

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ALUMINAS PARA APLICAÇÃO COMO SUPORTE DE CATALISADOR.

L.B. Tanaka<sup>1</sup>, H.J. Izario Filho<sup>1</sup>, W.R Monteiro<sup>2</sup>, M.A. Zacharias<sup>2</sup>, J.A.J. Rodrigues<sup>2</sup>, G.G. Cortez<sup>1</sup>

1-Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Campus I, Rod. Itajubá – Lorena, Km 74,5 – CEP: 12600-000 – Lorena – SP – Brasil, telefone: (0xx12) 3159-5000, Ramal 5105 – Fax: (0xx12) 3153-3224 – Email: [cortez@dequi.fuenquil.br](mailto:cortez@dequi.fuenquil.br)  
2- Laboratório Associado de Combustão e Propulsão, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Rodovia Presidente Dutra, Km 40 – CEP: 12630-000 – Cachoeira Paulista – SP – Brasil, Telefone: (0xx12) 3186-9259 – Fax: (0xx12) 3101-1992 - Email: [jajr@lcp.inpe.br](mailto:jajr@lcp.inpe.br)

**RESUMO** – Aluminas ativas foram preparadas a partir de hidróxidos de alumínio sob condições distintas de síntese a fim de avaliá-las na decomposição catalítica do isopropanol. Empregou-se o aluminato de sódio como material de partida. Dois precursores de hidróxido de alumínio foram produzidos: um corresponde à fase gibbsita, obtido a partir da decomposição ácida do aluminato de sódio em presença de CO<sub>2</sub>, e outro à fase boehmita, obtido a partir da reação entre o aluminato de sódio e ácido nítrico. Tais precursores originaram as aluminas de transição após tratamento térmico a 600°C. Os produtos foram caracterizados por volumetria de nitrogênio, intrusão de mercúrio, espectroscopia de absorção atômica, difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. A atividade catalítica foi avaliada na reação de decomposição do isopropanol.

**PALAVRAS-CHAVE:** Aluminas; gibbsita; catalisador e boehmita.

**ABSTRACT** – Active aluminas were prepared from aluminum hydroxide under distinct conditions of synthesis in order to evaluate them in the catalytic decomposition of isopropanol. Sodium aluminate was employed as the starting material. Two hydroxide precursors were produced: one corresponding to gibbsite stage, obtained from the acid decomposition of the sodium aluminate in the presence of CO<sub>2</sub>, and the other corresponding to the boehmite stage, obtained from the reaction between sodium aluminate and nitric acid. Such precursors originated active aluminas after thermal treatment at 600°C, which were characterized by nitrogen physical adsorption and mercury insertion, X-rays diffractometry, thermogravimetry, electronic microscopy and spectroscopy of atomic absorption. The catalytic activity was evaluated in the isopropanol decomposition reaction.

## 1. INTRODUÇÃO

Aluminas ativas ou de transição constituem uma classe de materiais de extrema importância a inúmeras reações catalíticas, podendo atuar como catalisador ou como suporte catalítico para outros metais (Gitzen, 1970, Rodrigues et al, 1993).

Apresentando-se sob diferentes graus de hidratação, as aluminas podem ser obtidas com diferentes propriedades morfológicas e texturais, dependendo das condições empregadas durante a síntese do hidróxido precursor e do tratamento térmico de transformação deste hidróxido em uma alumina de transição (Oberlander, 1984).

O objetivo deste trabalho é preparar duas aluminas de transição ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) com propriedades texturais e morfológicas diferentes e posteriormente, avaliar suas atividades na reação de decomposição do isopropanol.

## 2. EXPERIMENTAL

Os reagentes empregados nas sínteses dos hidróxidos precursores das aluminas foram os seguintes: aluminato de sódio (Riedel-de-Häen), hidróxido de sódio (Mallinkrodt.), ácido nítrico (Merck) e uma mistura gasosa de  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$  (White Martins).

