

ROTAS ALTERNATIVAS PARA A SÍNTESE DE MATRIZES CATALÍTICAS. 2. ALUMINA MONO- OU BIMODAL A PARTIR DE GIBBSITA

José Carlos D. Macedo e Maria Alice I. Duarte

CENPES/PETROBRÁS - Divisão de Catalisadores - Ilha do Fundão - Q.7 - Cidade Universitária - 21949-900 - Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 10/1/94; aceito em 25/8/94

Aluminas are synthesized from gibbsite via a two-step route. First, aluminum diacetate is produced, undergoing thermal decomposition afterwards, in order to produce aluminas with well-defined pore structures. Depending on the gibbsite particle size and time of reaction with acetic acid, distinct product compositions are observed. Hence, after thermal decomposition, mono- or bimodal aluminas are obtained. The total pore volume of such aluminas is determined by the temperature at which the alumina is obtained. Furthermore it was observed that these aluminas present slit-shaped pores, as well as a narrow range of pore opening, being, in that way, useful as catalyst matrices or supports.

Keywords: alumina; aluminum diacetate; gibbsite; texture; catalysis.

INTRODUÇÃO

As aluminas e os silicatos são os materiais cerâmicos mais abundantes na natureza e são compostos que têm numerosas aplicações como catalisadores ou suportes de outros óxidos metálicos, em função de suas propriedades ácidas, assim como de sua textura.

É sabido que catalisadores suportados em materiais mesoporosos eliminariam, em grande parte, os problemas difusivos e a desativação no hidrotreatamento de frações pesadas do petróleo^{1,2}. Também se tem sugerido que a liquefação do carvão requer catalisadores bimodais para evitar a desativação acelerada que ocorre com suportes monomodais³. Por exemplo, alguns estudos de hidrotreatamento de óleos pesados e de resíduos de petróleo têm demonstrado a ótima atividade de catalisadores utilizando suportes bimodais⁴. A estrutura porosa monomodal de sílica-aluminas, por outro lado, em conjunto com a acidez destes materiais, mostrou-se adequada para o craqueamento de óleos, melhorando a seletividade do catalisador⁵.

Como antecedentes acerca da preparação de suportes ou catalisadores com textura definida, estão os trabalhos de Tischer⁶ e de Onuma et al.⁴, nos quais se evidencia a obtenção de materiais com estrutura porosa controlada, através da incorporação de papel de filtro e de negro de fumo à alumina.

Se bem que já existam procedimentos de preparos de matrizes com textura controlada, este trabalho apresenta uma rota inovadora e simples para a síntese de aluminas mono- ou bimodais. Utiliza-se a gibbsite (BOC) como matéria-prima e, após reação com o ácido acético e tratamento térmico apropriado, obtém-se uma alumina com mesoporosidade definida.

MATERIAIS E MÉTODOS

O BOC é fornecido pela Alcoa Alumínio S.A., sob a denominação de C-30. A difratometria de raios X caracteriza-o como gibbsite. O BOC pode ser diretamente utilizado na granulometria recebida, bem como após ter sofrido moagem em moinho planetário da marca Retsch, modelo PM-4. Moído, adquire um diâmetro equivalente médio (DM) de 4,5 μm , enquanto que, originalmente, seu DM é de 25 μm .

O preparo da alumina é realizado em duas etapas distintas, quais sejam: obtenção do produto da reação entre a gibbsite e o ácido acético, e decomposição térmica deste produto. Desta forma, o procedimento seguido tem início com a reação entre

o BOC (original ou moído) e uma solução de ácido acético a 54,6% em peso, à temperatura de 98°C, por 6 ou 65 horas. A razão mássica solução ácida/BOC é de 3,61 e o pH final da suspensão reacional situa-se na faixa de 0,5 a 2,0. A suspensão é, então, filtrada e o produto é lavado com água aquecida a 50°C de forma a remover sais solúveis. Finalmente, o produto, que é constituído por uma mescla de diacetato de alumínio e de hidróxido de alumínio, é secado em estufa a 115°C e dá origem às seguintes amostras: BOC-6, BOC-65, BOC-M-6 e BOC-M-65, onde os números indicam o tempo de reação e M, que o material de partida é o BOC moído. O detalhamento deste procedimento é dado por Macedo⁷.

