

A INFLUÊNCIA DO TEOR DE BICARBONATO DE AMÔNIO NA ESTRUTURA POROSA DAS ALUMINAS

José Augusto Jorge Rodrigues, Marisa Aparecida Zacharias

Laboratório Associado de Combustão e Propulsão - INPE - Cx.P. 01 - 12630 - Cachoeira Paulista - SP

Cecília Maria Coelho de Figueiredo

CENPES - Petrobrás - Cidade Universitária - Quadra 7 - Ilha do Fundão - 21910 - Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 7/6/91; cópia revisada em 20/7/92

This work presents a study of the effects of ammonium bicarbonate in alumina pore volume distribution. The experiments were carried out in laboratory scale by the batch technique. The use of ammonium bicarbonate as precipitant causes the formation of aluminas with high pore volume, being a great portion of this composed by pores with diameters larger than 100nm.

Keywords: alumina, ammonium bicarbonate, pore volume distribution.

INTRODUÇÃO

As diversas formas cristalográficas do óxido de alumínio conhecidas como aluminas de transição (γ, η, θ etc)^{1,2}, têm sido amplamente utilizadas em aplicações catalíticas como suporte de catalisadores devido às suas propriedades físicas e químicas³. Estas aluminas são geralmente obtidas de um precursor, sendo este um hidróxido ou oxi-hidróxido de alumínio. As propriedades físicas e químicas desse precursor são determinadas principalmente pelo método de preparação utilizado.

O tratamento térmico destes precursores conduz a uma determinada fase cristalina de transição devido à liberação, sob a forma de água, de parte dos grupos hidroxilas e prótons, resultando deste modo as chamadas aluminas de transição⁴.

Desenvolvida inicialmente pelo Centro de Pesquisas da Petrobrás (CENPES)^{5,6,7} e posteriormente no Laboratório Químico do Departamento de Energia (DEN)⁵, atualmente Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP), a síntese proposta neste artigo resulta em uma alumina com elevada porosidade e macroporosidade ($D_p > 100\text{nm}$), mantendo um volume de micro e mesoporos que lhe garante uma área específica entre 200 e 230 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

O compostos obtidos nos experimentos 1, 2 e 3 foram identificados como sendo carbonatos básicos de alumínio e amônio^{5,6}, apresentando a fórmula química provável $[\text{NH}_4\text{Al}(\text{OOH})_2\text{HCO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Estes compostos quando calcinados geram grandes quantidades de gases, tais como amônia e dióxido de carbono, favorecendo a formação de aluminas macroporosas.

Em catálise é usual considerar como macroporos aqueles com diâmetros superiores a 20nm⁸.

PARTE EXPERIMENTAL

As reações foram efetuadas adicionando-se, lentamente, um litro de solução aquosa 0,78M de nitrato de alumínio a um litro de solução aquosa de bicarbonato de amônio, nas

concentrações indicadas na Tabela 1 (experiências 1,2 e 3) ou de hidróxido de amônio (experiência 4). Todas as reações foram realizadas mantendo-se o pH constante e igual a 10,0, utilizando-se para este fim uma solução concentrada de hidróxido de amônio (25% V/V). A temperatura do meio reacional foi mantida em 30°C com auxílio de um banho-maria e a razão volumétrica de adição da solução de nitrato de alumínio foi de aproximadamente 33mL.min⁻¹.

Os hidróxidos de alumínio obtidos não foram envelhecidos, sendo imediatamente filtrados após sua preparação. Em seguida foram lavados com 2 litros de água desionizada. Após a lavagem, o material foi submetido a secagem à temperatura de 120°C, durante 16h, em uma estufa mantida a pressão atmosférica e sem circulação de ar.

A calcinação ocorreu em forno sem circulação de ar, durante 5h a 600°C, sendo a temperatura inicial de 300°C e a velocidade de aquecimento de 7,5°C.min⁻¹.

