

MÁRCIA ANDREIA MESQUITA DA SILVA

**ALUMINAS E MISTURAS ALUMINAS-CERINAS COMO
SUPORTE PARA CATALISADORES HETEROGÊNEOS:
PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO.**

Dissertação submetida ao Curso de
Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa
Catarina para obtenção do grau de
Mestre em Ciências.
Orientadora: Sônia M^a Hickel Probst

FLORIANÓPOLIS
1996

16/11/15

**ALUMINAS E MISTURAS ALUMINA-CERINAS COMO
SUPORTE PARA CATALISADORES HETEROGÊNEOS:
PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO**

Márcia Andreia Mesquita da Silva

DISSERTAÇÃO APROVADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENÇÃO DO
GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS NO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA.



Prof.^o Dr. Adilson José Curtius
Coordenador



Prof.^a Dr.^a Sônia Maria Hickel Probst
Orientadora

Banca examinadora:



Prof.^a Dr.^a Sônia Maria Hickel Probst



Prof.^o Dr. André Avelino Pasa



Prof.^o Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen



Prof.^o Dr. Luiz Fernando Dias Probst



Prof.^o Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires

**Aos meus pais,
toda minha gratidão.**

**Para Tobias e Tomás
com carinho.**

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq.

Ao Departamento de Química e à Central de Análises pelo uso da infraestrutura.

Ao Curso de Pós-Graduação em Química, professores e funcionários pela simpatia e atendimento.

Aos amigos que sempre estiveram apoiando e colaborando na realização deste trabalho, nas mais diversas tarefas:

Prof^ª Sônia Probst, pelo estímulo, apoio incondicional nas horas mais difíceis, e sobretudo, a orientação dedicada, tanto da excelente profissional, quanto da amiga forte e gentil.

Prof^º Luiz Probst, pela presteza, as discussões elucidativas, interesse e ajuda fundamental na prática da catálise heterogênea.

Prof^ª Maria da Graça Nascimento, pela amizade, sugestões e conselhos.

Vera e Jaime, pelo companheirismo, amizade dedicada, carinho e apoio nos momentos certos.

Clóvis, que com carinho, paciência e dedicação indispensáveis, auxiliou-me no desfecho deste trabalho.

Patrícia, amiga que além de “quebrar vários galhos”, foi sempre gentil e prestativa nas análises termogravimétricas.

Os alunos do LABOCATH, pelo coleguismo e simpatia que resultaram em um agradável ambiente de trabalho.

Prof^º Martin Schmal (COPPE - RJ) pelas análises de BET gentilmente fornecidas.

Prof^ª Nádia Machado (UEM - PR) pelo pronto atendimento e simpatia nas análises BET.

Todos os colegas, que sempre colaboraram quer com sugestões, quer com ajuda.

Prof^º Sócrates Mesquita Batista (UA - AM), meu guru e incentivador, pela humildade e conselhos.

Índice Geral

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO	01
1. Introdução.....	02
1.1 Histórico.....	02
1.2 importância e Utilização da Alumina como Catalisador ou Suporte Catalítico.....	05
1.3 Revisão Bibliográfica.....	10
2. Referências Bibliográficas.....	18
CAPÍTULO II: PREPARAÇÃO E IMPREGNAÇÃO DAS ALUMINAS	20
1. Introdução.....	21
2. Preparação dos Catalisadores Mássicos.....	23
2.1 A precipitação.....	23
2.1.1 Os precipitados cristalinos.....	23
2.1.2 Os géis.....	24
2.2 As transformações hidrotérmicas.....	27
2.3 Decantação, filtração e centrifugação.....	29
2.4 Lavagem.....	29
2.5 A secagem.....	30
2.5.1 Secagem corrente e os xerogéis.....	30
2.5.2 Secagem particular e os aerogéis.....	30
2.6 A calcinação.....	31
2.7 A forma final.....	32
2.7.1 Obtenção de microgrãos.....	32
2.7.2 Obtenção de grãos.....	33
2.8 Disposição das operações unitárias.....	33
3. Catalisadores Impregnados sobre Suportes Pré-existentes.....	34
3.1 Técnica de impregnação sem interação.....	34
3.1.1 A molhagem.....	34
3.1.2 A secagem.....	35

3.1.3 A calcinação	35
3.2 Técnicas de impregnação com interação	35
3.2.1 A molhagem com troca iônica	36
3.2.2 Lavagem, secagem e calcinação	36
4. Obtenção de Óxidos de Alumínio (Aluminas) e suas Formas Impregnadas	37
4.1 Procedimento experimental	39
4.1.1 Preparação das aluminas	39
4.1.2 Impregnação das aluminas com óxido de cério	43
5. Referências Bibliográficas	44
CAPÍTULO III: MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	45
1. Métodos Térmicos de Caracterização: Calorimetria e termogravimetria	46
1.1 Métodos termogravimétricos	47
1.1.1 Instrumentação	47
1.1.2 Princípios e utilização	47
1.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	48
1.2.1 Instrumentação	49
1.2.2 DSC fluxo contínuo	49
1.2.3 Utilização	50
1.2.4 Domínio da temperatura	50
1.2.5 Medida sob pressão	50
1.2.6 Velocidade de programação	50
1.2.7 Volume utilizado	51
1.2.8 Sensibilidade	51
1.2.9 Aquisição dos dados	51
1.2.10 Metodologia aplicada	52
2. Método de Caracterização de Superfície: Isoterma de Bet	53
3. Método de Caracterização Espectroscópico: Infravermelho	55
4. Referências Bibliográficas	59
CAPÍTULO IV: RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
1. Análise Térmica dos Sólidos Preparados	61
1.1 Amostra não calcinada	61

1.2 Amostra calcinada	69
1.3 Estudo do comportamento térmico da alumina impregnada com diferentes teores de óxido de cério	72
1.4 Estudo da área superficial das aluminas determinadas pelo método BET	77
2. Análise dos Sólidos por Infravermelho	78
2.1 Estudo da estrutura das aluminas calcinadas e não calcinadas	78
3. Referências Bibliográficas.....	85
CAPÍTULO V: CONCLUSÕES	86

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Vias de formação de aluminas ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ⁴	06
Figura 1.2 Estruturas da superfície da γ -alumina.....	07
Figura 1.3 Representação esquemática da superfície da γ -alumina vista em uma seção transversal	08
Figura 1.4 Exemplo de reação que requer em catalisador ácido Despolimerização do paraldeído.....	09
Figura 1.5 Exemplo de reação que requer um catalisador básico Decomposição do diacetona álcool a acetona.....	10
Figura 2.1 a) Formação de um sol de sílica.....	24
Figura 2.1 b) Formação de um sol de sílica.....	24
Figura 2.2 Evolução de um sol concentrado para um hidrogel ou um floculado	26
Figura 2.3 Domínio de precipitação da alumina	27
Figura 2.4 Representação esquemática de qualquer transformação hidrotérmica	28
Figura 2.5 Formação de um xerogel por evaporação da água contida dentro de um gel.....	30
Figura 2.6 Representação esquemática da passagem de um gel a aerogel.....	31
Figura 2.7 Unidade monomérica $[\text{AlO}_4]^{5-}$	38
Figura 2.8 A estrutura do íon $[\text{AlO}_4(\text{Al}(\text{OH})_2)_{12}]^{7+}$	39
Figura 3.1 Esquema básico de funcionamento de uma balança térmica.....	47
Figura 3.2 Esquema de uma cela de DSC fluxo contínuo	49
Figura 3.3 Espectro infravermelho da bayerita.....	58
Figura 3.4 Espectro infravermelho dos produtos derivados do aquecimento da bayerita a várias temperaturas.....	59
Figura 4.1 TGA e DTGA para a amostra não calcinada preparada no pH 9,60	62
Figura 4.2 TGA e DTGA para a amostra não calcinada preparada no pH 10,00	62
Figura 4.3 TGA e DTGA para a amostra não calcinada preparada no pH 10,35	63
Figura 4.4 TGA e DTGA para a amostra não calcinada preparada no pH 10,82	63
Figura 4.5 TGA e DTGA para a amostra não calcinada preparada no pH 11,50	64
Figura 4.6 DSC para a amostra não calcinada preparada no pH 9,60.....	64

Figura 4.7 DSC para a amostra não calcinada preparada no pH 10,00	66
Figura 4.8 DSC para a amostra não calcinada preparada no pH 10,35	67
Figura 4.9 DSC para a amostra não calcinada preparada no pH 10,82	67
Figura 4.10 DSC para a amostra não calcinada preparada no pH 11,50	68
Figura 4.11 DSC para ANC pH 11,50 numa taxa de aquecimento de 2 ^o /min	68
Figura 4.12 TGA e DTGA para a alumina preparada no pH 9,60	69
Figura 4.13 TGA e DTGA para a alumina preparada no pH 10,00	70
Figura 4.14 TGA e DTGA para a alumina preparada no pH 10,35	70
Figura 4.15 TGA e DTGA para a alumina preparada no pH 10,82	71
Figura 4.16 TGA e DTGA para a alumina preparada no pH 11,50	71
Figura 4.17 DSC das aluminas preparadas a diferentes pH's	72
Figura 4.18 DSC para as aluminas preparadas no pH 10,00 e impregnadas com diferentes teores de CeO ²	73
Figura 4.19 DSC para as aluminas preparadas no pH 10,82 e impregnadas com diferentes teores de CeO ²	74
Figura 4.20 DSC para as aluminas preparadas no pH 11,50 e impregnadas com diferentes teores de CeO ²	74
Figura 4.21 Variação do ΔH_{vap} em função do teor de óxido de cério	75
Figura 4.22 DTGA para a série AC pH 10,82 impregnada com diferentes teores de óxido de cério	76
Figura 4.23 Variação da área superficial em função do teor de cério para aluminas calcinadas	77
Figura 4.24 Espectro infravermelho da amostra não calcinada na região de estiramento do OH	80
Figura 4.25 Espectro infravermelho da amostra não calcinada na região de deformação angular do OH	81
Figura 4.26 Espectro infravermelho para as aluminas calcinadas a 600 °C Região de estiramento do OH	82
Figura 4.27 Espectro infravermelho para as aluminas calcinadas a 600 °C. Região de caracterização da formação da η -alumina	82
Figura 4.28 Espectro infravermelho para a alumina AC pH 11,50 calcinada a 600 °C.	83

Figura 4.29 Espectro infravermelho para a série AC pH 10,00 impregnada com cerina.....	84
---	----

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 Comparação de Nomenclaturas.....	05
Tabela 2.1 As diversas operações unitárias	21
Tabela 2.2 As transformações dentro dos tratamentos hidrotérmicos.....	28
Tabela 2.3 Influência da natureza do produto de partida sobre a tecnologia de obtenção de grãos	33

RESUMO

Aluminas são comumente utilizadas como suportes catalíticos. Devido à sua ampla utilização na catálise heterogênea, procurou-se investigar um método de preparação deste catalisador, sua impregnação com óxido de cério, que é empregado no campo da catálise para o controle das emissões dos motores dos veículos, e a consequente caracterização destes sólidos.

Primeiro, evidenciou-se a importância da alumina e do óxido de cério (cerina) como componentes da composição de catalisadores automotivos, através de uma resenha atualizada da literatura. Em seguida, descreve-se as diferentes operações unitárias e a importância de cada uma delas na preparação dos sólidos desejados. Os métodos de caracterização utilizados, a saber, análise calorimétrica e termogravimétrica, espectroscopia de infravermelho e BET, foram brevemente discutidos.

Foram estudadas as diferenças ocorridas na estrutura de um sólido em função das operações unitárias, tais como a lavagem, por análises calorimétricas e termogravimétricas e FT-IV. O parâmetro pH pareceu não afetar as áreas superficiais das aluminas, entretanto, a deposição do óxido de cério, indicou uma diminuição gradual destas áreas, com o aumento do teor de CeO_2 . Dados do DTGA indicaram a existência de três picos distintos, no intervalo de 40 a 90°C, para a alumina 04 impregnada com 5, 10 e 20 % de óxido de cério. Ao primeiro pico atribuiu-se água fisicamente adsorvida, no segundo pico teria-se água fisicamente adsorvida sobre CeO_2 e o último pico, seria água bloqueada no volume dos poros.

ABSTRACT

Aluminas are commonly used as catalytic supports. Due to its wide use in heterogeneous catalysis, it has been investigated a preparative method for this catalyst, its impregnation with different amounts of cerium dioxide, which is used in the field of catalysis for the emissions control from motor vehicles, and followed by solids characterization.

First, the importance of alumina and cerium dioxide was evidenced as components for automotive catalysts through an update review of literature. Afterwards, the distinct unitary operations and the importance about each one in the solids preparation, has been described. Characterization methods, such as thermogravimetric and calorimetric analysis (DSC, TGA and DTGA), infrared spectroscopy and BET, were discussed.

The observed differences in the solid structure as function of unitary operations, such as washing, has been studied by FT-IR and thermal methods. The superficial areas do not change in function of pH. However, cerium dioxide deposition indicated a gradual decrease in this areas, with increasing amounts CeO_2 . DTGA data of Al_2O_3 samples impregnated with 5, 10 and 20% cerium dioxide, showed three distinct peaks in the range between 40 -90°C. To the first peak, was attributed to water physisorption; the second one, should be due to water physisorption on CeO_2 ; and the third should be due to water obstructed in the pore volume of the catalyst.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1. Introdução.

As aluminas constituem uma classe de catalisadores amplamente estudada nas suas mais diversas formas. Suas propriedades as tornam muito convenientes a inúmeras aplicações na catálise heterogênea, seja na pesquisa ou na indústria. As formas alotrópicas mais utilizadas, tais como η -alumina ou γ -alumina, são formas policristalinas metaestáveis com altíssimas áreas superficiais o que as qualifica para atuarem como catalisador ou suporte catalítico¹. Antes de adentrar no propósito deste trabalho, um breve histórico deste catalisador, tão vastamente utilizado, será considerado.

1.1. Histórico

Os romanos chamavam de “alumen” materiais com propriedades adstringentes. Eles podem ter incluído formas impuras, tanto sulfato de alumínio quanto alume, que ocorrem naturalmente em áreas vulcânicas. Alumen parece ser a origem da palavra alumina².

O reconhecimento da alumina desenvolveu-se gradualmente, à medida que a composição do alume tornou-se melhor conhecida. Hoffman em 1722 sustentou que a base do alume era uma “terra” distinta, e Poth (1754) chamou a base de “thonichte erde” ou “terre argilleuse” (terra argilosa). Marggraf em 1754 mostrou que a terra do alume era uma substância distinta, que existe na argila natural, e que poderia ser extraída por ácido sulfúrico. Suas memórias dão origem ao termo “argila pura” como o nome da base terrosa do alumen. De Morveau em 1786 argumentou que, uma vez que o alume foi designado “sei alumineux”, o nome próprio para a base seria “alumine”. Este último termo foi anglicizado para alumina (em português a designação é a mesma). Em 1821, Berthier descreveu um sedimento rico em alumina que ele encontrou nas vizinhanças de Les Baux, uma pequena cidade perto de Arles na Provence, distrito da França. Este sedimento, chamado bauxita, foi considerado um mineral de alumínio de composição $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, com algum ferro. Não antes do

final do século dezenove a bauxita foi reconhecida como uma pedra sedimentar que continha hidróxido e hidróxido óxido de alumínio, assim como várias quantidades de minerais de ferro, alumínio-silicatos, e dióxidos de titânio².

Um mineral da Índia, que tinha a composição Al_2O_3 , foi descrito em 1798 por Greville sob o nome corundum. O mineral diásporo foi descrito por Hauy em 1801; este mineral foi analisado por Vauquelin em 1802 e mostrou ser $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Hauy (1801) nomeou-o diásporo do grego para “dispersão”, por que ele soltava-se em fragmentos quando aquecido. Em 1805, Davy analisou um mineral e chamou-o hidrargita, das palavras gregas hyder e argylles para água e barro. Depois, porém, outros pesquisadores mostraram ser um mineral de fosfato de alumínio. Dewey, em 1820, encontrou um mineral que ele chamou gibsite em honra a G. Gibbs, um mineralogista americano. Análises de Torrey em 1822 mostraram corresponder com a fórmula $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. O nome hidrargita foi aplicado depois para um mineral similar encontrado em Urais; ambos nomes são ainda empregados, mas gibsite é preferido nos E.U.A.².

Böhm e Niclassen (1924) identificaram outro mineral de alumínio por raio-X. Böhm (1925) encontrou que este mineral era um isômero do diásporo e mostrou que uma bauxita purificada de Les Baux consistia predominantemente desta fase. De Lapparent (1927) sugeriu que o mineral seria chamado böhmit. Böhm (1925) também descobriu um composto de alumínio isômero com a gibsite. Fricke (1928) sugeriu o nome bayerita para este material pois ele imaginou-o ser o produto do processo Bayer. No ano seguinte, Fricke (1929) reconheceu este erro, mas o nome continuou. Gibsite é produzida no processo Bayer².

Rankin and Merwin em 1916 designaram o prefixo beta para uma alumina que em altas temperaturas, de acordo com a última experiência de Ridgway e colaboradores (1936), continha átomos alcalinos ou alcalinos terrosos. Corundum foi diferenciado como alfa alumina. À medida que algumas formas da “beta alumina” foram distinguidas, os cátions estranhos começaram a fazer parte do nome, por exemplo, sódio beta alumina. Barlett (1932) assinalou o nome zeta para a fase formada com lítio².

Haber em 1925 dividiu os hidróxidos de alumínio e férricos em duas séries, alfa e gama. A aparente deficiência deste sistema para diferenciar os trihidróxidos

de alumínio induziu à permanência das fases individuais (Edwards e colaboradores 1930). O símbolo alfa foi aplicado para a forma mais abundante na natureza. Nesta nomenclatura, bayerita foi chamada beta trihidratada, e as fases gibsitita, böhmite (boehmita no português), e diásporo, designadas alfa trihidratada, alfa monohidratada, e beta monohidratada, respectivamente. Weiser e Milligan (1934) e Weiser (1935) adotaram posteriormente a série Haber e classificaram bayerita como alfa trihidróxido².

A designação gama foi dada originalmente por Ulrich (1925) para uma alumina não descrita. Este termo foi usado em muitos casos para todas as formas de alumina de transição encontradas na calcinação a baixa temperatura de compostos de alumínio e na oxidação do alumínio. Stumpf e colaboradores (1950) restringiram o nome gama para o produto obtido na sequência de desidratação da boehmita a temperaturas acima de 800 K².

A medida que novas formas foram identificadas, elas foram assinaladas por letras gregas².

A Tabela 1.1 mostra o sistema de nomenclatura para as aluminas mais frequentemente confundidas na literatura².

Obviamente, um padrão de nomenclatura universal é altamente desejável. Uma tentativa neste sentido foi feita em 1957 quando, na antiga Alemanha Ocidental, um simpósio sobre a nomenclatura da "alumina" foi realizado. Os resultados deste encontro foi relatado por Ginsberg e colaboradores (1957). A seguinte nomenclatura foi sugerida:

- a. Usar o termo quimicamente correto "hidróxido" ao invés de "hidrato", nominalmente: trihidróxido de alumínio, no lugar de alumina trihidratada; hidróxido óxido de alumínio, no lugar de alumina monohidratada.
- b. Usar a nomenclatura da Alcoa para as aluminas de transição, mas evitar o termo "fase", usar "forma" como por exemplo, "forma chi", "forma kapa", "forma gama".
- c. Em honra a Van Nordstrand, usar o nome norstrandita para o trihidróxido descoberto por ele.

Na nomenclatura cristalográfica aceita internacionalmente, o prefixo α é geralmente aplicado ao empacotamento hexagonal fechado e estruturas

relacionadas. As fases γ têm redes empacotadas cúbicas fechadas ou elementos estruturais desta simetria. Este sistema de classificação é usado nos E.U.A. para compostos isoestruturais de ferro e magnésio com óxidos e hidróxidos de alumínio².

Tabela 1.1. Comparação de Nomenclaturas.

Mineral	Composição Química	Designação Cristalográfica Aceita
Gibsita Hidrargita	trihidróxido de alumínio	γ - Al(OH) ₃
Bayerita	trihidróxido de alumínio	α - Al(OH) ₃
Nordstrandita	trihidróxido de alumínio	Al(OH) ₃
Boehmita	hidróxido óxido de alumínio	γ - AlOOH
Diásporo	hidróxido óxido de alumínio	α -AlOOH
Corundum	óxido de alumínio	α - Al ₂ O ₃

1.2. Importância e Utilização da Alumina como Catalisador ou Suporte Catalítico

A α -alumina, forma estável do trióxido de alumínio Al₂O₃ é um material muito duro e refratário. Sua forma mineral é conhecida como corundum e como pedra preciosa (gema) safira¹. O Al₂O₃ é o produto da combustão do alumínio e também pode ser preparado mediante calcinação do hidróxido de alumínio ou de sais de alumínio derivados de ácidos voláteis. Os hidróxidos de alumínio bem definidos (hidrargita, bayerita, boehmita, diásporo) quando aquecidos, são desidratados à alumina e em todos os casos, o produto final é α -Al₂O₃ (corundum)³; porém, as transformações que ocorrem até a formação de α -Al₂O₃ seguem caminhos diferentes (Fig. 1.1).

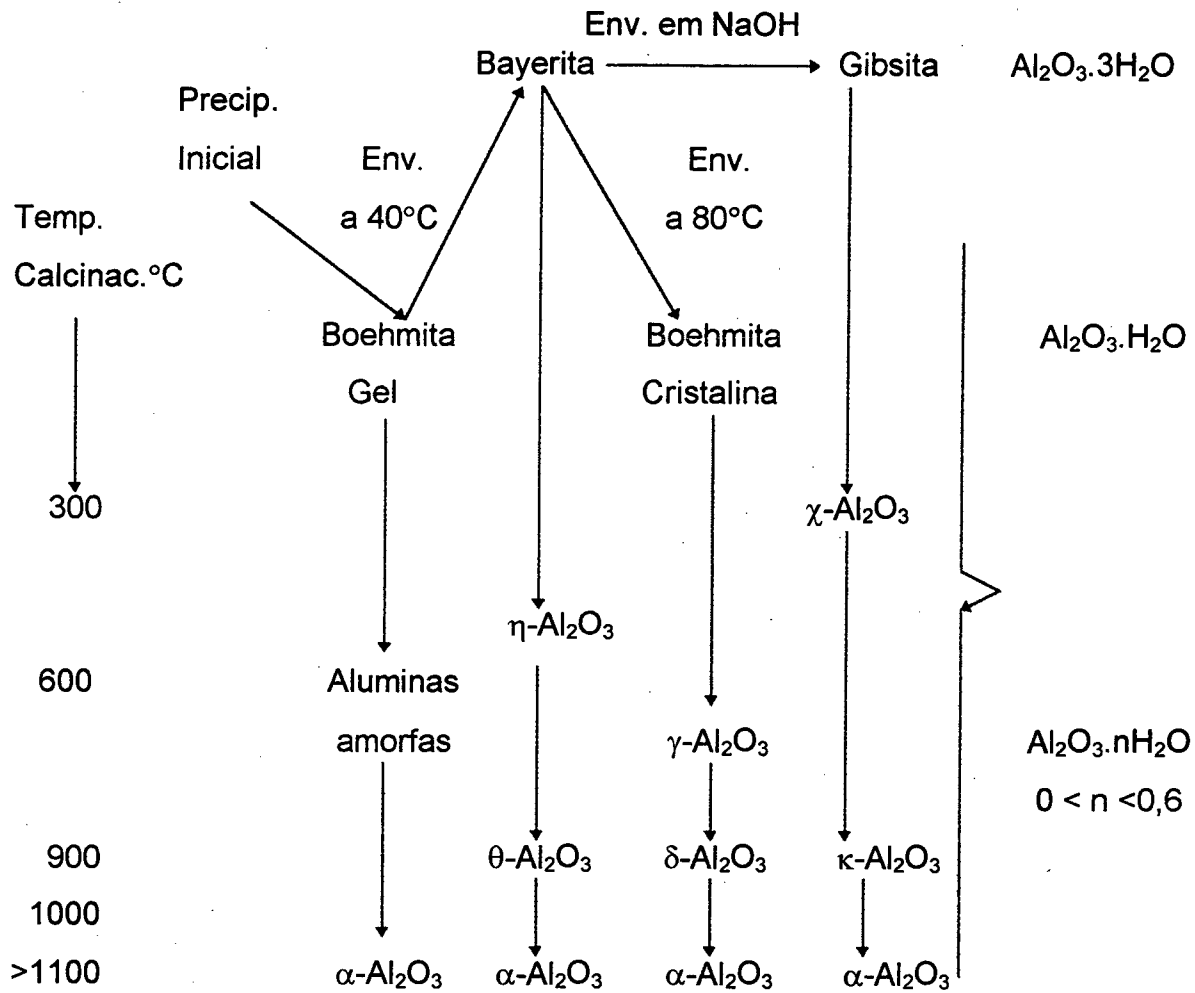


Figura 1.1 Vias de formação de aluminas ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)⁴.

A modificação cúbica da α -alumina, γ -alumina, pode ser obtida por exemplo, a partir de hidróxido de alumínio amorfo (precipitado de uma solução de sal de alumínio por adição de NH_4OH) mediante aquecimento a 450°C ³; ou também por desidratação de um hidróxido óxido de alumínio em temperaturas abaixo de 900°C ¹:



Se o aquecimento for a 1000°C e prolongado, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é irreversivelmente convertida em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ possui estrutura de um espinélio deficiente (espinélio é a estrutura do mineral MgAl_2O_4) com camadas de íons O^{2-} em um arranjo de empacotamento

cúbico fechado, e camadas de íons Al^{3+} , alguns tendo coordenação tetraédrica e outros octaédricas na rede de oxigênio. A ligação é intermediária entre a ligação iônica de MgO e a ligação covalente de SiO_2 (Fig. 1.2)⁵.

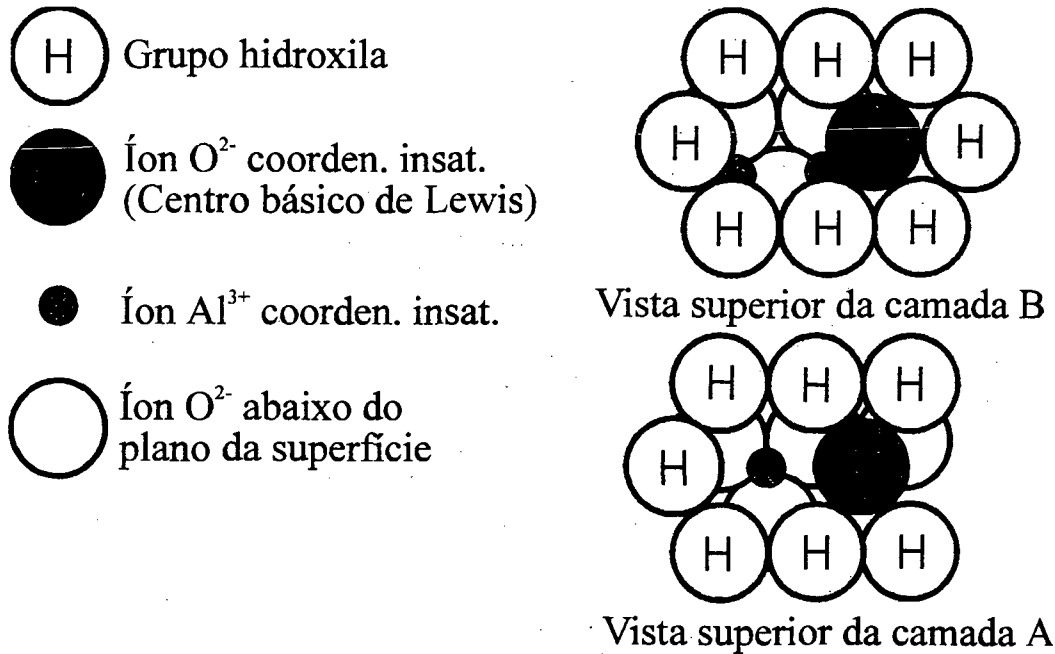


Figura 1.2 Estruturas da superfície da γ -alumina.

Superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostrando duas estruturas que resultam dos sítios ácidos e básicos de Lewis, que dependem da localização de um íon Al^{3+} adjacente, o qual pode estar rodeado tetraedricamente ou octaedricamente. Na camada B existem íons Al^{3+} localizados somente em posições octaédricas. Convencionalmente, a outra camada (a camada A) pode ser obtida desta por transferência de 2/3 dos íons Al^{3+} da posição octaédrica para posição tetraédrica.

A γ -alumina é uma forma cristalina metaestável com altíssima área superficial (resultante de partículas muito pequenas, porém conectadas), e que em condições ordinárias não se converte em sua fase mais estável (α -alumina); sua superfície possui sítios ácidos e básicos (por este motivo, ela é usada na sua fase sólida em coluna de cromatografia e como catalisador ou suporte catalítico) e, quando exposta à mistura atmosférica, a superfície da γ -alumina é coberta com moléculas de água adsorvidas e, conforme a temperatura de aquecimento, tem-se diferentes sítios ácidos e básicos (Fig. 1.3). A coexistência dos sítios ácidos e básicos de Lewis é devido a rigidez da estrutura da γ -alumina, que os impede de formar imediatamente complexos juntos¹.

