

ROTAS ALTERNATIVAS PARA A SÍNTESE DE MATRIZES CATALÍTICAS. 1. SÍLICA-ALUMINA A PARTIR DE METACAULIM

José Carlos D. Macedo e Maria Alice I. Duarte

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

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

Metakaolins are formed by dehydroxylation of kaolin at determined temperatures. The product obtained from the reaction between metakaolin and acetic acid, typically aluminum diacetate, undergoes thermal decomposition upon calcination, forming silica-alumina type compounds. Such silica-alumina type compounds present Lewis and Brønsted acidic sites, and meso- and macroporosity. Equivalent diameter of slit-shaped pores ranges mostly from 20 to 80 Å. Acidity and texture are determined by the calcination temperature of kaolin, the higher this temperature, the higher the silica-alumina acidity, its pore volume and pore area. The narrow range of pore openings and pore shape favor the use of such silica-alumina type compounds as catalyst matrices or catalyst supports for shape selective reactions.

Keywords: silica-alumina; aluminum diacetate; kaolin; acidity; texture; catalysis.

INTRODUÇÃO

De forma geral, os materiais cerâmicos são obtidos a partir da compactação a altas temperaturas de pós, naturais ou sintéticos, até formas monolíticas específicas. Uma vez que este método de síntese física impõe certas limitações para a obtenção de materiais que necessitam apresentar um controle adequado de suas características físico-químicas e, além disso, há necessidade por parte da indústria de estabelecer tecnologias de ponta, tem-se observado um renovado interesse em se obter óxidos metálicos para usos catalíticos a partir de técnicas de síntese que incorporam um controle da textura do material e, ainda, promovem outras melhorias intimamente ligadas à sua aplicação^{2,3}.

A síntese química é uma interessante alternativa, já que incorpora, desde as primeiras etapas do processo, preceitos químicos à fundamentação física que é utilizada pelos modelos de síntese em estado sólido. Assim, ainda que existam diferentes métodos de síntese química de alumino-silicatos⁴, neste trabalho utiliza-se como matéria-prima o metacaulim que, após ter sido transformado em diacetato de alumínio, sofre decomposição térmica e dá origem a uma sílica-alumina com textura e acidez definidas. Esta sílica-alumina possui propriedades catalíticas⁵ e, além disso, é sintetizada a partir de uma fonte alternativa de alumínio.

O diacetato de alumínio [Al(OH)(CH₃COO)₂], por sua vez, é um sal básico derivado do ácido carboxílico e tem várias aplicações comerciais. Suas propriedades adstringentes e anti-sépticas são exploradas na indústria farmacêutica, e as quelantes e de resistência à água são aproveitadas em indústrias de papel e têxteis⁶.

Dentre outras, a reação de uma solução de aluminato de sódio com ácido acético ou de uma solução de cloreto de alumínio com acetato de sódio geram o diacetato de alumínio. Contudo, as reações são bastante lentas, mesmo quando realizadas à ebulição, sob refluxo, podendo levar cerca de três meses para serem concluídas⁷. Visto que para a obtenção da sílica-alumina com as características desejadas não é necessário que haja uma transformação completa do metacaulim a diacetato de alumínio, o tempo de reação para obtenção deste sal pôde ser sensivelmente reduzido.

MATERIAIS E MÉTODOS

O metacaulim é obtido pela calcinação do caulim Amazon-88, comercializado pela Caulim da Amazônia S.A., a três diferentes temperaturas, por 2 horas, quais sejam: 550, 700 e 850°C.

O processo de preparo do diacetato de alumínio é descrito por Macedo⁸ e pode ser resumido como sendo a reação entre o metacaulim e uma solução aquosa de ácido acético, a 50% em peso. A razão em peso solução ácida/metacaulim é de 6 e a reação processa-se a 98°C, por 64 horas. O produto é lavado com quantidade suficiente de água para eliminar os sais solúveis e é secado em estufa, gerando as amostras DAcAl-SiO₂/550, DAcAl-SiO₂/700 e DAcAl-SiO₂/850, onde os números indicam a temperatura de obtenção do metacaulim.

A sílica-alumina, por sua vez, é obtida pela calcinação do produto seco a 550°C ou a 788°C, por 3 horas. As seguintes amostras são, então, geradas: SA-550/550, SA-550/788, SA-700/550, SA-700/788, SA-850/550 e SA-850/788, onde os primeiros números indicam a temperatura de obtenção do metacaulim e os últimos, a temperatura de calcinação do DAcAl-SiO₂.

