado de difração na região de 42°, associado ao crescimento do plano basal, de caráter bidimensional, da estrutura turbostrática [76, 74, 75].

Os espectros de RMN de 27 Al da amostra BAB_Al e das amostras BAB_Al tratadas termicamente estão apresentados nas Figuras 6.2.3 e 6.2.4. O espectro mostra três



Figura 6.2.2: Difratogramas de raios X da amostra BAB_Al e das amostras BAB_Al tratadas termicamente.

picos de ressonância: uma em 10,8 ppm referente aos cátions Al^{3+} em sítios octaédricos (AlO_6) , outra em 38,8 ppm referente aos cátions Al^{3+} localizados em sítios pentacoordenados (AlO_5) e outra em 74,8 ppm referente aos cátions Al^{3+} em sítios tetraédricos (AlO_4) . Diferente dos compostos formados nas outras sínteses, onde é observado apenas um pico de ressonância indicando que os cátions Al^{3+} se encontram exclusivamente em sítios octaédricos e que o composto de alumínio formado é um hidróxido ou óxido hidróxido de alumínio, esse espectro indica que o composto de alumínio formado na síntese desse material é uma alumina de transição, pois contém cátions de Al^{3+} tanto em sítios AlO_6 , AlO_4e $AlO_5[55]$, este último indicando a formação de alumina de transição amorfo ao DRX. Isto explica a ausência de picos de DRX nos difratogramas apresentados na Figura 6.2.2. As linhas tracejadas são as simulações realizadas para a obtenção dos parâmetros quadrupolares e de deslocamentos químicos correspondentes a essa amostra; esses parâmetros estão indicados na Tabela 6.2.1.

A Figura 6.2.5 mostra um comparativo do comportamento das áreas dos diferentes picos de ressonância da amostra BAB_Al em função da temperatura de tratamento. Observa-se que a o aumento da área dos picos AlO_6 está relacionado à redução da área



Figura 6.2.3: Espectro de RMN de ²⁷Al com MAS para a amostra BAB_Al.



Figura 6.2.4: Espectros de RMN de $^{27}\mathrm{Al}$ com MAS para as amostra BAB_Al tratadas termicamente nas temperaturas indicadas.

		A	lO_4		AlO_5				AlO_6				
Amostra	δ_{iso}	dCS	C_Q	Área	δ_{iso}	dCS	C_Q	Área	δ_{iso}	dCS	C_Q	Área	
	(ppm)	(ppm)	(MHz)	(%)	(ppm)	(ppm)	(MHz)	(%)	(ppm)	(ppm)	(MHz)	(%)	
BAB_Al	74,8	19,3	4,3	18	38,8	16,9	2,6	9	10,8	5,8	4,8	73	
T400	72,0	22,2	3,7	18	36,8	$18,\!1$	1,7	8	12,0	7,8	5,2	74	
T600	$74,\!9$	18,1	4,9	19	$_{38,2}$	19,7	2,4	7	11,9	6,0	4,9	74	
T800	75,0	20,3	4,1	19	$_{38,5}$	$15,\!0$	1,4	3	12,3	5,2	4,8	78	
T1000	$72,\!4$	22,0	3,3	19	40,1	10,8	0,9	1	12,0	5,4	4,7	80	
	Área (%)	100 - - 80 - - - - - - - - - - - - - - - - - - -	■	200	∎ 400 Tei	 	- ♣ - ♀ 600 ura (°C)	- 	AIO ₈	• • • •			

Tabela 6.2.1: Parâmetros de RMN obtidos por simulação dos espectros de RMN de $^{27}\mathrm{Al}$ com MAS das amostras BAB $\,$ Al.

Figura 6.2.5: Evolução, em função da temperatura de tratamento térmico, das áreas relativas aos cátions Al^{3+} em sítios octaédricos (AlO_6) , tetraédricos (AlO_4) e em sítios pentacoordenados (AlO_5) das amostras BAB_Al tratadas termicamente.

dos picos AlO_5 , indicando que os cátions Al^{3+} em sítios AlO_5 foram convertidos para sítios AlO_6 . Como os sítios AlO_5 aparecem em aluminas desordenadas [2], o aumento da temperatura de tratamento contribui para uma melhor organização estrutural dessas amostras.

Na Figura 6.2.6 são apresentados os espectros de RMN de ²⁷Al com CP/MAS e SPE/MAS para a amostra BAB_Al. Podemos observar que há um único pico de ressonância no espectro de ressonância com CP/MAS (Figura 6.2.6) relacionado aos cátions Al^{3+} situados em sítios octaédricos, indicando que os cátions Al^{3+} em sítios tetraédricos e



Figura 6.2.6: Espectros de RMN de $^{27}\mathrm{Al}$ com CP/MAS e SPE/MAS para a amostra BAB_Al.

pentacoordenados não contribuem para o espectro registrado com CP/MAS. Uma possível explicação para a redução na intensidade do pico relacionado ao sítio AlO_4 em relação ao sítio AlO_6 sao os parâmetros CP desfavoráveis associados aos sítios AlO_4 [73].

6.3 Amostras CA_Al_pH11

A Figura 6.3.1 apresenta curvas de TG registradas sob atmosfera oxidante das amostras CA_Al_pH11 e CA_Al_pH11 tratada à 1000 °C. O teor de alumínio obtido para a amostra CA_Al_pH11 foi de 8 %, igual o teor de alumínio para a amostra CA_Al, embora a razão molar utilizada na síntese ser diferente. Isto indica que possa ter uma limitação na quantidade de alumínio que pode ser impregnado no CA, estando relacionado com o tamanho de poros do CA. Podemos observar um crescimento no teor de cinzas para a amostra CA_Al_pH11 tratada a 1000 °C (Figura 6.3.1). Uma possível explicação para o aumento no teor de cinzas reside na possibilidade de perda de massa de carvão durante os tratamentos térmicos, seja por oxidação acidental ou por alguma reação com os produtos da decomposição dos compostos de alumínio.



Figura 6.3.1: Curva de TG sob atmosfera oxidante da amostra CA_Al_pH11, CA_Al_pH11 tratada a 1000 °C e CA.

A Figura 6.3.2 mostra a curva de DSC registrada para a amostra CA_Al_pH11. O primeiro pico endotérmico em aproximadamente 70 °C está relacionado à perda de água, o segundo pico, em 266,1 °C, corresponde a desidratação do hidróxido de alumínio, a bayerita. [78, 79].