Os hidróxidos de alumínio precursores e as aluminas obtidas tiveram os seguintes parâmetros caracterizados:

- Estrutura das fases (fases cristalinas)
- Área específica
- Porosidade: volume de poros total e sua distribuição.

Os métodos utilizados na identificação destes parâmetros foram os seguintes:

- Difração de Raios-X (fases cristalinas)

As análises por difração de raios-X dos produtos não calcinados foram feitas utilizando-se o método de pó. Os difratogramas foram obtidos no aparelho Rijaber Geigerflex, utilizando-se a radiação $K\alpha$ do cobre e filtro de níquel. Estes difratogramas são apresentados na Figura 2.

- Método de BET (área específica)

As medidas de área específica dos produtos calcinados foram feitas utilizando-se o método de BET. Este baseia-se na adsorção de gás (N_2) em uma superfície sólida, após a mesma ter sido submetida a um pré-tratamento térmico sob atmosfera de um gás inerte.

Utilizou-se na avaliação deste parâmetro um equipamento da

Tabela 1. Condições controladas nas diferentes experiências para obtenção do precipitado.

Experiência	Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	NH ₄ HCO ₃	Razão Molar B/A	Vol. de NH ₄ OH (25%v/v)/ mL P/ Ajuste de pH=10.0	
	mol. L ⁻¹ (A)	mol. L ⁻¹ (B)		Ajuste inicial	Durante a Reação
1	0.78	2.59	3.32	321	530
2	0.78	1.73	2.22	301	538
3	0.78	0.79	1.02	0	401
4	0.78	0	0	2	601

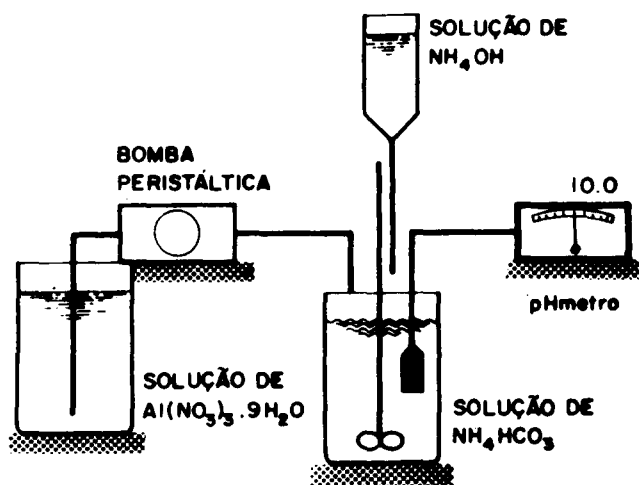


Figura 1. Sistema de Precipitação.

marca CG, modelo CG 2000. Os valores constam da Tabela 2.

- Porosimetria de mercúrio (volume de poros total e sua distribuição)

As análises de intrusão de mercúrio a altas pressões foram realizadas nas amostras calcinadas, utilizando-se um porosímetro de mercúrio da marca Micromeritics e considerando-se um ângulo de contato do mercúrio de 130°.

Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 3 e 4, Figuras 4 e 5.

RESULTADOS

Tabela 2. Área específica e diâmetro médio de poros de aluminas

Experiência	Razão Molar $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Área Específica/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Diâmetro Médio de Poros/nm
1	3.32	253	33
2	2.22	237	26
3	1.02	230	20
4	0	149	17