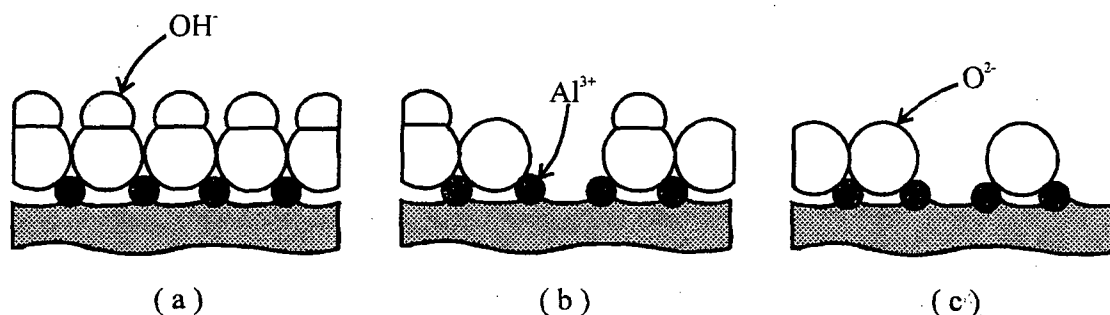


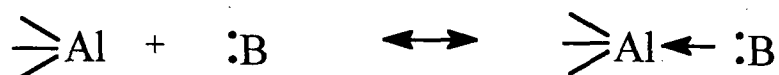
Figura 1.3 Representação esquemática da superfície da γ -alumina vista em uma seção transversal.

A área cinza representa os átomos abaixo da superfície. (a) A superfície da alumina hidroxilada é coberta por grupos OH que atuam como ácidos de Brønsted moderados. (b) Aquecendo a 400°C produz-se parcialmente alumina desidroxilada, na qual, sítios ácidos (íons Al^{3+}) e sítios básicos (íons O^{2-}) de Lewis e sítios ácidos de Brønsted (íons OH^-) coexistem. (c) A 900°C, a alumina desidroxilada é formada, com sítios ácidos e básicos de Lewis.

Estes sítios podem ser analisados partindo-se da definição de acidez de Brønsted e de Lewis. Segundo o seu meio, os grupamentos hidroxilas de um catalisador apresentam características ácidas mais ou menos pronunciadas. Se eles são capazes de reagir com bases⁶:



o catalisador apresenta uma acidez de Brønsted. A superfície pode possuir também sítios ácidos de Lewis (os átomos tricoordenados de alumínio) que reagem com B segundo⁶:



Se os complexos HB^+ e $Al \leftarrow :B$ apresentam espectros de absorção diferentes no Infravermelho, a adsorção da mesma base permite diferenciar os dois tipos de acidez, de acordo com a temperatura de ativação, assim, sítios ácidos de Lewis apresentariam bandas de absorção no IV na frequência de 1450 cm^{-1} e sítios ácidos de Brønsted, bandas na frequência de 1540 cm^{-1} . A base mais comumente usada para este tipo de estudo é a piridina. Se o sítio é um ácido de Lewis⁶:



Se o sítio é um ácido de Brönsted⁶:



A temperatura de ativação exerce importante influência na acidez e/ou basicidade, pois de acordo com a temperatura, tem-se o sítio desejado (ver Fig. 1.3). Estudos feitos por Vít, Vala e Málek⁷, verificaram o efeito da temperatura de ativação sobre as propriedades ácidas e básicas da alumina, tida como um catalisador bifuncional, ou seja, possuidor de sítios ácidos e básicos. Eles verificaram que a concentração na superfície dos sítios ativos (sejam eles de Lewis ou de Brönsted), depende do grau de hidratação da superfície, a qual será influenciada pela temperatura de ativação e, que a quantidade de água liberada, decorrente do aumento da temperatura de ativação conduz a um contínuo aumento na área superficial (exceto quando ocorrem mudanças estruturais no catalisador).

Ainda segundo Vít, Vala e Málek⁷, a acidez na superfície da alumina aumenta notadamente com o aumento da temperatura de ativação, de acordo com a formação de sítios Al^{3+} fortemente ácidos; logo, o aumento da desidratação na superfície da alumina conduz a um rápido aumento na atividade catalítica se a reação desejada requer um catalisador ácido! (Fig. 1.4).

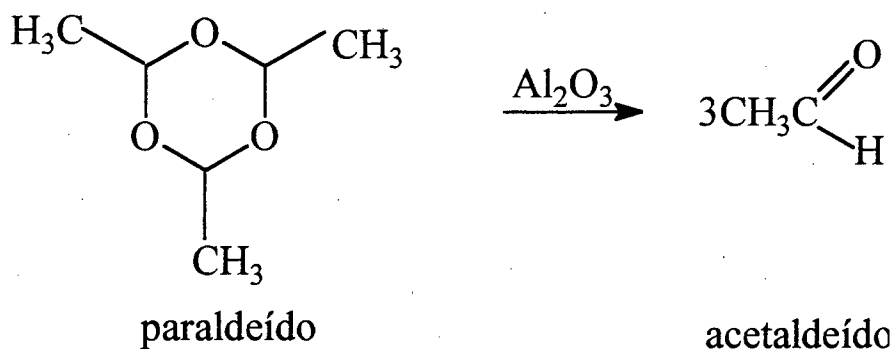


Figura 1.4 Exemplo de reação que requer um catalisador ácido.

Despolimerização do paraldeído.

Para sítios básicos, seu máximo é atingido quando a superfície está completamente hidroxilada, ou seja, a basicidade da alumina aumenta com a hidratação crescente e atinge um valor constante quando a quantidade de água sorvida corresponde a três camadas moleculares. Se a reação requer um catalisador básico (Fig. 1.5), sua velocidade aumenta com a concentração na superfície de grupos hidroxilas. Tem-se a maior atividade catalítica quando o catalisador é ativado a 140°C. Esta capacidade é assumida para a γ -alumina como sendo $12,5 \times 10^{18}$ OH m⁻². O volume de água sorvida que exceda esta capacidade, diminui a concentração de sítios fortes e, portanto, a atividade catalítica própria de ocupação dos grupos hidroxilas.

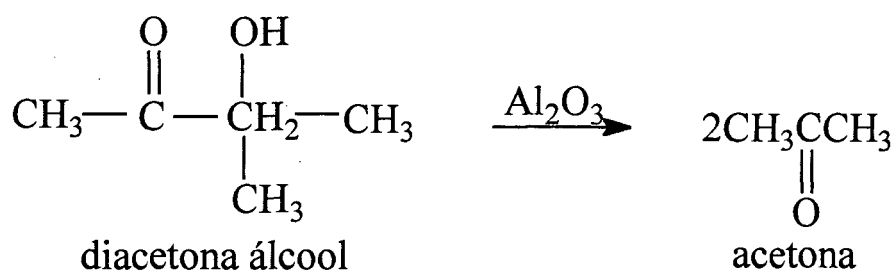


Figura 1.5 Exemplo de reação que requer um catalisador básico.

Decomposição do diacetona álcool a acetona.

Dada todas as características acima, observa-se por que as aluminas, principalmente a forma alotrópica γ , são bastante utilizadas como suporte para catalisadores. Pode-se ressaltar também, que elas não são caras; são relativamente estáveis a altas temperaturas, mesmo sob condições hidrotérmicas, isto é, na presença de vapor; são mecanicamente estáveis; facilmente moldáveis por extrusão em diferentes formas, e facilmente preparadas em uma variedade de estruturas e porosidades⁵.

1.3 Revisão Bibliográfica

A alta área superficial da γ -alumina, por exemplo, garante uma boa dispersão do metal suportado. A área do suporte diminui consideravelmente quando os catalisadores são usados em operações que desenvolvem altas temperaturas, como por exemplo, a emissão dos gases de escapamento dos automóveis⁸. É, no entanto, importante manter-se o suporte com alta área superficial e livre de transições de

fase para evitar-se a sinterização dos metais, tais como, platina, ródio, níquel – suportados pela alumina.

Cério e outros elementos de terra-rara são utilizados como um promotor para melhorar a atividade dos catalisadores na transformação dos óxidos de nitrogênio, monóxido de carbono e hidrocarbonetos (gases de escapamento) emitidos pelos motores dos automóveis^{9,10}.

Credita-se ao cério diversas funções: atuação como catalisador propriamente dito para a reação de deslocamento água-gás; oxidação dos óxidos insaturados do gás de exaustão quando da combustão (qualidades estas relacionadas a capacidade do óxido de cério de estocar oxigênio), e inibidor da sinterização do suporte, conferindo-lhe uma melhor estabilidade térmica.

Componentes “estocadores de oxigênio” de catalisadores de automóveis são, na maior parte, óxidos básicos metálicos capazes de suportar uma troca relativamente rápida no estado de oxidação com a mudança do potencial redox do gás de escape. A troca no estado de oxidação está associada com o oxigênio adicionado e removível reversivelmente, daí a designação “estocador de oxigênio”. Cério é um dos componentes mais comumente usados, visto que, em adição a sua capacidade de estocar oxigênio, ele dá uma melhor resistência à perda térmica da área BET do suporte alumina, estabiliza os metais preciosos ativos em um estado finamente disperso¹¹, e também aumenta a reação de deslocamento gás-água para a remoção do CO sobre condições deficientes de oxigênio^{10,12}.

Como o gás de escape de um automóvel tem um ciclo de composição flutuante: ora rico (deficiente de O₂ - excesso de combustível), ora pobre (excesso de O₂ - excesso de ar), um componente estocador de oxigênio que prontamente sofre ciclos de oxi-redução, pode providenciar oxigênio para a oxidação do H₂, CO e hidrocarbonetos (HC) na região rica e o estado reduzido pode remover oxigênio da fase gasosa, quando o ciclo do gás de escape está na região pobre. Desse modo, ele não só promove a atividade de oxidação, mas também aumenta o intervalo da razão ar-combustível, onde todos os três maiores poluentes, hidrocarbonetos, CO e NO não podem ser removidos¹⁰.

Summers e Ausen¹¹, pesquisadores da General Motors Research Laboratories, estudaram os efeitos do óxido de cério sobre as propriedades da

alumina suportando catalisadores metálicos de Pt, Pd e Rh. Durante a caracterização do suporte, eles verificaram que o envelhecimento térmico em ar a 900°C pareceu não alterar a composição do suporte Ce/Al₂O₃. Observaram também que, a área superficial e o volume do poro do suporte Ce/Al₂O₃, indicaram que a adição do cério tende a vedar alguns dos poros da alumina e diminuir a área superficial BET. Entretanto, esta perda de área e diminuição do volume dos poros não afetou a atividade de conversão dos catalisadores de reações controladas cineticamente, tais como a oxidação do CO a baixas temperaturas ou reações “três-vias”, que ocorrem perto da razão estequiométrica ar-combustível. Eles perceberam porém, que, a atividade catalítica e a dispersão dos metais nobres suportados pela alumina foram afetadas pela adição do óxido de cério. A natureza da interação está relacionada de maneiras diferentes com cada metal nobre, com a temperatura de envelhecimento e meio gasoso.

Na tentativa de melhorar o desempenho de um catalisador três-vias (TWC) para a remoção de CO sobre condições deficientes de O₂, Gwan Kim¹² procurou selecionar um promotor óxido metálico não nobre para um TWC Pt-Pd-Rh suportado por alumina. Sabendo que a superfície ácida ou básica é um dos fatores que controlam a atividade catalítica para a oxidação do CO no lado rico (deficiente de O₂), ele escolheu os óxidos Ce e W — um intrinsecamente básico e o outro ácido. O óxido de cério foi escolhido devido a sua compatibilidade tanto com o Pd quanto com a alumina, além de melhorar o desempenho dos catalisadores que contém Pd tanto em temperaturas altas como baixas. O óxido de tungstênio foi também escolhido devido não apenas a sua intrínseca acidez, mas também por permitir maiores chances para moléculas que contém nitrogênio interagir com a superfície catalítica. Gwan Kim¹² constatou que o óxido de cério é o melhor promotor porque ele melhora a reação de deslocamento água-gás ($\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{CO}_2_{(g)} + \text{H}_2_{(g)}$), possivelmente devido a estocagem de oxigênio adicional que ele fornece ao TWC.

Herz e colaboradores¹³, da General Motors Research Laboratories, analisaram o comportamento dinâmico de um catalisador três-vias^(*), medindo as concentrações de todos os reagentes e produtos no escapamento, durante a

(*) O termo “catalisador três-vias” é aplicado ao catalisador designado a converter os três componentes do escapamento simultaneamente. Catalisadores três-vias contém, tipicamente, Pt e Pd, os quais são adicionados para catalisar a oxidação do CO e hidrocarbonetos, e Rh, que é adicionado para catalisar a redução do NO a N₂.

entrada e saída do conversor simultaneamente. Para este tipo de estudo eles utilizaram dois tipos de catalisadores três-vias: Pt/Pd/Rh/Ce/Al₂O₃ e Pt/Pd/Rh/Al₂O₃; cujos desempenhos foram analisados quando a composição ar/combustível do motor foi mudada em passos ou em ciclos de frequência. Eles observaram que o desempenho na conversão do CO do catalisador que continha Ce era muito melhor do que aquele que estava livre de Ce a 0,5 Hz, a mais baixa frequência encontrada durante uma operação automobilística. O desempenho de ambos catalisadores melhoraram com aumento da frequência. Quando a composição ar/combustível foi mudada em passos, a potência total do catalisador que continha Ce para a redução de CO em uma passagem da fase pobre → rica da relação ar/combustível, foi muito maior do que a do catalisador livre de Ce.

Tendo em vista a capacidade do óxido de cério em estocar oxigênio, Yao e Yu Yao¹⁰, pertencentes ao corpo de pesquisa da Ford Motor Company, examinaram a adsorção e remoção de oxigênio a partir de amostras de CeO₂, de cerina suportada sobre γ -Al₂O₃ e de amostras contendo metais preciosos. A quimissorção do oxigênio indicou que o oxigênio adsorvido por unidade de peso de cerina, diminui à medida que aumenta o teor de CeO₂, pois nesse sentido diminui a dispersão da cerina sobre a alumina. Ao trabalharem com redução em temperatura programada (TPR), eles escolheram a temperatura máxima de 900°C, que é, aproximadamente, a temperatura atingida nos escapamentos dos automóveis. A TPR, usada para medir a remoção de oxigênio à várias temperaturas, demonstrou que a quantidade máxima de oxigênio removida de CeO₂ e de CeO₂/Al₂O₃ foi de 25% a 900°C. Além disso, o perfil de TPR de CeO₂ puro mostrou um pico a 500°C associado à redução do oxigênio da superfície e outro a 750°C associado aos ânions de oxigênios do interior da amostra. Para o CeO₂ suportado sobre a alumina, o perfil mostra ainda um terceiro pico a 850°C que é associado com a redução dos ânions de oxigênio compartilhados pela interface cerina-alumina. Os estudos da equipe mostraram ainda que ao impregnar estes catalisadores com metais preciosos, os mesmos promovem o abaixamento da temperatura de redução somente dos oxigênios adsorvidos na superfície e não das duas outras espécies.

Herz e Sell⁹, da General Motors Research Laboratories, verificaram a participação da reação de deslocamento água-gás na resposta transitória de

catalisadores de escapamento que continham Rh. Para efeito de comparação, eles utilizaram um catalisador Pt/Rh/Ce/Al₂O₃, um catalisador Pt/Ce/Al₂O₃ e um catalisador Pt/Rh/Al₂O₃. Cada catalisador foi colocado em um conversor no sistema de escapamento de um motor à gasolina e as concentrações de CO foram medidas no escape simultaneamente na entrada e saída do conversor com alta resolução. Eles verificaram uma redução na emissão de CO sobre o catalisador Pt/Ce (quando a mudança na razão ar/combustível foi efetuada variando as fases: pobre → rica e rica → pobre), que foi atribuída à reação do CO com oxigênio estocado no catalisador e acumulação e adsorção do CO no catalisador. Quando a razão ar/combustível foi modificada variando os ciclos de frequência, o tempo médio na conversão do CO diminuiu na ordem Pt/Rh/Ce > Pt/Ce > Pt/Rh, sugerindo que a acumulação e reação sobre Ce contribui para a conversão do CO durante o funcionamento do carro, do que a reação de deslocamento água-gás sobre Rh.

Altas conversões de NO, CO e hidrocarbonetos podem ser atingidos simultaneamente em um catalisador três vias quando um motor está operando na razão ar/combustível estequiometricamente balanceada (ponto estequiométrico).

Com o objetivo de estudar o processo que afeta o desempenho do catalisador três vias durante o funcionamento do automóvel, Shinouskis e Herz¹⁴, utilizaram dois catalisadores: Pt/Pd/Rh/Al₂O₃ e Pt/Pd/Rh/Ce/Al₂O₃, e realizaram os testes FTP (Federal Test Procedure) com o motor do automóvel em funcionamento. Eles variaram a amplitude do ciclo do motor (baixa frequência) e não observaram comportamento distinto entre os dois catalisadores acima citados. No mesmo teste, eles variaram a razão ar/combustível através da passagem das fases (pobre → rica e rica → pobre) e foi constatado que o desempenho do catalisador de metais preciosos sem cério, é apenas ligeiramente pior do que o desempenho do mesmo com cério, perto do ponto estequiométrico (definido na variação de 14,5 a 14,9 (14,7 ± 0,2) na relação ar/combustível, para o sistema por eles desenvolvido; assim, o sistema de controle foi definido estar em uma fase rica quando a razão A/C é menor do que 14,5 e, uma fase pobre quando a razão A/C é maior do que 14,9). Quando a razão ar/combustível estava na fase pobre o desempenho de ambos catalisadores foi razoavelmente o mesmo quando testados variando a frequência. Entretanto, observou-se um desempenho superior do catalisador Pt/Pd/Rh/Ce/Al₂O₃ quando a

razão ar/combustível encontrava-se na fase muito rica ($A/C < 14$); este desempenho superior foi atribuído a capacidade do cério em estocar oxigênio e torná-lo disponível para a oxidação do CO durante excursões ricas.

Ross e colaboradores¹⁵ investigaram o efeito do cério no comportamento catalítico de catalisadores níquel-alumina co-precipitados. A presença de cério não alterou a calcinação — que está de acordo com a tese de doutorado de S.M.H. Probst¹⁶ — e a redução; durante o processo de precipitação, parte do promotor separou-se como CeO_2 pobremente cristalino e o processo de separação de fases acompanhou-se de uma mudança parcial no estado de valência do cério. Eles encontraram que o efeito do cério sobre as partículas de níquel foi muito pequeno e que o cério aumentou a atividade dos catalisadores estudados na reação de metanação do monóxido de carbono. Foi verificado que parte do cério presente na maioria das amostras existia como CeO_2 pobremente cristalino e, embora cério e lantânio comportem-se diferentemente em determinadas estruturas de catalisadores, seus comportamentos na reação de metanação do CO foi muito similar e a atividade específica de ambos catalisadores são aproximadamente iguais.

Wehrer e colaboradores¹⁷ com o intuito de analisar a estabilidade térmica da gama alumina, utilizaram diferentes aditivos (magnésio, cálcio, estrôncio, bário, lantânio, cério, samário, praseodímio, neodímio, silício, estanho e ítrio). Com exceção da alumina dopada com magnésio, todas as aluminas mostraram um aumento da estabilidade térmica. O maior efeito foi observado com silício. Eles observaram também que, o efeito estabilizador passa por um máximo para as amostras dopadas com 2-3%. Tendo em vista que os dopantes possuíam diferentes propriedades químicas, a explicação mais plausível consiste em admitir que o aditivo atua sobretudo pela formação de uma segunda fase.

Ozawa e Kimura¹⁸, pesquisadores da Toyota Central Research, verificaram a influência do cério adicionado à γ -alumina durante a transição de fase γ para α e a sinterização da γ -alumina abaixo da temperatura de transição. Eles encontraram uma fase CeO_2 nas amostras com mais que 2 mol % cério e os resultados mostraram que a adição de cério melhora a estabilidade térmica da alumina a $1200^\circ C$, prevenindo a transformação para α -alumina. Um gradual declínio nas áreas

superficiais das aluminas foi atribuído ao crescimento de partículas de CeO_2 ; as áreas superficiais diminuíram com o aumento do conteúdo de cério. Para Ozawa e Kimura¹⁸ a adição de cério diminuiu a transformação para α -alumina influenciando o processo de nucleação da α -alumina, mas não o seu processo de crescimento. Os resultados sugeriram que o cério existe em um estado altamente disperso nas amostras quando preparado e é convertido ao CeO_2 cristalino sobre a superfície da Al_2O_3 pelo aquecimento a altas temperaturas. As partículas finas de CeO_2 na superfície previnem a alumina ativa da sinterização e transformação a α -alumina, melhorando, por consequência, a estabilidade térmica do suporte γ -alumina.

Com o objetivo de examinar o lantânio como um modificador do suporte γ -alumina, Ozawa e colaboradores¹⁹ compararam o lantânio com o cério. Através dos resultados, eles verificaram que o lantânio, quando preparado, é aprisionado sobre a superfície da alumina e uma outra parte de lantânio é inserida nela; à altas temperaturas, antes da transformação em α -alumina, todos os lantânios tornam-se inseridos — considerando-se que o lantânio facilmente se insere nos defeitos dos cátions da alumina de transição com estrutura de espinélio. O íon lantânio com seu largo raio iônico inibirá a difusão dos íons — Al^{3+} e O^{2-} na alumina — e previrá a transformação da γ em α - Al_2O_3 . Existe, porém, um inconveniente no lantânio: estudos realizados por Hicks e colaboradores²⁰ investigaram o óxido de lantânio como suporte para o paládio e observou-se que ele sofre redução, resultando na supressão da adsorção de hidrogênio.

O óxido de cério além de ser utilizado como um dopante e/ou estabilizador térmico da alumina, ele é também empregado como suporte para catalisadores.

Tempere, Vergande e colaboradores²¹ estudaram a influência da preparação dos sistemas Ni/CeO_2 sobre sua atividade catalítica para a reação CO-H_2 e as propriedades de quimissorção do hidrogênio. Dois sistemas Ni/CeO_2 foram preparados seguindo diferentes rotas e analisados por vários métodos espectroscópicos. Conforme os resultados, o método de preparação influi no comportamento do catalisador na reação CO-H_2 : melhorou a dispersão metálica, a capacidade de quimissorção do hidrogênio e atividade catalítica, para o Ni suportado pelo CeO_2 com alta área superficial e estado de divisão. Estas qualidades

estão relacionadas com o estreito contato entre os grãos de CeO_2 com as pequenas partículas de Ni, e com um maior grau de redução do suporte.

Schmidt e Schwartz²² examinaram o efeito da adição do Ce em partículas com 20-200 Å de diâmetro de Pt e Rh depositados em Al_2O_3 e SiO_2 , seguindo tratamento em atmosferas de H_2 e O_2 . Foi verificado que a Pt oxida na presença de Ce a Pt^{2+} quando aquecida em O_2 , e que a presença de Ce estabiliza o óxido de Pt formado tal que, a perda de Pt devido a volatilização do óxido seja diminuída pela presença do Ce. Comportamento similar foi visto em ambos Al_2O_3 e SiO_2 . Eles verificaram também que não existe redispersão do Rh_2O_3 sobre Al_2O_3 , quando aquecido em O_2 na presença de Ce, ao contrário do Rh-Ce/ SiO_2 . Rh e Rh_2O_3 são muito menos móveis sobre Al_2O_3 tornando impossível a redispersão e sinterização entre as partículas. Porém, sobre SiO_2 , Rh_2O_3 , espalha-se como um filme permitindo a redispersão das partículas de Rh depois do aquecimento em H_2 e, sinterização das partículas seguindo aquecimento a altas temperaturas.

Outra diferença constatada por Schmidt e Schwartz²² entre Rh-Ce/ SiO_2 e Rh-Ce/ Al_2O_3 é a formação do $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ sobre SiO_2 e a ausência de CeAlO_3 sobre Al_2O_3 para tratamentos comparáveis. Sobre SiO_2 , Ce forma Ce_2O_3 seguindo aquecimento em H_2 , o qual permanece em seu estado reduzido depois da exposição ao ar. Sobre Al_2O_3 , Ce provavelmente forma Ce_2O_3 quando aquecido em H_2 , mas oxida-se em CeO_2 em exposição ao ar ambiente.

Os catalisadores de pós-combustão automobilística apresentam-se como um monólito de cerâmica sobre a forma de ninhos de abelhas, e são constituídos de um suporte de cordierita recoberto de uma alumina industrial ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$) sobre a qual são impregnados os metais nobres (Pt, Rh)²³.

Bouly e colaboradores²³ com o intuito de estudar a quimissorção do hidrogênio sobre os metais nobres suportados, utilizaram um catalisador três-vias com as características acima citadas. Os resultados mostraram que a quimissorção do hidrogênio é ativada sobre as amostras. Dados da quimissorção mostraram que a dessorção ocorre entre 170°C e 280°C. A quantidade de hidrogênio adsorvida indicou uma dispersão dos metais nobres na ordem de 100% para todas as amostras e, uma segunda espécie adsorvida, provavelmente sobre o óxido de cério da alumina, foi igualmente detectada em temperaturas mais altas.

2. Referências Bibliográficas.

1. SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 1990.
2. Alcoa Technical Paper no. 19, Revised, *Oxides and Hydroxides of Aluminum*.
3. OHLWEILER, O. A. *Química Inorgânica*. São Paulo: Editora Edgard Blücher Volume I, 1973.
4. DROGUETT, S.E. *Elementos de Catálise Heterogênea*. Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, Washington, D.C., 1983.
5. GATES, B.C. *Catalytic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1992.
6. IMELIK, B.; VÉDRINE, J.C. (direction), *Les Techniques Physiques D'Étude des Catalyseurs*. Paris: Éditions Technip, 1^{er} édition, 1988.
7. VÍT, Z.; VALA, J.; MÁLEK, J. *Appl. Catal.*, 7, 159-168, 1983.
8. OTTO, K.; WILLIAMSON, W.B.; GANDHI, H.S. *Ceram. Engng. Sci. Proc.*, 2, 352, 1981.
9. HERZ, R.K.; SELL, J.A. *Appl. Catal.*, 94, 166-174, 1985.
10. YAO, H.C.; YU-YAO, Y.F., *J. Catal.*, 86, 254-265, 1984.
11. SUMMERS, J.C.; AUSEN, S.A. *J.Catal.*, 58, 131-143, 1979.
12. KIM, G. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 21, 267-274, 1982.

13. HERZ, R.K.; KIELA, J.B.; SELL, J.A., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 22, 387-396, 1983.
14. HERZ, R.K.; SHINOUSKIS, E.J., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 24, 385-390, 1985.
15. ROSS, J.R.H.; VAN OMMEN, J.G.; SLAA, J.C. et al., *Appl. Catal.*, 45, 281-290, 1988.
16. HICKEL PROBST, S. M., France, 1989, Thèse - L'Université de Poitiers - U.F.R. Des Sciences Fondamentales et Appliqués.
17. SCHAWALLER, J.M.; WEHRER, P.; GARIN, F. et al., *Ann. Chim. Fr.*, 14, 209-219, 1989.
18. OZAWA, M.; KIMURA, M., *J. Mat. Sci. Letters.*, 9, 291-293, 1990.
19. OZAWA, M.; KIMURA, M.; ISOGAI, A., *J. Mat. Sci. Letters.*, 9, 709-711, 1990.
20. HICKS, R.F.; YEN, Q.J.; BELL, A.T., *J. Catal.*, 87, 398, 1984.
21. TEMPERE, J.F.; RAMASON, E.; VERGAND, F. et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88,8, 1211-1218, 1992.
22. SHWARTZ, J.M.; SCHMIDT, L.D., *J. Catal.*, 138, 283-293, 1992.
23. BOULY, C.; GASS, J.L.; MARET, D. et al., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 130, 192-199, 1993.

CAPÍTULO II

PREPARAÇÃO E IMPREGNAÇÃO DAS ALUMINAS

1. Introdução

Existem diversos métodos de preparação com diferentes parâmetros para preparar-se um catalisador. Entretanto, a preparação da maior parte deles pode sempre ser decomposta em uma série de etapas elementares ou “operações unitárias” que, sem se repetir identicamente, apresentam analogias que podem ser descritas de uma maneira geral ¹.

Preparar um catalisador implica na realização de certas operações unitárias (apresentadas na Tabela 2.1) segundo um encadeamento dado. A ordem dentro da qual se efetuará as diversas operações unitárias é bastante variada dentro da prática, mas os encadeamentos via os quais são fabricados a maior parte dos catalisadores industriais, podem ser esquematicamente reagrupados em três grandes categorias, caracterizados pela natureza dos produtos obtidos:

- os catalisadores mássicos e os suportes;
- os catalisadores impregnados sobre suportes pré-formados;
- os catalisadores aglomerados (misturados mecanicamente) ¹.

Os catalisadores preparados para este estudo seguiram uma rota de preparação enquadrada nas operações unitárias. Os suportes preparados (aluminas) foram impregnados com cério a diferentes teores. Cada alumina teve seu precursor (hidróxido de alumínio) precipitado em diferentes pH, e esta variação na alcalinidade do precursor tem o objetivo de fornecer aluminas com altas áreas superficiais, ou seja, quanto maior o pH de precipitação, maior a área superficial da alumina obtida ^{2,3}.

TABELA 2.1 As diversas operações unitárias.

01. Precipitação	07. Forma
02. Transformações Hidrotérmicas	08. Calcinação
03. Decantação, filtração e centrifugação	09. Impregnação
04. Lavagem	10. Aglomeração mecânica
05. Secagem	11. Ativação
06. Moagem	12. Operações Especiais

Todas as operações citadas serão brevemente discutidas neste capítulo antes da descrição experimental do método de preparação das aluminas e de suas formas impregnadas com cério. Fáceis de preparar em laboratório, as aluminas encontram-se na primeira categoria de catalisadores citados abaixo.

Catalisadores mássicos e suportes

São essencialmente constituídos de substâncias ativas com uma só fase. Tanto os mássicos como os suportes possuem o mesmo encadeamento das operações unitárias. Como exemplos interessantes para os mássicos, temos as sílicas-aluminas utilizadas como catalisadores de craqueamento catalítico, o cromato de cobre utilizado na conversão de óxido de carbono ou na hidrogenação de óleos vegetais; para os suportes, temos as aluminas, sílicas-aluminas, as peneiras moleculares.