Na Figura 6.3.3 observamos os difratogramas de raios X da amostra CA_Al_pH11 e das amostras CA_Al_pH11 tratadas termicamente. O difratograma da amostra CA_Al_pH11 apresenta picos de difração nas posições angulares esperadas para a bayerita, além dos máximos correspondentes à estrutura turbostrática do carvão, permitindo a identificação dessa amostra como um compósito contendo cristais, com tamanho médio de cristalitos de 25 nm, de bayerita dispersos no carvão ativado. Após os tratamentos térmicos podemos observar a transformação de fase, em 400 °C, para uma alumina de transição e o crescimento de uma banda alargada em torno de 37° referente as fases $\gamma e \delta$ -alumina. Em 1000 °C podemos observar a formação de um pico em aproximadamente 22° (distância interplanar d = 4, 12Å) e a presença de picos nas posições esperadas para às fases γ e δ -alumina. Esse padrão de difração não corresponde a nenhuma forma conhecida de alumina cristalina (até onde fomos capazes de encontrar na literatura) mas um trabalho anterior reportou um difratrograma com picos intensos em posições semelhantes para uma



Figura 6.3.2: Curva de DSC sob atmosfera de argônio da amostra CA_Al_pH11.

fase atribuída à alumina (Ficha PDF 31-0026) [80].

Na Figura 6.3.4 estão apresentados os difratogramas de raios X das amostras CA_Al_pH11 tratada a 800 °C durante 10 min, CA_Al_pH11 tratada a 800 °C durante um período de 3 h e da amostra CA_Al_pH11 tratada a 1000 °C durante 10 min. Observamos que o pico de difração na posição 22° começa a se desenvolver quando a amostra CA_Al_pH11 é tratada a 800 °C durante 3 h, indicando que essa fase começa a se desenvolver a partir de 800 °C.

O espectro de RMN de ²⁷Al da amostra CA_Al_pH11 é mostrado na Figura 6.3.5. O espectro apresenta três picos de ressonância referentes a núcleos de ²⁷Al em íons Al³⁺ localizados em sítios octaédricos (AlO₆), em sítios pentacoordenados (AlO₅) e em sítios tetraédricos (AlO₄). A presença de alumínio situados nos sítios pentacoordenados e tetraédricos indica que além da bayerita presente nessa amostra há a formação de outra fase, alumina de transição, impregnada na matriz carbonosa. As linhas tracejadas são as simulações realizadas para a obtenção dos parâmetros quadrupolares associados a essa amostra; esses parâmetros estão indicados na Tabela 6.3.1.

Na Figura 6.3.6 estão apresentados os espectros de RMN de ²⁷Al das amostras CA_Al_pH11 tratadas termicamente. De acordo com o difratograma de raios X da



Figura 6.3.3: Difratogramas de raios X da amostra CA_Al_pH e das amostras CA_Al_pH tratadas termicamente.



Figura 6.3.4: Difratogramas de raios X da amostra CA_Al_pH tratada termicamente às temperaturas de 800 °C durante 10 min, 800°C durante 3 h e 1000°C durante 10 min .



Figura 6.3.5: Espectros de RMN de $^{27}{\rm Al}$ com MAS para a amostra CA_Al_pH. Os asteriscos indicam as bandas laterais.

	AlO_4			AlO_5					AlO_6			
Amostra	δ_{iso}	dCS	C_Q	Área	δ_{iso}	dCS	C_Q	Área	δ_{iso}	dCS	C_Q	Área
	(ppm)	(ppm)	(MHz)	(%)	(ppm)	(ppm)	(MHz)	(%)	(ppm)	(ppm)	(MHz)	(%)
CA_Al_pH	66,2	19,0	2,8	8	40,9	18,8	1,7	4	10,2	4,4	3,5	88
T400	$73,\!1$	$12,\!8$	5,3	21	33,2	10,5	0,8	1	10,9	5,0	4,6	78
T600	$71,\!8$	23,3	3,8	24	39,0	19,2	1,7	7	$12,\!3$	7,7	4,5	69
T800	70,7	9,5	5,2	32	37,4	25,2	1,5	3	12,2	6,6	4,9	65
T1000	$69,\!4$	$18,\!8$	8,8	45	40,0	4,8	$1,\!6$	28	$11,\!0$	5,7	4,8	27

Tabela 6.3.1: Parâmetros de RMN obtidos por simulação dos espectros de RMN de $^{27}\rm{Al}$ com MAS das amostras CA_Al_pH.



Figura 6.3.6: Espectros de RMN de ²⁷Al com MAS para as amostra CA_Al_pH tratadas termicamente nas temperaturas indicadas. Os asteriscos indicam as bandas laterais.

amostra CA_Al_pH11 tratada a 1000 °C (Figura 6.3.3), que mostra a formação de uma nova fase diferente da γ -alumina e δ -alumina, o espectro de RMN o espectro de RMN de ²⁷Al dessa amostra apresenta um pico de ressonância em 40,0 ppm indicando uma maior presença de alumínios em sítios AlO₅. Como mostrado no difratograma de raios X (6.3.3) o pico é estreito, o que é consistente com um fase com boa cristalinidade, logo a dispersão de parâmetros quadrupolares e/ou de deslocamentos químicos são pequenas.

A Figura 6.3.7 mostra um comparativo do comportamento das áreas dos diferentes picos de ressonância das amostras CA_Al_pH11 tratadas termicamente em função da temperatura de tratamento. Observa-se um crescimento contínuo das áreas relacionadas aos picos AlO₄. Podemos observar também um aumento abrupto da área relacionada ao pico AlO₅ e a consequente redução da área relacionada ao pico AlO₆ na temperatura de tratamento de 1000 °C. Este aumento da área do pico AlO₅ está relacionado ao aparecimento de uma nova fase na amostra tratada a 1000 °C, observada no difratograma de raios X na Figura 6.3.3 e confirmada com o espectro de RMN de ²⁷Al apresentado na Figura 6.3.6.



Figura 6.3.7: Evolução das áreas relativas aos cátions Al^{3+} em sítios octaédricos (AlO_6), tetraédricos (AlO_4) e em sítios pentacoordenados (AlO_5) das amostras CA_Al_pH tratadas termicamente em função da temperatura de tratamento térmico.