A decomposição térmica do produto é obtida em mufla, a 550 ou 788°C, por 3 horas, dando origem, respectivamente, às seguintes amostras de alumina: BOC-6/550, BOC-65/550, BOC-M-6/550, BOC-M-65/550, BOC-6/788, BOC-65/788, BOC-M-6/788 e BOC-M-65/788.

A identificação do produto é conseguida através de seu difratograma de raio X, que é adquirido no equipamento da marca Jeol, modelo JDX-8030, e de análise de espectroscopia ao infravermelho, obtida no equipamento Nicolet, modelo 60 SXR; a técnica de empastilhamento com KBr é utilizada com cerca de 0,5% em peso do material a examinar. A análise química é determinada com o equipamento Jarrel-Ash, modelo 975, pela técnica de espectroscopia de emissão por plasma. Os estudos de ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico (RMN/RAM) são realizados no equipamento Varian, modelo VXR-300, com campo magnético de 7,1 T. Os espectros de ²⁷Al foram adquiridos a 78,1 MHz, com pulso de 0,7 μs ($\approx \pi/12$), intervalo entre pulsos de 0,2 s e cerca de 12.000 pulsos.

Por fim, a textura das aluminas é verificada através das isotermas de fisissorção de nitrogênio, obtidas com o equipamento da firma Micromeritics, modelo Digisorb 2600. Para o cálculo da distribuição de poros, o ramo de desorção das isotermas é utilizado, aplicando-se o método de BJH⁸. Áreas específicas calculadas de acordo com a equação de BET são determinadas para pressões relativas entre 0,05 e 0,20. A avaliação de microporosidade é realizada através das curvas t, obtidas segundo a equação de Harkins e Jura⁹. A estrutura macroporosa, por sua vez, é examinada por porosimetria de mercúrio, utilizando-se o equipamento da marca Micromeritics, modelo Autopore 9220. Os cálculos são realizados usando-se somente os dados de intrusão na faixa de 30 a 20.000 Å de diâmetro de poro.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os acetatos básicos de alumínio de diferentes composições podem ser obtidos através de distintas reações. Alguns exemplos são a reação do ácido acético com o alumínio metálico, o cloreto de alumínio ou o etilato de alumínio e do anidrido acético com o nitrato de alumínio¹⁰. Na totalidade dos casos, contudo, as reações são bastante lentas, mesmo quando realizadas à ebulição, sob refluxo, podendo levar cerca de três meses para serem concluídas. Portanto, uma vez que para dar origem a uma alumina com textura desejável não é essencial que o diacetato de alumínio puro seja sintetizado, o tempo de reação para obtenção do sal pôde ser drasticamente reduzido.

De acordo com a reação estequiométrica de obtenção do diacetato de alumínio a partir da gibbsita, ou seja, $\text{Al}(\text{OH})_3 + 2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, utilizou-se um excesso de 27,7% em peso de ácido acético, dando origem a uma suspensão reacional com 21,7% em peso de sólidos, evitando, assim, um aumento demasiado da viscosidade.

A severidade reacional foi acompanhada através da caracterização físico-química dos produtos. Quando submetidos à difratometria de raios X, as amostras mostraram-se constituídas por diacetato de alumínio e gibbsita. A tabela I apresenta o rendimento da reação e a análise química dos produtos. Verifica-se que quanto maior o tempo de reação, maior é a quantidade formada de diacetato de alumínio. Além disso, partindo-se de um reagente mais finamente dividido, obtém-se um melhor rendimento da reação, alcançando-se 78%.

Tabela I. Rendimento da reação de obtenção do diacetato de alumínio e sua análise química.

	Rendimento da reação ¹ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)
BOC-6	25	57	0,2
BOC-65	36	53	0,2
BOC-M-6	45	50	0,1
BOC-M-65	78	39	<0,1

¹ Percentagem em peso de BOC que se converte a diacetato de alumínio.

Os espectros ao infravermelho dos produtos corroboram as observações discutidas anteriormente. Como exemplo, a figura 1 apresenta os espectros do BOC e dos produtos BOC-6 e BOC-65. De forma geral, os produtos apresentam três mínimos intensos, quais sejam: a 978 cm⁻¹, devido a vibrações de estiramento da ligação Al-O, característico de acetatos básicos de alumínio¹¹, a 1.475 cm⁻¹ e a 1.579 cm⁻¹, devido ao estiramento das vibrações simétricas, respectivamente, do grupo -COO^{11,12}. Um outro pico irrelevante está localizado a 3.700 cm⁻¹, decorrente do estiramento das vibrações do grupo -OH¹¹. Além dos picos característicos do diacetato de alumínio, verifica-se a existência dos picos característicos de gibbsita, entretanto já atenuados.