Catalisadores impregnados sobre suportes pré-formados

O suporte confere ao catalisador sua textura, sua resistência mecânica, sua morfologia e, eventualmente, uma certa atividade dentro do caso dos catalisadores bifuncionais (como exemplo, temos a alumina, estudada em sua bifuncionalidade por Vít, Vala e Malek⁴); a substância ativa é depositada sobre o suporte por impregnação. Os catalisadores de reforma, da síntese do óxido de etileno, do anidrido sulfúrico e de numerosos catalisadores de hidrogenação estão dentro desta categoria.

Catalisadores aglomerados (misturados mecanicamente).

Compreende os catalisadores obtidos por uma mistura de substâncias ativas com o suporte em pó ou com um precursor deste suporte, seguido de uma aglomeração. Dentro desta categoria híbrida pode-se classificar os catalisadores de hidrotratamento dos produtos de petróleo, certos catalisadores de hidrogenação do tipo níquel sobre kieselguhr.

As operações unitárias serão discutidas utilizando-se da cadeia de fabricação dos tipos de catalisadores acima citados. A descrição das operações foi extraída da referência 1.

2. Preparação dos Catalisadores Mássicos

2.1. A precipitação

De uma maneira bastante simples, podemos dizer que a precipitação é a obtenção de um sólido a partir de uma solução líquida.

Para que se efetue a precipitação é necessário partir de compostos químicos bem escolhidos, uma vez que a vocação catalítica do catalisador se origina nesta etapa de fabricação, ou seja, o precipitado é o precursor do catalisador ou do suporte. Os precursores podem ser de dois tipos: precursor estrutural (tipo de estado de organização da matéria) e precursor textural (características morfológicas internas do catalisador: superfície, repartição porosa, etc.).

Os produtos obtidos da precipitação são de dois tipos: precipitados cristalinos e precipitados em forma de gel, amorfos ou mal organizados (hidrogéis e floculados).

2.1.1. Os precipitados cristalinos.

São constituídos de partículas organizadas, sem porosidade significativa, contendo sempre moléculas de constituição, tais como H_2O e NH_3 . Suas dimensões são da ordem de um micron a quaisquer dezenas de micras, não oferecendo, portanto, mais que baixas superfícies específicas. Como exemplo temos a hidrargita, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$.

A obtenção deste tipo de precipitado se dá através de uma solução supersaturada, dividindo-se em duas etapas: nucleação e crescimento de cristais.

Nucleação: corresponde a aparição de germes sólidos dentro da solução, que pode ser homogênea ou heterogênea.

- Nucleação homogênea: os germes se formam a partir de uma solução supostamente pura, por interação entre íons e moléculas.

- Nucleação heterogênea (mais frequente): os germes se formam no contato de um sólido qualquer, o qual diminui a barreira energética necessária à sua formação.

Crescimento de núcleos: é um processo físico-químico heterogêneo operante na interface sólido-solução, cuja velocidade depende da taxa de supersaturação.

Os parâmetros principais para este tipo de precipitado são: natureza dos sais de partida e do agente precipitante; concentração; pH; temperatura; agentes iniciantes da nucleação; tempo de envelhecimento.

2.1.2. Os géis.

Hidrogéis e floculados resultam de uma primeira etapa idêntica: a formação de um sol composto de micelas que sobram independentes graças às cargas elétricas, situadas na sua superfície e dentro da solução ambiente (Fig. 2.1); estas cargas criadas das forças de repulsão impedem a coagulação em partículas plurimicelares. Este sol se apresenta sobre a forma de uma solução coloidal límpida, cujas micelas são de dimensões variáveis. Estas micelas são obtidas via duas reações químicas de polimerização ou de policondensação.

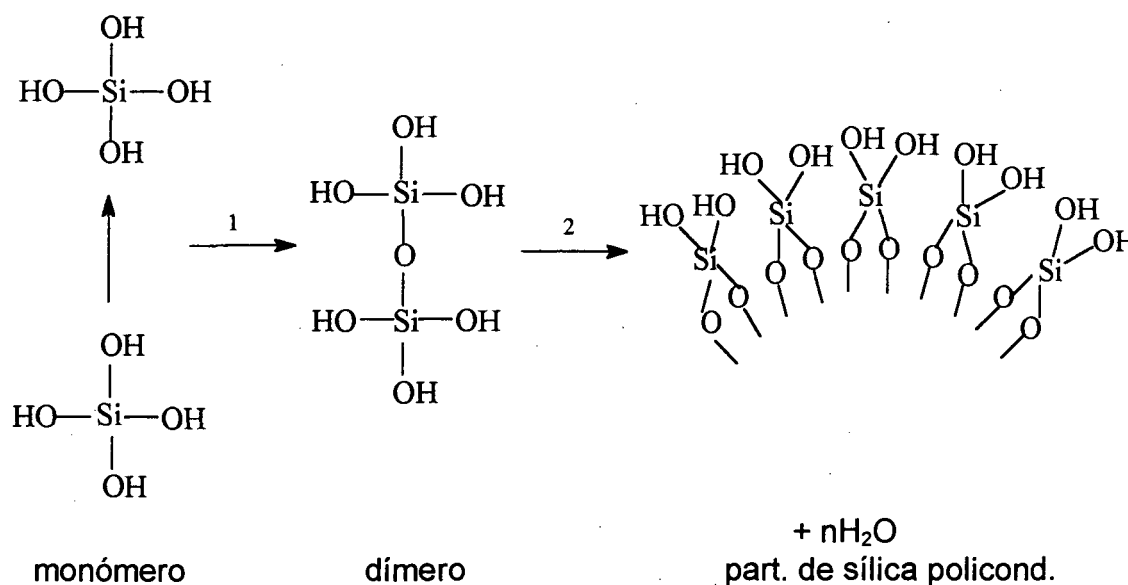


Figura 2.1a) Formação de um sol de sílica.

Formação de uma partícula de sílica por policondensação de moléculas de ácido silícico.

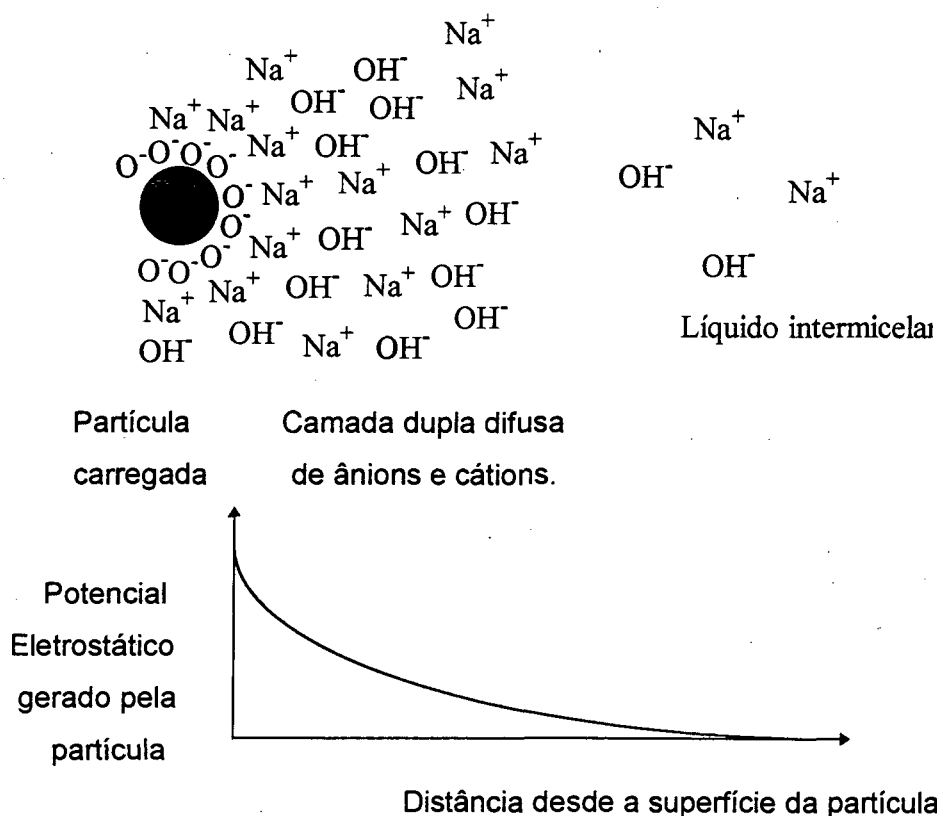


Figura 2.1 b) Formação de um sol de sílica.

Os grupos silanos ($\geq \text{Si} - \text{OH}$) de uma partícula de sílica policondensada ou micela são na realidade ionizáveis. A ionização aumenta quando o pH aumenta; o contra-íon é geralmente um metal alcalino. As micelas são separadas umas das outras pela dupla camada difusa de íons que impedem sua aglomeração. A diminuição do pH ou do aumento da força iônica que resulta da adição de um sal, por exemplo, provoca uma diminuição da espessura da dupla camada e pode conduzir a gelificação ou floculação.

O Hidrogel resulta da reticulação tridimensional de micelas conduzindo à formação de uma armação sólida que aprisiona as moléculas de água (Fig. 2.2). Esta reticulação consiste em um processo de policondensação idêntica a aquela que produz as micelas; ela se desenrola bastante lentamente para que se possa medir a velocidade ou, mais praticamente, medir os tempos de gelificação. Estes tempos de gelificação dependem: da natureza química dos sais de base e, para uma solução de sais de partida dados, dependem da concentração em "micelas" da solução, da temperatura, da força iônica da solução e sobretudo do pH.

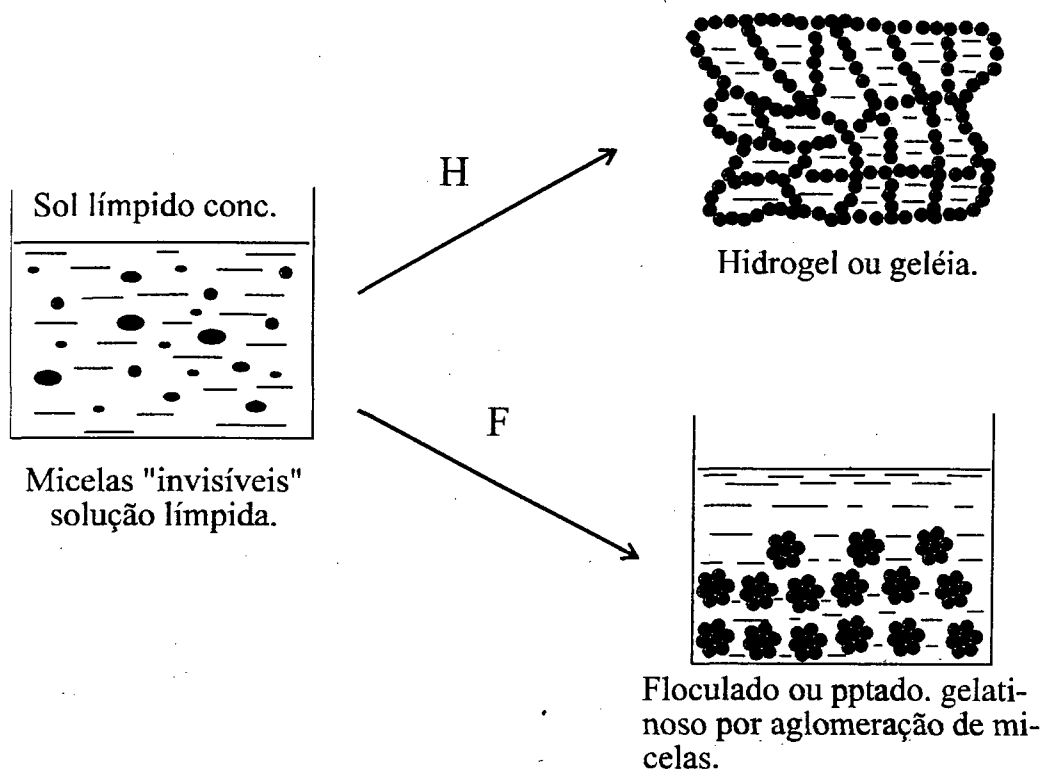


Figura 2.2 Evolução de um sol concentrado para um hidrogel ou um floculado.

A via H conduz de um sol a hidrogel por reticulação química das micelas cercadas de seu duplo cortejo de cargas eletrostáticas.

A via F conduz a floculação das micelas por neutralização parcial ou total das cargas eletrostáticas.

O Floculado. Quando ocorre uma diminuição ou anulação das cargas das micelas, as mesmas se juntam, sob influência de forças do tipo Van der Waals, para formar os aglomerados. Estes, juntam-se para formar um floculado que precipita.

Os parâmetros mais importantes, dos quais depende a floculação, para um sol dado, são: a concentração da solução, força iônica e o pH.

Distinguir, porém, os diferentes tipos de precipitados, sejam eles cristalinos, hidrogéis e floculados, não é uma tarefa fácil. No caso da alumina, pode-se, segundo os sais de partida e o pH de operação, obter produtos amorfos ou mais ou menos cristalinos (Fig. 2.3).

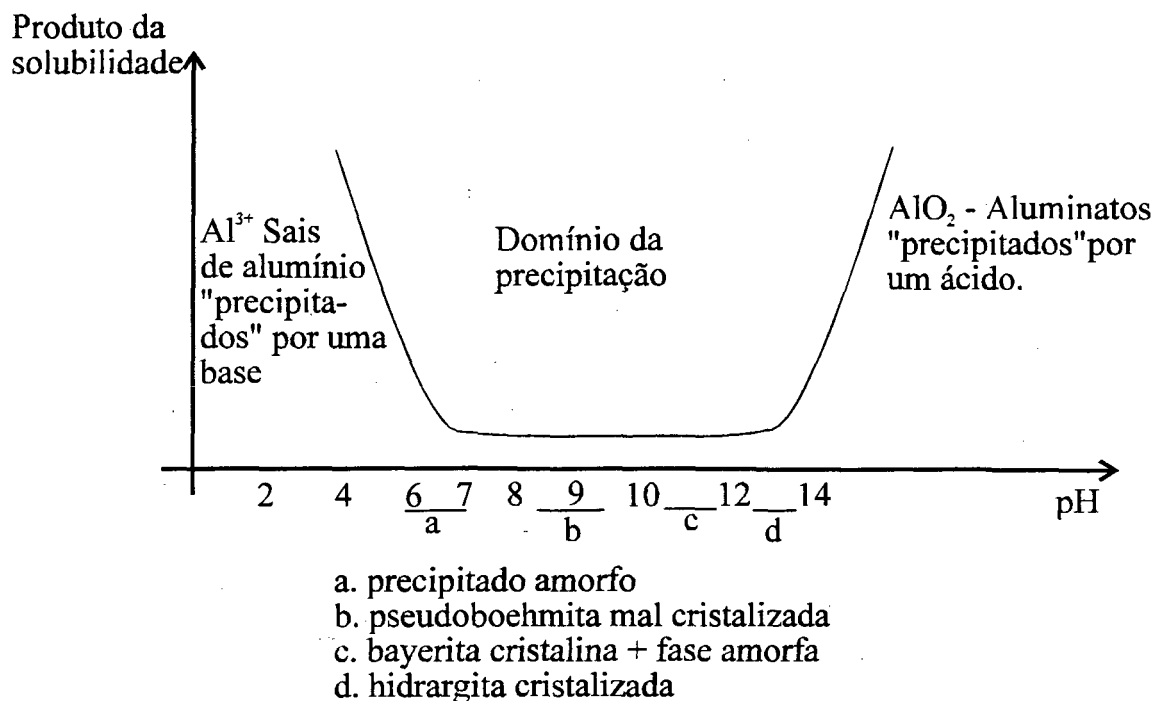


Figura 2.3 Domínio de precipitação da alumina.

Segundo o pH de precipitação, obtém-se precipitados cristalinos, hidratos de alumina ou floculados amorfos.

2.2. As transformações hidrotérmicas

Esta etapa pode ser definida pelo seu mecanismo: dissolução, transferência e precipitação.

- Dissolução de uma parte do sólido por água ou solução;
- Transferência das espécies dissolvidas;
- Precipitação para formar um produto diferente do composto inicial.

As transformações hidrotérmicas se realizam a temperaturas bastantes baixas (100 a 300°C), seja sob a forma de uma operação distinta que se chama autoclave, acima de 100°C, e envelhecimento, abaixo de 100°C, seja ao curso de uma outra operação unitária, tal como secagem, lavagem.

Conforme ilustrado na Tabela 2.2, as transformações hidrotérmicas podem implicar em modificações texturais ou estruturais do sólido.

As transformações hidrotérmicas obedecem, evidentemente, às leis da termodinâmica e provocarão, portanto, uma evolução dentro do sentido que

corresponde a uma diminuição da energia livre do sistema. Para as evoluções puramente texturais, observaremos uma diminuição da superfície (Fig 2.4) realizada por aumento do tamanho das partículas e, portanto dos poros: os cristais maiores, por exemplo, aumentam em decorrência da aglomeração dos menores; isto melhora, sem dúvida, ligeiramente a organização do sistema ($\Delta S \leq 0$) porém, necessita do fornecimento de um trabalho bastante consequente da parte das forças de tensão superficiais ($\Delta H < 0$) o que provoca globalmente uma diminuição da energia livre ($\Delta G = [\Delta H - T\Delta S] < 0$).

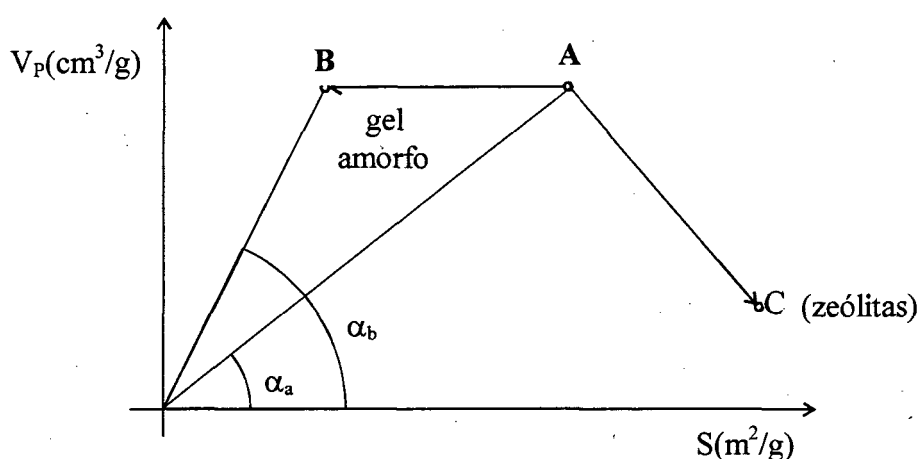


Figura 2.4 Representação esquemática de qualquer transformação hidrotérmica.

A: gel de partida - AC: formação de um sólido cristalino por transformação hidrotérmica - AB: transformação hidrotérmica puramente textural.

$$r_p(A) = 2 \operatorname{tg} \alpha_a ; \quad r_p(B) = 2 \operatorname{tg} \alpha_b$$

TABELA 2.2 As transformações dentro dos tratamentos hidrotérmicos.

TRANSFORMAÇÕES	EXEMPLO
1. Pequenos cristais → Cristais maiores	Hidrargita fina → hidrargita grossa em envelhecimento a 90°C em meio amoniacal.
2. Pequenas partículas (amorfas) → Grandes partículas (amorfas)	Envelhecimento dos hidrogéis de sílica, dos floculados de alumina dentro das condições vizinhas da precipitação.
3. Sólido amorfo → Sólido cristalino + X + Q X = diferença de composição Q = exotermicidade	Pseudoboehmita → bayerita (monoclínica) → hidrargita (monoclínica) + H ₂ O Envelhecimento a pH 9
4. Cristal 1 → Cristal 2 + X + Q	Bayerita ou hidrargita (monoclí.) → boehmita (ortorrômbica) + 1,8 H ₂ O Autoclave entre 100 e 400°C

As transformações de ordem estrutural são termodinamicamente mais complexas. Para que a transformação exotérmica ($\Delta H < 0$) de um estado amorfo em um estado cristalino, por exemplo, seja possível, é necessário que a exotermicidade seja suficiente para opôr-se a forte variação da entropia $\Delta S < 0$ devido a reorganização do sólido.

Para um dado sólido, os parâmetros dos quais depende este tipo de operação são o pH, a temperatura, a pressão, o tempo, a concentração e a natureza dos agentes mineralizantes.

2.3. Decantação, filtração e centrifugação

Consistem em isolar a fase sólida da fase líquida:

- fáceis para os precipitados cristalinos;
- difíceis, mais possíveis, para os floculados;
- sem significação para os hidrogéis onde a água está aprisionada dentro da armação sólida.

2.4. Lavagem

A operação lavagem atende mais especificamente aos seguintes objetivos:

- substituir dentro dos poros e espaços interparticulares do sólido a solução mãe por água pura, de maneira a eliminar as soluções iônicas ou moléculas inúteis e indesejáveis;
- desorver por diluição certos íons ou moléculas adsorvidas sobre a superfície do sólido, ao fim da precipitação e do envelhecimento;
- trocar certos íons indesejáveis ou inúteis por outros íons facilmente decompostos na calcinação: por exemplo, a troca de Cl^- e Na^+ por NO_3^- e NH_4^+ respectivamente.

A lavagem dos precipitados não porosos, com baixa superfície, é fácil; ela é difícil para os géis com alta porosidade, capazes de reter compostos adsorvidos.

Os parâmetros mais importantes para esta operação são: o fluxo de água através do sólido durante a filtração, o diâmetro dos grãos, a temperatura, da qual depende a viscosidade da solução e o tempo.

2.5. A secagem

O principal objetivo desta operação é a eliminação de água (ou solvente) contida dentro dos poros do sólido e adsorvida fisicamente. Fácil para compostos cristalinos, esta operação é muito importante para os géis que contém cerca de 90% de água.

A secagem ideal de um gel é aquela que se efetua sem transformação hidrotérmica, ou seja, sem variação do diâmetro das partículas e da superfície específica.

2.5.1. Secagem corrente e os xerogéis.

Este tipo de secagem pode ser realizada dentro de uma estufa clássica a temperaturas compreendidas entre 100 e 200°C, acompanhada de transformações físico-químicas e físico-mecânicas que podem modificar profundamente a armação do gel. O produto obtido à saída da secagem banal chama-se xerogel. A Fig 2.5 mostra as variações da textura ao curso desta operação.

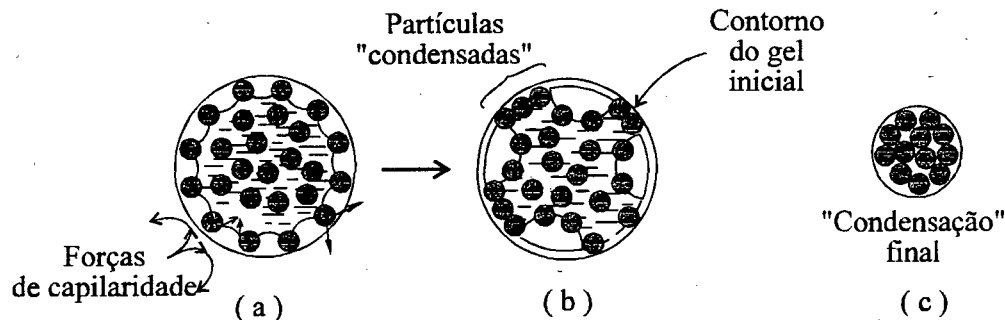


Figura 2.5 Formação de um xerogel por evaporação da água contida dentro de um gel.

- Fase inicial: gel primitivo preenchido com água (as ligações interparticulares não estão representadas).
- Fase intermediária: gel depois da saída das primeiras camadas de água..
- Fase final: gel seco (xerogel).

2.5.2. Secagem particular e os aerogéis.

Consiste em eliminar as forças de tensão capilares, seja em operação a temperatura superior à temperatura crítica da água, seja utilizando a técnica de criodessecação, que consiste em sublimar a água sob vácuo a temperaturas

baixíssimas (-50 a -5°C). A armação sólida sofre pouquíssimas transformações e o produto final, muito poroso e arejado, é chamado aerogel. A Fig. 2.6 ilustra esta operação.

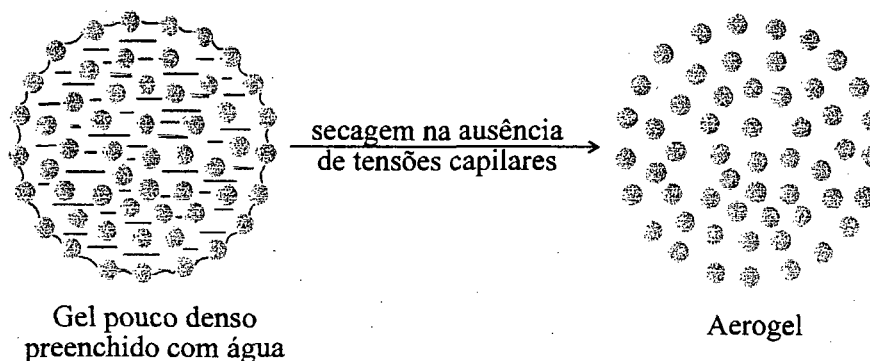


Figura 06. Representação esquemática da passagem de um gel a aerogel.

As ligações interparticulares não estão representadas.

Os parâmetros mais importantes para a secagem são: a temperatura, pressão, pressão parcial da água, o tempo, o tamanho dos grãos submetidos a secagem e a natureza do solvente intermicelar.

2.6. A calcinação

Pode se situar antes ou depois da operação forma final e, é realizada em uma temperatura superior a da reação catalítica e da regeneração, quando ela é prevenida.

A calcinação tem como objetivos a obtenção de uma estrutura bem definida para os agentes ativos ou para o suporte; ajustamento paralelo da estrutura, ou seja, da superfície e do volume poroso; obtenção de uma boa resistência mecânica, se ela já não existir.

Entre os diversos tipos de transformações químicas ou físico-químicas elementares que se operam durante a calcinação, pode-se citar os seguintes exemplos:

- criação de uma textura, geralmente macroporosa, por decomposição em produtos voláteis de substâncias porogêneses, previamente adicionadas ao sólido no momento de sua forma final;

-modificação da textura por sinterização; os pequenos cristais formarão cristais maiores;

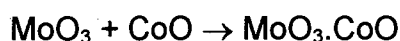
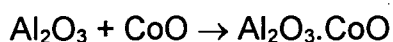
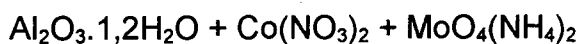
-modificações da estrutura por sinterização; exemplo:



-reações químicas de decomposição térmica que conduzem aos agentes ativos ou aos precursores dos agentes ativos.



-reações de síntese térmica com ou sem eliminação de compostos voláteis, geralmente seguida de modificações da estrutura e, portanto, da textura dos produtos da síntese:



2.7. A forma final

Dois tipos extremos de forma final podem ser distinguidos segundo o que se procura: a obtenção de pó ou grãos da ordem de um a vários milímetros.

2.7.1. Obtenção de microgrãos.

A moagem constitui, muitas vezes, apenas uma operação que serve à preparação de uma carga para obtenção ulterior de grãos. A moagem industrial é constituída de choques sucessivos entre o produto a moer e uma massa muito dura que contém um dispositivo de moagem.

A obtenção de microgrãos pode ser efetuada através da secagem por atomização, que realiza ao mesmo tempo a secagem e a forma final. Esta operação consiste em pulverizar o produto a secar sob a forma de microgotas dentro de uma corrente de gás muito quente. O produto é extraído na saída sob a forma atomizada.

Esta forma final é utilizada para a obtenção, sob a forma de microesferas, do catalisador de craqueamento.

2.7.2. Obtenção de grãos.

A matéria-prima é constituída por um pó adequado, ou por uma massa com propriedades reológicas convenientes. Qualquer que seja a tecnologia empregada, a carga deve apresentar propriedades de fluidez e adversidade. A Tabela 2.3 mostra as tecnologias utilizadas para a obtenção de grãos segundo a natureza da carga de partida.

TABELA 2.3 Influência da natureza do produto de partida sobre a tecnologia de obtenção de grãos.

PRODUTO DE PARTIDA	TECNOLOGIA
Blocos monolíticos	Trituração
Pós	Pastilhagem Drageificação Extrusão
Massas, hidrogéis	Extrusão
Sóis	Coagulação em gotas
Sólidos fundidos	Atomização

2.8. Disposição das operações unitárias

Poucas variações podem ser efetuadas na ordem das operações unitárias. A precipitação se opera no início de uma cadeia de fabricação, algumas operações podem ser repetidas dentro de certos encadeamentos praticados, mas a última calcinação se efetua antes da última secagem. O lugar da forma final pode variar pois, segundo o caso, ela pode se efetuar na partida (coagulação dos sóis) ou na penúltima posição (pastilhagem dos pós secos ou mesmo calcinados). Tem importância também a escolha certa dos precursores e sua disposição dentro das operações unitárias.

A preparação de um catalisador pode ter algumas vezes variações na disposição das operações unitárias, porém, na sua maioria, o encadeamento será o mesmo para a fabricação.

3. Catalisadores Impregnados sobre Suportes Pré-existentes

Esta operação consiste em molhar um sólido (suporte inerte ou possuidor de uma atividade catalítica) por uma solução de sais precursores que fornecerão o agente ativo do catalisador.

O agente ativo nunca é introduzido dentro do suporte sob sua forma definitiva, mas por intermédio de um precursor. A escolha deste precursor tem uma grande importância sobre a qualidade do produto final: sua estrutura, granulometria, a escala angstrométrica, sua repartição em função do diâmetro do grão. Dois tipos de impregnações podem ser considerados: a que tem e a que não tem interação entre o suporte e os precursores no momento da molhagem.