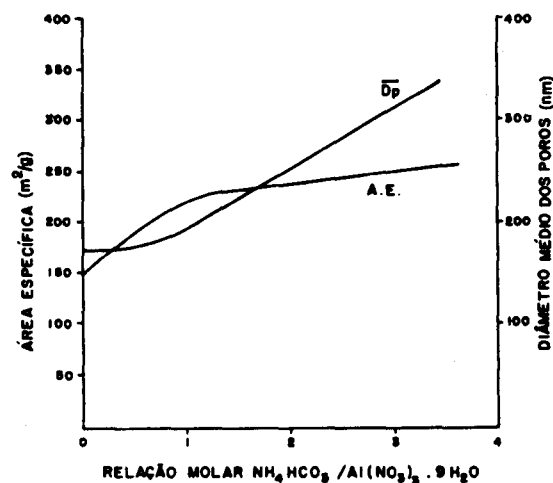


Figura 3. Evolução da área específica - A.E. e do diâmetro médio dos poros (D_p) de aluminas em função da variação da razão molar $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

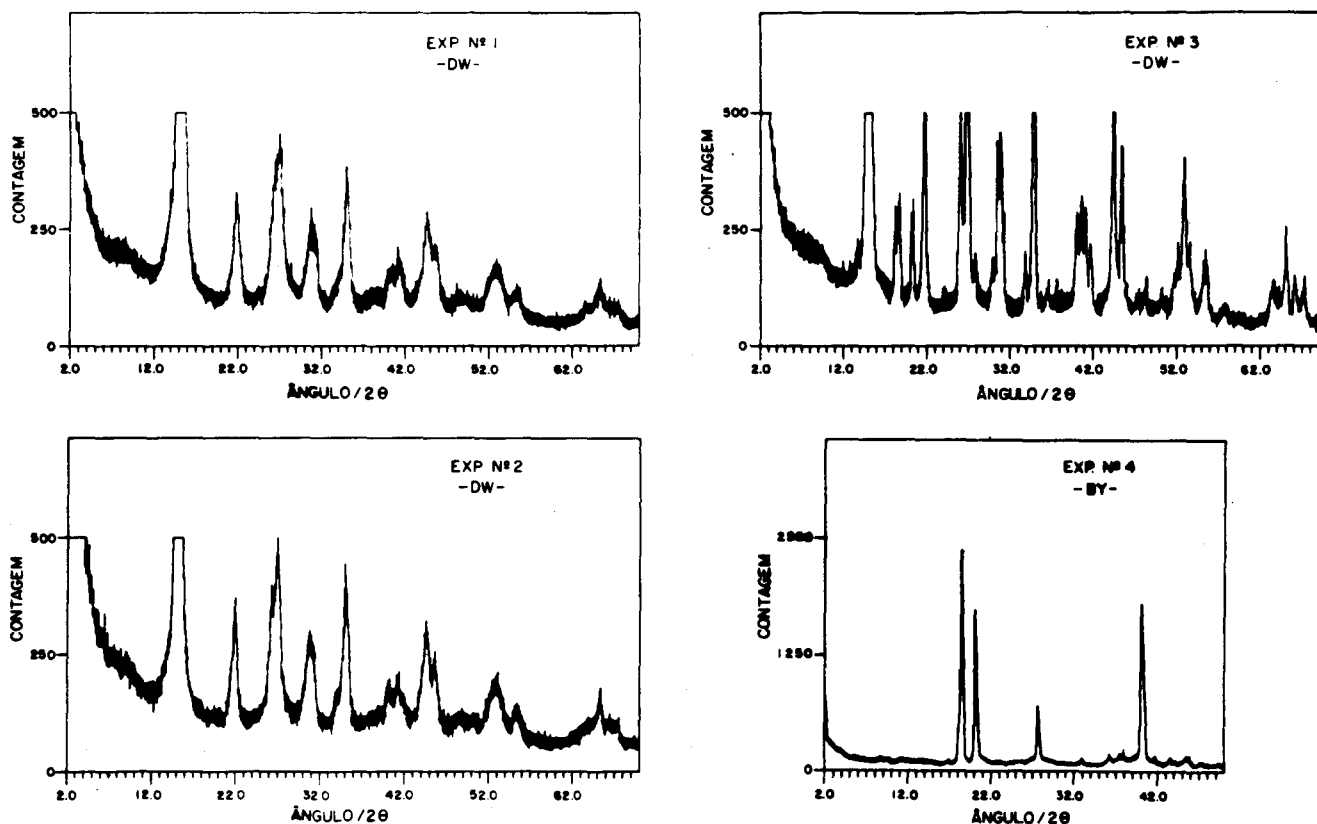


Figura 2. Difratogramas de raios-X dos hidróxidos de alumínio não calcinados (Dw - dawsonita amoniacal, BY - baierita).