O estudo difratográfico das transformações térmicas sofridas pelos produtos permitiu verificar que, após calcinação a 300-400°C, as amostras são compostas por boehmita ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$). Após calcinação a 500-800°C, por sua vez, a presença de alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) é constatada. A quantidade relativa de tais compostos nas amostras calcinadas depende do rendimento da reação de obtenção do diacetato de alumínio⁷.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear do ²⁷Al evidencia, por sua vez, a coexistência de diferentes óxidos de alumínio nas amostras, uma vez que elas não contêm somente núcleos de alumínio hexacoordenados (Al^{VI}). Como exemplos, a amostra BOC-6/550 apresenta 74% de Al^{VI}, a BOC-6/788, 82%, e a BOC-M-6/550, 86% (figura 2).

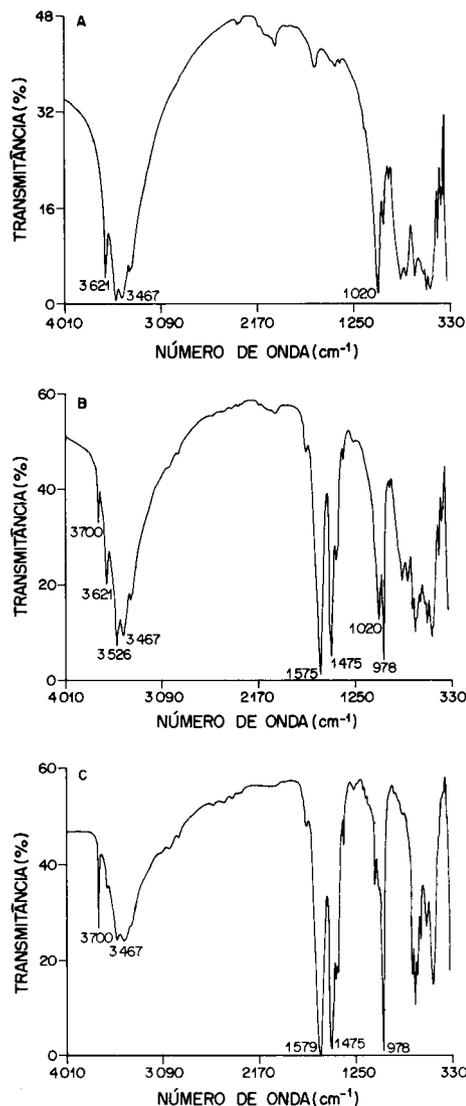


Figura 1. Espectros ao infravermelho obtidos com a gibbsita (A) e com as amostras BOC-6 (B) e BOC-65 (C).

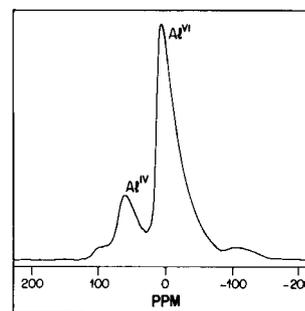


Figura 2. Espectro de ²⁷Al RMN/RAM obtido com a amostra BOC-6/788.

Finalmente, a caracterização textural das aluminas sintetizadas pode ser vista nas figuras de 3 a 6. As isotermas de fisissorção de nitrogênio (figura 3) apresentam anéis de histerese difíceis de interpretar segundo a classificação divulgada pela IUPAC¹³. Contudo, o anel de histerese das amostras BOC-6/550, BOC-6/788 e BOC-M-6/550 parece ser similar a anéis do tipo H₄, nos quais há ausência de microporosidade. Isto implica dizer que as amostras possuem poros planares

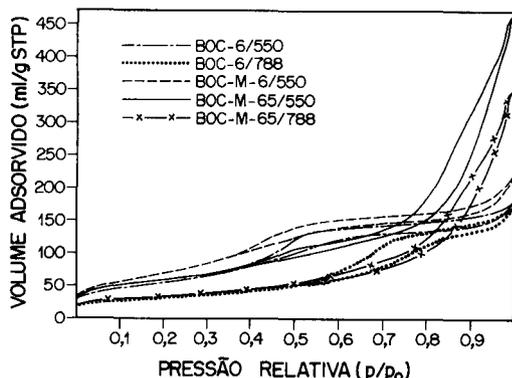


Figura 3. Isotermas de fisissorção de nitrogênio obtidas com as amostras de alumina.