3.1. Técnica de impregnação sem interação

Quando o suporte não possui atividade catalítica própria, convém ao mesmo apresentar ao catalisador acabado sua morfologia, sua textura e sua resistência mecânica. Contudo, mesmo sendo do suporte a tarefa de conferir ao catalisador os agentes catalíticos, a escolha dos precursores é importante, devendo ser considerada sua solubilidade dentro do solvente de impregnação (geralmente água) e também, que eles conduzam ao termo da preparação ao melhor catalisador possível. Por exemplo, o formiato de níquel, depositado sobre sílica, conduz a uma superfície de níquel metálico mais elevada do que se usássemos o nitrato de níquel.

3.1.1. A molhagem.

A molhagem consiste em pôr o suporte em contato com a solução do precursor; sob o efeito das forças de capilaridade, a solução se introduz dentro dos poros do catalisador e de sua repartição.

A molhagem pode ser conduzida de dois modos diferentes:

-a molhagem com excesso de solução; o suporte é molhado de tempo em tempo, e permanece na solução dos sais precursores o tempo necessário à inibição total. O sólido é então filtrado e depois secado.

-a molhagem por aspersão; o catalisador mantido em movimento dentro de um cilindro ou tambor rotativo é borrifado pela solução de sais no meio de pulverizadores convenientemente dispostos.

3.1.2. A secagem.

A operação de secagem, dentro do presente caso, consiste em provocar a cristalização do precursor dentro dos poros do suporte, supersaturando a solução, geralmente por evaporação simples.

3.1.3. A calcinação.

Esta operação é, em princípio, mais simples que dentro do caso dos catalisadores mássicos, pois a textura global do catalisador é conhecida e a resistência mecânica existe. Com os catalisadores suportados é preciso ter em conta que certas interações entre suporte e precursor de fase ativa podem intervir nas temperaturas de calcinação. Se a decomposição dos precursores é muito exotérmica e fornece um grande volume de produtos voláteis, observa-se, para os fortes teores de precursores, uma manifestação intensa dos grãos; é recomendado, então, realizar a calcinação em duas etapas; a primeira lentamente, e a segunda classicamente.

3.2. Técnicas de impregnação com interação

As impregnações com interação são aquelas onde se estabelece, no momento da molhagem, uma ligação entre o soluto que queremos depositar e a superfície do suporte; este método conduz a uma dispersão quase atômica do precursor da espécie ativa.

A interação entre soluto e suporte pode ser uma troca iônica, uma adsorção ou uma reação química; as trocas iônicas intervêm bem mais frequentemente que os outros tipos de interação ao curso das operações de impregnação.

Uma interação entre uma alumina e H_2PtCl_6 , por exemplo, é uma troca aniônica entre o ânion PtCl_6^{2-} e dois íons hidroxilas OH^- da alumina; a reação de troca é uma verdadeira neutralização de uma base fraca por um ácido fraco e por esta razão pode prosseguir até a troca completa de todas as hidroxilas da superfície.

3.2.1. A molhagem com troca iônica.

A troca realizada ao curso da molhagem do suporte pela solução do precursor pode ser aniônica ou catiônica.

Os suportes podem ser trocadores catiônicos (sílica, sílica-alumina, aluminossilicatos, aluminas) ou aniônicos (alumina); observa-se neste caso o anfoterismo da alumina.

Os precursores podem ser compostos solúveis simples, ou complexos dentro dos quais o metal que se quer depositar pode estar na forma catiônica ou aniônica.

Segundo o precursor e suporte, a reação de troca pode estar em uma das seguintes classes: trocas ácido-base, ácido-sal, base-sal e sal-sal.

A reação pode ser acelerada para o estado de equilíbrio verdadeiro, que corresponde à uma dispersão homogênea dentro do volume total do grão, por adição de um agente iônico.

3.2.2. Lavagem, secagem e calcinação.

A lavagem praticamente não interfere após a impregnação por troca; esta operação apenas elimina os contra-íons dos precursores ou dos agentes competitivos cuja presença será prejudicial na qualidade do catalisador final.

As condições de secagem influem muito raramente nas qualidades do catalisador, por tratar-se de temperaturas baixas nas quais decompõe-se o precursor.

A calcinação é regida pelos mesmos parâmetros para as impregnações sem interação. A sinterização de fase ativa é, geralmente, retardada pela extrema dispersão do precursor; isto não impede que dentro de certos casos, as condições

nas quais se operam os tratamentos térmicos, possam influenciar consideravelmente o estado final do catalisador.

A preparação das aluminas utilizadas neste trabalho, obedecem, evidentemente, a um encadeamento de etapas, variando-se o pH de precipitação.

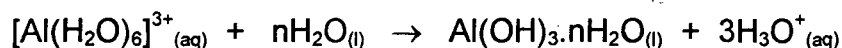
Estas aluminas foram preparadas com o intuito de servirem como suportes. A seguir, a rota de preparação será analisada e descrita, justificando-se as operações unitárias.

4. Obtenção de Óxidos de Alumínio (Aluminas) e suas Formas Impregnadas

Durante a preparação de aluminas, a área superficial e o tamanho do poro podem ser controlados pela quantidade de hidróxidos de alumínio (amorfo ou com estrutura cristalina definida) precipitados. Este controle oriundo do pH no qual a precipitação ou envelhecimento é conduzido. Estudos neste sentido foram feitos por Trimm e colaboradores ², cujo Esquema 2.1, por eles apresentado foi tomado como referência para este trabalho.

A importância da influência do pH e envelhecimento do precipitado é explicado pela polimerização dos seus íons aquo a polycations.

Esta polimerização acontece à medida que o pH da solução é aumentado, pois os íons aquo dos metais que possuem óxidos básicos ou anfóteros geralmente sofrem polimerização e precipitação. Os polímeros formados por Al (III) em soluções ácidas formam íons hexa-aquo octaédricos $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, e em soluções de pH > 4 precipitam como óxidos hidratados gelatinosos:



Os polímeros precipitados, os quais são frequentemente de dimensões coloidais, lentamente cristalizam para estabilizar formas minerais⁵.

Esquema 2.1

 sal de alumínio solúvel + agente precipitante



hidróxido amorfo

↓ 20°C : ca. pH 7

pseudoboehmita

↓ 20°C : ca. pH 9

bayerita

↓ 20°C : ca. pH 12

gibbsite

↓ > 80°C : ca. pH 12

boehmita cristalina

A pH intermediário, na região entre a existência de íons aquo e precipitação, o alumínio(III) comporta-se de maneira diferente. O Al(III) forma uma série de cátions poliméricos discretos, nos quais a unidade monomérica consiste de um íon Al^{3+} central rodeado tetraedricamente por quatro átomos de oxigênio (Fig 2.7).

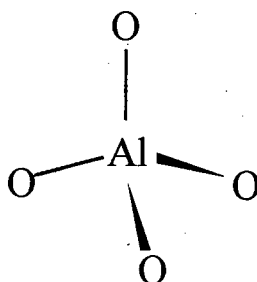


Figura 2.7 Unidade monomérica $[\text{AlO}_4]^{5-}$

Um cátion polimérico básico deste tipo é $[\text{AlO}_4(\text{Al}(\text{OH})_2)_{12}]^{7+}$, com uma carga 0.54 por átomo de Al. Uma idéia da estrutura é dada na Fig. 2.8, onde o octaedro AlO_6 está representado como blocos octaédricos empacotados ao redor do tetraedro central⁵.

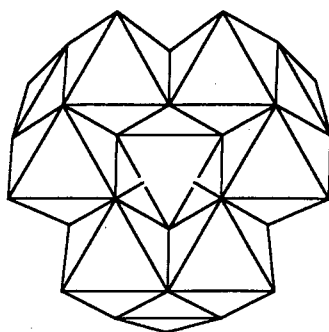


Figura 2.8 A estrutura do íon $[AlO_4(Al(OH)_2)_{12}]^{7+}$, com grupos AlO_6 representados pelo octaedro ao redor do tetraedro central, o qual representa a unidade AlO_4 .

As estruturas dos polímeros $Al(III)$ são construídas pela adição de octaédricos AlO_6 nos cantos do tetraedro e da rede extensiva, nitidamente empacotado em três dimensões⁵.

A medida que o pH é aumentado, íons H^+ são apanhados destes polycations e sua carga é reduzida. O ponto no qual a carga líquida é zero, é conhecida como a "carga do ponto zero". Uma vez que $Al(III)$ forma óxidos anfóteros, aumentando o pH para um valor suficientemente alto, pode-se conduzir para a redissolução dos seus óxidos como ânions⁵; cada pH escolhido resultará em uma forma mineral do hidróxido de alumínio, ou seja, segundo os sais de partida e o pH da operação, podemos obter produtos amorfos, ou mais ou menos cristalinos (ver Fig 2.3). A qualidade dos produtos obtidos pode ser melhorada pelas transformações hidrotérmicas, uma vez que formas cristalinas bem definidas, tal como a boehmita, resultam em aluminas com alta área superficial.

4.1. Procedimento experimental

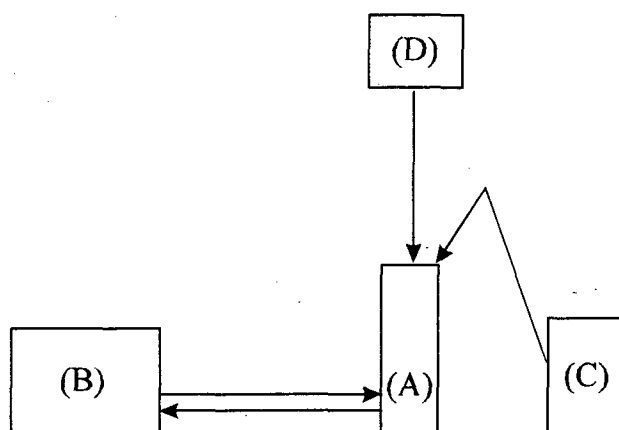
4.1.1. Preparação das aluminas.

As duas primeiras amostras (pH 9,60 e pH 10,00) foram obtidas em caráter experimental, na busca de uma melhor otimização do pH. As outras três amostras (pH 10,35 - 10,82 e 11,50) seguiram um padrão de preparação, com pequenas alterações para obter-se a variação do pH.

O procedimento a seguir para a preparação das duas primeiras amostras segue o roteiro de Trimm².

Utilizou-se uma solução de nitrato de alumínio preparada pela dissolução de 188,20 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck) em 01 litro de água destilada (0,5 M). O agente precipitante utilizado foi amônia aquosa; 150ml de uma solução de 25 % NH_3 (aq) (Merck) foi diluída em água destilada para o volume de 01 litro (2M). Esta solução manteve um pH ~ 11,80.

O seguinte aparato foi montado para a precipitação:



Um vaso reator (A) foi conectado a um banho termostatizado (B); um pHmetro (C) foi utilizado para o controle da alcalinidade e um agitador (D).

As aluminas 01 e 02 foram precipitadas a uma temperatura de 30°C.

ALUMINA 01

Para o precipitado com pH 9,60, o objetivo era a obtenção de 4,0 g de alumina segundo a reação:



Seriam necessários 157 ml da solução de nitrato de alumínio; a capacidade do vaso reator é de aproximadamente 500 ml, a diferença foi preenchida com a solução de amônia.

Inicialmente, adicionou-se a solução de amônia (~150 ml) e, sob constante agitação, adicionou-se ~100 ml da solução de nitrato de alumínio. Isto consistiu um erro na preparação, pois o pH caiu rapidamente para 9,60. Foi possível apenas a

adição de mais 50 ml do sal e de ~200 ml da solução de amônia, com o máximo cuidado para que o pH não caísse ainda mais. O precipitado foi envelhecido sem agitação na solução mãe por um dia a temperatura de 30°C, em seguida, lavado com água e filtrado a vácuo. O tempo de envelhecimento de 24 h constitui uma boa opção, pois conforme estudos anteriores ^{2,3}, esse período de envelhecimento é o suficiente para a obtenção de um precipitado com boa área superficial. O precipitado foi para a estufa a uma temperatura média de 80°C ; o peso da amostra seca foi de 5,88 g. A calcinação de parte da amostra foi realizada a 600°C.

ALUMINA 02

Para o precipitado com pH 10,00, o objetivo era a obtenção de 5 g de alumina, de acordo com a reação (I), seriam necessários 200 ml da sol. de nitrato de alumínio. Foi adicionado primeiro 200 ml da sol. de amônia e de maneira mais lenta e sob constante agitação, 100 ml da sol. de nitrato de alumínio. O pH estabilizou-se em 10,00 mesmo com a adição do restante dos reagentes, feita de maneira alternada. Este precipitado também permaneceu por 24 h no envelhecimento a 30°C, em seguida lavado com água e filtrado a vácuo. O precipitado foi à estufa a uma temperatura de 80°C; o peso da amostra seca foi de 6,60g e parte da amostra foi calcinada a 600°C.

A amônia foi utilizada como agente precipitante, pois de acordo com a referência (2), fornece melhores valores de área superficial, dispensando a lavagem, o que não acontece com o NaOH, que também seria uma boa opção, sem a lavagem, porém, com análises de raio-X, foi encontrado nitrato de sódio nas aluminas, o que causou baixas áreas superficiais.

Embora tenha-se tentado seguir a risca o método de preparação de Trimm ², adaptações foram feitas com excelentes resultados: a solução de amônia foi substituída por amônia concentrada; o nitrato de alumínio foi pesado no momento do preparo, na quantidade necessária para a obtenção de ~10 g de alumina e dissolvido em água destilada.

ALUMINA 03

1. Utilizou-se 40,66 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ECIBRA), dissolvido para 200 ml de água destilada;
2. A temperatura foi previamente ajustada para 40°C;
3. No vaso de reação, adicionou-se 20 ml de $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{conc.})}$ (GRUPO QUÍMICA);
4. Adicionou-se simultaneamente a solução de nitrato de alumínio + 220 ml de $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{conc.})}$ sob agitação;
5. O pH de precipitação obtido foi de 10,35;
6. Tempo de envelhecimento: 24 h a uma temperatura cte. de 40°C;
7. O precipitado não foi lavado com água;
8. Filtrou-se a vácuo;
9. O precipitado foi para a estufa a uma temperatura média de 80°C;
10. O peso da amostra seca foi de 9,00 g;
11. Parte da amostra foi calcinada a 600°C.

ALUMINA 04

1. Utilizou-se 40,48 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ECIBRA), dissolvido para 100 ml de água destilada.
2. A temperatura foi previamente ajustada para 40°C;
3. No vaso de reação colocou-se 20 ml de $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{conc.})}$ (GRUPO QUÍMICA);
4. Adicionou-se simultaneamente a sol. de nitrato de alumínio + 300ml de $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{conc.})}$, sob agitação;
5. A agitação foi feita manualmente a seguir;
6. O pH de precipitação obtido foi de 10,82;
7. Tempo de envelhecimento: 24 h a uma temperatura cte. de 40°C;
8. O precipitado não foi lavado com água;
9. Filtrou-se a vácuo;
10. O precipitado foi para a estufa a uma temperatura média de 80°C;
11. O peso da amostra seca foi de 9,61 g;

12. Parte da amostra foi calcinada a 600°C.

ALUMINA 05

1. Utilizou-se 40,15 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ECIBRA), dissolvido para 100 ml de água destilada;
2. A temperatura foi previamente ajustada para 40°C;
3. No vaso de reação colocou-se 20 ml de $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{conc.})}$ (GRUPO QUÍMICA);
4. Adicionou-se simultaneamente a sol. de nitrato de alumínio + 100ml de $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{conc.})}$;
5. A agitação foi feita manualmente;
6. O pH de precipitação obtido foi de 11,50;
7. Tempo de envelhecimento: 24 h a uma temperatura cte. de 40°C;
8. O precipitado foi lavado com água destilada;
9. Filtrou-se a vácuo;
10. O precipitado foi para a estufa a uma temperatura média de 80°C;
11. O peso da amostra seca foi de 10,31 g;
12. Parte da amostra foi calcinada a 600°C.

4.1.2. Impregnação das aluminas com óxido de cério.

O óxido de cério foi introduzido pela impregnação das aluminas preparadas por nitrato de cério, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), na quantidade necessária para o teor de cério desejado.

Para cada grama de catalisador, utilizou-se 10 ml de água destilada; a secagem foi feita a 80°C lentamente e com agitação manual de tempos em tempos. Para a secagem usou-se um banho de areia (sílica) em uma temperatura média de 80°C e a calcinação operou-se a 600°C.

Todas as aluminas preparadas foram impregnadas com 10% de Cério. Apenas as aluminas com pH 10,00 - 10,82 e 11,50 foram impregnadas com teores variados: 5, 10 e 20% de Cério cada amostra.

5. Referências Bibliográficas

1. LE PAGE, J.F., *Catalyse de contact - conception, préparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels*, Paris: Éditions Technip, 1978
2. TRIMM, D.L.; WALPOLE, A.; HUANG, Y. et al., *Appl. Catal.*, 56, 177, 1989.
3. NINA, G.D.; CARDOSO, D.; BUENO, J.M., *Aluminas Catalíticas VI. Prep. e Caract. de Aluminas para Desidratação do Etanol*, 2o. Seminário de Catálise, Rio de Janeiro, I.B. Comissão de Catálise, 1983.
4. VÍT, Z.; VALA, J.; MÁLEK, J., *Appl. Catal.*, 7, 159-168, 1983.
5. SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H., *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 1990.

CAPÍTULO III

MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

1. MÉTODOS TÉRMICOS DE CARACTERIZAÇÃO

CALORIMETRIA E TERMOGRAVIMETRIA

Quase todos os fenômenos físicos, químicos ou bióticos acompanham-se de efeitos térmicos mais ou menos apreciáveis. Os que são considerados atérmicos são tão raros que são necessárias técnicas mais sensíveis e mais precisas ¹.

O calor é, portanto, a forma mais divulgada de energia. As combustões ou as reações nucleares fornecem grandes desprendimentos de calor e suas aplicações são bem conhecidas, mas as transformações que se acompanham de fracos efeitos térmicos não são menos interessantes considerando-se de um duplo ponto de vista ¹:

a) O ponto de vista termodinâmico onde o fator tempo não intervêm. A medida de calor total trocado entre um sistema e o meio exterior permite a determinação das energias de ligação interatômicas ou intermoleculares, que contribuem para uma melhor compreensão das estruturas. Em adição, tendo em conta a entropia, ela permite predizer as condições de equilíbrio químico.

b) O ponto de vista termocinético (ou termogênese) onde o fator tempo intervêm O conhecimento de grandezas termodinâmicas torna-se o elemento essencial para o estudo do comportamento das materiais, para a definição das trocas de calor dentro de um sistema, para o estabelecimento dos balanços térmicos.

Os métodos de análise térmica, calorimetria e termogravimetria em particular, ocupam um lugar de destaque dentro das medidas destas grandezas.

A calorimetria é o método mais simples de análise térmica diferencial que permite estudar indiferentemente as transformações internas das amostras ou das reações das amostras com o exterior, transferência de massa associadas a uma liberação ou a uma absorção de energia ¹.

A termogravimetria procedente por pesagem é específica de reações com transferência de massa¹.

1.1 MÉTODOS TERMOGRAVIMÉTRICOS

Na análise termogravimétrica a massa da amostra em uma atmosfera controlada é gravada continuamente como uma função da temperatura ou tempo, a medida que a temperatura da amostra é aumentada (linearmente com o tempo, geralmente). Um plote de massa ou percentual da massa como uma função do tempo é chamado termograma, ou uma curva de decomposição térmica².

1.1.1. Instrumentação

Instrumentos comerciais modernos para termogravimetria consistem de: (1) uma balança analítica sensível, (2) um forno, (3) um sistema de gás de arraste para providenciar uma atmosfera inerte (ou algumas vezes reativas), e (4) um microcomputador/ microprocessador para aquisição de dados e controle instrumental e exposição².

1.1.2. Princípio e utilização

A Fig. 3.1 esquematiza o processo: (I) a massa inicial M (peso P) torna-se $M - \Delta M$ (peso $P - \Delta P$) por transferência de massa ΔM para o meio ambiente¹

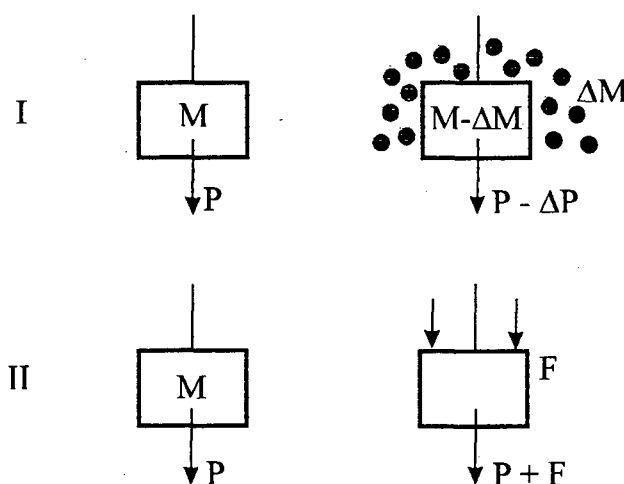


Figura 3.1 Esquema básico de funcionamento de uma balança térmica

O inverso é igualmente possível: (II) a fase ambiente, geralmente gasosa, pode se fixar sobre a amostra. Observa-se um aumento da massa ¹.

O caso mais freqüente é a perda de peso em função da temperatura ou do tempo, dentro de uma atmosfera de composição e pressão dados ¹:

- evaporação, sublimação, decomposição lenta;
- mudança estrutural ou química com perda estequiométrica ou não, de um ou mais elementos constituintes;
- corrosão com formação de um composto volátil, etc.

A informação dada pelos métodos termogravimétricos é mais limitada do que aquela obtida com os outros métodos térmicos mais usados (DSC e DTA), pois neste caso, a variação de temperatura deve causar uma mudança na massa do material analisado. Assim, métodos termogravimétricos são largamente limitados para decomposição e reações de oxidação e para processos físicos tais como vaporização, sublimação e dessorção. Entretanto, a termogravimetria encontra aplicações específicas em alguns ramos de estudos tais como ¹:

- catálise: preparação de catalisadores, mudança de fases, estudo da redução ou da reoxidação de óxidos catalisadores, termodessorção em temperatura programada.

- química: decomposição térmica ou por reação sólido-sólido, gás-sólido;
- medida das superfícies específicas dos pós: adsorção do gás, determinação da taxa de umidade, velocidade de evaporação, de vaporização, de secagem.

Neste trabalho, utilizamos um TGA-50 da Shimadzu.

1.2. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Calorimetria diferencial de varredura é uma técnica térmica na qual as diferenças no fluxo de calor em uma substância e uma referencial são medidas como uma função da temperatura da amostra, enquanto as duas são submetidas a um programa de temperatura controlada. A calorimetria diferencial de varredura é um método calorimétrico onde as diferenças de energia são medidas ².

1.2.1. Instrumentação

Dois tipos de métodos são usados para obter os dados da calorimetria diferencial de varredura. No DSC de compensação de potência, o material da amostra e da referência são aquecidos separadamente de tal maneira que, suas temperaturas são aumentadas (ou diminuídas) linearmente. No DSC de fluxo contínuo, a diferença no fluxo de calor da amostra e referência é medido à proporção que a temperatura da amostra é aumentada (ou diminuída) linearmente. Embora os dois métodos dêem a mesma informação, a instrumentação para os dois é fundamentalmente diferente².

1.2.2 DSC Fluxo contínuo

A Fig. 3.2 é um esquema de uma cela de DSC fluxo contínuo disponível comercialmente. Fluxo de calor contínuo em ambas amostra e material de referência, via um disco termoelétrico aquecido eletricamente. As placas da referência e da amostra são de alumínio e situam-se em plataformas elevadas no disco termoelétrico. O calor é transferido através dos discos e passa para a amostra e a referência via as duas placas. O fluxo de calor diferencial para a amostra e a referência é monitorada pela área termopar cromo/disco termoelétrico e os discos de cromo ligados no lado de baixo da plataforma. Isto pode mostrar que o fluxo de calor nas duas placas é proporcional a diferença na produção das junções dos dois termopares. A temperatura da amostra é estimada por meio da junção cromo/alumínio sob o disco da amostra².

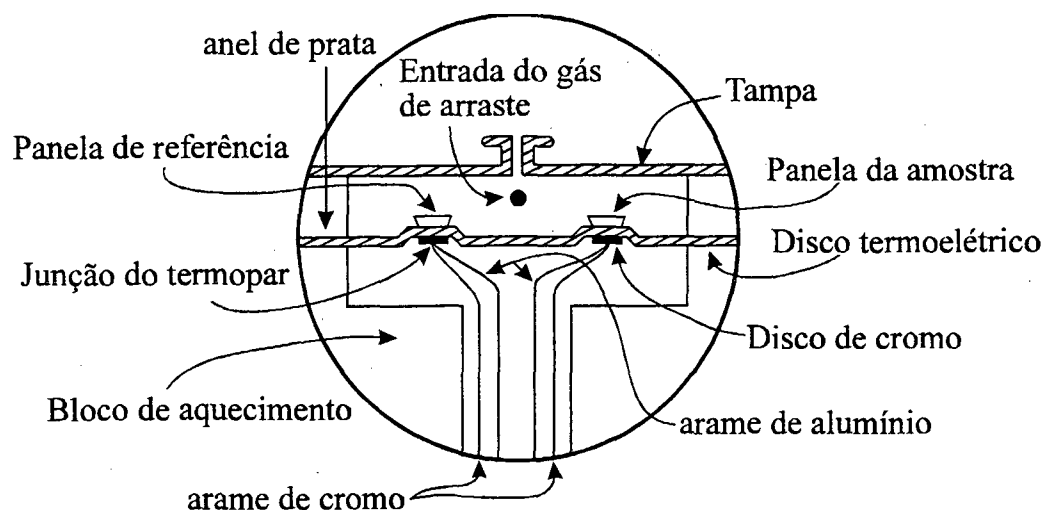


Figura 3.2 Esquema de uma cela de DSC fluxo contínuo.

1.2.3 Utilização

Existindo diferentes tecnologias entre os calorímetros, haverá diferentes modos de utilização (temperatura, velocidade de programação, volume utilizado, sensibilidade), diferentes tipos de aplicação (calor específico, pressão, mistura, interação gás-sólido), diversas possibilidades de acoplagem com outros métodos de análise¹. Neste trabalho nos deteremos aos modos de utilização referentes ao DSC-50 da Shimadzu, disponível no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

1.2.4 Domínio da temperatura

Ela pode se estender de -200 a 1500°C ou mais dentro de certos casos específicos. Os trabalhos a baixíssimas temperaturas são concernentes aos estudos de fusão e solidificação de fluidos orgânicos, às medidas de transição vítreas de elastômeros e de silicones, à adsorção física.

A temperatura elevada, estuda-se as mudanças de estado ou de estrutura de produtos minerais, as decomposições de produtos orgânicos, as interações gás-sólido (oxidação-redução), os calores específicos, as transições de fase¹.

1.2.5 Medida sob pressão

As células devem ser especialmente adaptadas a este meio. Segundo o experimento, a pressão dentro da célula pode corresponder a tensão de vapor da amostra ou ao vapor de decomposição e pode ser controlado durante o ensaio. Ela também pode ser fixada antes do ensaio¹.

1.2.6 Velocidade de programação

Segundo este caso, as medidas calorimétricas podem se efetuar seja de modo isotérmico, seja em varredura de temperatura (DSC).

A escolha da velocidade de programação é um fator importante pois ela condiciona a duração do experimento e também a precisão da medida. Estes dois elementos são geralmente contraditórios: é, em efeito, difícil de querer obter as medidas de calor precisas aquecendo-se muito rapidamente uma amostra. Dentro deste caso, a amostra não está jamais em equilíbrio térmico com o meio.

A programação rápida é praticada para o estudo do comportamento de um material sobre uma larga gama de temperatura. Entretanto, se nós desejarmos medir com precisão seu calor específico ou a entalpia associada às transformações detectadas, a programação lenta é recomendada ¹.

1.2.7 Volume utilizado

A escolha da quantidade de produtos a analisar depende de um certo número de critérios: fenômenos de difusão, massa molar, reatividade, etc. A uma velocidade de programação rápida, a análise deve ser feita sobre uma pequena massa da amostra para evitar os gradientes térmicos ¹.

1.2.8 Sensibilidade

Com o domínio da temperatura, a sensibilidade é um parâmetro essencial. Ela pode ser encarada sob dois aspectos: sensibilidade absoluta e sensibilidade relativa por unidade de volume ¹.

1.2.9 Aquisição dos dados

A grande diversidade das aplicações do calorímetro supõe um sistema de exploração de dados adaptado. Por isso, todos os calorímetros são conectáveis a um computador para o tratamento das informações calorimétricas. O calorímetro fornece um sinal analógico que é amplificado antes de ser enviado ao registrador. O sinal analógico amplificado é transformado em sinal numérico com a ajuda de um voltímetro numérico. Um relógio numérico, muitas vezes mais integrado ao computador, fornece a base de tempos necessária para a exploração matemática dos dados. O termograma numérico recebe e fornece um sinal correspondente a temperatura do captor ¹.

1.2.10 Metodologia Aplicada

As análises calorimétricas (DSC) foram efetuadas em uma atmosfera de nitrogênio com fluxo de 25,00 ml/min. Para as análises até 500 °C, utilizou-se uma cela de alumínio. A velocidade de aquecimento aplicada foi de 10,0 °C/min. Nas análises acima de 500 °C, utilizou-se uma cela de platina.

Para as análises termogravimétricas (TG), a atmosfera foi a mesma: nitrogênio com fluxo de 25,00 ml/min. Em todas as análises utilizou-se uma cela de platina com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. As análises foram realizadas até 700 ou 900 °C, em alguns casos.

2. MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE: ISOTERMA DE BET

A superfície específica de um sólido é a sua área total exposta por grama. Um dos métodos mais utilizados para medir superfície específica de sólidos é a isoterma de BET, desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller, cuja teoria admite a possibilidade de multi-camadas de adsorção. A teoria de BET dá uma descrição semi-quantitativa correta da forma da isoterma e provê bons recursos de avaliar V_m — volume da monocamada —, a qual é então usada para obter a área de superfície do sólido. Para sólidos muito porosos existem alguns inconvenientes para os métodos de adsorção; felizmente, a teoria BET é mais confiável a pressões parciais relativas baixas (0,05 a 0,3 P/P_0), onde apenas poucas camadas completas tem se formado, e isto pode ser aplicado com sucesso para o cálculo de V_m mesmo para sólidos muito porosos³.

A derivação inicial da equação de BET foi uma extensão e generalização do tratamento de Langmuir para a adsorção da monocamada. Esta derivação é baseada sobre considerações cinéticas — em particular sobre o fato que, no equilíbrio, a velocidade de condensação das moléculas do gás para formar cada camada adsorvida é igual a velocidade de evaporação das moléculas desta camada. A fim de obter uma expressão para a superfície coberta θ como uma função de p (a isoterma), é necessário fazer algumas suposições: a superfície do adsorvente sólido é uniforme; moléculas adsorvidas na primeira camada estão localizadas; cada molécula adsorvida na primeira camada provê um sítio para adsorção de uma molécula do gás na segunda camada, sem limitação do número de camadas; não existe interação entre moléculas em uma dada camada.

A derivação estatística está baseada em considerações de equilíbrio — em particular que a distribuição da altura dos empilhamentos fará um mínimo de energia livre³.

A isoterma de BET obtida de ambas considerações é

$$\theta = \frac{v}{V_m} = \frac{n}{S} = \frac{cx}{(1-x)[1+(c-1)x]}$$

onde S é o número de sítios, n é o número de moléculas adsorvidas, x é a pressão relativa (p/p_0), e c é uma constante adimensional maior do que um e dependente apenas da temperatura. A equação acima pode ser rearranjada na forma usual da equação BET:

$$\frac{x}{v(1-x)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)x}{V_m c}$$

Assim, um plote de $[x / v (1 - x)]$ vs. x daria uma linha reta; na prática, desvios de um plote linear são frequentemente observados abaixo $x = 0,05$ ou acima $x = 0,3$. Do slope s e do intercepto l , ambos V_m e c podem ser avaliados:

$$V_m = \frac{1}{s+l} \qquad c = 1 + \frac{s}{l}$$

O volume adsorvido (em cc CNTP) está relacionado com N , o número de moles adsorvidos, por

$$v = NRT_0$$

onde $T_0 = 273,2$ K e $r = 82,05$ cm³ atm / K mol. A área total do sólido é

$$A = N_0 N_m \sigma$$

onde N_0 é o número de Avogrado e σ é a área da seção transversal de uma molécula adsorvida³.

As medidas das áreas superficiais foram realizadas na COPPE - RJ, em um Asap 2000.

3. MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICO: INFRAVERMELHO

Comprimentos de onda que são maiores do que aqueles para a região visível são referidos como o infravermelho próximo. A região subentendida começa em cerca de 12500 cm^{-1} (0,8 mm). A região fundamental, a qual é a área geralmente usada, entende-se de 4000 cm^{-1} (2,5 mm) a 650 cm^{-1} (15 mm). A região fundamental é também dividida em região de frequência do grupo [4000 cm^{-1} (2,5 mm) a 1300 cm^{-1} (8 mm)] e a região de identificação [1300 cm^{-1} (8 mm) a 650 cm^{-1} (15 mm)]. Na região de frequência do grupo a posição dos picos de absorção é mais ou menos dependente apenas do grupo funcional que absorve e não da estrutura molecular completa. As posições dos picos na região de identificação, porém, são dependentes da estrutura molecular completa e são assim mais difíceis de identificar e correlacionar. O infravermelho distante estende-se desde região fundamental [650 cm^{-1} (15mm)] até 25 cm^{-1} (400 mm), e depois disto têm-se a região de micro-ondas⁴.

Na molécula, os átomos movem-se, na translação e rotação, em linha reta e vibram periodicamente sobre seus centros de massa. Estes últimos movimentos surgem das duas forças que se opõem, as forças repulsivas entre o núcleo com suas camadas de elétrons completas e as forças de ligação devido a valência dos elétrons⁴.

As vibrações fundamentais da molécula são:

1. Estiramento. Neste tipo de vibração a distância entre dois átomos varia com o tempo e são de dois tipos: simétrica e assimétrica. No estiramento simétrico do CO_2 , por exemplo, os dois átomos de oxigênio movem se distanciando-se do átomo de carbono central ao longo do eixo molecular e, depois de atingir o máximo de deslocamento, movem-se de volta para o átomo de carbono. No estiramento assimétrico, o átomo de carbono aproxima-se de um átomo de oxigênio, enquanto afasta-se do outro⁴.

2. Deformação angular. Na deformação angular, o ângulo entre os dois átomos varia com o tempo⁴.

3. Vibrações que envolvem um grupo estrutural num todo⁴.

Quando deseja-se efetuar uma análise qualitativa para substâncias químicas específicas, o espectro de infravermelho é uma das propriedades moleculares específicas mais conhecidas. As frequências vibracionais da molécula dependem do número, peso, e disposição geométrica dos átomos e da constante de força de cada ligação interatômica. A mudança em qualquer um desses fatores alterará o espectro infravermelho da molécula. Assim se dois componentes tem o mesmo espectro infravermelho, eles podem ser considerados como idênticos⁴.

A análise qualitativa para grupos de átomos, utiliza-se do fato que no espectro vibracional de centenas de moléculas, algumas das frequências vibracionais são essencialmente aquelas de pequenos grupos de átomos dentro da molécula. Estas frequências são características dos grupos de átomos desconsiderando a composição do resto da molécula. Grupos ciano, nitro, hidroxil e carbonil, por exemplo, podem ser associados com frequências de absorção características⁴.

Espectro infravermelho, pode então ser usado para dar informação sobre os grupos funcionais na molécula, assim como a estrutura como um todo⁴.

Em aproximadamente 3300 cm^{-1} , a aparição de bandas é característica da vibração de estiramento do hidrogênio. A localização dos picos de absorção nesta região é razoavelmente constante e não muito dependente da configuração da molécula como um todo. Desta forma, absorções aqui são características das ligações de hidrogênio tais como as que ocorrem em grupos que contém C-H, O-H e N-H. A ocorrência da ligação de hidrogênio em geral, causa um alargamento das bandas de absorção emparelhada com um desvio para frequências mais baixas⁴.

A região de frequência intermediária estende-se aproximadamente desde 2500 cm^{-1} até 1600 cm^{-1} . A localização de uma banda de absorção que surge de um dado grupo funcional é influenciada em grande grau pela natureza da molécula na

qual ela é encontrada. Não obstante, dentro dos limites, uma absorção a um dado comprimento de onda, pode ser assinalada a uma configuração atômica particular⁴.

Apenas em casos excepcionais será possível assinalar corretamente todas as bandas observadas em um espectro para modos particulares de vibração ou para vibrações de grupos químicos particulares. Acima de 1600 cm^{-1} é frequentemente possível explicar todas as bandas de intensidade moderadas pelo menos; de fato, se existe uma banda moderadamente forte nesta região, a qual não pode ser explicada, existe uma razão para suspeitar que alguma característica importante da amostra foi ignorada. Isto não é verdade para a região abaixo de 1300 cm^{-1} . A localização de muitas bandas nesta região depende significativamente dos membros particulares de uma série homóloga, a qual está sendo examinada. Por esta razão esta região de baixa frequência é chamada de região de identificação⁴.

As análises de infravermelho foram efetuadas em 16 PC FT - IR da Perkin Elmer.

Tomou-se como referência básica para este trabalho, o artigo de Taichi Sato⁵.

Taichi Sato⁵ preparou bayerita a partir de solução de aluminato de sódio sob vapor de dióxido de carbono a 30°C . Desta forma duas amostras foram preparadas; a bayerita-I, com fluxo gasoso de 1 litro/min e outra, a bayerita-II, com fluxo gasoso de 4 litros/min; tais amostras foram submetidas a análise de IV, cujos resultados transpomos a seguir:

As Fig. 3.3 e 3.4 mostram os resultados de IV para as amostras de bayerita e de seus produtos de decomposição térmica. Na Fig. 3.3, o espectro do IV da bayerita mostra as seguintes bandas de absorção: a banda de estiramento OH a $3700\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$, 3660 (ombro), 3540 (ombro) e 3420 cm^{-1} , as bandas de deformação angular do OH a 1020 e 975 cm^{-1} , e a larga banda centrada ao redor de $770\text{-}720\text{ cm}^{-1}$, que é provavelmente devido aos grupos Al-OH. Estas bandas de absorção desaparecem continuamente durante a desidroxilação.

Para a bayerita-II (Fig. 3.4-a), quando a amostra é aquecida a 300°C , as bandas de absorção do OH desaparecem, enquanto uma banda muito larga, que é atribuída à formação da η -alumina, é observada abaixo de 975 cm^{-1} . A forma desta

banda larga é quase sempre a mesma, com a temperatura variando entre 300 e 700°C. A 800°C, observa-se as absorções a 820 e 780 cm^{-1} , as quais estão contidas dentro da banda larga abaixo de 975 cm^{-1} . Estas duas bandas tornam-se ligeiramente mais agudas (mais definidas) em consequência da formação da θ -alumina a partir da η -alumina. Com o desaparecimento da η -alumina, a 1000°C, as absorções a 820, 780 e 720 cm^{-1} , da θ -alumina, tornam-se bem agudas, e a larga banda a 975 cm^{-1} desloca-se para abaixo de 960 cm^{-1} . Com a continuidade do aquecimento, acima de 1700°C, as intensidades das absorções a 820 e 780 cm^{-1} , devido a presença da θ -alumina, decrescem em virtude do aumento da formação da α -alumina. Ao mesmo tempo, a banda larga abaixo de 960 cm^{-1} é deslocada para baixa frequência (a absorção da α -alumina é observada abaixo de 910 cm^{-1}).

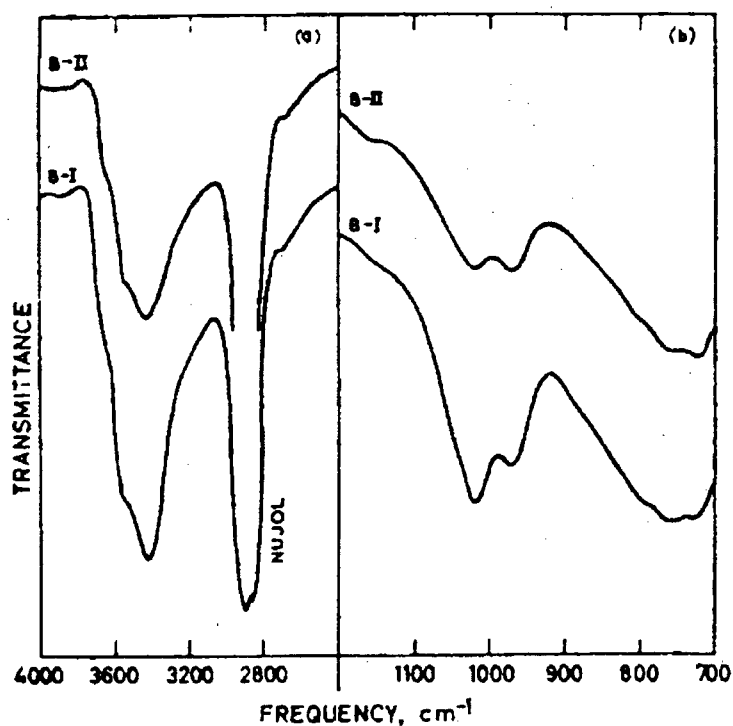


Figura 3.3 Espectro infravermelho da bayerita

(a) região de estiramento do OH

(b) região de deformação angular do OH

B-I = bayerita I, B-II = bayerita II.

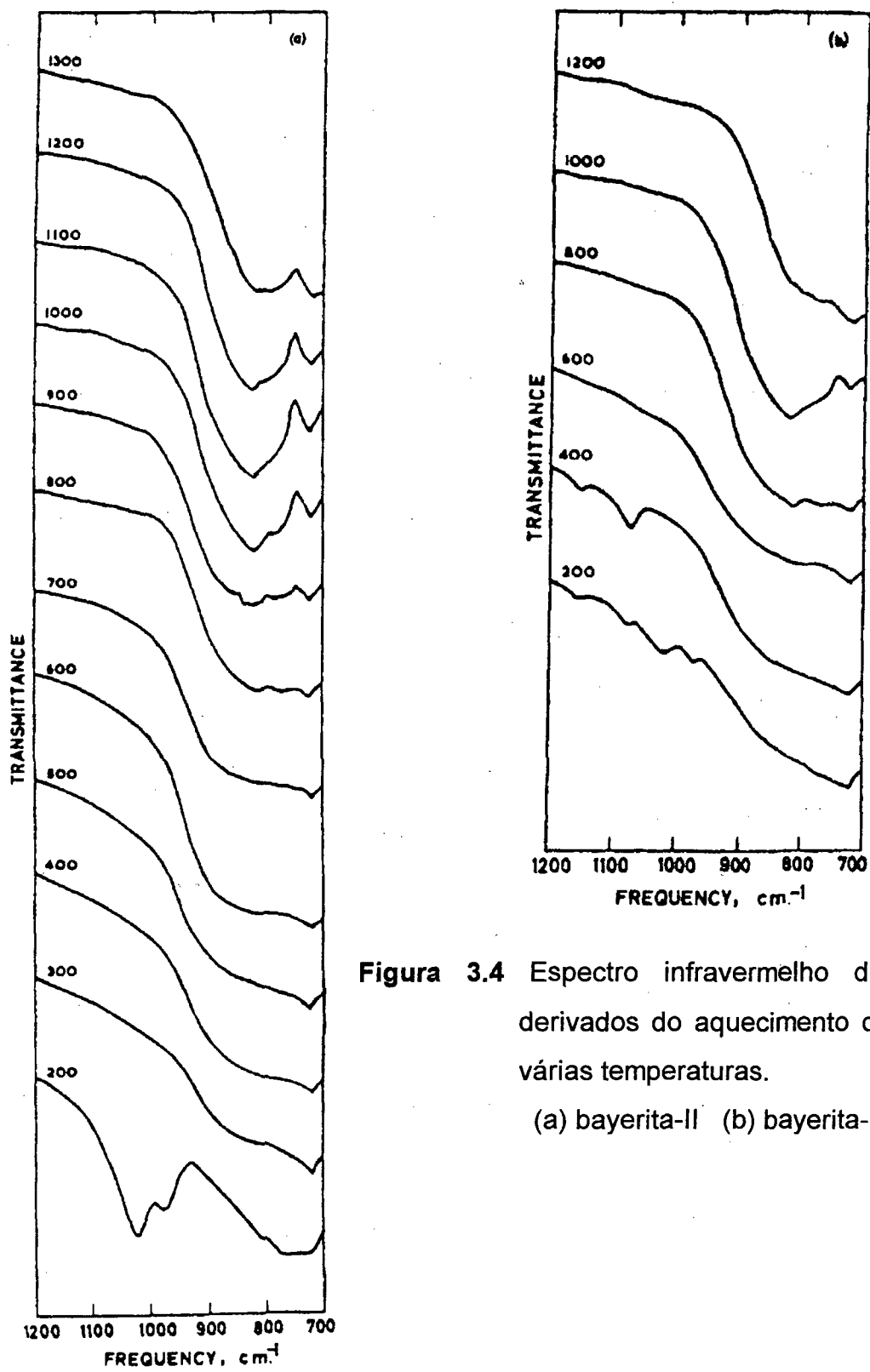


Figura 3.4 Espectro infravermelho dos produtos derivados do aquecimento da bayerita a várias temperaturas.

(a) bayerita-II (b) bayerita-I

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AUROUX, A., *Les Techniques Physiques d'Étude des Catalyseurs*, Éditions Technip, 1988, 824-878, Paris.
2. LEARY, J.J.; SKOOG, D. A., *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, 4^a Edição, 1992, E.U.A.
3. GARLAND, C.W.; SHOEMAKER, D.P., *Experiments in Physical Chemistry*, McGraw-Hill Kogakusha Ltd., Second Edition, 1967, Tokyo.
4. BEEBE, J.M.; HEINEMAN, W.R.; SAWYER, D.T., *Chemistry Experiments For Instrumental Methods*, John Wiley & Sons, 1984, E.U.A.
5. SATO, T., *J. Appl. Chem.*, 12, 553-556, 1962.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

1. ANÁLISE TÉRMICA DOS SÓLIDOS PREPARADOS

As aluminas preparadas a diferentes pH, foram submetidas as análises de DSC e TGA. As figuras 4.1 à 4.5 mostram as análises de TGA e DTGA para as aluminas não calcinadas. Na sequência, as figuras 4.6 à 4.11 mostram as análises de DSC para as mesmas amostras não calcinadas. No item 1.2, as figuras 4.12 a 4.16 mostram a TGA e a DTGA para as amostras calcinadas, enquanto que a figura 4.17 mostra o DSC para estas mesmas amostras.

1.1. Amostras não calcinadas

Pelos termogramas DTGA mostrados nas Fig. 4.5 e 4.2, observa-se um pico a 45,08°C para a alumina preparada a pH 11,50 e um pico a 53,83°C para aquela preparada a pH 10,00. Estes picos são atribuídos á dessorção da água fisicamente adsorvida sobre a alumina. As demais amostras mostram nas Fig. 4.1, 4.3 e 4.4, picos de dessorção cujas temperaturas encaixam-se no intervalo entre as duas amostras citadas acima.

Observa-se no entanto, que para a amostra preparada a pH 11,50, o DTGA mostra (Fig. 4.5) dois picos referentes a perda de água adsorvida fisicamente; um menor a 45,08°C e outro mais expressivo a 69,01°C. Este segundo pico poderia ser atribuído a água adsorvida fisicamente dentro dos poros do sólido, uma vez que esta amostra foi preparada a um pH maior que as demais o que resultaria num sólido de maior superfície e de maior microporosidade. Uma outra explicação possível seria a existência de dois tipos distintos de poros, isto é, poros com diferentes diâmetros, o que causaria a dessorção a duas diferentes temperaturas.

No tocante ao efeito térmico envolvido na dessorção física, observa-se através do DSC (Fig. 4.6 a 4.10), que os calores de dessorção estão numa faixa compreendida entre 30,0 cal/g para a alumina preparada a pH 10,00 (Fig. 4.7) e 38,5 cal/g para a alumina preparada a pH 9,60 (Fig. 4.6). Os demais calores de dessorção encaixam-se neste intervalo. Estas grandezas estão dentro dos valores atribuídos para a dessorção física citados na literatura¹.

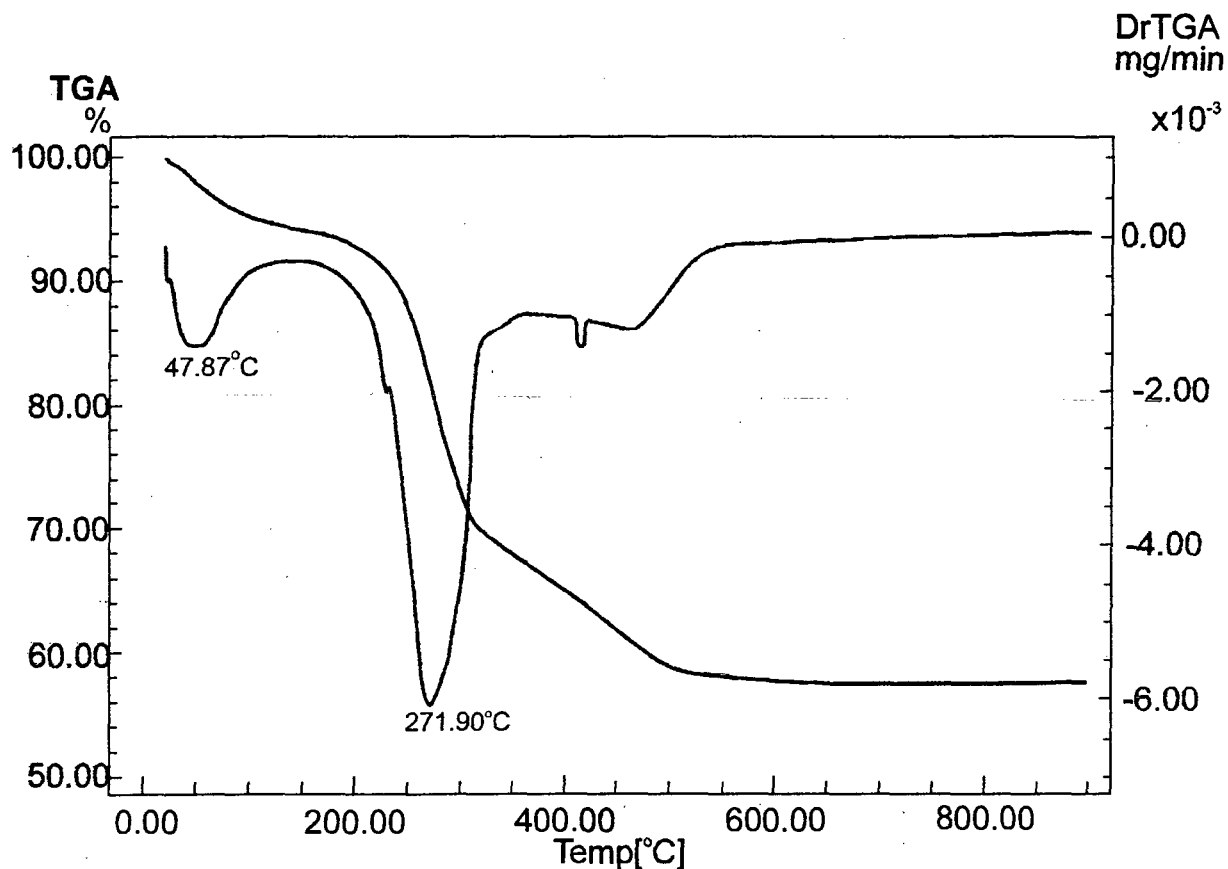


Figura 4.1 TGA e DTGA para a amostra não calcinada preparada no pH 9,60.

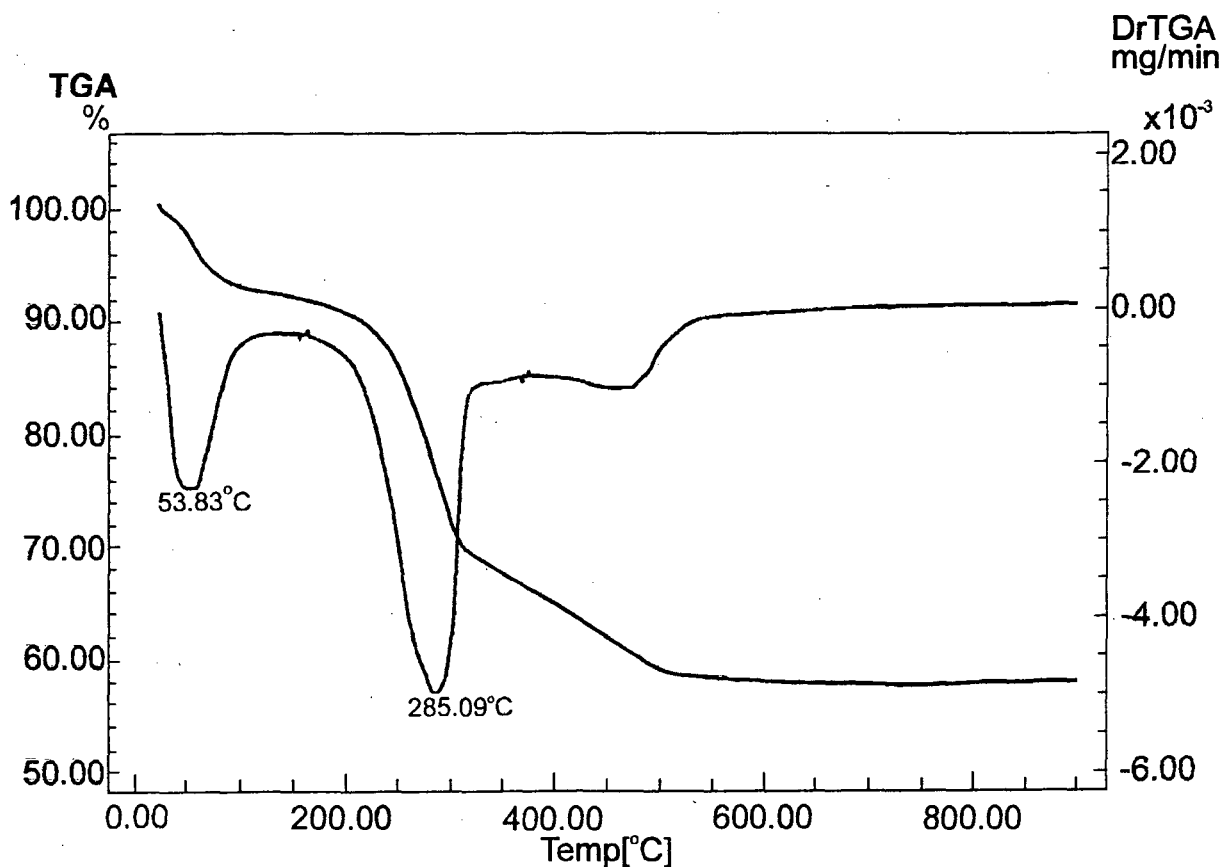


Figura 4.2 TGA e DTGA para a amostra não calcinada preparada no pH 10,00.

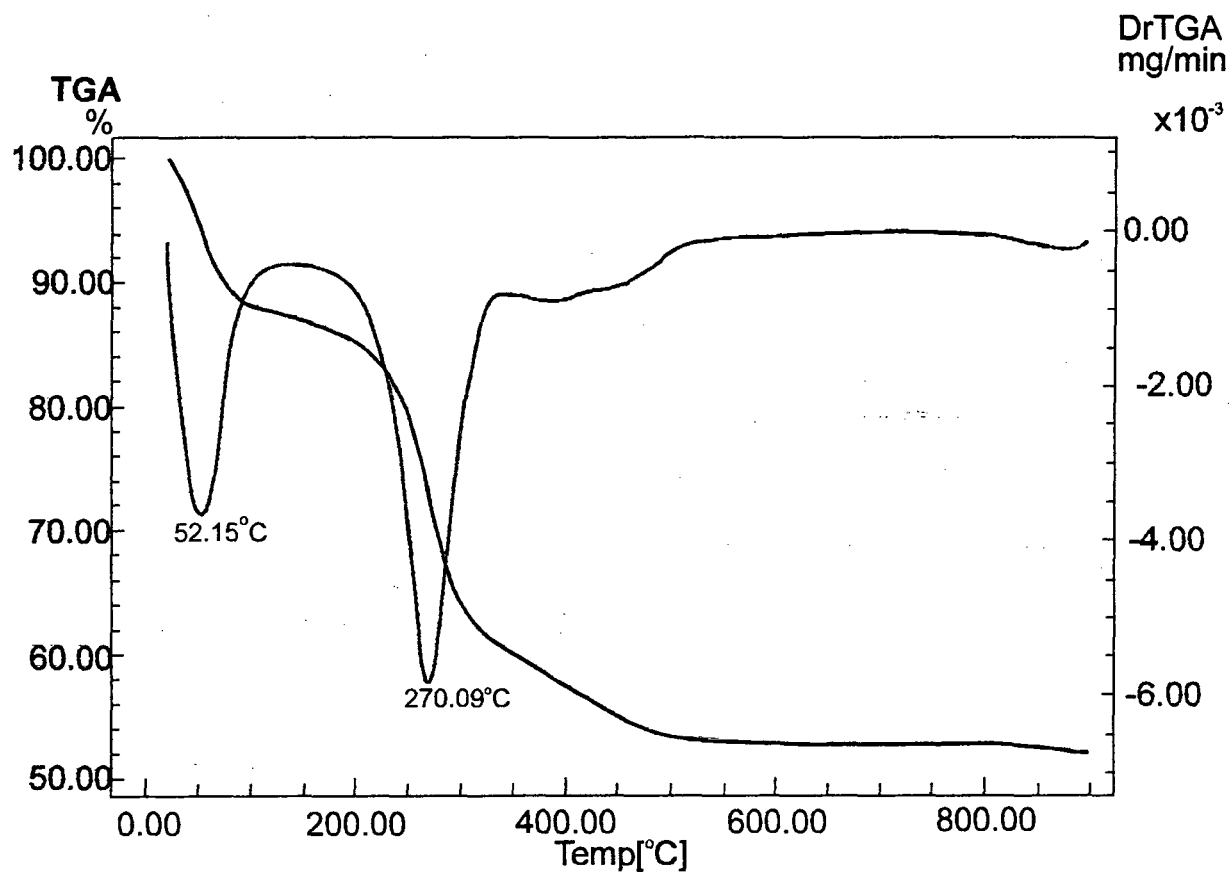


Figura 4.3 TGA e DTGA para a amostra não calcinada preparada no pH 10,35.