Na Figura 6.3.8 os espectros de RMN de ²⁷Al das amostras CA_Al_pH11 tratada a 800 °C durante 10 min, CA_Al_pH11 tratada a 800 °C durante um período de 3 h e da amostra CA_Al_pH11 tratada a 1000 °C durante 10 min. Observamos o aumento do pico relacionado ao sítio AlO₅ quando a amostra CA_Al_pH11 é tratada a 800 °C durante 3 h, corroborando com a análise dos difratogramas de raios X (Figura 6.3.4) indicando que essa fase começa a se desenvolver a partir de 800 °C.

Na Figura 6.3.9 estão apresentados os espectros de RMN de ²⁷Al com SPE/MAS para a amostra CA_Al_pH11 e com CP/MAS para a amostra CA_Al_pH11 com sílica. Observa-se que nessa amostra os cátions Al³⁺ que se encontram em sítios AlO₄ tem pouca contribuição para o espectro registrado com CP/MAS. As ressonâncias no espectro de CP resulta dos átomos de alumínios que estão associados aos grupos hidroxila na superfície; hidroxilas associadas aos sítios tetraédricos e sítios octaédricos [73]. Embora há a contribuição dos cátions Al³⁺ que se encontram em sítios AlO₄, permanece a tendência de polarização cruzada preferencial para os sítios AlO₆.



Figura 6.3.8: Espectros de RMN de ²⁷Al com MAS para as amostra CA_Al_pH tratada termicamente às temperaturas de 800 °C durante 10 min, 800°C durante 3 h e 1000°C durante 10 min. Os asteriscos indicam as bandas laterais.



Figura 6.3.9: Espectros de RMN de $^{27}{\rm Al}$ com CP/MAS para a amostra CA_Al_pH com sílica e SPE/MAS para a amostra CA_Al_pH.



Figura 6.4.1: Curva de DSC sob atmosfera de argônio da amostra Hid_Al_pH11.

6.4 Amostras Hid Al pH11

A Figura 6.4.1 mostra a curva de DSC para a amostra Hid_Al_pH11 no intervalo de temperatura de 25 até 600 °C, onde vários eventos termodinâmicos ocorrem. Seis picos endotérmicos podem ser identificados durante o processo de aquecimento da amostra Hid_Al_pH, sendo relacionados ao nitrato de amônio e a bayerita, ambas observadas por DRX. Logo é interessante separar os picos endotérmicos relacionados aos nitrato de amônio e a bayerita. Os três primeiros picos ocorrem em 53,4, 91,6 e 130,4 °C devido às mudanças de fases cristalográficas do nitrato de amônio presente na amostra [81, 82, 83]. O quarto pico endotérmico, correspondendo ao ponto de fusão do nitrato de amônio, ocorre em aproximadamente 173,7 °C, sendo após a fusão o início da decomposição [82]. O quinto pico endotérmico, 253,1 °C, corresponde a desidratação do hidróxido de alumínio [79], a bayerita presente na amostra, como acontece para a amostra CA_Al_pH11 na Figura 6.3.2, indicando que essa é a temperatura de decomposição do hidróxido de alumínio. O sexto pico, correspondendo à taxa máxima de decomposição, é alcançado em 277,7 °C.

Na Figura 6.4.2 observamos os difratogramas de raios X das amostras Hid_Al_pH11 e das amostras Hid_Al_pH11 tratadas termicamente. O difratograma de raios X da amostra Hid_Al_pH11 possui picos de difração de Bragg associados à dois compostos:



Figura 6.4.2: Difratogramas de raios X da amostra Hid_Al_pH11 e das amostras Hid_Al_pH11 tratadas termicamente.

o nitrato de amônio (NH₄NO₃) e a bayerita (α -Al(OH)₃). Após os tratamentos térmicos realizados sob atmosfera inerte, o nitrato de amônio presente na amostra é volatizado [82] e a bayerita sofre uma decomposição térmica [79], tornando assim uma alumina de transição onde é possível observar bandas alargadas nas posições angulares esperadas para a γ -alumina e δ -alumina.

O espectro de RMN de ²⁷Al com MAS da amostra Hid_Al_pH11 é mostrado na Figura 6.4.3. O espectro mostra uma única ressonância com pico em 12,0 ppm, indicando que os cátions Al³⁺ encontram-se exclusivamente em sítios octaédricos, característico dos espectros de RMN de ²⁷Al para a bayerita [2, 72]. A linha tracejada é a simulação realizada para a obtenção dos parâmetros quadrupolares e de deslocamento químico correspondentes a essa amostra, os quais estão indicados na Tabela 6.4.1.

Na Figura 6.4.4 são mostrados os espectros de RMN de ²⁷Al com MAS das amostras Hid_Al_pH11 tratadas termicamente. Como visto nos difratogramas de raios X na Figura 6.4.2, é possível perceber a decomposição térmica da amostra como preparada para a amostra tratada a 400°C. Os espectros desse conjunto de amostras indicam que os cátions Al³⁺ encontram-se em sítios AlO₆, AlO₄ e em pequena quantidade em sítios AlO₅, indi-



Figura 6.4.3: Espectro de RMN de ²⁷Al com MAS para a amostra Hid_Al_pH11.

	AlO_4					AlO_5				AlO_6				
Amostra	δ_{iso}	dCS	C_Q	Área	δ_{iso}	dCS	C_Q	Área	δ_{iso}	dCS	C_Q	Área		
	(ppm)	(ppm)	(MHz)	(%)	(ppm)	(ppm)	(MHz)	(%)	(ppm)	(ppm)	(MHz)	(%)		
Hid_Al_pH	-	-	-	-	-	-	-	-	12,0	7,3	2,6	100		
T400	68,2	$12,\!6$	4,1	22	$39,\!6$	$20,\!6$	1,0	3	10,9	4,8	5,0	75		
T600	70,0	$11,\!3$	4,5	29	39,1	21,7	1,1	3	12,2	6,2	4,8	68		
T800	$70,\!6$	9,5	5,2	34	37,3	$12,\!8$	1,2	1	12,3	6,0	4,8	65		
T1000	68,2	14,8	3,7	24	39,8	20,0	1,2	7	11,7	5,9	4,9	69		

Tabela 6.4.1: Parâmetros de RMN obtidos por simulação dos espectros de RMN de $^{27}\mathrm{Al}$ com MAS das amostras Hid_Al_pH.

cando uma certa desordem na alumina [21]. De acordo com o aumento da temperatura de tratamento é possível observar o crescimento do pico relacionado ao sítio AlO_5 . As três linhas tracejadas correspondem às simulações das contribuições de cada sítio, utilizadas para obtenção das intensidades e dos parâmetros quadrupolares e de deslocamento químicos a eles associados (Tabela 6.4.1).