Tabela 3. Distribuição de volume de poros de aluminas.

Experiência	Razão Molar $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	Volume de poros/ mL.g^{-1} nas Faixas de Diâmetros de Poros/ Dp.nm^{-1}			
		9H ₂ O	$\text{Dp} < 10$	$10 < \text{Dp} < 10^2$	$10^2 < \text{Dp} < 10^4$
1	3.32	0.45	0.83	1.31	0.83
2	2.22	0.45	0.69	0.79	0.68
3	1.02	0.36	0.74	0.52	0.11
4	0	0.28	0.20	0.42	0.01

Tabela 4. Volume de poros de aluminas.

Experiência	Razão Molar $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	Volume de Poros/ mL.g^{-1}		
		9H ₂ O	Total	$\text{Dp} > 100\text{nm}$ $\text{Dp} < 10\text{nm}$
1	3.32	3.88	2.60	1.28
2	2.22	2.91	1.76	1.15
3	1.02	1.80	0.70	1.10
4	0	1.10	0.63	0.47

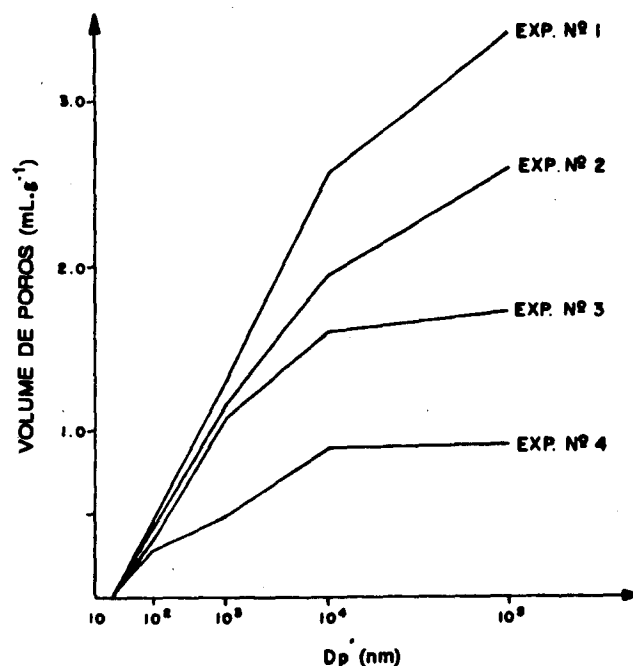


Figura 4. Evolução da distribuição acumulativa do volume de poros V_p x D_p de aluminas em função da concentração de bicarbonato de amônio