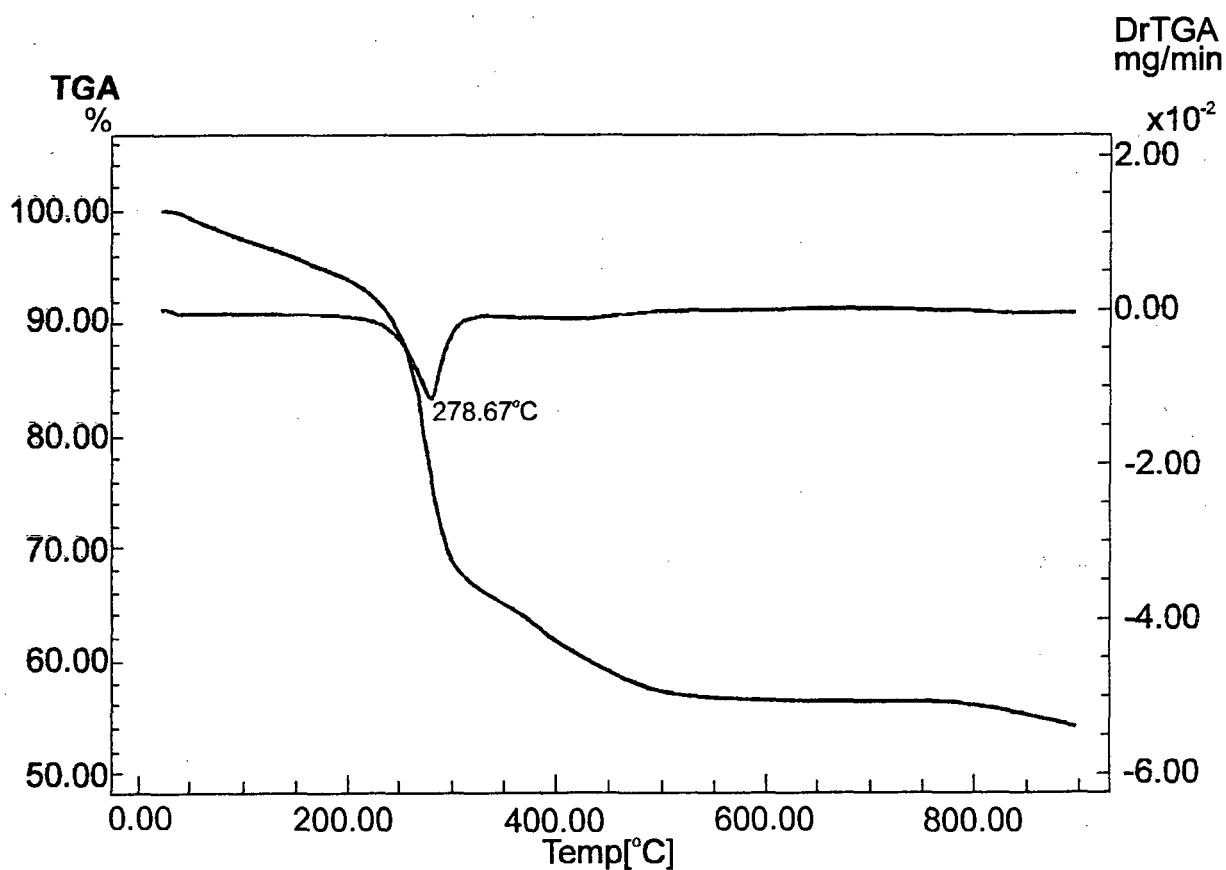


Figura 4.4 TGA e DTGA para a amostra não calcinada preparada no pH 10,82.

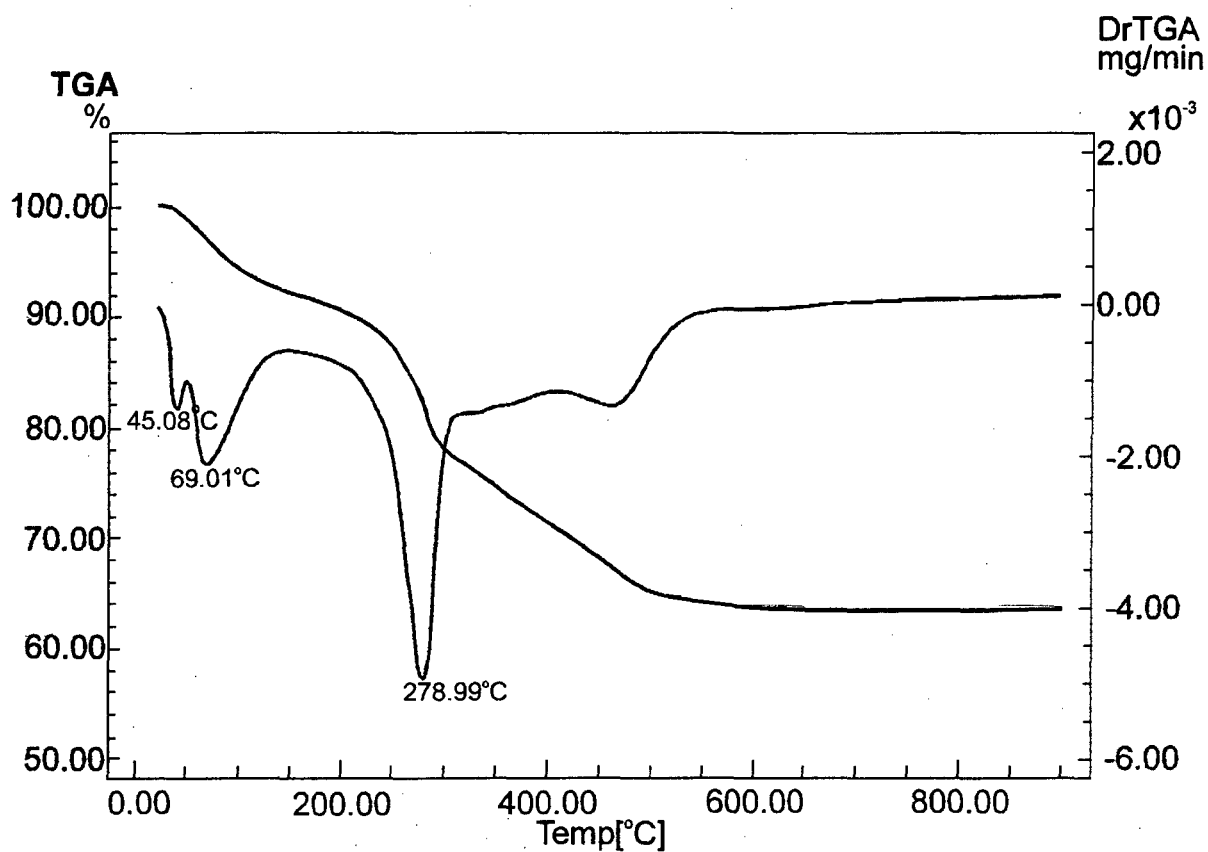


Figura 4.5 TGA e DTGA para a amostra não calcinada preparada no pH 11,50.

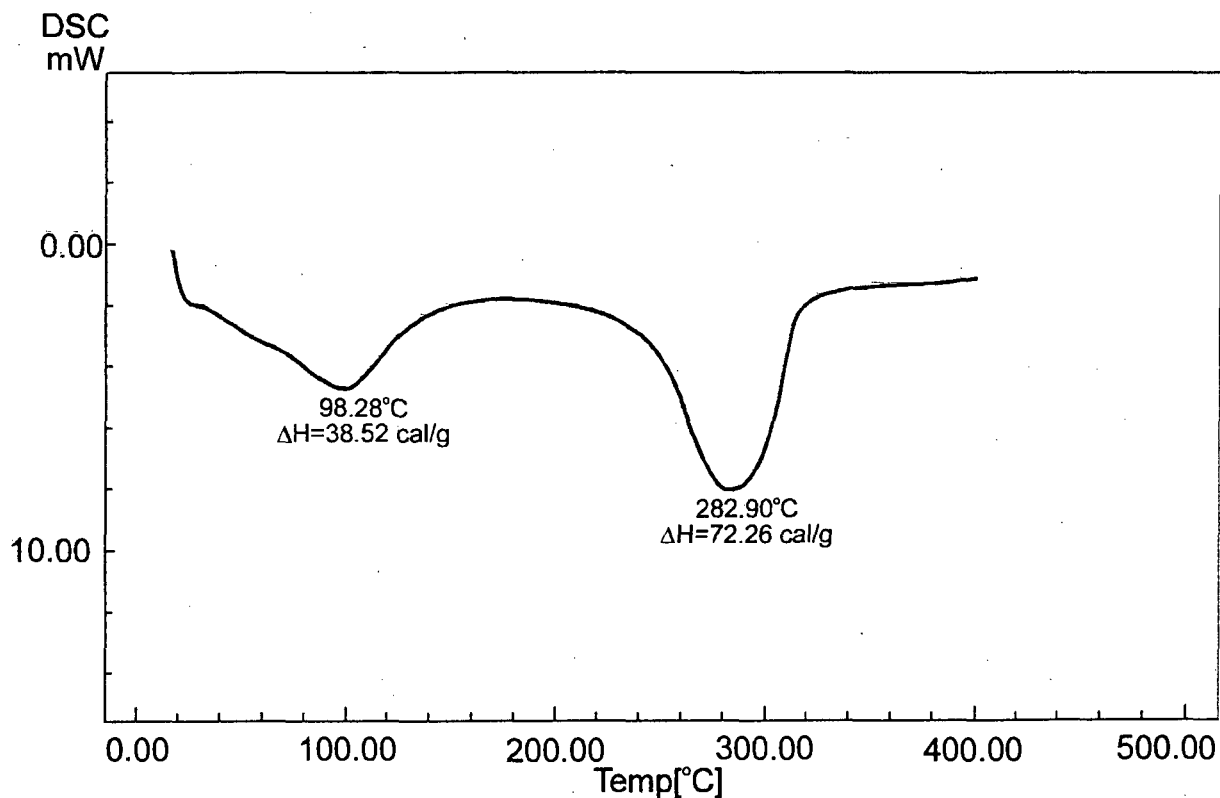


Figura 4.6 DSC para a amostra não calcinada preparada no pH 9,60.

Após a dessorção da água fisicamente adsorvida, os termogramas DTGA mostram para todas as amostras, um segundo pico de dessorção numa temperatura de aproximadamente $277 \pm 5^\circ\text{C}$ atribuído a água quimicamente adsorvida sobre o sólido. A perda percentual de matéria (H_2O) em todas as amostras nesta etapa, ficou na faixa de 29 a 39 %.

As aluminas preparadas a pH 9,60 ;10,00 e 11,50 foram submetidas a etapa de lavagem. Enquanto que as amostras preparadas a pH 10,35 e 10,82 não sofreram esta etapa. Ao analisar-se os resultados de DSC para as cinco amostras observa-se uma substancial diferença em função da presença ou ausência da etapa de lavagem. Assim, para as aluminas lavadas após o processo de envelhecimento (Fig. 4.6, 4.7 e 4.10) observa-se um efeito endotérmico da ordem de 60 a 80 cal/g atribuído à dessorção química. Por outro lado, para as aluminas não lavadas após o envelhecimento, os termogramas (Fig. 4.8 e 4.9) mostram na mesma temperatura de $277 \pm 5^\circ\text{C}$, um efeito endotérmico e um efeito exotérmico simultaneamente.

Segundo Trimm et al. ², a operação de lavagem das aluminas elimina o material amorfo, isto é, o material não cristalizado durante o processo de envelhecimento. Ao não proceder-se a etapa de lavagem para as aluminas preparadas a pH 10,35 e 10,82 este material amorfo permanece na amostra. Segundo Le Page ³, ao proceder-se o tratamento hidrotérmico da amostra, uma das transformações possíveis é:



onde X é a diferença de composição e Q é a exotermicidade devido a transformação cristalina. Então, observa-se nos termogramas para estas duas aluminas (Fig. 4.8 e 4.9), na temperatura acima indicada, um efeito térmico muito inferior (-4,36 cal/g para a amostra preparada a pH 10,82 e -14,91 cal/g para a amostra preparada a pH 10,35) aos observados para a dessorção química das outras amostras, indicando claramente através destes valores e da forma dos picos, a competição entre os dois efeitos térmicos antagônicos.

A transformação cristalina que ocorre seria possivelmente, ainda segundo Le Page ², a passagem do material amorfo (pseudoboehmita) para bayerita.

É sabido que as transformações alotrópicas no estado sólido são dependentes da velocidade com que o sólido é aquecido. Durante todo o tratamento de DSC das nossas amostras, empregamos uma rampa de aquecimento de 10°C/min.

Observando-se os termogramas de DSC para as aluminas não calcinadas na faixa acima de 400° a 700°C, observa-se uma não regularidade na linha de base. Na verdade, nesta faixa de temperatura, e principalmente na faixa de 600° a 700°C deveria-se observar a transformação da bayerita para η - ou γ -alumina. Suspeitando que as irregularidades apresentadas nos termogramas fossem consequência desta transformação e que não encontrávamos picos bem definidos, em virtude da rampa de aquecimento, procedemos a análise de DSC da amostra preparada a pH 11,50 com rampa de aquecimento de 2°C/min. No termograma obtido (Fig. 4.11), verifica-se a descida da linha de base a 700°C indicando a transformação esperada. Infelizmente, por limitações da própria técnica instrumental, não pudemos atingir temperaturas superiores a 700°C. Por outro lado, o que nos dá convicção da transformação polimórfica é o fato da análise de TGA para a mesma alumina não calcinada preparada a pH 11,50 (Fig. 4.5) não acusar nenhuma perda de massa na temperatura de 700°C, ou seja, o efeito térmico acusado pelo DSC é realmente devido a transformação polimórfica: bayerita \rightarrow η/γ -alumina.

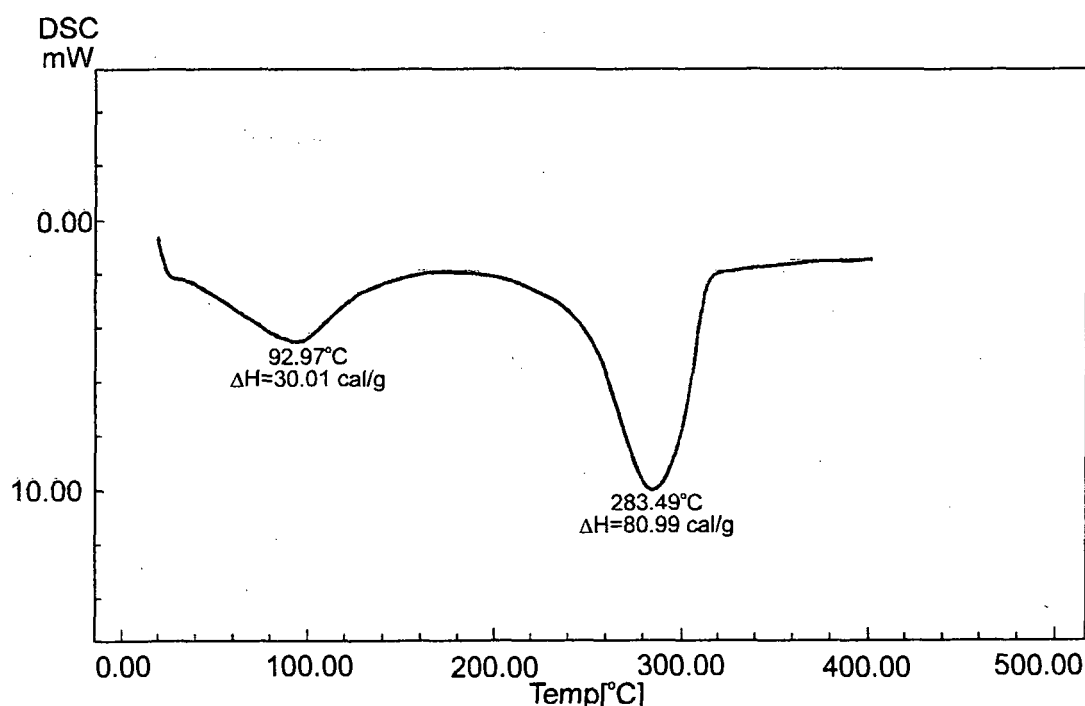


Figura 4.7 DSC para a amostra não calcinada preparada no pH 10,00.

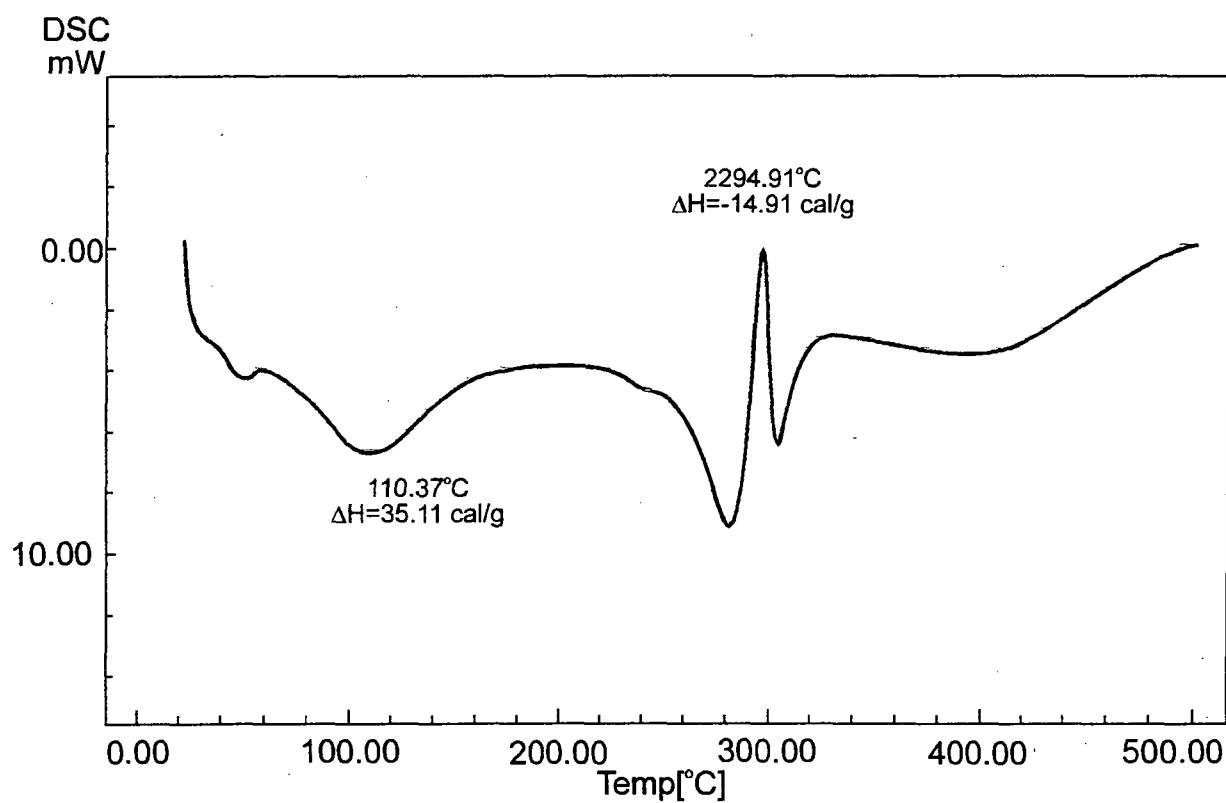


Figura 4.8 DSC para a amostra não calcinada preparada no pH 10,35.

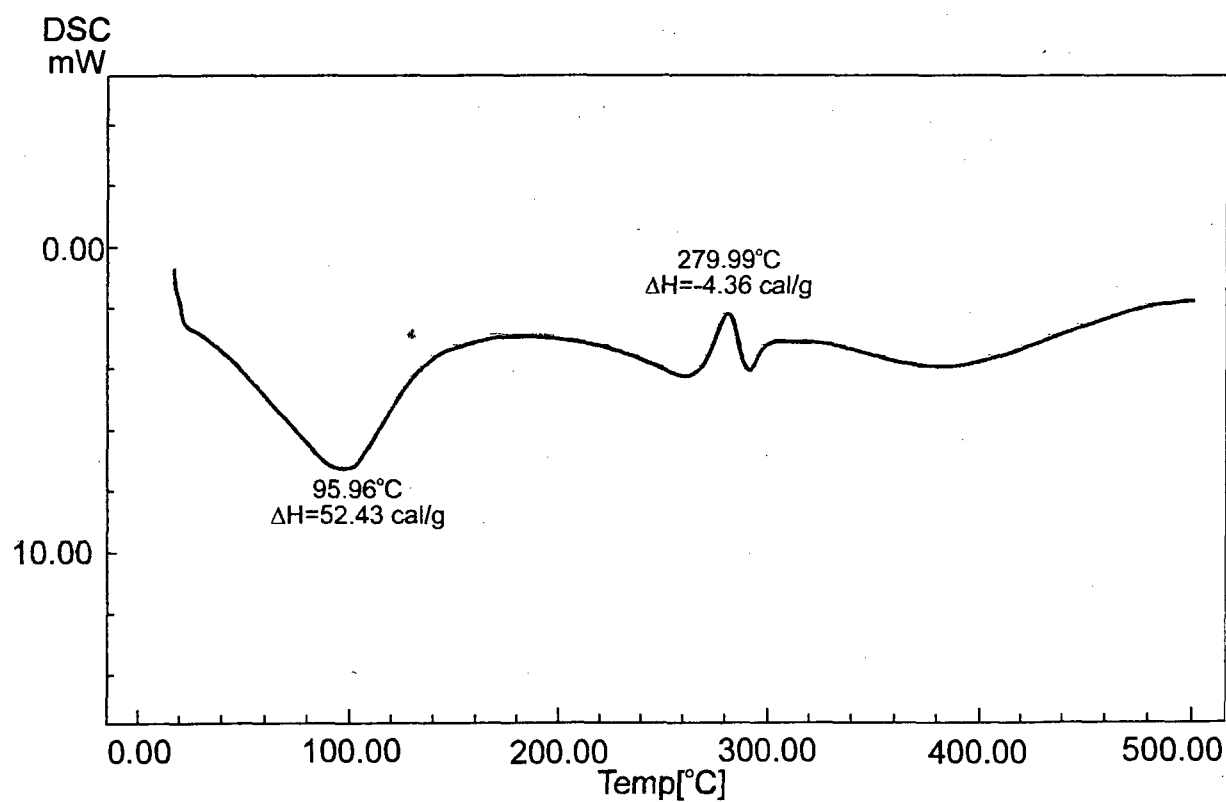


Figura 4.9 DSC para a amostra não calcinada preparada no pH 10,82.

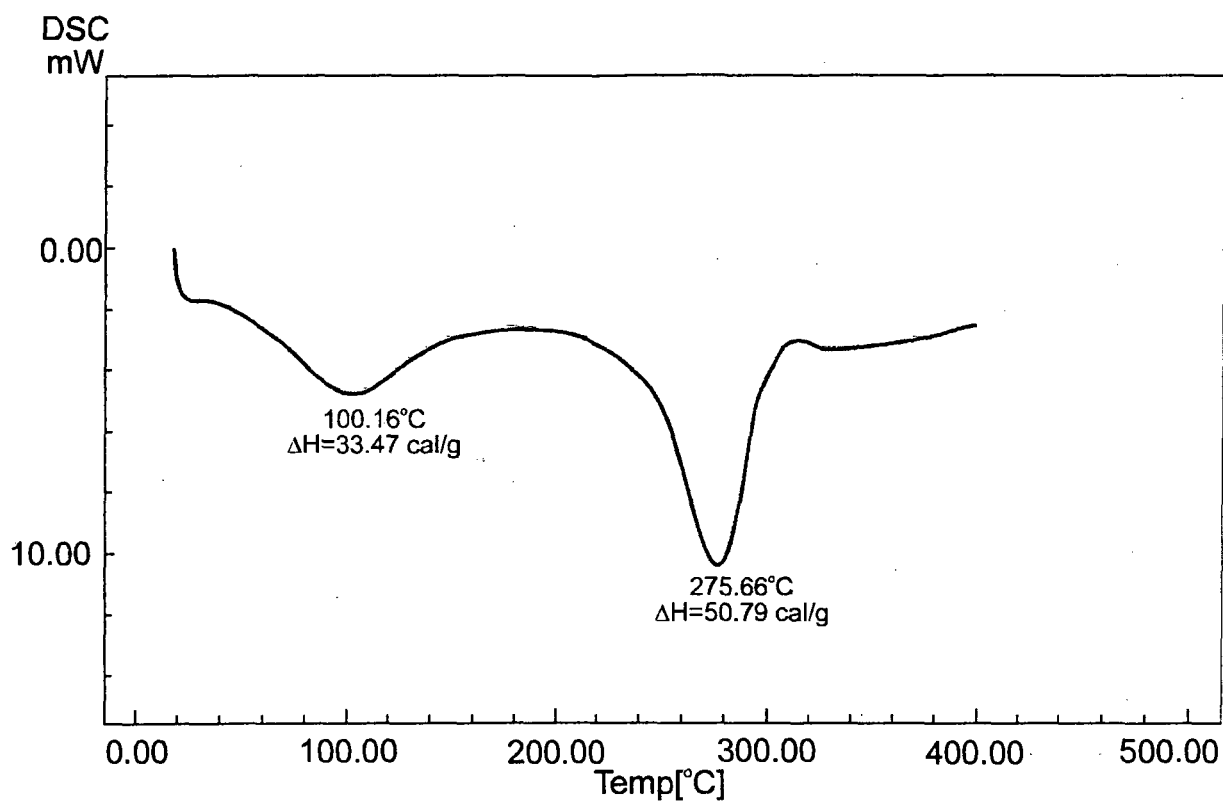


Figura 4.10 DSC para a amostra não calcinada preparada no pH 11,50.

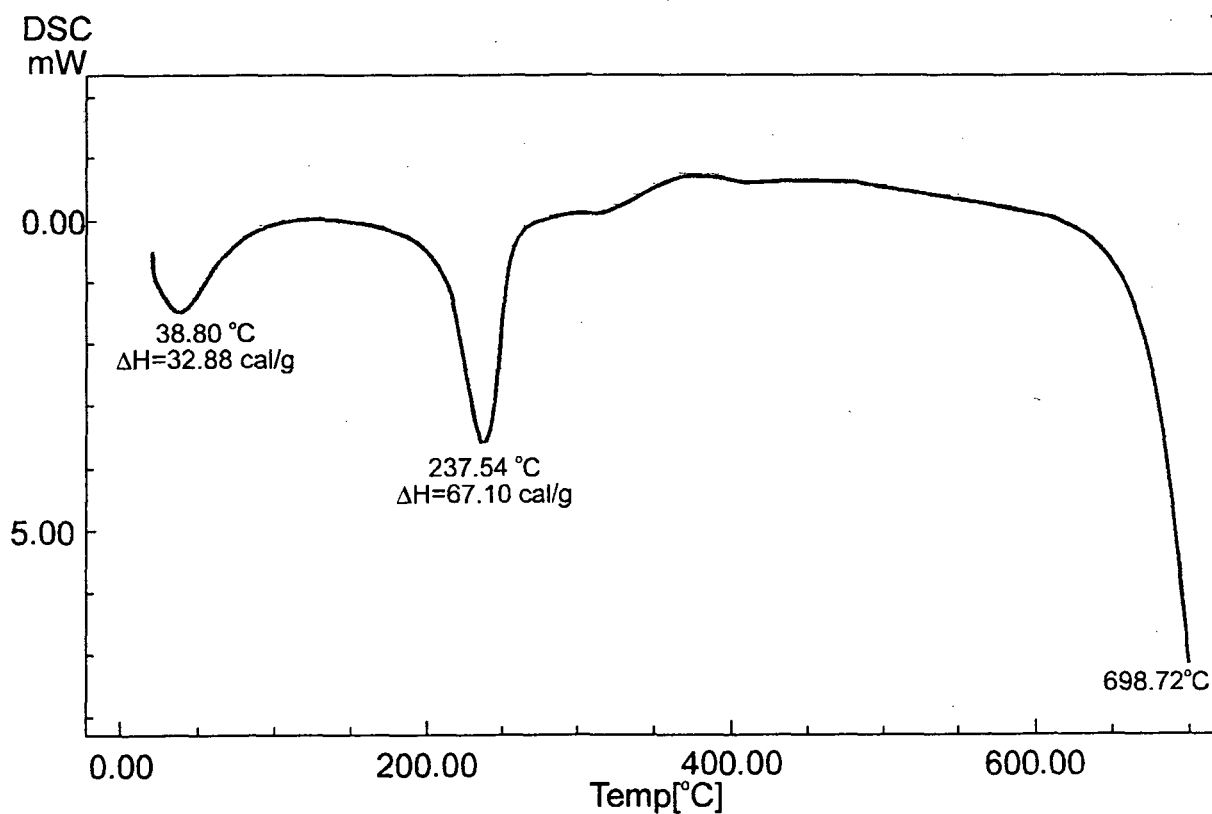


Figura 4.11 DSC para ANC pH 11,50 numa taxa de aquecimento de 2°/min.

1.2. Amostras Calcinadas.

Ao calcinar-se as amostras (600°C) promove-se as modificações estruturais e texturais, isto é, as modificações da composição e da morfologia dos sólidos, passíveis de ocorrerem. Como consequência, observa-se nos termogramas DTGA (Fig. 4.12 a 4.16) um único efeito térmico, no intervalo de temperatura de 25 a 100°C, caracterizando a perda de água adsorvida fisicamente sobre as amostras.

Através do termograma DSC do conjunto das aluminas (Fig. 4.17) observa-se um único pico endotérmico com efeito térmico em cal/g no intervalo de 63 a 103. Atribui-se esta variação, possivelmente, às diferenças texturais das aluminas devido aos diferentes pH nos quais elas foram preparadas.

Ao comparar-se os termogramas da aluminas calcinadas (Fig. 4.17) e não calcinadas (Fig. 4.06 a 4.10), é flagrante a diferença entre os mesmos. Enquanto que para as primeiras observa-se um único pico, devido a dessorção física, para as não calcinadas observa-se além da dessorção física, a dessorção química.