A Figura 6.4.5 mostra um comparativo do comportamento das áreas dos diferentes picos de ressonância da amostra Hid_Al_pH11 em função da temperatura de tratamento. Observa-se um decréscimo da quantidade de cátions Al³⁺ em sítios octaédricos em função do aumento da temperatura. Essa análise indica que os cátions Al³⁺ inicialmente em sítios



Figura 6.4.4: Espectros de RMN de $^{27}\mathrm{Al}$ com MAS para as amostra Hid_Al_pH11 tratadas termicamente nas temperaturas indicadas.

octaédricos passam a ocupar sítios tetraédricos de acordo com o aumento da temperatura de tratamento. Esta ocorrência indica que após os tratamentos térmicos a decomposição térmica da bayerita levou a uma alumina de transição pois contém cátions de Al^{3+} em sítios $AlO_6e AlO_4$ [2]. O aparecimento de cátions Al^{3+} em sítios AlO_5 nas aluminas de transição está relacionado com a desordem da alumina, desde que não existe cátion Al^{3+} em sítios AlO_5 em nenhuma fase cristalina Al_2O_3 [21].

Na Figura 6.4.6 estão apresentados os espectros de RMN de ²⁷Al com CP/MAS e SPE/MAS. Na Figura 6.4.6 observamos que o espectro de RMN registrado com CP/MAS está de acordo com o espectro obtido com SPE/MAS, confirmando que o hidróxido de alumínio formado na síntese dessa amostra possui íons Al³⁺ exclusivamente em sítios octaédricos. O fato dos espectros obtidos com CP e SPE serem similares indica uma distribuição homogênea de prótons na amostra e que o processo de transferência de polarização por CP foi eficiente.



Figura 6.4.5: Evolução das áreas relativas aos alumínios em sítios octa
édricos (AlO₆), tetraédricos (AlO₄) e em sítios pentaco
ordenados (AlO₅) das amostras Hid_Al_pH.



Figura 6.4.6: Espectros de RMN de $^{27}\mathrm{Al}$ com CP/MAS e SPE/MAS para a amostra Hid_Al_pH11.

Amostro	Teor de Al	Tamanho	Fase de Al	Fração	Fração de sítios (%)			
Allostia	(% massa)	médio de	majoritária	AlO_4	AlO_5	AlO_6		
CA_Al	8	cristalito (nm)	Boemita	-	-	100		
BAB_Al	10	_*	_*	18	9	73		
CA_Al_pH11	8	25	Bayerita	8	4	88		
Hid_Al_pH11	-	52	Bayerita	-	-	100		

Tabela 6.5.1: Dados obtidos das medidas realizadas sobre as amostras como preparadas.

* Nesta amostra as fases contendo Al mostraram-se amorfas aos raios X.

6.5 Análise comparativa das amostras como preparadas

Na Tabela 6.5.1 são comparados teores de alumínio para as amostras CA_Al, BAB_Al e CA_Al_pH11 como preparadas. Pode-se observar que sob diferentes condições de síntese a quantidade de alumínio presente no CA para as amostras CA_Al e CA_Al_pH11 foi a mesma. Já para a amostra BAB_Al, foi obtido um teor de alumínio, onde além de não ter tido o pH da reação controlado, foi utilizado um tempo de impregnação maior do que as outras amostras. Os teores de alumínio foram todos da mesma ordem de grandeza, embora as áreas superficiais do CA e do BAB sejam bem diferentes.

Foram formados diferentes compostos de alumínio nas amostras preparadas sob condições diferentes. O composto bayerita foi formado nas amostras CA_Al_pH11 e Hid_Al_pH11. A formação de bayerita sob condições de pH controlado (básico) está em bom acordo com o observado por Isobe et al. em um trabalho envolvendo hidróxidos de alumínio amorfos [72], enquanto que a boemita foi formada na amostra CA_Al. Devido ao fato de ter sido produzida uma fase amorfa na amostra BAB_Al, indica que o pH da reação, mesmo sem ter sido monitorado, foi mais ácido comparado com o pH das reações das demais amostras [72]. Na amostra Hid_Al_pH11, além do composto bayerita, foi formado o nitrato de amônio, consequência da não lavagem da amostra após a síntese.

Foi formada uma fase amorfa aos raios X a partir do precursor BAB e com maior contribuição dos sítios AlO_4 e AlO_5 (Tabela 6.5.1), diferente das outras séries de amostras onde a maior contribuição de cátions Al^{3+} em sítios AlO_4 e AlO_5 ocorreu após os tratamentos térmicos. Esta análise somada ao fato da formação de compostos de alumínio ocorrer em diferentes fases nas amostras como preparadas indica a grande importância da matriz carbonosa nas características físicas e químicas dos compostos formados.

A presença das matrizes (BAB ou CA) levou à formação de fases mais desordenadas, com menor tamanho médio de cristalito, ou até de uma fase amorfa (no caso da amostra BAB_Al). Isso sugere que a matriz teve um papel de evitar a aglomeração e formação de cristais grandes de bayerita (ou boemita) durante a síntese. Pode-se observar que parece haver uma correlação entre a presença de sítios AlO_4 e AlO_5 e a desordem estrutural nas duas bayeritas obtidas em condições de síntese similares (pH = 11). A amostra com melhor cristalinidade (Hid_Al_pH11) apresentou apenas sítios AlO_6 , enquanto que a amostra preparada sob as mesmas condições na presença da matriz de carbono (CA_Al_pH11) apresentou tamanho médio de cristalito menor e uma razoável concentração de sítios AlO_4 e AlO_5 . Para a amostra BAB_Al foi obtido uma maior concentração de sítios AlO_4 e AlO_5 acompanhando a ocorrência de uma fase amorfa aos raios X.

Nas amostras BAB_Al e BAB_Al tratadas termicamente os sítios AlO₅ apresentaram maior contribuição relativa nos espectros de RMN de ²⁷Al. Porém como sua contribuição diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico, pode-se concluir que os tratamentos térmicos levam a uma melhor organização estrutural, pois os sítios AlO₅ estão normalmente presentes apenas em aluminas desordenadas [2].