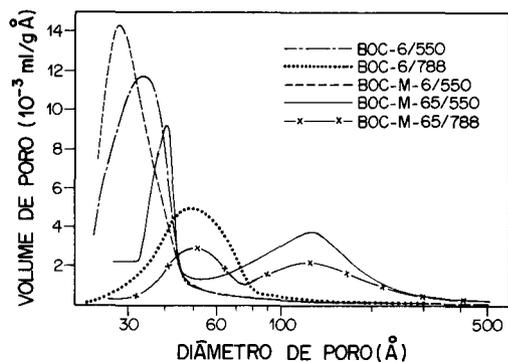


Figura 4. Distribuição de diâmetro de poros de amostras de alumina por dessorção de nitrogênio.

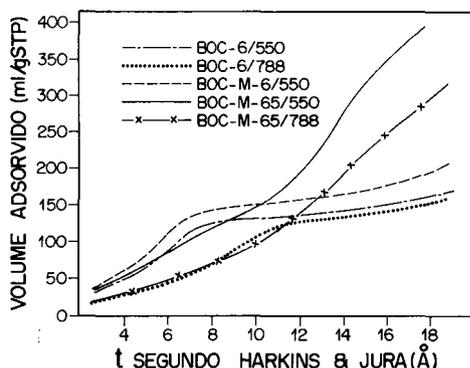


Figura 5. Curvas t obtidas com amostras de alumina.

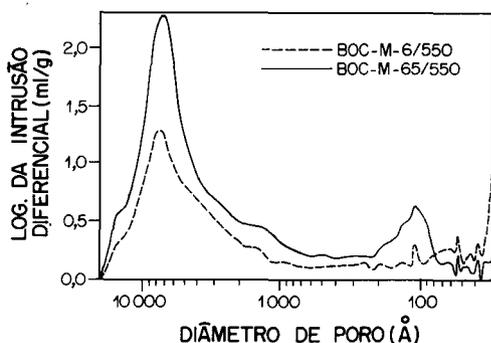


Figura 6. Distribuição de diâmetro de poros de amostras de alumina por porosimetria de mercúrio.

(*slit-shaped*) fora da faixa de microporos. As amostras BOC-M-65/550 e BOC-M-65/788, entretanto, apresentam anéis de histerese mais prontamente identificáveis como do tipo H₃, atribuídos a agregados de partículas planares, gerando poros planares maiores do que no caso anterior.

A diferença entre os procedimentos de preparo das aluminas pode ser claramente verificada na figura 4, que mostra a distribuição de diâmetro de poros. As amostras BOC-6/788 e BOC-M-65/788 apresentam um decréscimo da porosidade quando comparadas às amostras BOC-6/550 e BOC-M-65/550, respectivamente. As amostras obtidas pela reação de 65 horas, por sua vez, indicam que o aumento do tempo de reação aumenta drasticamente o volume de poros total e acarreta a geração de poros com diâmetros equivalentes que extrapolam a faixa de 50 a 200 Å. Além disso, estas amostras passam a apresentar uma distribuição bimodal em lugar da distribuição monomodal observada para as demais amostras.

As curvas t evidenciam a ausência de microporosidade para todas as amostras estudadas (figura 5). O desvio positivo da curva para as amostras BOC-M-65/550 e BOC-M-65/788 indica a existência de condensação capilar entre 7 e 14 Å ($p/p_0=0,5-0,93$ ou 50-200 Å). Este fato está de acordo com as respectivas distribuições de diâmetro de poros apresentadas. O suave decréscimo na inclinação da curva após 14 Å sugere a existência de grandes poros planares. As demais amostras apresentam um fraco desvio positivo, correspondente à existência de poros com diâmetro equivalente na faixa de 20 a 50 Å, seguido de um desvio negativo, característico de poros planares. Para a amostra BOC-6/788, o desvio positivo está deslocado para a região de poros com maior diâmetro, como confirmado pela figura 4.

A tabela II apresenta os dados obtidos a partir do tratamento matemático das isotermas de dessorção. Como já discutido, as amostras obtidas com um maior tempo de reação apresentam um aumento significativo do volume total de poros e do diâmetro equivalente médio de poros, enquanto que o aumento da temperatura para obtenção das aluminas causa um decréscimo do volume de poros e um aumento do diâmetro equivalente médio de poros, tendo como consequência o decréscimo da área específica.