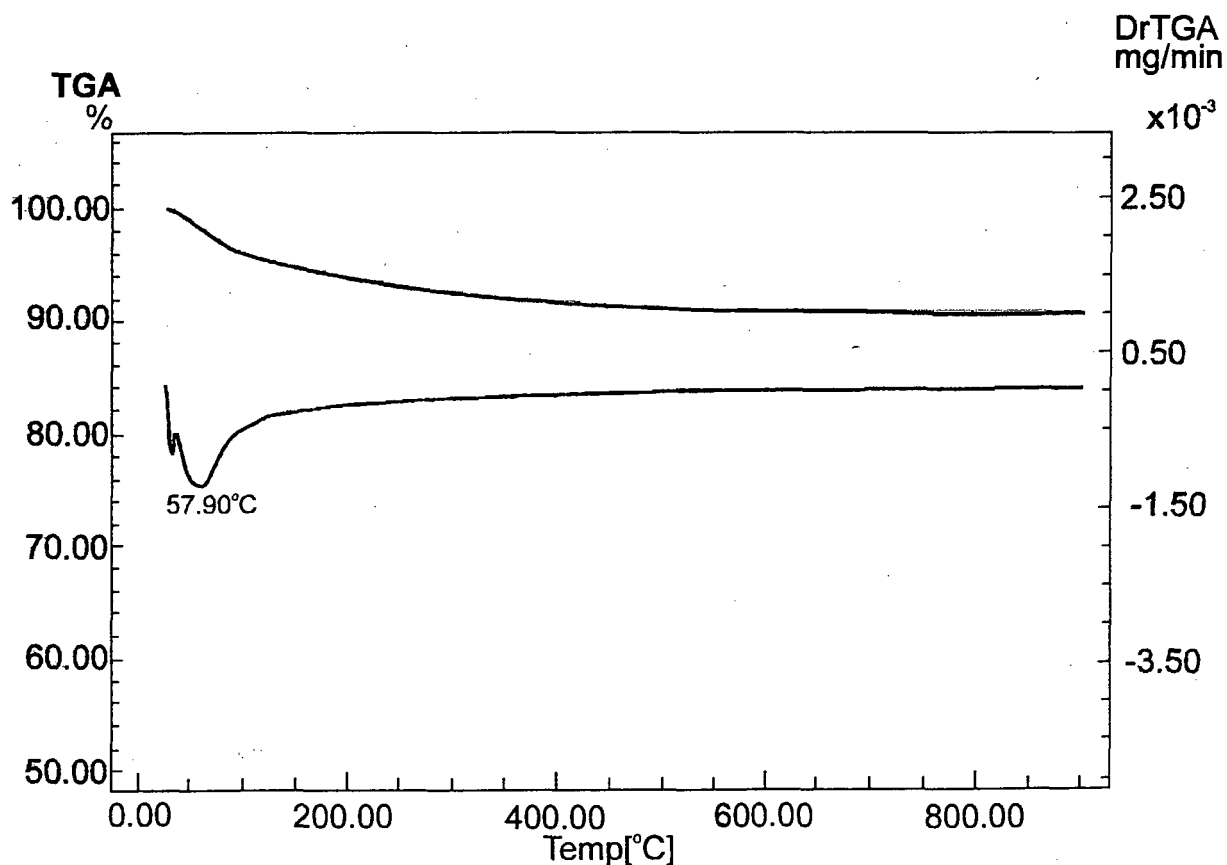


Figura 4.12 TGA e DTGA para a alumina preparada no pH 9,60.

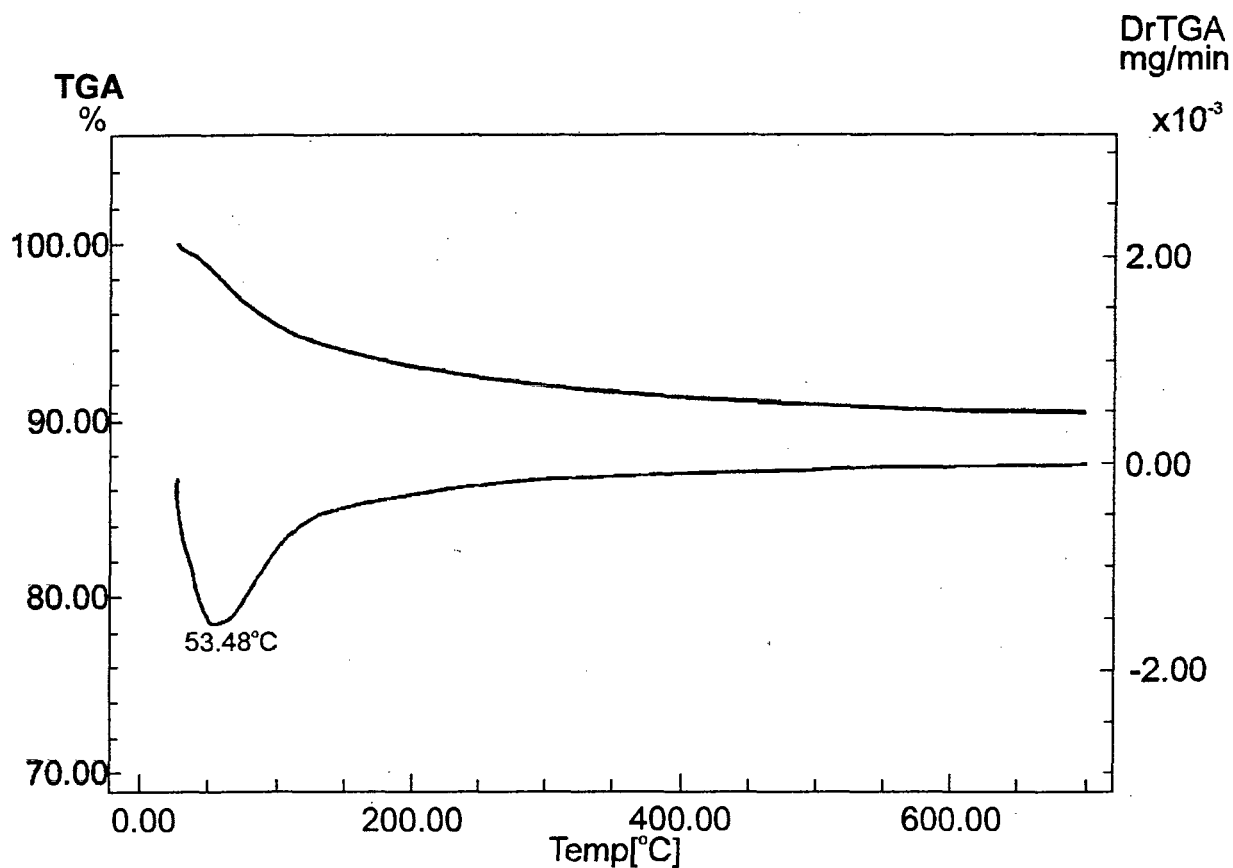


Figura 4.13 TGA e DTGA para a alumina preparada no pH 10,00.

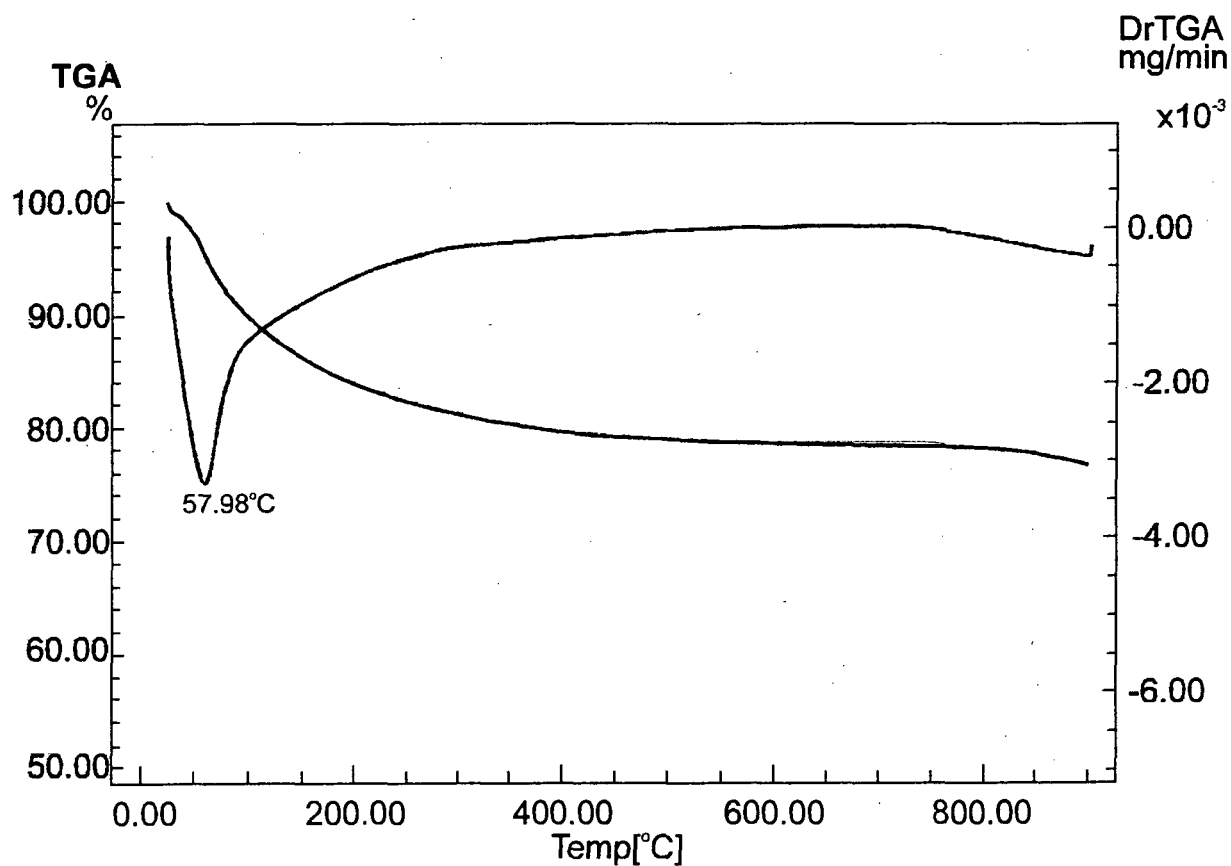


Figura 4.14 TGA e DTGA para a alumina preparada no pH 10,35.

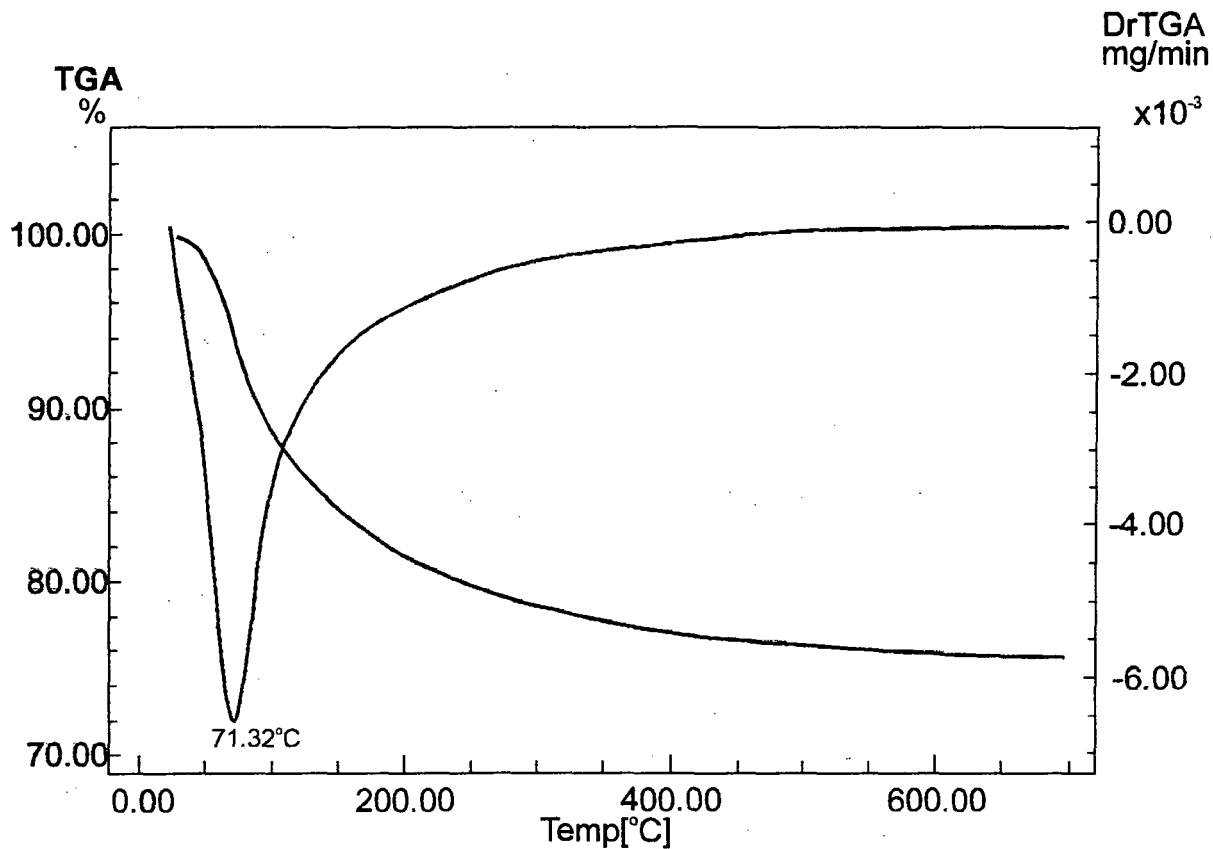


Figura 4.15 TGA e DTGA para a alumina preparada no pH 10,82.

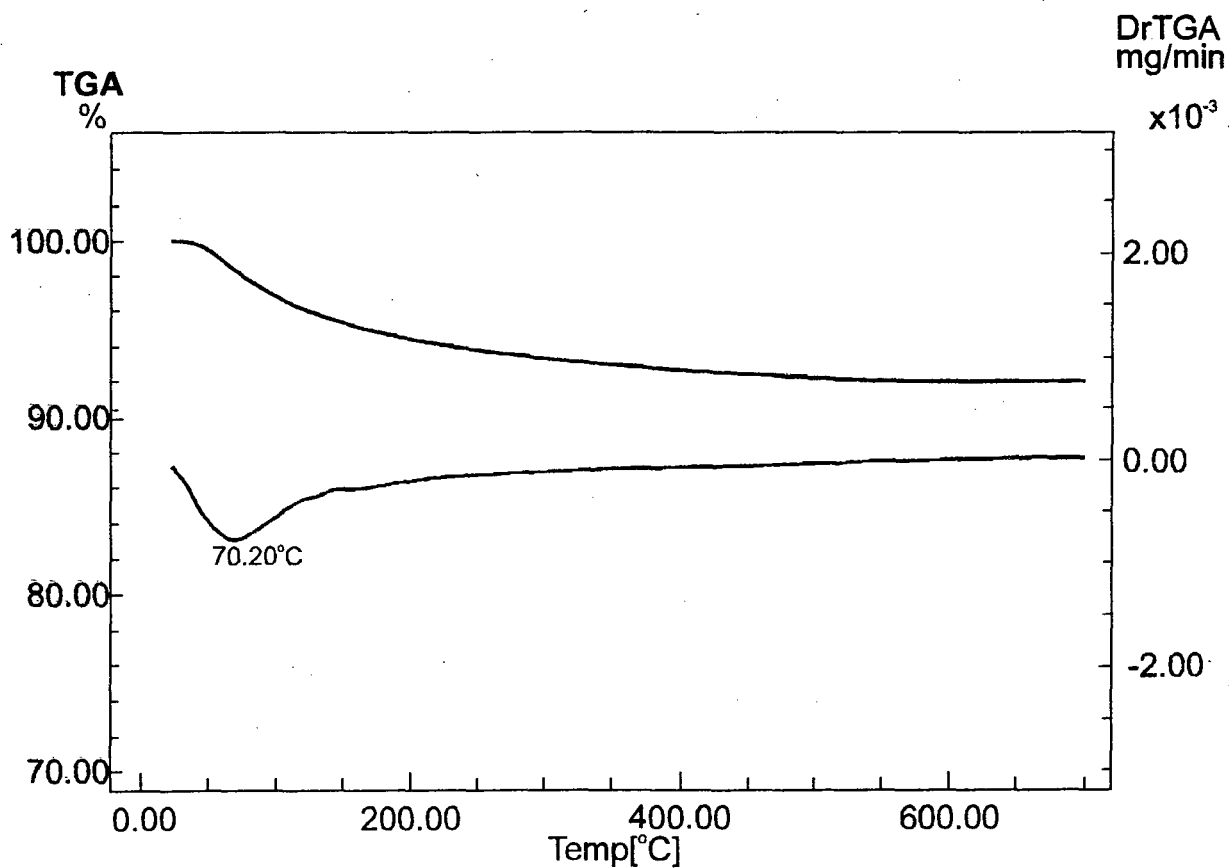


Figura 4.16 TGA e DTGA para a alumina preparada no pH 11,50.

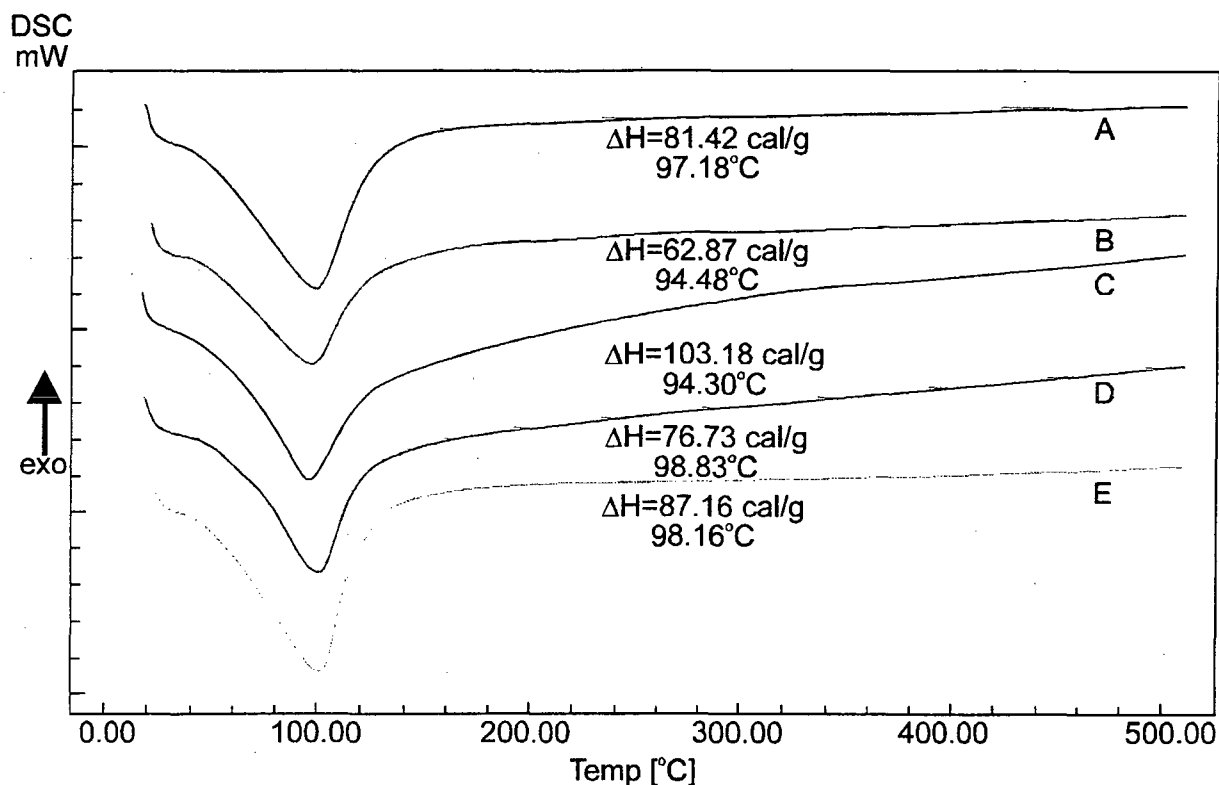


Figura 4.17 DSC das aluminas preparadas a diferentes pH's.

- A - AC pH 9,6;
- B - AC pH 10,0;
- C - AC pH 10,35;
- D - AC pH 10,82;
- E - AC pH 11,50.

1.3. Estudo do comportamento térmico da alumina impregnada com diferentes teores de óxido de cério.

Auroux et al. ⁴, prepararam catalisadores de alumina-óxido de boro com diferentes quantidades de óxido de boro. Eles estudaram o comportamento térmico e a estabilidade das amostras durante a desidratação usando a calorimetria diferencial de varredura.

Nos dois tipos de alumina utilizados (porosa e não porosa), eles observaram a diminuição da área superficial com o acréscimo de óxido de boro. No caso da alumina porosa, o B_2O_3 entra e preenche facilmente o volume do poro, e isto explica a grande diminuição na área superficial acima de 10 %, com um coincidente

crescimento de B_2O_3 cristalino. Para a alumina não porosa, a queda de 40 % na área superficial foi atribuída apenas a formação de grandes cristais de B_2O_3 .

Os autores constataram que o termograma é dependente da quantidade de óxido de boro. Um primeiro pico foi atribuído a perda de água fisicamente ligada a alumina, fácil de remover a baixa temperatura. Um outro pico seria a água fisicamente ligada ao óxido de boro ou bloqueada no volume do poro por impedimento estérico e portanto, menos fácil de ser removida. Estas constatações foram verificadas para os dois tipos de alumina: a porosa e a não porosa.

Com o objetivo de analisar a influência do teor de cério sobre as aluminas por nós preparadas, submetemos as amostras impregnadas à análises de DSC e TGA.

Ao analisar-se os termogramas de DSC para a alumina preparada a pH 10,00, com os teores de cério de 0, 5, 10 e 20 %, verifica-se um único pico de dessorção a baixas temperaturas (80-100°C), atribuído a dessorção da água fisicamente adsorvida sobre a alumina. Isto pode ser visto através da Fig. 4.18. Comportamento semelhante foi exibido pelas amostras preparadas a pH 10,82 e a pH 11,50 conforme pode ser visto nas Fig. 4.19 e 4.20.

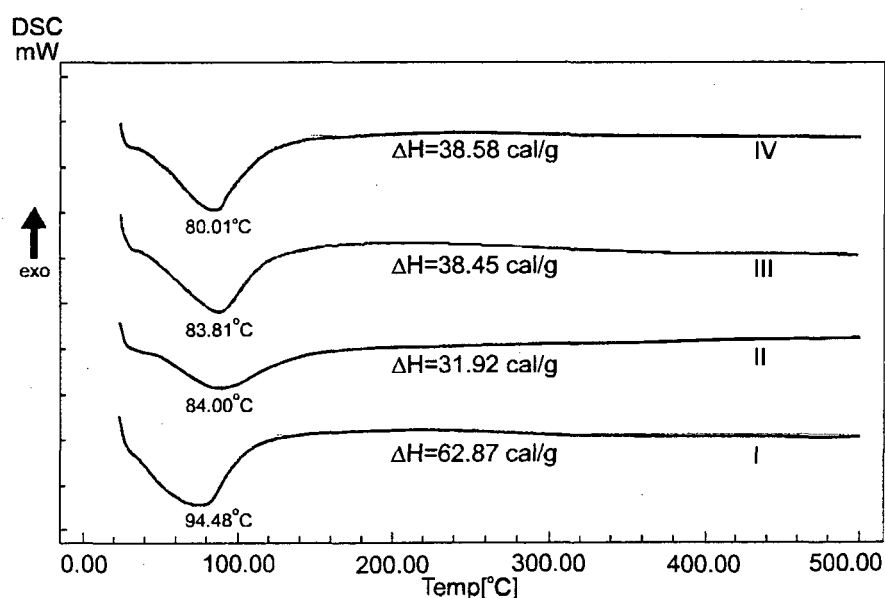


Figura 4.18 DSC para as aluminas preparadas no pH 10,00 e impregnadas com diferentes teores de CeO_2 .

- I - AC pH 10,00 pura.
- II - AC pH 10,00 + 5 % de Ce.
- III - AC pH 10,00 + 10 % de Ce.
- IV - AC pH 10,00 + 20 % de Ce.

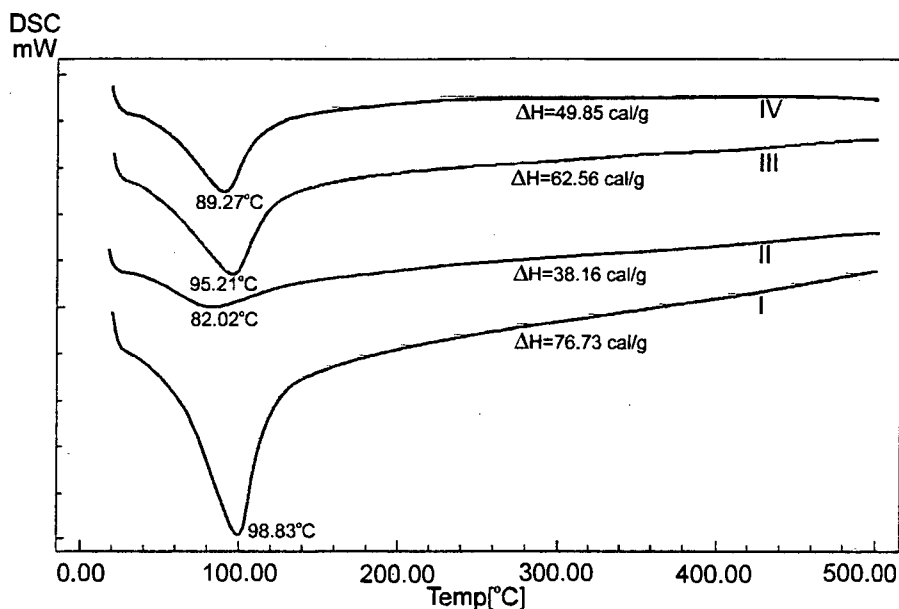


Figura 4.19 DSC para as aluminas preparadas no pH 10,82 e impregnadas com diferentes teores de CeO_2 .

- I - AC pH 10,82 pura.
- II - AC pH 10,82 + 5 % de Ce.
- III - AC pH 10,82 + 10 % de Ce.
- IV - AC pH 10,82 + 20 % de Ce.

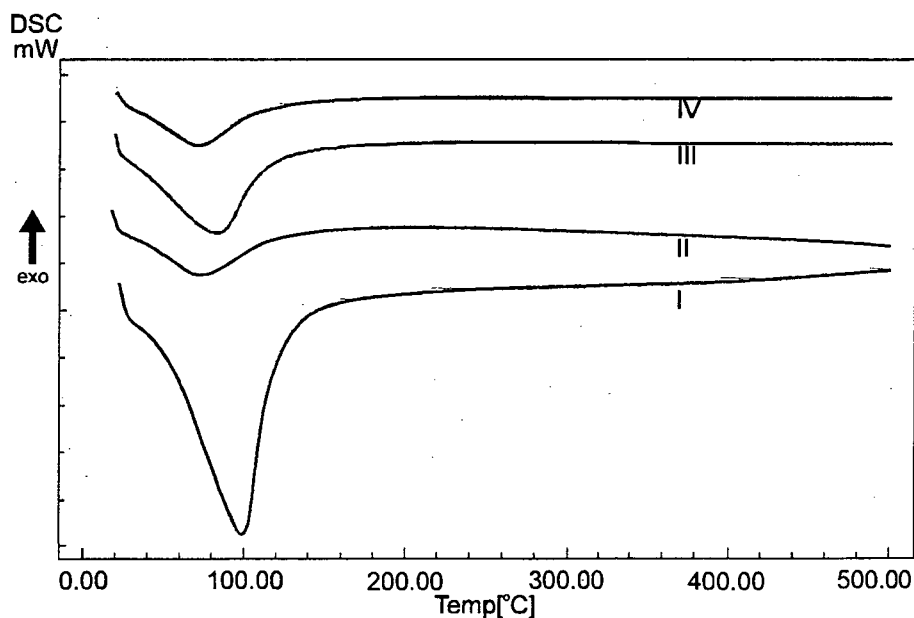


Figura 4.20 DSC para as aluminas preparadas no pH 11,50 e impregnadas com diferentes teores de CeO_2 .

- I - AC pH 11,50 pura;
- II - AC pH 11,50 + 5% Ce;
- III - AC pH 11,50 + 10% Ce;
- IV - AC pH 11,50 + 20%Ce.

Na figura 4.21 é apresentado o gráfico da variação de entalpia de vaporização da água adsorvida fisicamente sobre as aluminas preparadas a pH 10,00: 10,82 e 11,50, impregnadas com diferentes teores de CeO_2 . Observa-se uma dependência do calor de vaporização em função do teor de CeO_2 .

Os altos valores de ΔH_{vap} para as amostras puras pode ser explicado pela alta área superficial das aluminas, o que conduz a uma superfície fortemente hidroxilada. Entretanto, com a deposição de 5% de óxido de cério, a área superficial livre diminui, devido a vedação de alguns poros e a uma fina dispersão do CeO_2 ; como consequência, o ΔH_{vap} também diminui. A 10% de óxido de cério, as partículas finamente dispersas de óxido de cério tendem a se aglomerar, resultando em uma média liberação da área superficial livre da alumina; com isto, observa-se um ligeiro aumento do valor de ΔH_{vap} . A 20 % de óxido cério, a formação de camadas extras deste óxido cristalino provoca uma diminuição na área superficial da alumina, têm-se então, além dos poros vedados, uma restrição muito maior da área livre, o que diminui ainda mais a interação água-alumina, resultando na maior diminuição do ΔH_{vap} .