A fase gibbsita, precursora da  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , foi obtida num reator batelada, borbulhando-se aproximadamente 50 mL/min de uma mistura gasosa de  $\text{CO}_2$  (30%) e  $\text{N}_2$  (70%) em uma solução aquosa vigorosamente agitada de aluminato de sódio e hidróxido de sódio. Após dissolução do sal de alumínio, hidróxido de sódio foi acrescentado a fim de se obter na solução uma razão molar de Na e Al

igual a 1,95 e pH levemente superior a 13. A temperatura de reação foi interrompida quando o pH do meio reacional assumiu valores próximos a 12, isolando-se a fase sólida por meio de um processo de filtração a vácuo. Após lavagem abundante com água quente, com o objetivo de eliminar a maior parte do sódio, a gibbsita foi secada em estufa e tratada termicamente à temperatura de 600°C por 5 h.

A fase boehmita, precursora da  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , foi também obtida em um reator batelada, acidificando uma solução de aluminato de sódio com uma solução de ácido nítrico 6M. A adição de um volume conhecido da solução ácida foi realizada rapidamente e mantendo o meio reacional sob agitação vigorosa, a fim de favorecer a formação de um gel. A quantidade de ácido foi tal que resultasse em um pH próximo a 9. A temperatura da reação foi mantida em torno de 50°C, com auxílio de um banho termostatizado. Após 10 minutos da acidificação do meio, o gel formado foi isolado por filtração a vácuo, lavado com água quente e secado em estufa. Posteriormente, a fase boehmita foi transformada em óxido de alumínio por tratamento térmico a 600°C durante 5 h.

Os produtos obtidos foram caracterizados por espectrometria de absorção atômica com atomizador de chama em um equipamento Perkin-Elmer, modelo Analyst, para análise do teor de Na e Al, por volumetria de  $\text{N}_2$  em um equipamento da marca Quantachrome, modelo NOVA 1000, na determinação da área específica (método BET) e de volume de poros até 200Å, por intrusão de mercúrio em um equipamento da marca Quantachrome, modelo Autoscan-33, na determinação da distribuição do volume de poros, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um equipamento da marca LEO, modelo 1450 VP, na avaliação da morfologia e por difratometria de raios-X em um

equipamento da marca SEISERT, modelo Isodebyeflex 1001 com radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ), na identificação das fases cristalinas das aluminas.

As aluminas foram avaliadas na reação de decomposição de isopropanol, empregando-se um reator de leito fixo (quartzo) com fluxo contínuo dos reagentes sob pressão atmosférica. O isopropanol foi injetado na tubulação de alimentação de gases afluentes do reator com auxílio de uma bomba Thermo Separation Products, modelo Spectra P100, na vazão de  $0,05 \text{ cm}^3/\text{min}$  e diluído em uma mistura de He e  $\text{O}_2$  (razão molar de 3/1) na vazão de  $74 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Os gases efluentes do reator foram analisados por um cromatógrafo de gás (Varian 3350) em linha, equipado com um detector de condutividade térmica (DCT). A reação foi avaliada entre  $200^\circ\text{C}$  e  $300^\circ\text{C}$ , utilizando-se uma massa de alumina de 100mg e um fator tempo de residência ( $W/F_{A0}$ ) igual a  $2,4 \text{ g.h/mol}_{\text{isop}}$ . A conversão do isopropanol foi calculada a partir de um balanço da quantidade

de carbono, sendo que o total de carbono na saída do reator foi assumido como sendo igual à quantidade de carbono do isopropanol alimentado no reator.

### 3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de análise química, área específica BET ( $S_{\text{gBET}}$ ) e volume de poros, por  $\text{N}_2$  ( $V_{\text{P-N}_2}$ ) e pó porosimetria de Hg ( $V_{\text{P-Hg}}$ ) são mostrados na Tabela 1. Os teores residuais de sódio (Na) nas aluminas estão relacionados aos reagentes aluminato de sódio e hidróxido de sódio empregados na obtenção dos seus gibbsita e boehmita. Apesar de ter sido efetuada uma lavagem com água destilada a  $60^\circ\text{C}$ , esta etapa não eliminou totalmente o sódio do produto.