6.6 Tratamento das amostras como preparadas em atmosfera oxidante

Com o objetivo de analisar as aluminas formadas nas diferentes matrizes carbonosas e condições, foi feita um tratamento térmico das amostras BAB_Al e CA_Al_pH11 para oxidar o carbono e a amostra Hid_Al_pH11 foi levada às mesmas condições para a comparação, Os difratogramas de raios X para as amostras tratadas sob atmosfera



Figura 6.6.1: Difratogramas de raios X das amostras Hid_Al_pH, CA_Al_pH e BAB_Al tratadas termicamente à temperatura de 800 °C sob atmosfera oxidante.

oxidante estão apresentados na Figura 6.6.1. Observa-se que a fase da alumina formada nesses compostos é a γ -alumina. Embora a fase formada seja a mesma é possível observar que a amostra BAB_Al dá origem à alumina menos cristalina, com tamanho médio de cristalitos de 3 nm, enquanto que as amostras CA_Al_pH11 e Hid_Al_pH11 dão origem à alumina com tamanho médio de cristalitos de 8 nm e 7 nm, respectivamente.

Na Figura 6.6.2 estão apresentados os espectros de RMN de ²⁷Al das amostras Hid_Al_pH, CA_Al_pH e BAB_Al tratadas termicamente à temperatura de 800 °C sob atmosfera oxidante. Observa-se uma diferença no espectro de RMN de ²⁷Al da alumina formada a partir do compósito BAB_Al, com a redução da intensidade do pico de ressonância referente ao sítio AlO₄. Em todos os espectros os picos de ressonância atribuídos aos sítios AlO₄ e AlO₆ aparecem separados, característico da γ -alumina [41].

A Figura 6.6.3 apresenta os espectros de RMN de ²⁷Al com CP/MAS dessas amostras. Nessas amostras podemos perceber que além dos cátions Al^{3+} em sítios octaédricos, há cátions Al^{3+} em sítios tetraédricos que se encontram ligados ou próximos aos núcleos de ¹H, mas permanece a tendência de polarização cruzada preferencial para os sítios AlO_6 .



Figura 6.6.2: Espectros de RMN de $^{27}\mathrm{Al}$ com MAS para as amostras Hid_Al_pH, CA_Al_pH e BAB_Al tratadas termicamente à temperatura de 800 °C sob atmosfera oxidante.



Figura 6.6.3: Espectros de RMN de $^{27}\rm{Al}$ com CP/MAS para as amostras Hid_Al_pH, CA_Al_pH e BAB_Al tratadas termicamente à temperatura de 800 °C sob atmosfera oxidante.

Capítulo 7

Conclusão

Neste trabalho foram estudadas as propriedades de compósitos formados por óxidos ou hidróxidos de alumínio dispersos em materiais carbonosos e as transformações químicas e estruturais causadas por tratamentos térmicos realizados nesses materiais. A partir do precursor CA foram formados os compósitos CA_Al e CA_Al_pH11, onde o teor de alumínio presente nas amostras foi de 8 %, e a partir do precursor BAB foi formado o compósito BAB_Al, com teor de alumínio de 10 %. Além desses compósitos foi sintetizado uma amostra, Hid_Al_pH11, sem a utilização de uma matriz carbonosa. A utilização da espectroscopia de RMN de ²⁷Al no estado sólido foi essencial para a caracterização das fases formadas considerando a natureza amorfa ou nanocristalina dos compostos de alumínio presentes nas amostras. Foi importante também devido à presença de desordem estrutural nos produtos das sínteses.

Os difratogramas de raios X permitiram acompanhar as transformações térmicas sofridas pelos compostos de alumínio nos materiais em que as fases formadas foram cristalinas ou nanocristalinas. Para a amostra CA_Al como preparada foi possível identificar a fase formada pelos compostos de alumínio na matriz carbonosa, a boemita, e acompanhar a transformação térmica para uma alumina de transição ocorrida ao tratar a amostra a 400 °C, sendo alcançada a completa cristalização do corundum na amostra tratada a 1500 °C. Para a amostra BAB_Al os compostos de alumínio se mostraram amorfos aos raios X, sendo observadas nos difratogramas linhas largas associadas à estrutura turbostrática característica de materiais carbonosos desordenados. Para a amostra CA_Al_pH11 como preparada a fase formada foi a bayerita, como identificado por DRX. Ao tratar essa amostra à temperatura de 400 °C observamos a transição dessa fase para uma alumina de transição e com o aumento da temperatura de tratamento para 600 °C e 800 °C a fase formada evoluiu para a γ -alumina. Com o tratamento térmico à temperatura de 1000 °C, ocorreu o aparecimento de uma nova fase com boa cristalinidade, observada nos difratogramas de raios X e também presente nos espectros de RMN de ²⁷Al, interpretada como uma fase de alumina contendo grande concentração de sítios AlO₅. O difratograma de raios X da amostra Hid_Al_pH11 apresentou dois compostos formados, a bayerita e o nitrato de amônio. Após a amostra ser tratada a 400 °C o nitrato de amônio presente na amostra se degradou e a bayerita sofreu uma decomposição térmica, evoluindo para uma alumina de transição e γ -alumina.

As análises dos espectros de RMN de ²⁷Al das amostras CA Al e CA Al tratadas termicamente foram consistentes com os de DRX, mas que acrescentaram várias informações (por exemplo, as frações de sítios AlO_4 , AlO_5 e AlO_6). O espectro de RMN de ²⁷Al da amostra CA Al como preparada mostrou que os compostos de alumínio ali formados foram hidróxidos de alumínio, apresentando cátions Al³⁺ exclusivamente em sítios octaédricos (AlO₆). Após os tratamentos térmicos foi também observada a presença dos cátions Al³⁺ em sítios tetraédricos, em conformidade com os espectros de RMN de ²⁷Al esperados para aluminas de transição. O tratamento térmico à temperatura de 1500 °C levou à presença de uma única linha de ressonância associada a sítios AlO₆, confirmando a formação do corundum. Os espectros de RMN de ²⁷Al das amostras BAB Al e BAB Al tratadas termicamente, em contraste com os difratogramas de raios X, forneceram informações importantes a respeito das fases formadas. O espectro de RMN de ²⁷Al para a amostra BAB_Al como preparada apresentou linhas associadas a cátions Al³⁺ em sítios AlO₆, AlO₅ e AlO₄, indicando que a fase ali formada foi uma alumina de transição desordenada. Os espectros de RMN de ²⁷Al sugerem que os tratamentos térmicos empregados nessa amostra fizeram com que os sítios pentacoordenados fossem convertidos em sítios octaédricos. Para a amostra CA Al pH11 como preparada o espectro de RMN de ²⁷Al

mostrou a presença de cátions Al^{3+} situados em sítios AlO_6 e em menor quantidade em sítios AlO_5 e AlO_4 , sugerindo que além da bayerita houve formação de outra fase. A realização de tratamentos térmicos levou a um aumento na contribuição dos sítios AlO_5 e AlO_4 . Com o tratamento térmico à temperatura de 1000 °C, um pico intenso foi observado na faixa de deslocamentos esperados para Al^{3+} em sítios AlO_5 , confirmando o aparecimento da fase também detectada por DRX. O espectro de RMN de ²⁷Al da amostra Hid_Al_pH11 como preparada apresentou apenas um pico associado a cátions de Al^{3+} em sítios AlO_6 . Esta análise concorda com os resultados de DRX, que mostraram a formação de bayerita nessa amostra. Para as amostras tratadas termicamente a presença de cátions Al^{3+} em sítios tetraédricos indicou a formação de aluminas de transição.