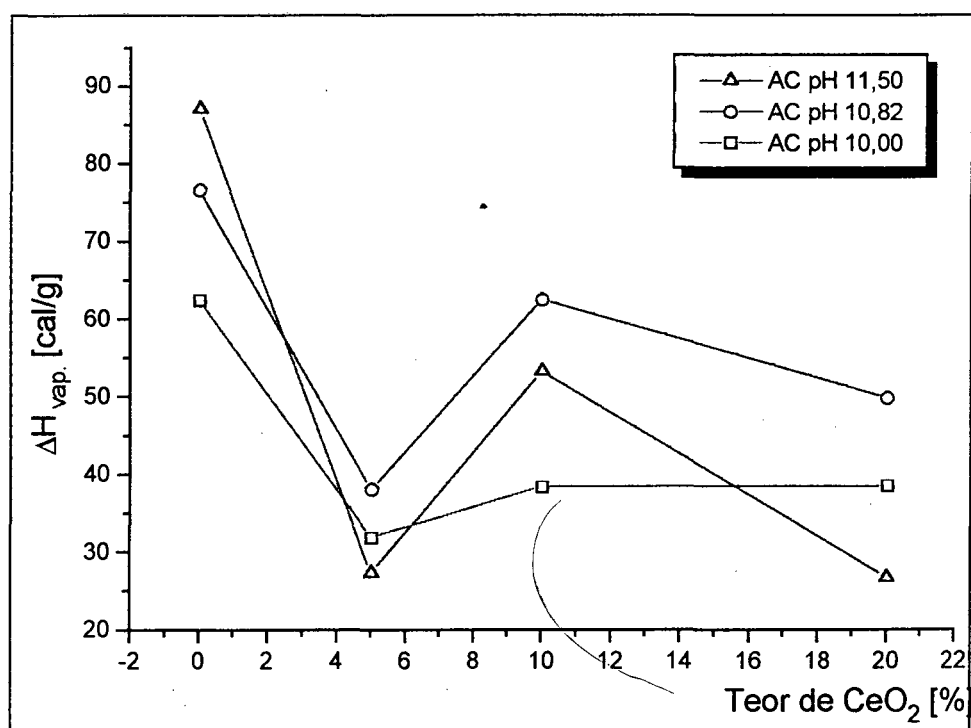


Figura 4.21 Variação do ΔH_{vap} em função do teor de óxido de cério.

No tocante as análises de DTGA, observa-se para a alumina preparada a pH 10,82, na região de dessorção física, uma substancial diferença entre a alumina não impregnada e as impregnadas (Fig. 4.22). No intervalo de temperatura de 40 a 90°C existem três pequenos picos distintos para as aluminas impregnadas com teores de 5, 10 e 20 % de cério. O pico de menor temperatura seria resultante da água fisicamente adsorvida sobre a alumina, portanto fácil de ser removida a baixas temperaturas. O pico de temperatura intermediária seria atribuído a água fisicamente adsorvida sobre o CeO_2 ; e o último pico seria resultante da água bloqueada no volume dos poros, devido ao impedimento estérico, sendo conseqüentemente, menos fácil de ser removida.

Para as aluminas preparadas a pH 10,00 e 11,50 os termogramas DTGA (não apresentados) parecem indicar a presença dos mesmos três picos; no entanto, o fenômeno, nestas, não está tão definido como para a alumina preparada a pH 10,82.

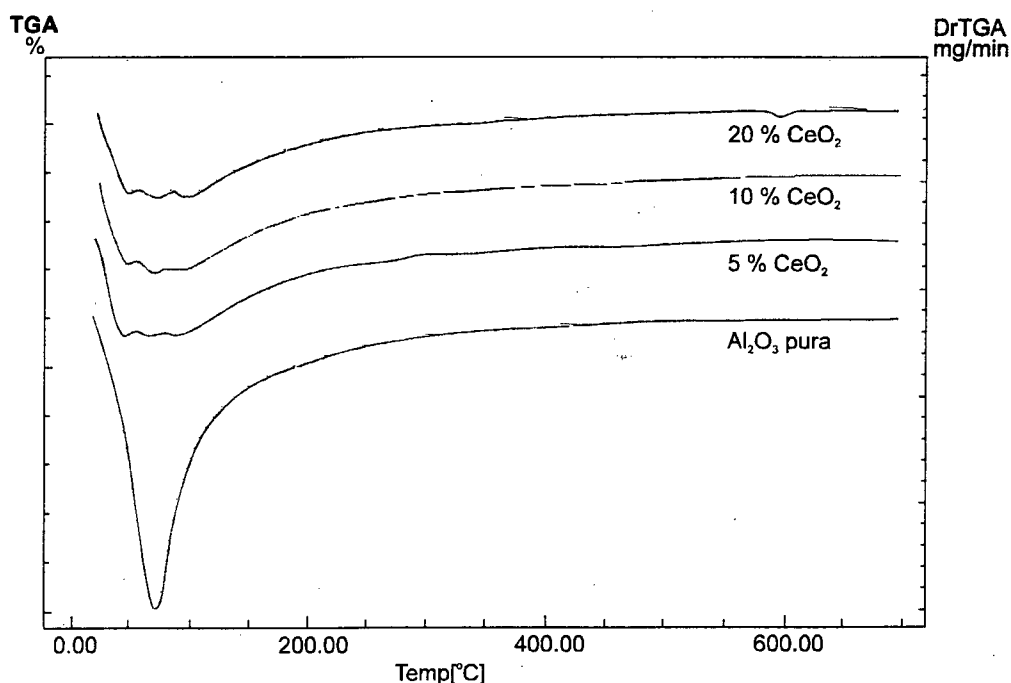


Figura 4.22 DTGA para a série AC pH 10,82 impregnada com diferentes teores de óxido de cério.

Temperatura dos picos:

Al_2O_3 pura 71,32 °C; **5% Ce** 45,81 °C; 64,10 °C; 85,87 °C;

10% Ce 44,84 °C; 67,58 °C; 90,00 °C; **20% Ce** 45,79 °C; 67,38 °C; 87,21 °C.

1.4 Estudo da área superficial das aluminas determinadas pelo método BET.

A figura 4.23 mostra a dependência da área superficial em função do teor de cério para as aluminas calcinadas preparadas a pH 10,00; 10,82 e 11,50.

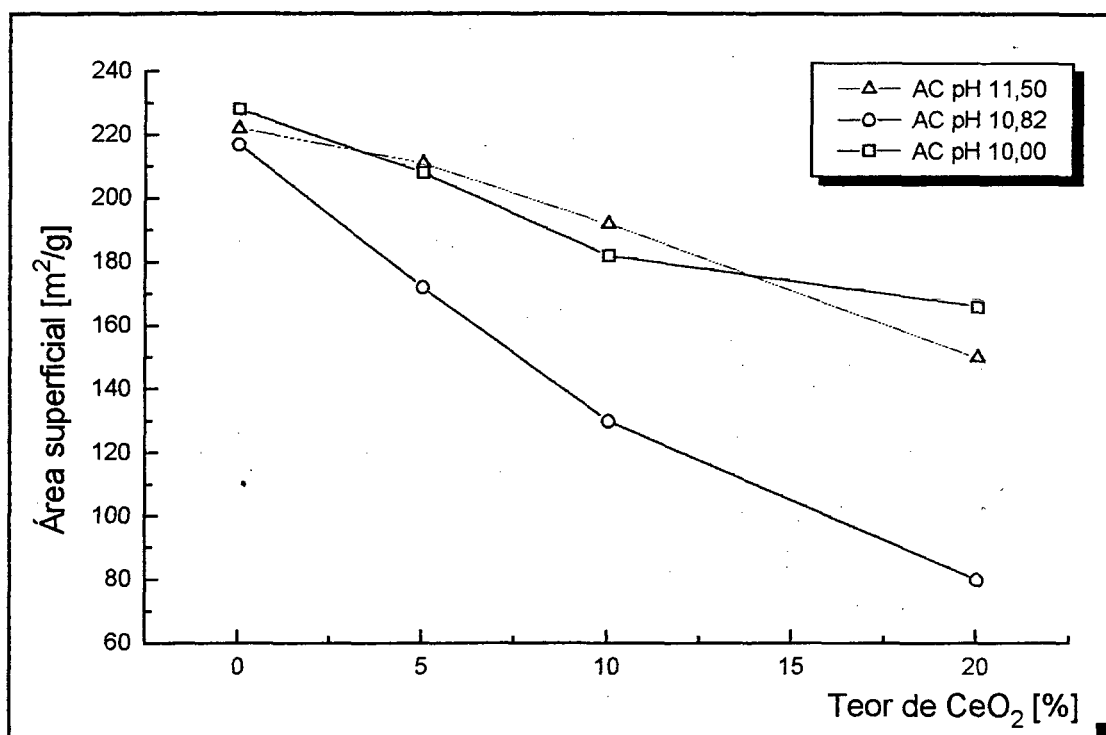


Figura 4.23 Variação da área superficial em função do teor de cério para aluminas calcinadas.

Para as três amostras puras (0% CeO₂), não observa-se diferença significativa na área superficial, porém, com a deposição de óxido de cério, verificou-se uma diminuição linear da área superficial com o aumento do teor de cério. As amostras AC pH 10,00 e AC pH 11,50, que sofreram a etapa de lavagem após o envelhecimento, forneceram altas áreas superficiais mesmo com a deposição de óxido de cério, em contraste com a amostra AC pH 10,82 que não sofreu a etapa de lavagem, resultando então, em áreas superficiais muito mais baixas com a deposição do óxido de cério.

Verificou-se então que a etapa de lavagem é determinante na manutenção da área superficial da alumina.

2. ANÁLISE DOS SÓLIDOS POR INFRAVERMELHO

2.1. Estudo da estrutura das aluminas calcinadas e não calcinadas

As figuras 4.24 e 4.25 mostram o espectro FT-IV das amostras não calcinadas, preparadas em pH: 9,60; 10,00; 10,35, 10,82 e 11,50. A região apresentada na Fig. 4.24, de 2500 a 4000 cm^{-1} , é a região de estiramento do OH.

O primeiro aspecto a ser observado nesta figura é a diferença do perfil das bandas no espectro das amostras lavadas (Fig. 4.24 A, B e E) e não lavadas (Fig. 4.24 C e D). A diferença a ser observada é essencialmente a diminuição da resolução entre as bandas apresentadas pelas aluminas ANC pH 9,60 e ANC pH 10,00 (ambas lavadas) com aquelas apresentadas pelas aluminas ANC pH 10,35 e ANC pH 10,82, ambas não lavadas. No item 1.1 citou-se Trim² e Le Page³, segundo os quais o material não lavado seria a pseudoboehmita, enquanto que o lavado seria a bayerita. No artigo intitulado *Surface Characterization of Amorphous Alumina and Its Crystallization Products*, Abbattista et alli.⁵ atribuem a baixa resolução no espectro IV a fase pseudoboehmita da alumina, para esta mesma região do espectro. De maneira análoga, e conforme já havíamos concluído, através das análises termogravimétricas, atribuímos à baixa resolução do espectro das amostras ANC 10,35 e ANC 10,82 também a presença da fase pseudoboehmita, enquanto que nas demais a fase predominante seria a bayerita. Uma confirmação adicional de nossos resultados seria uma comparação entre os espectros apresentados na Fig. 4.24 e aquele apresentado para a bayerita na referência *Oxides and Hydroxides of Aluminum*, Alcoa Technical Paper nº 19⁶.

Na Fig. 4.25 tem-se o espectro na região de 1200 a 400 cm^{-1} . Entre 1200 e 900 cm^{-1} as bandas correspondem a deformação angular do OH e abaixo de 900 cm^{-1} aparece uma banda larga que pode ser atribuída ao estiramento do grupo AlOH. Nesta região do espectro, evidencia-se também uma diferença no perfil das

bandas entre as amostras lavadas (Fig. 4.25 A, B e E) e as amostras não lavadas (Fig. 4.25 C e D).

Cabe ainda fazer referência, nas figuras 4.24 e 4.25 E, espectro da ANC pH 11,50 à resolução intermediária entre as amostras lavadas e não lavadas. Esta alumina preparada a um pH mais elevado provavelmente apresenta uma fase não perfeitamente definida, a saber uma mistura de bayerita + fase amorfa (ver item 2.1 - Capítulo 02).

Depois de calcinadas, as aluminas (figuras 4.26 e 4.27) mostram uma banda aguda na região de 2500 a 4000 cm^{-1} devido aos grupos hidroxilas livres na superfície. Abaixo de 1000 cm^{-1} , a larga banda é devido a formação da η -alumina. Uma pequena banda a 1150 cm^{-1} para as amostras AC pH 10,35 e AC pH 10,82 é provavelmente devida a materiais amorfos. Deste modo, em analogia ao estudo de Sato⁵, as aluminas são uma mistura de γ - e η -alumina, considerando a temperatura de calcinação de 600°C.

A figura 4.28 referente a AC pH 11,50 por estar em uma escala de transmitância diferente das demais, foi colocada em separado, entretanto, todas as bandas indicam também a formação de η -alumina, conforme citado anteriormente.

A figura 4.29 mostra o espectro de infravermelho para a alumina calcinada, preparada a pH 10,00 pura e impregnada com três diferentes teores de cério. Na figura 4.29a) observa-se que a banda de estiramento do OH, que aparece em 3457 cm^{-1} para a alumina pura é cada vez mais deslocada para a direita no espectro a medida que aumenta o teor de cério. Por outro lado na figura 4.29b) observa-se a banda de deformação angular do OH que também sofre um deslocamento para a direita quando passa-se da alumina pura para a alumina impregnada. Ainda nesta mesma figura 4.29b) pode-se atribuir o ombro por volta de 900 cm^{-1} como sendo devido a interação O-Ce-O que é de certa maneira sobreposto a interação similar Al-O-Al, sendo portanto, extramente difícil atribuir com certeza esta banda a um destes dois fatos.

O que ressalta destas análises da alumina impregnada é que ambas as bandas referentes ao OH sofrem deslocamento que atribui-se a presença do óxido de cério sobre a alumina.

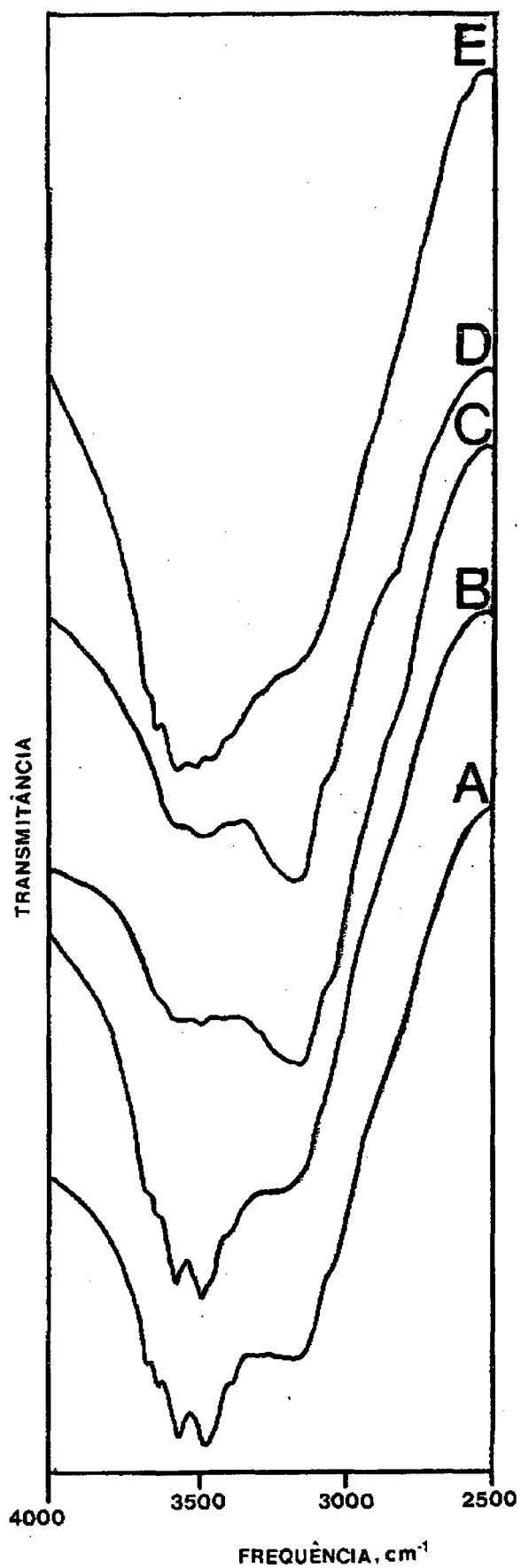


Figura 4.24 Espectro infravermelho da amostra não calcinada na região de estiramento do OH.

(A) ANC pH 9,60; (B) ANC pH 10,00;
(C) ANC pH 10,35; (D) ANC pH 10,82;
(E) ANC pH 11,50.

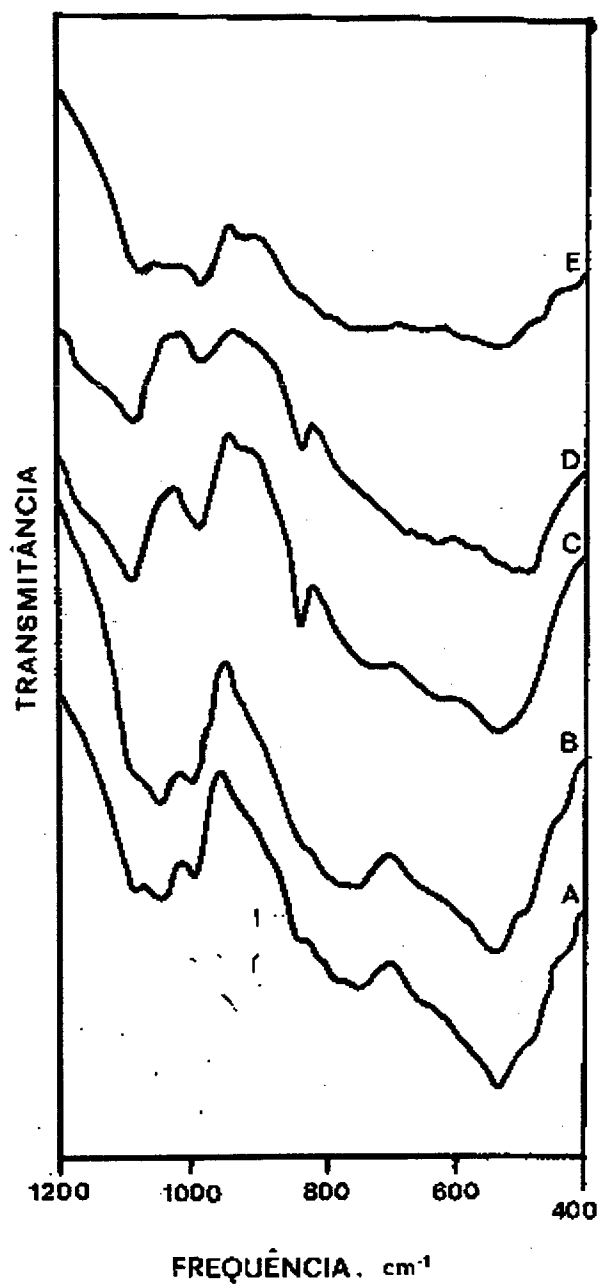


Figura 4.25 Espectro infravermelho da amostra não calcinada na região de deformação angular do OH.

(A) ANC pH 9,60; (B) ANC pH 10,00;
(C) ANC pH 10,35; (D) ANC pH 10,82;
(E) ANC pH 11,50.

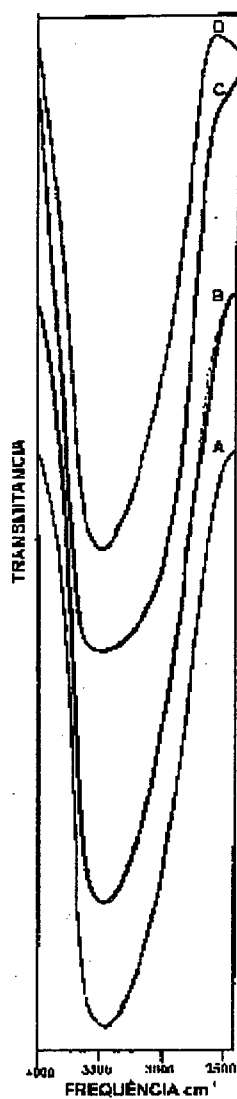


Figura 4.26 Espectro infravermelho para as aluminas calcinadas a 600°C. Região de estiramento do OH.

(A) AC pH 9,60; (B) AC pH 10,00

(C) AC pH 10,35; (D) AC pH 10,82

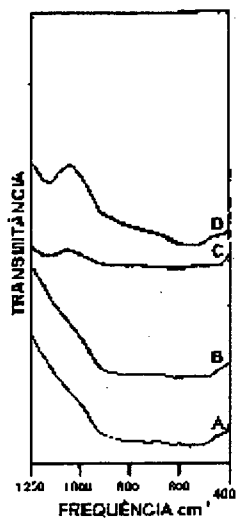


Figura 4.27 Espectro infravermelho para as aluminas calcinadas a 600°C. Região de caracterização da formação da η -alumina.

(A) AC pH 9,60; (B) AC pH 10,00;

(C) AC pH 10,35; (D) AC pH 10,82.

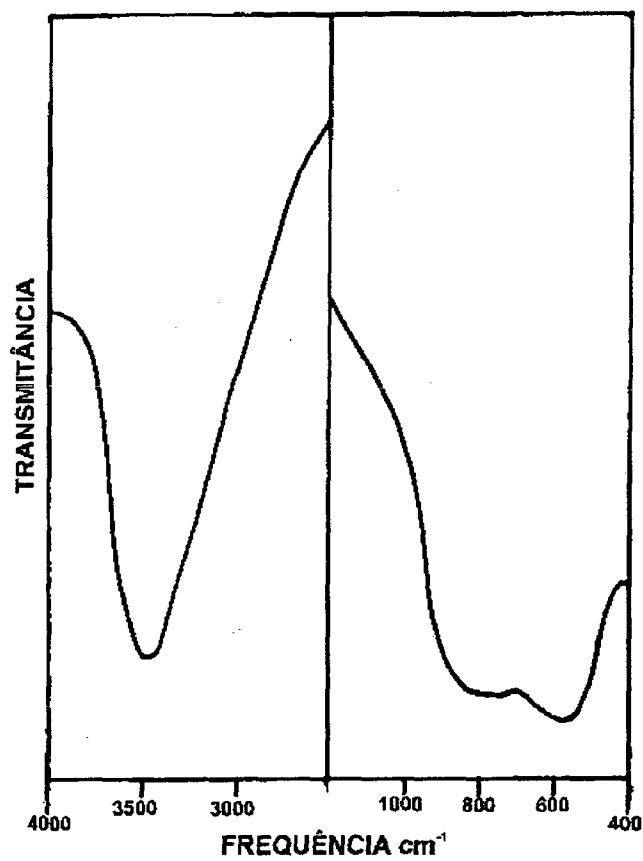


Figura 4.28 Espectro infravermelho para a alumina AC pH11,50 calcinada a 600 °C. À esquerda tem-se a região de estiramento do OH, e a direita tem-se a região de caracterização da formação da η -alumina.

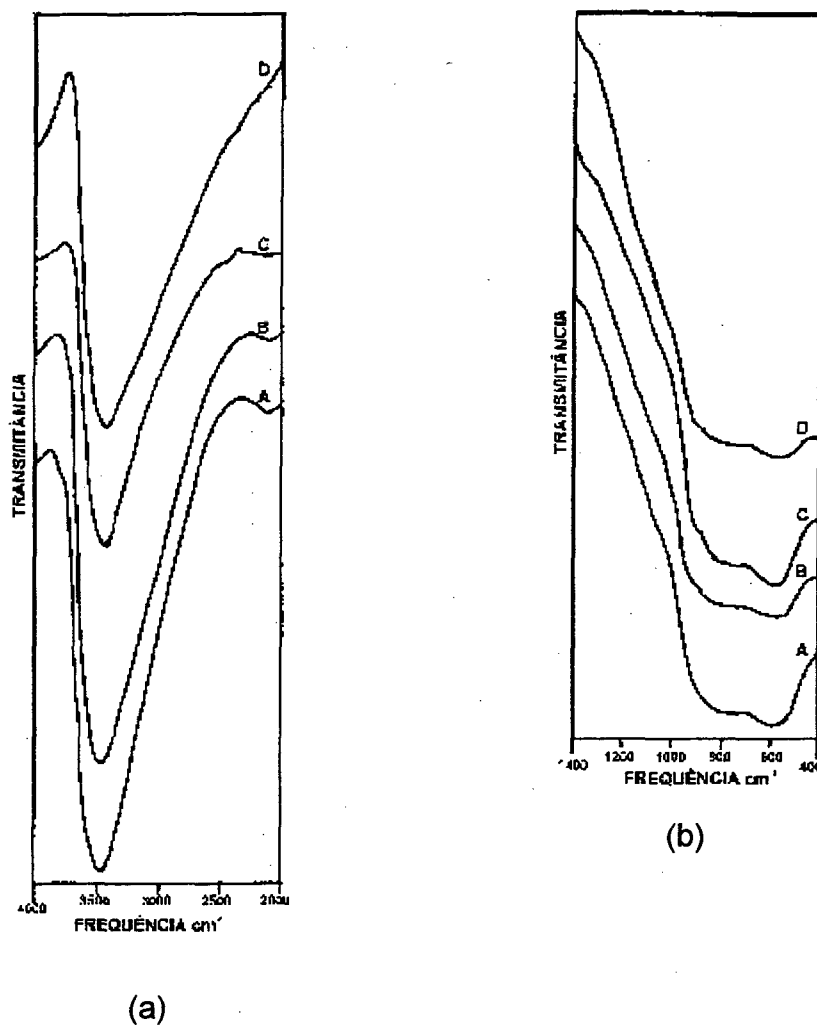


Figura 4.29 Espectro infravermelho para a série AC pH 10,00 impregnada com cerina.

A) Al_2O_3 ; B) 5% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; C) 10% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; D) 20% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

(a) região de estiramento;

(b) região de deformação angular.

3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. ATKINS, P.W., *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 4th Edition, Oxford, 1990.
02. TRIM, D.L.; WALPOLE, A.; HUANG, Y. et al., *Appl. Catal.*, 56, 177, 1989.
03. LE PAGE, J. F., *Catalyse de contact-conception préparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels*, Paris, Éditions Technip, 1978.
04. AUROUX, A.; COLORIO, G. C.; BONNETOT, B., *J. Thermal Anal.*, 38, 2565-2573, 1992.
05. ABBATTISTA, F.; DELMASTRO, S.; GOZZELINO, G. et al., *J. Catal.*, 117, 42-51, 1989.
06. Alcoa Technical Paper N° 19, *Oxides and Hydroxides of Aluminum*, 1987.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Crems, através do capítulo 02, onde descrevemos as operações unitárias de preparação de um catalisador e principalmente através da ausência da operação de lavagem do material precipitado, quando da obtenção das aluminas, ter evidenciado a importância e a influência destas mesmas operações unitárias sobre a qualidade do sódio final obtido. Tal importância ficou evidenciada através dos diferentes resultados mostrados pelas análises calorimétricas e termogravimétricas, análise espectroscópica e ainda através da determinação da área superficial.

Quando compara-se os calores de dessorção para as amostras não calcinadas, para o efeito térmico na temperatura de $277 \pm 5^\circ\text{C}$, com o calor de dessorção para as aluminas calcinadas, aquecidas na temperatura de 25 a 100°C , observa-se valores endotérmicos praticamente variando dentro da mesma ordem de grandeza. A principal razão para atribuir-se o efeito térmico para as aluminas não calcinadas como sendo uma dessorção química e aquela para as aluminas calcinadas como sendo uma dessorção física, é a temperatura nas quais estas dessorções ocorrem. Assim, embora os termogramas DSC indiquem valores próximos para os efeitos térmicos, não pode-se admitir que a perda de água a $277 \pm 5^\circ\text{C}$ seja água fisicamente adsorvida. Pode-se justificar a semelhança entre os efeitos térmicos em função de que, os calores de dessorção dependem de uma multiplicidade de fatores, tais como área superficial, natureza dos poros e da superfície coberta.

A análise BET evidenciou que a operação de lavagem do precipitado, garante uma maior área superficial, para a alumina impregnada resultante, quando comparada com as áreas das aluminas impregadas obtidas na ausência da etapa de lavagem.

A análise espectroscópica permitiu-nos concluir, antes de tudo, que nosso método de preparação é confiável e reprodutivo. Diferentes amostras, preparadas a diferentes pH, exibiram quando submetidas a análise de IV, espectros concordantes com aqueles apresentados na literatura.

Além disso, pode-se evidenciar as diferenças na superfície das amostras lavadas e não lavadas em função dos diferentes espectros obtidos.

O aspecto, talvez o mais interessante deste trabalho, é no nosso entender a diferença evidenciada através do DTGA, entre uma alumina *in natura* e a mesma alumina impregnada com cério. Isto indica o poder da análise termogravimétrica como instrumento de investigação da estrutura de um sólido. Seria, no ponto em que se encontra atualmente este trabalho, altamente desejável analisar-se estas amostras quanto ao tipo de poros e ao tamanho destes poros.

Outro aspecto que necessitaria ser investigado é a atividade catalítica destes sólidos obtidos, impregnados ou não.

Dentro de uma perspectiva o grupo LABOCATH pretende dar continuidade a este estudo, preenchendo assim as lacunas acima citadas.

Como citado na introdução, a alumina e o cério são amplamente utilizados na composição de catalisadores automotivos. Acreditamos assim, que este fato por si só justifica o interesse e a dedicação dos nossos esforços na investigação de sólidos desta natureza.