Tabela 1 – Análise química, volumetria de nitrogênio ( $S_{\text{gBET}}$  e  $V_{\text{P-N}_2}$ ) e porosimetria de mercúrio ( $V_{\text{P-Hg}}$ ) da  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  e da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  após tratamento térmico a  $600^\circ\text{C}$

Suportes	Na ( % peso )	Al ( % peso )	$V_{\text{P-N}_2}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{P-Hg}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$S_{\text{gBET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$	1,062	53,36	0,183	0,201	167
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,246	59,66	0,154	0,353	209

Como descrito anteriormente, na obtenção do hidróxido de alumínio boehmita, os reagentes utilizados foram o aluminato de sódio e o ácido nítrico. Já a alumina obtida via gibbsita, empregou o hidróxido de sódio, além do aluminato de sódio, fato que originou um maior teor de sódio nesta alumina de transição após a etapa de calcinação. Os volumes de poros determinados por adsorção de nitrogênio e intrusão de mercúrio indicam as diferenças texturais entre as duas aluminas obtidas neste trabalho.

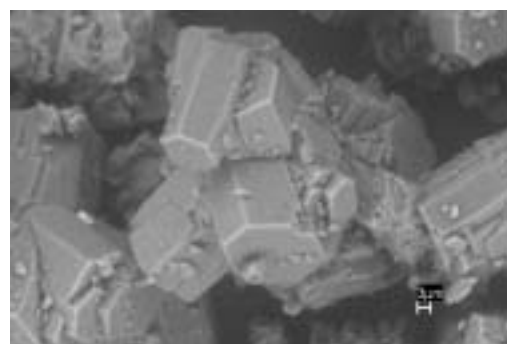


Figura 1 - MEV da gibbsita secada a  $60^\circ\text{C}$ .

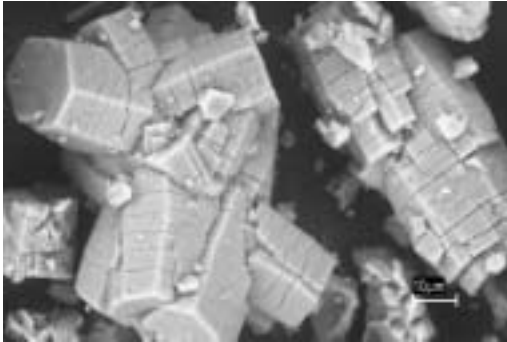


Figura 2 - MEV da gibbsita calcinada a 600°C.

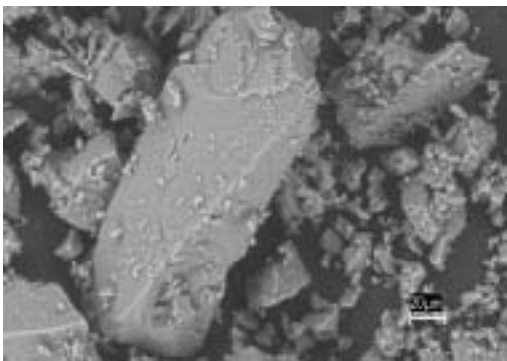


Figura 3 - MEV da boehmita seca a 60°C.

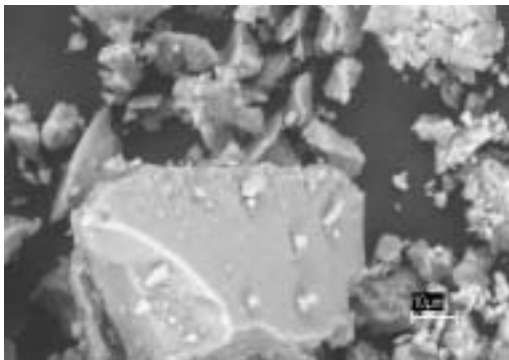


Figura 4 - MEV da boehmita calcinada a 600°C.

Através das imagens de MEV dos precursores e óxidos verifica-se que a rota de síntese via gibbsita resulta em um material com maior grau de organização cristalina, quando comparado com aquele obtido através do precursor boehmita. A estrutura cristalina

hexagonal apresentada pelo precursor gibbsita é mantida após submetê-lo a um tratamento térmico em temperaturas elevadas (600 °C). Ao examinarmos as Figuras 1 e 2, essas micrografias deixam evidente o aparecimento de trincas no precursor gibbsita calcinado (Figura 2), fato que pode estar relacionado à utilização de elevada taxa de aquecimento (3°C/min) durante o processo de calcinação do precursor.

Os difratogramas de raios-X dos precursores boehmita e gibbsita, ambos secados a 60°C e calcinados a 600°C, são apresentados respectivamente pelas Figuras 4 e 5.