Observou-se, assim, que as características químicas e estruturais das espécies contendo alumínio foram dependentes do tipo de material carbonoso utilizado na preparação do compósito e da temperatura de tratamento térmico, podendo ser obtidos materiais contendo fases nanocristalinas ou amorfas ou ainda partículas de alumina com alta cristalinidade.

Para trabalhos futuros, pretende-se investigar com mais profundidade as amostras BAB_Al e BAB_Al tratadas termicamente, com o intuito de entender a formação de uma fase amorfa na amostra como preparada, com razoável concentração de sítios AlO₅, enquanto nas outras amostras a formação foi de um hidróxido de alumínio. Outro ponto interessante a ser estudado com mais detalhe é a natureza da nova fase produzida por tratamentos térmicos da amostra CA_Al_pH11 em temperaturas acima de 800 °C. Utilizar a espectroscopia de RMN de ¹H para caracterização desses materiais, especialmente com a busca por correlações com os dados obtidos nos espectros de RMN de ²⁷Al. Por fim pretende-se estender esse tipo de análise por RMN de ²⁷Al no estado sólido para outros materiais compósitos, preparados a partir de outros tipos de precursores de carbono apresentando diferentes porosidades.

Referências Bibliográficas

- GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. Chemistry of the Elements. 2nd. ed. United Kingdom: Butterworth and Heinemann, 1997.
- [2] MACKENZIE, K. J.; SMITH, M. E. Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials. 1st. ed. United Kingdom: Pergamon, 2002.
- [3] GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C. Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações. 2^a ed. ed. Lisboa: Fundação Caloust Gulbenkian, 2002.
- [4] MONTRAZI, E. T. Estudos de cerâmicas porosas de alumina através da medida de tempos de relaxação via ressonância magnética nuclear. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo - Instituto de física de São Carlos, 2012.
- [5] GUIMARãES, A. P. Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos. São Paulo: edusp, 2009.
- [6] LEVITT, M. H. Spin Dynamics Basics of Nuclear Magnetic Resonance. 2nd. ed. United Kingdom: John Wiley & Sons, 2008.
- [7] SMITH, M. E.; van Eck, E. R. H. Recent advances in experimental solid state NMR methodology for half-integer spin quadrupolar nuclei. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spec*trosc., v. 34, p. 159 – 201, 1999.
- [8] WEFERS, K.; MISRA, C. Oxides and Hydroxides of Aluminum. 1st. ed. United States: ALCOA, 1987.

- [9] HE, Y. et al. Metal nanoparticles supported graphene oxide 3D porous monoliths and their excellent catalytic activity. *Mater. Chem. Phys.*, v. 134, p. 585 – 589, 2012.
- [10] AKHAVAN, O. Photocatalytic reduction of graphene oxides hybridized by ZnO nanoparticles in ethanol. *Carbon*, v. 49, n. 1, p. 11 – 18, 2011.
- [11] QIAO, R.; YANG, C.; GAO, M. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles: from preparations to in vivo MRI applications. J. Mater. Chem., v. 19, n. 35, p. 6274–6293, 2009.
- [12] ZHAO, G. et al. Efficient porous carbon-supported MgO catalysts for the transesterification of dimethyl carbonate with diethyl carbonate. J. Mol. Catal. A: Chem., v. 327, p. 32 - 37, 2010.
- [13] TCHOMGUI-KAMGA, E. et al. Preparation and characterization of charcoals that contain dispersed aluminum oxide as adsorbents for removal of fluoride from drinking water. *Carbon*, v. 48, n. 2, p. 333 – 343, 2010.
- [14] HARED, I. A. et al. Pyrolysis of wood impregnated with phosphoric acid for the production of activated carbon: Kinetics and porosity development studies. J. Anal. Appl. Pyrolysis, v. 79, p. 101 – 105, 2007.
- [15] CHEN, W. et al. Arsenic removal by iron-modified activated carbon. Water Res.,
 v. 41, n. 9, p. 1851 1858, 2007.
- [16] PETIT, C.; BANDOSZ, T. J. Role of aluminum oxycations in retention of ammonia on modified activated carbons. J. Phys. Chem. C, v. 111, n. 44, p. 16445–16452, 2007.
- [17] SAKATA, Y. et al. Carbon-supported well-dispersed Cu-ZnO catalysts prepared from sawdust impregnated with [Cu(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂] solution: catalytic activity in CO₂ hydrogenation to methanol. *Microporous Mater.*, v. 9, p. 183 – 187, 1997.
- [18] RAMOS, R. L.; OVALLE-TURRUBIARTES, J.; SANCHEZ-CASTILLO, M. Adsorption of fluoride from aqueous solution on aluminum-impregnated carbon. *Carbon*, v. 37, n. 4, p. 609 – 617, 1999.