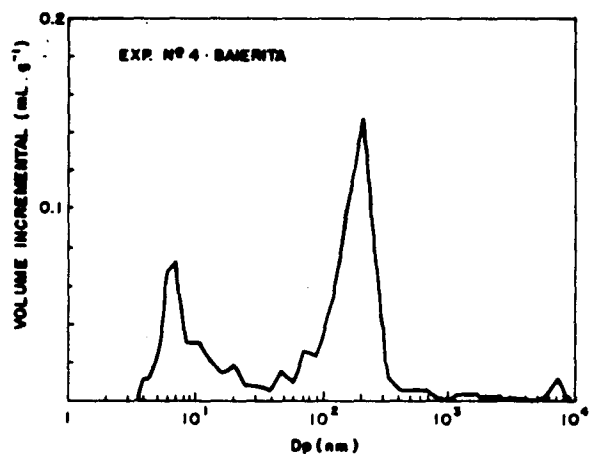
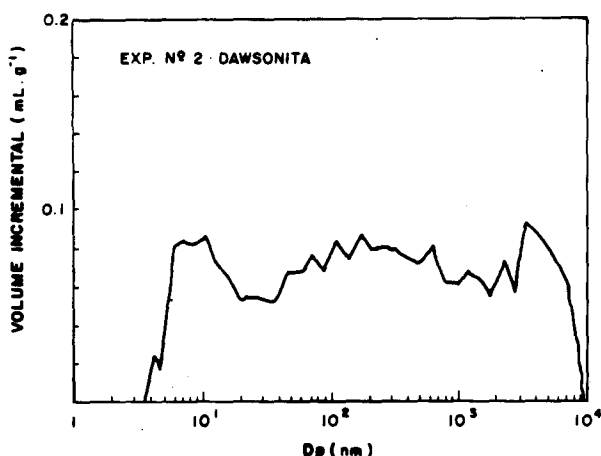
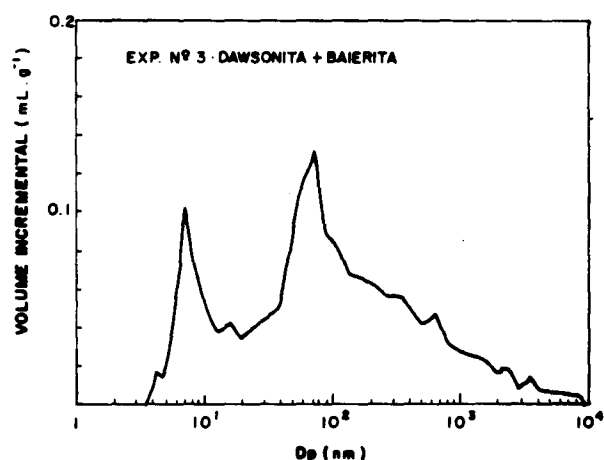
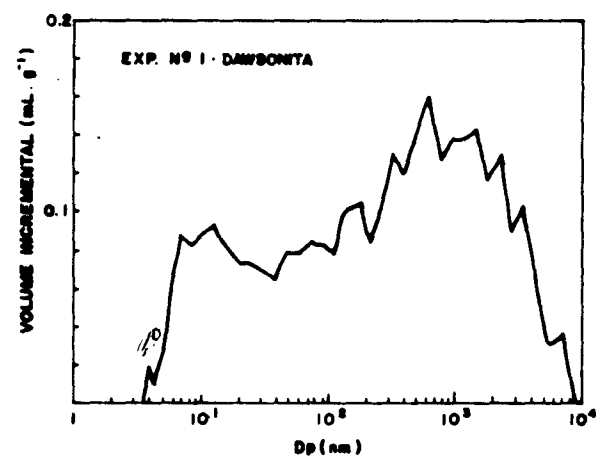


Figura 5. Distribuição incremental do volume de poros (V_p) de aluminas calcinadas em função do seu diâmetro de poros (D_p).

DISCUSSÃO

Fase Cristalina

Vogel et al.⁹ caracterizaram por difração de raios-X e análise química, o produto cristalino obtido da reação de nitrato de alumínio com bicarbonato de amônio. Os resultados conduziram a um carbonato básico hidratado de alumínio e amônio.

Posteriormente, Figueiredo¹⁰ também caracterizou por difração de raios-X, análise química e térmica, o material cristalino obtido da reação do nitrato ou sulfato de alumínio com o bicarbonato de amônio. Este composto foi identificado como um carbonato básico de alumínio e amônio, também denominado de dawsonita amoniacal¹¹ $[\text{NH}_4\text{Al}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2]$.