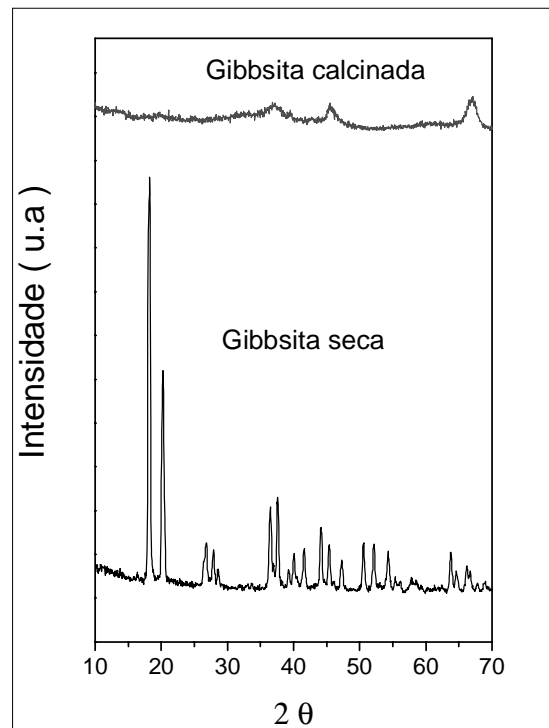


Figura 4 - Difratograma de raios-X da gibbsita seca a 60°C e calcinada a 600°C.

Os dados das distâncias interplanares e das intensidades dos picos dos difratogramas de raios-X das Figuras 4 e 5 coincidem com os valores das fichas obtidos na literatura para os precursores gibbsita  $[Al(OH)_3]$  e boehmita  $(AlOOH)$ , respectivamente. A calcinação do

precursor gibbsita a 600°C (Figura 4) transformou este precursor na alumina de transição denominada *chi* ( $\chi$ ). Porém, o precursor boehmita calcinado a 600°C (Figura 5) transformou-se na alumina de transição denominada *gama* ( $\gamma$ ). Estas fases de transição foram identificadas a partir de dados das distâncias interplanares e de suas intensidades relativa em fichas disponíveis na literatura.

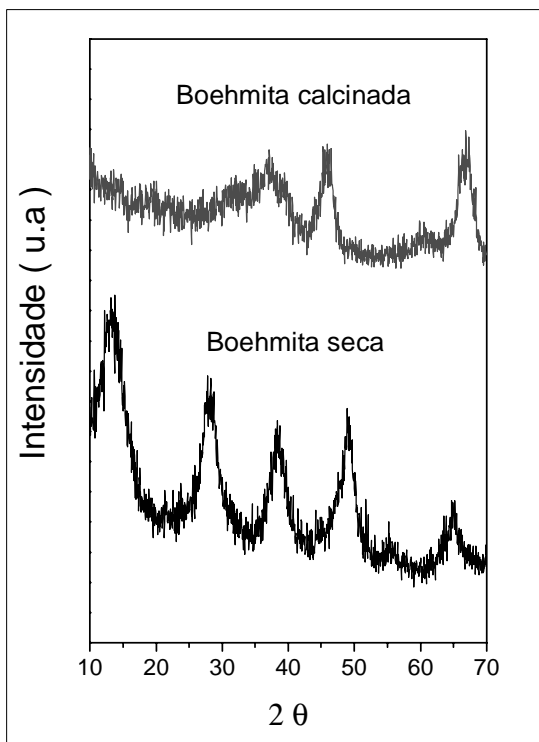
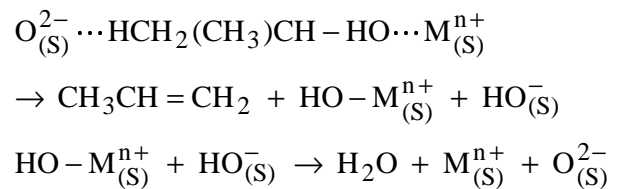


Figura 5 - Difratograma de raios-X da boehmita seca a 60°C e calcinada a 600°C.