- [19] SALAME, I. I.; BANDOSZ, T. J. Comparison of the surface features of two woodbased activated carbons. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 39, p. 301–306, 2000.
- [20] RASHIDI, F. et al. Fractal geometry approach to describe mesostructured boehmite and gamma-alumina nanorods. *Eur. J. Inorg. Chem.*, WILEY-VCH Verlag, v. 2010, p. 1544–1551, 2010.
- [21] O'DELL, L. et al. A ²⁷Al MAS NMR study of a sol-gel produced alumina: Identification of the NMR parameters of the θ-Al₂O₃ transition alumina phase. Solid State Nucl. Magn. Reson., v. 31, n. 4, p. 169 – 173, 2007.
- [22] BüCHEL, K. H.; MORETTO, H.-H.; WODITSCH, P. Industrial Inorganic Chemistry. 2nd. ed. Germany: WILEY-VCH, 2000.
- [23] MENDIOROZ, S. et al. Kinetic study of the claus reaction at low temperature using γ-alumina as catalyst. Appl. Catal. A-Gen., v. 132, p. 111 – 126, 1995.
- [24] PINEDA, M.; PALACIOS, J. The performance of a γ-Al₂O₃ catalyst for the claus reaction at low temperature in a fixed bed reactor. *Appl. Catal. A-Gen.*, v. 136, p. 81 96, 1996.
- [25] PINEDA, M.; PALACIOS, J. The effect of surface and thermal treatments on γ-Al₂O₃ as a catalyst of the claus reaction at low temperature. *Appl. Catal. A-Gen.*, v. 158, p. 307 321, 1997.
- [26] HAGAMAN, E. W. et al. Surface alumina species on modified titanium dioxide: A solid-state ²⁷Al MAS and 3QMAS NMR investigation of catalyst supports. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, v. 37, p. 82 – 90, 2010.
- [27] SLICHTER, C. P. Principles of Magnetic Resonance. 3rd. ed. United States: Springer-Verlag, 1989.
- [28] ZETTILI, N. Quantum Mechanics: Concepts and Applications. 2nd. ed. Jacksonville, USA: Wiley, 2009.

- [29] FREITAS, J. C. C. Espectroscopia de Alta Resolução por Ressonância Magnética Multinuclear aplicada ao estudo de Zeólitas. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo - Instituto de Física de São Carlos, 1994.
- [30] JACKSON, J. D. Classical Electrodynamics. USA: John Wiley & Sons, 1967.
- [31] SCHIMIDT-ROHR, K.; SPIESS, H. W. Multidimensional Solid State NMR and Polymers. London: Academic Press, 1994.
- [32] MACHADO, K. D. Teoria do Eletromagnetismo. Paraná: UEPG, 2000.
- [33] HARTMANN, S. R.; HAHN, E. L. Nuclear double resonance in the rotating frame. *Phys. Rev.*, v. 128, p. 2042–2053, 1962.
- [34] DUER, M. J. Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy. Oxford: Blackwell Publishin, 2004.
- [35] BRYCE, D. L. et al. Practical aspects of modern routine solid-state multinuclear magnetic resonance spectroscopy: One-dimensional experiments. Can. J. Anal. Sci. Spectrosc., v. 46, p. 46 – 82, 2001.
- [36] PAULING, L. The structure of the micas and related minerals. P. Natl. Acad. Sci.,
 v. 16, p. 123–129, 1930.
- [37] SLADE, R. C. T.; SOUTHERN, J. C.; THOMPSON, I. M. ²⁷Al nuclear magnetic resonance spectroscopy investigation of thermal transformation sequences of alumina hydrates. part 1.-gibbsite, γ-Al(OH)₃. J. Mater. Chem., The Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 4, p. 563–568, 1991.
- [38] BERETKA, J.; RIDGE, M. J. Dehydration products of aluminium hydroxides. J. Chem. Soc. A, The Royal Society of Chemistry, p. 2106 –2109, 1967.
- [39] BENTOR, Y. K.; GROSS, S.; HELLER, L. Some unusual minerals from the "mottled zone" complex, Israel. Am. Min., v. 48, p. 924 – 930, 1963.

- [40] LIPPENS, B. C.; BOER, J. H. de. Studies on pore systems in catalysts. J. Catal.,
 v. 4, p. 319 323, 1965.
- [41] SLADE, R. C. T.; SOUTHERN, J. C.; THOMPSON, I. M. ²⁷Al nuclear magnetic resonance spectroscopy investigation of thermal transformation sequences of alumina hydrates. part 2.-boehmite, γ-AlOOH. J. Mater. Chem., The Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 5, p. 875–879, 1991.
- [42] EWING, F. J. The crystal structure of diaspore. J. Chem. Phys., AIP, v. 3, p. 203– 207, 1935.
- [43] REICHERTZ, P. P.; YOST, W. J. The crystal structure of synthetic boehmite. J. Chem. Phys., AIP, v. 14, p. 495–501, 1946.
- [44] CHRISTOPH, G. G. et al. The crystal structure of boehmite. Clays Clay Miner.,
 v. 27, p. 81 86, 1979.
- [45] LAUBENGAYER, A. W.; WEISZ, R. S. A hydrothermal study of equilibria in the system alumina-water. J. Am. Chem. Soc., American Chemical Society, v. 65, p. 247– 250, 1943.
- [46] WELLS, A. F. Structural inorganic chemistry. 1st. ed. United Kingdom: Clarendon Press, 1984.
- [47] JUNG, W.-S.; CHAE, S.-A. ²⁷Al MAS NMR spectroscopic identification of reaction intermediates in the carbothermal reduction and nitridation of alumina. *Mater. Chem. Phys.*, v. 123, p. 610 – 613, 2010.
- [48] KAO, H.-M. et al. Solid-state NMR characterization of the acid sites in cubic mesoporous Al-MCM-48 materials using trimethylphosphine oxide as a ³¹P NMR probe. *Microporous Mesoporous Mater.*, v. 114, p. 352 – 364, 2008.
- [49] WIENCH, J. et al. Solid-state ²⁷Al NMR investigation of thermal decomposition of LiAlH₄. J. Solid State Chem., v. 177, n. 3, p. 648 – 653, 2004.