Por outro lado, comparando-se os difratogramas obtidos neste trabalhos, com aqueles apresentados nas referências citadas, observa-se que ambos são muito semelhantes. Nos experimentos 1, 2 e 3 (Figura 2) verificou-se a formação do material cristalino dawsonita amoniacal. Entretanto, no experimento 3, ao se reduzir a razão molar $\text{HCO}_3^-/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, notou-se a formação de uma nova fase. Posteriormente reconhecida como sendo baierita^{1,2,4}, esta foi a única fase observada no experimento 4 ($\text{HCO}_3^-/\text{Al}(\text{NO}_3)_3 = 0$).

Deve-se ressaltar que Vogel et al.⁹ trabalhando em condições semelhantes às nossas (pH = 10,0 e sem bicarbonato de amônio), obtiveram uma mistura das fases baierita e pseudo-boemita. No entanto, não é comum na literatura verificar a formação de pseudo-boemita quando se trabalha em pH = 10,0^{1,2}. Talvez, outros parâmetros não citados na referência⁹, tais como temperatura do meio reacional, vazão de adição dos reagentes, tempo de envelhecimento do hidróxido precursor etc, podem ter favorecido a formação desta fase.

A formação preferencial de dawsonita, na presença do bicarbonato de amônio no meio reacional, pode estar relacionada à maior concentração do ion HCO_3^- , quando comparada com a do ion OH^- . Isto pode ser facilmente verificado ao analisarmos as constantes de dissociação do NH_4OH e do HCO_3^- . Além disso, um fator que contribui para diminuir a concentração de OH^- , proveniente da hidrólise do NH_3 , é a presença do NH_4^+ originário da dissociação do NH_4HCO_3 (efeito do ion comum). Portanto, as elevadas concentrações de HCO_3^- e NH_4^+ e os valores de pH, temperatura, vazão de adição do reagente etc, utilizados nos experimentos 1, 2 e 3 favorecem a formação de dawsonita, fase cristalina mais estável nas condições de trabalho.

Área Específica

Analisando-se as áreas específicas obtidas pela método de BET, nota-se um ligeiro decréscimo no valor desta grandeza quando se diminui o teor de bicarbonato de amônio (experiências 1, 2 e 3).

Vogel et al.⁹ trabalhando numa faixa de pH entre 7 e 10 e diferentes razões molares ($\text{HCO}_3^-/\text{Al}_2\text{O}_3$) obtiveram também valores menores de área específica quando o teor de bicarbonato foi reduzido. Um decréscimo mais significativo nesta grandeza foi observado quando este reagente foi substituído por hidróxido de amônio (Tabela 2, Figura 3). É importante ressaltar que neste caso formou-se a fase cristalina baierita, logo este decréscimo no valor da área específica pode estar relacionado ao aparecimento desta fase.

Volume e Distribuição de Poros

Os resultados de medida de volume de poros indicam uma diminuição acentuada desta grandeza (Tabela 4 e Figura 4) e consequentemente do diâmetro médio dos poros (Tabela 2 e Figura 3), quando se diminui o teor de bicarbonato de amônio.

O decréscimo no valor desta grandeza é ainda mais acentuado no experimento 4, no qual a concentração do bicarbonato de amônio no meio reacional foi igual a zero.

Estes resultados são coerentes com aqueles obtidos por Vogel et al.⁹. Além de observarem a diminuição no volume e diâmetro médio dos poros em função do teor de bicarbonato de amônio, eles também notaram que tais efeitos foram mais acentuados na ausência deste reagente. Isto foi observado por eles independente do valor fixado para o pH (7 a 10).

Das curvas de distribuição incremental e acumulativa do volume de poros apresentados na Figura 5, pode-se concluir que as aluminas obtidas após a calcinação de dawsonitas amoniacais apresentam distribuição de poros dispersa, enquanto as obtidas após calcinação de baieritas ou de uma mistura destas duas fases, substituem esta estrutura dispersa por outra, cujos poros estão concentrados em alguns diâmetros (distribuição polimodal).