Os resultados de atividade catalítica (moles de isopropanol convertidos / g<sub>cat.</sub> min) na reação de decomposição de isopropanol sobre os óxidos  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são apresentados pela Figura 6. Observa-se que a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi muito ativa em comparação com a  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que teve uma atividade quase nula em função da temperatura de reação. A alta atividade da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se deve a uma maior quantidade de sítios

ácidos livres presentes no óxido que permitiram uma maior conversão do isopropanol (Knozinger e Ratnasamy, 1978) a propileno frente a temperatura de reação. A baixa atividade da  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se deve pela presença de sódio em excesso em sua estrutura cristalina e também pela sua baixa área específica (Tabela 1). O sódio dopa os sítios ácidos da alumina que são responsáveis pela reação de desidratação do isopropanol, formando propileno e água através da seguinte reação:



Onde o M<sup>n+</sup> e O<sup>2-</sup> são, respectivamente, o cátion metálico positivo e o oxigênio da rede cristalina do óxido de alumínio no qual o isopropanol está ligado na etapa de quimissorção (Hussein e Gates, 1998).

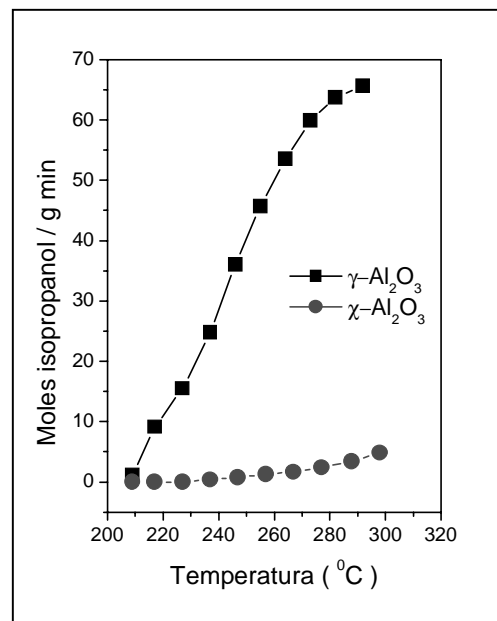


Figura 6 - Atividade catalítica das aluminas na reação de decomposição de isopropanol.

## 4. CONCLUSÕES

As metodologias utilizadas nas sínteses permitiram a formação de duas aluminas de transição com fases cristalinas ( $\gamma$  e  $\chi$ ) e texturas diferentes.

O método de obtenção da alumina a partir do gibbsita resulta em materiais com estruturas de maior grau de organização cristalina quando comparada ao método via boehmita. Esta alta cristalinidade da gibbsita faz com que sua alumina de transição correspondente apresente uma estrutura porosa diferente da alumina obtida a partir da boehmita.

A atividade catalítica dos diferentes suportes na reação de decomposição do isopropanol permitiu avaliar o comportamento das propriedades superficiais dos óxidos de alumínio obtidos por diferentes técnicas. Nesta reação, a  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentou uma alta atividade em comparação a  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e isso se deve à presença de uma maior quantidade de sítios ácidos livres na superfície do óxido.

Finalmente, os resultados apresentados neste trabalho permitem afirmar que as propriedades morfológicas e texturais das aluminas influenciam na atividade e seletividade.

## 5. AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Combustão e Propulsão (LCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE/Cachoeira Paulista) pelo uso de sua infra-estrutura na preparação e caracterização das aluminas, ao Prof. Dr. Paulo Suzuki (DEMAR/FAENQUIL) pela sua estimável colaboração nas caracterizações por DRX e pela FAPESP (Proc. n° 02/12033-6) através da bolsa de IC outorgada a L.B.Tanaka.

## 6. BIBLIOGRAFIA

GITZEN, W. H. Alumina as a Ceramic Material. The American Ceramic Society, p. 121-199, 1970.

HUSSEIN, G. A. M.; GATES, B. C. Surface and catalytic properties of yttrium oxide: Evidence from infrared spectroscopy. *J. Catal.* v. 176, p. 395-404, 1998.

KNOZINGER, H.; RATNASAMY, P. Catalytic aluminas: Surface models and characterization of surface sites. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* v.17(1), p. 31-70, 1978.

OBERLANDER, R. K. Aluminas for Catalysts – Their Preparation and Properties. *Applied Industrial Catalysis*, v. 3, p. 63, Academic Press, New York, 1984.

RODRIGUES, J. A. J.; ZACHARIAS, M. A. A influência do Teor de Bicarbonato de Amônio na Estrutura Porosa das Aluminas. *Química Nova*, v.16, p. 10-14, 1993.