- [50] KWAK, J. H. et al. Penta-coordinated Al³⁺ ions as preferential nucleation sites for BaO on γ-Al₂O₃: An ultra-high-magnetic field ²⁷Al MAS NMR study. J. Catal., v. 251, n. 1, p. 189 – 194, 2007.
- [51] PENA, P. et al. Solid-state ²⁷Al and ²⁹Si NMR characterization of hydrates formed in calcium aluminate - silica fume mixtures. J. Solid State Chem., v. 181, n. 8, p. 1744 – 1752, 2008.
- [52] VYALIKH, A.; MASSIOT, D.; SCHELER, U. Structural characterisation of aluminium layered double hydroxides by ²⁷Al solid-state NMR. Solid State Nucl. Magn. Reson., v. 36, n. 1, p. 19 – 23, 2009.
- [53] MEINHOLD, R.; SLADE, R.; NEWMAN, R. High field MAS NMR, with simulations of the effects of disorder on lineshape, applied to thermal transformations of alumina hydrates. *Appl. Magn. Reson.*, Springer-Verlag, v. 4, p. 121–140, 1993.
- [54] MACKENZIE, K.; KEMMITT, T. Evolution of crystalline aluminates from hybrid gel-derived precursors studied by XRD and multinuclear solid-state MAS NMR: I. Celsian, BaAl₂Si₂O₈. *Thermochim. Acta*, v. 325, n. 1, p. 5 – 12, 1999.
- [55] MACKENZIE, K. et al. Effect of mechanochemical activation on the thermal reactions of boehmite (γ-AlOOH) and γ-Al₂O₃. Thermochim. Acta, v. 359, n. 1, p. 87 – 94, 2000.
- [56] KUNATH-FANDREI, G. et al. Quantification of aluminum coordinations in amorphous aluminas by combined central and satellite transition magic angle spinning NMR spectroscopy. J. Phys. Chem., American Chemical Society, v. 99, p. 15138–15141, 1995.
- [57] PECHARROMAN, C. et al. Thermal evolution of transitional aluminas followed by NMR and IR spectroscopies. J. Phys. Chem. B, American Chemical Society, v. 103, n. 30, p. 6160–6170, 1999.
- [58] JAKOBSEN, H. J. et al. Magic-angle spinning NMR spectra of satellite transitions for quadrupolar nuclei in solids. J. Magn. Reson., v. 85, n. 1, p. 173 – 180, 1989.

- [59] COSTER, D.; BLUMENFELD, A. L.; FRIPIAT, J. J. Lewis acid sites and surface aluminum in aluminas and zeolites: A high-resolution NMR study. J. Phys. Chem., American Chemical Society, v. 98, n. 24, p. 6201–6211, 1994.
- [60] SOHLBERG, K.; PENNYCOOK, S. J.; PANTELIDES, S. T. Explanation of the observed dearth of three-coordinated Al on γ-alumina surfaces. J. Am. Chem. Soc., American Chemical Society, v. 121, p. 10999–11001, 1999.
- [61] MACKENZIE, K.; TEMUUJIN, J.; OKADA, K. Thermal decomposition of mechanically activated gibbsite. *Thermochim. Acta*, v. 327, p. 103 – 108, 1999.
- [62] BARCELLOS, J. E. Preparação e caracterização de materiais carbonosos ativados para aplicação em processos de tratamento de água. Relatório Final de Iniciação Científica. UFES, Vitória, 2011.
- [63] CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction. Massachusetts: Addison-Wesley, 1978.
- [64] KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. X-ray diffraction procedures For polycrystalline and amorphous materials. New York: Jhon Wiley, 1974.
- [65] CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. Análise instrumental. Rio de Janeiro: Interciência, 2000.
- [66] Schettino Jr., M. A. Ativação química do carvão de casca de arroz utilizando NaOH. Dissertação (Mestrado) — UFES, Vitória, 2004.
- [67] HAINES, P. Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems. New York: Blackie Academic & Professional, 1995.
- [68] HARRIS, R. K. et al. Nmr nomenclature. nuclear spin properties and conventions for chemical shifts. *Pure Appl. Chem.*, v. 73, p. 1795 – 1818, 2001.
- [69] MASSIOT, D. et al. Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra. Magn. Reson. Chem., John Wiley & Sons, Ltd., v. 40, p. 70–76, 2002.

- [70] CAER, G. L.; BUREAU, B.; MASSIOT, D. An extension of the Czjzek model for the distributions of electric field gradients in disordered solids and an application to NMR spectra of 71 ga in chalcogenide glasses. J. Phys.: Condens. Matter, v. 22, p. 065402, 2010.
- [71] NEUVILLE, D. R.; CORMIER, L.; MASSIOT, D. Al environment in tectosilicate and peraluminous glasses: A 27Al MQ-MAS NMR, Raman, and XANES investigation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 68, p. 5071 – 5079, 2004.
- [72] ISOBE, T. et al. Solid-state ¹H and ²⁷Al NMR studies of amorphous aluminum hydroxides. J. Colloid Interface Sci., v. 261, n. 2, p. 320 – 324, 2003.
- [73] MORRIS, H. D.; ELLIS, P. D. ²⁷Al cross polarization of aluminas. the NMR spectroscopy of surface aluminum atoms. J. Am. Chem. Soc., v. 111, p. 6045 – 6049, 1989.
- [74] FRANKLIN, R. E. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. Proc. R. Soc. A, v. 209, p. 196–218, 1951.
- [75] FREITAS, J. C. C. Estudo de materiais carbonosos obtidos a partir da decomposição térmica de precursores orgânicos através de ressonância magnética nuclear de alta resolução em conjunção com outras técnicas experimentais. Tese (Doutorado) — CBPF, Rio de Janeiro, 2000.
- [76] EMMERICH, F. G. Modelo granular, percolação-resistividade, RSE e módulo de elasticidade de materiais carbonosos: Aplicação ao endocarpo de babaçu tratado termicamente até 220°C. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1987.
- [77] HONORATO, H. D. A. Estudo por RMN no estado sólido sobre a ocorrência de fósforo em materiais carbonosos obtidos por tratamentos térmicos na presença de ácido fosfórico. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Espírito Santo, Espírito Santo, 2012.
- [78] MACKENZIE, K.; TEMUUJIN, J.; OKADA, K. Thermal decomposition of mechanically activated gibbsite. *Thermochim. Acta*, v. 327, p. 103 – 108, 1999. ISSN 0040-6031.
- [79] SATO, T.; SATO, K. Preparation of gelatinous aluminium hydroxide from aqueous solutions of aluminium salts containing sulphate group with alkali. J. Ceram. Soc. Jpn., v. 104, p. 377 382, 1996.
- [80] GUILLIATT, I. F.; BRETT, N. H. X-ray diffraction studies of some sols and gels. J. Mater. Sci., v. 9, p. 2067–2068, 1974.
- [81] DRIEL, C. A. van. Influence of additives on structures and thermal stability of ammonium nitrate. Tese (Doutorado) — Delft University of Technology, Netherlands, 1994.
- [82] GUNAWAN, R.; ZHANG, D. Thermal stability and kinetics of decomposition of ammonium nitrate in the presence of pyrite. J. Hazard. Mater., v. 165, p. 751–758, 2009.
- [83] HAINES, P. J. Simultaneous differential scanning calorimetry and reflected light intensity (DSC-RLI) in the study of inorganic materials. *Thermochim. Acta*, v. 340, p. 285–292, 1999.