Esta mudança no tipo de estrutura porosa ocorre uma vez que, após a calcinação, observa-se a formação de produtos diferentes. O tratamento térmico de baieritas a 600°C induz a transformação de fase deste precursor, resultando em uma alumina de transição denominada η (η) e trabalhos anteriores por nós realizados¹² confirmam o fato de que a calcinação de baierita gera uma estrutura de poros bimodal. Por outro lado, o tratamento térmico da dawsonita pode conduzir a aluminas de fases diferentes, tais como γ (γ), θ (θ) etc, dependendo das condições em que esta etapa for realizada. A formação de uma estrutura porosa dispersa após a calcinação da dawsonita, deve estar relacionada com os elevados níveis de NH_4^+ e CO_3^{2-} presentes neste composto. Ao ser calcinado, este material perde água de hidratação, proveniente da transformação de fase, e parte dos grupos NH_4^+ e CO_3^{2-} ¹¹, levando a uma alumina altamente porosa e com uma composição típica.

CONCLUSÕES

Com relação à fase cristalina, pode-se afirmar que valores baixos da razão de molar $\text{HCO}_3^-/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ nas condições de pH, temperatura, vazão de adição de reagente etc, em que os experimentos foram realizados, favorecem a formação da fase cristalina baierita em lugar da fase dawsonita.

Observou-se também que as variações no teor de bicarbonato de amônio praticamente não alteram o valor da área específica; entretanto, este valor diminui acentuadamente quando não se trabalha com NH_4HCO_3 , fato este relacionado ao surgimento da fase baierita.

Com respeito ao volume e distribuição de poros, observa-se que o aumento do teor de bicarbonato de amônio no meio reacional além de aumentar o volume de poros total (aumento mais acentuado em poros com diâmetro superior a 10nm), favorece a formação de aluminas com estrutura porosa dispersa.

REFERÊNCIAS

1. Lippens, B.C.; Steggerda, J.J.; Active Alumina, Physical and Chemical Aspects of Absorbents and Catalysts, (B.G. Linsen, ed), Academic Press; New York (1970).
2. Lippens, B.C.; Structure and Texture of Alumina, Theis; Delft (1961).
3. Gitzen, W.H.; Alumina as a Ceramic Material, The American Ceramic Society; New York (1970).
4. Oberlander, R.K.; *Appl. Ind. Catal.*, (1984), 3, 63.
5. Rodrigues, J.A.J.; Cunha, D.S.; Cruz, G.M.; Figueiredo, C.M.C.; Alumina Macroporosa, Preparação; INPE; São José dos Campos (1986). (INPE-4054-RPI/165).
6. Faro Júnior, A.C.; Figueiredo, C.M.C.; Adamis, V.B.; Flores, C.E.F.; Preparação e Caracterização de um Car-

- bonato Básico de Alumínio Utilizado como Precursor da Alumina, CENPES-Petrobrás; Rio de Janeiro (1983). (Boletim Técnico).
7. Figueiredo, C.M.C.; Preparação de Aluminas para Suporte de Catalisador Tipo Ziegler-Natta , CENPES-Petrobrás; Rio de Janeiro (1982). (Relatório 323/82).
8. Gregg, S.J.; Sing, K.S.W.; Adsorption Surface Area and Porosity , Academic Press; London (1967).
9. Vogel, R.F.; Marcelin, G.; Kehl, W.L.; *Appl. Catal.*, (1984), 12, 237.
10. Figueiredo, C.M.C.; *Catal. Today* (1989), 5, 433.
11. Harris, L.A.; Ernest, W.; Tennery, V.J.; *The Am. Mineral.* (1971), 56, 1111.
12. Rodrigues, J.A.J.; Zacharias, M.A.; Aquino, A.R.; Rocha, S.M.R.; *Eclética Química*, (1990), 15, 41.

Publicação financiada pela FAPESP