Tabela II. Área específica (AE), volume de poros (VP) e diâmetro equivalente médio de poros (DMP) de aluminas, obtidos por fisissorção de nitrogênio.

	AE (m ² /g)	VP ¹ (ml/g)	VP ² (ml/g)	DMP (Å)
BOC-6/550	197	0,255	0,263	38
BOC-6/788	111	0,245	0,257	59
BOC-M-6/550	253	0,290	0,306	39
BOC-M-65/550	220	0,608	0,618	92
BOC-M-65/788	125	0,442	0,452	105

¹ Volume de poros referente à faixa de diâmetros de 20 a 600 Å;

² Volume total de poros a p/p_0 de 0,98.

Visto que as amostras não apresentam limite de adsorção à pressão relativa de 1,0, como verificado na figura 3, evidenciando a existência de macroporosidade, duas amostras foram escolhidas para serem estudadas por porosimetria de mercúrio. A figura 6 mostra o logaritmo da intrusão diferencial contra o diâmetro de poros. Constata-se que o aumento do tempo de reação para a obtenção do diacetato de alumínio além de causar o aumento de mesoporos nas aluminas sintetizadas, implica o aumento de macroporos, na faixa de 1.000 a 10.000 Å de diâmetro. A tabela III resume os dados obtidos por porosimetria de mercúrio.

Tabela III. Volume de poros (VP) e diâmetro equivalente médio de poros (DMP) de aluminas, obtidos por porosimetria de mercúrio.

	VP (ml/g)	DMP (Å)
BOC-M-6/550	0,9269	4.860
BOC-M-65/550	1,547	5.208

CONCLUSÃO

O procedimento de síntese descrito neste trabalho é uma rota alternativa para a obtenção de aluminas cataliticamente ativas, partindo-se de uma matéria-prima abundante.

A porosidade das aluminas sintetizadas, tipicamente mono- ou bimodal, é facilmente definida segundo as necessidades, visto que parâmetros como a granulometria da gibbsita, o tempo de reação e a temperatura de obtenção da alumina são variáveis que influenciam diretamente a textura do produto. Desta forma, podem ser preparadas aluminas com volume total de poros variando dentro de uma ampla faixa, facilitando uma maior adequabilidade do material ao processo catalítico no qual será utilizado.

Por fim, em decorrência do procedimento de síntese seguido, obtém-se aluminas com formato de poros, no mínimo, incomum para este tipo de material. Esta característica, juntamente com a estreita faixa de diâmetro de mesoporos que pode ser obtida, leva a supor que as aluminas sintetizadas possam ser

utilizadas em reações químicas que necessitam de uma matriz ou suporte catalítico os quais promovam seletividade de forma.

REFERÊNCIAS

1. Terman, M.; Packwood, R. H.; Buchanan, R. M.; Parsons, B. I.; *Can. J. Chem. Eng.*, (1982), **60**, 33.
2. Hong, J. Ch.; Crynes, B. L.; *AIChEJ.* (1986), **32**, 2.
3. Bertolaccini, R. J.; Gutberlet, L. C.; Kim, D. K.; Robinson, K. K.; *Amer. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr.*, (1978), **23**, 1.
4. Onuma, K.; Kobayashi, H.; Suzuki, M.; *J. Japan Petrol. Inst.*, (1984), **27**, 4.
5. Macedo, J. C. D.; In: Anais, XIV Simpósio Iberoamericano de Catálise, 12-16 de setembro de 1994, Concepción, Chile, V.2, 1009, 1994.
6. Tischer, R. E.; *J. Catal.*, (1981), **72**, 255.
7. Macedo, J. C. D.; Patente brasileira PI 9.203.110, 1992.
8. Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P.; *J. Amer. Chem. Soc.*, (1951), **73**, 373.
9. Lippens, B. C.; de Boer, J. H.; *J. Catal.*, (1965), **4**, 319.
10. Maksimov, V. N.; Semenenko, K. N.; Naumova, T. N.; Novoselova, A. V.; *Russian J. Inorg. Chem.*, (1960), **5**, 267.
11. Slateva, I. I.; Yoncheva, R. B.; *Comptes Rendues Acad. Bulg. Sciences*, (1979), **32**, 1663.
12. Sato, T.; Ikoma, S.; Ozawa, F.; *Thermochimica Acta*, (1984), **75**, 129.
13. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniowska, T.; *Pure Appl. Chem.*, (1985), **57**, 603.