A caracterização do produto é realizada por técnicas de fluorescência de raios X e de emissão por plasma, usando-se os equipamentos Philips, modelo 1480, e Jarrel-Ash, modelo 975, respectivamente. As análises de difração de raios X são obtidas no difratômetro da Jeol, modelo JDX 8030. A acidez é pesquisada segundo o método já descrito⁹ de adsorção de piridina, acompanhando-se as bandas em 1450 e 1550 cm⁻¹, em espectrômetro de infravermelho da Nicolet, modelo 60 SXR. A análise termodiferencial é realizada em equipamento Rigaku, modelo Thermoflex, sob fluxo de 60 ml/min de ar sintético, com taxa de aquecimento de 5°C/min na faixa de 180°C a 600°C e de 10°C/min nas demais faixas de temperaturas. Os estudos de ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico (RMN/RAM) são realizados no equipamento Varian, modelo VXR-300, com campo magnético de 7,1 T. Os espectros de ²⁹Si são adquiridos a 59,6 MHz, com pulso de 8,2 μs (π/2), intervalo entre pulsos de 20,0 s e cerca de 500 pulsos. Finalmente, a textura da sílica-alumina é verificada através das isotermas de fisissorção de nitrogênio, obtidas com o ASAP-2400 da Micromeritics, cujo software calcula as áreas específicas pelo método de BET, a distribuição de diâmetro de

poros pelo método de BJH¹⁰ e as curvas t. As áreas específicas são calculadas na faixa de p/p₀ entre 0,05 e 0,20. A isoterma de dessorção é utilizada para o cálculo da distribuição de diâmetro de poros. A existência de microporosidade é investigada por meio do algoritmo das curvas t, utilizando-se a equação de Harkins e Jura¹¹. Por fim, a estrutura macroporosa é estudada por porosimetria de mercúrio com a ajuda do Autopore 9220 da Micromeritics. Os cálculos são feitos utilizando-se somente os dados de intrusão na faixa de 30 a 30.000 Å e, devido a esta ampla faixa de diâmetro de poros, emprega-se o logaritmo da intrusão diferencial em lugar das curvas de distribuição dV/dD, utilizadas para a adsorção de nitrogênio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras geradas pelo tratamento ácido do metacaulim constituem-se de diacetato de alumínio bem cristalizado, como verificado pela difratometria de raios X. Obviamente, o diacetato de alumínio obtido não é puro, estando mesclado à sílica, proveniente da argila, e à própria argila que não reagiu.

Os teores em Al₂O₃ das amostras de DAcAl-SiO₂ encontram-se na tabela I, bem como os respectivos rendimentos das reações. Para cada produto, a análise química do primeiro filtrado indicou que não há eliminação de alumínio, mostrando que todo o alumínio solubilizado passa a formar o diacetato de alumínio.

Tabela I. Rendimento da reação de obtenção do DAcAl-SiO₂ e sua análise química.

Temperatura de obtenção do metacaulim (°C)	Rendimento da reação ¹ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)
550	73	28,3	1,79	0,87
700	88	25,4	1,65	0,82
850	90	25,0	1,67	0,81

¹Porcentagem em peso de metacaulim que se converte a diacetato de alumínio.

Apesar de Brindley et al.¹² afirmarem que o metacaulim obtido a temperaturas bem próximas daquela da efetiva desidroxilação do caulim deva possuir uma maior reatividade do que outros, obtidos após tratamentos térmicos realizados a temperaturas superiores, verifica-se que o metacaulim obtido pela calcinação do caulim a 550°C apresenta o mais baixo rendimento reacional, mostrando-se, portanto, menos reativo frente ao ataque do ácido acético. Em contrapartida, Rocha et al.¹³ admitiram que a maior reatividade do metacaulim possa ser devida à presença, em sua estrutura cristalina, do menor teor de núcleos de alumínio hexacoordenado, ou melhor, do maior teor de alumínio pentacoordenado, o que se dá quando o caulim é calcinado a temperaturas que variam de 800°C a 850°C. Realmente, o rendimento da reação do metacaulim obtido a 850°C é o maior, apesar de que o daquele obtido a 700°C também seja bastante elevado.

A análise termodiferencial evidencia que as amostras sofrem uma transformação endotérmica e outra exotérmica, correspondentes às faixas de temperaturas de 260°C a 325°C e de 325°C a 425°C, respectivamente, como ilustrado na figura 1. O pico endotérmico, com máximo em 365°C, pode ser atribuído à combustão dos produtos de decomposição¹⁴, bem como à formação de uma fase amorfa de sílica-alumina. A transformação exotérmica, por sua vez, centrada em 855°C, deve ser resultante da cristalização de uma fase de alumina, a qual é identificada por difração de raios X como sendo a variedade gama, que existe de forma ainda insipiente após calcinação do DAcAl-SiO₂ a 788°C.

O produto de decomposição do DAcAl-SiO₂, obtido por sua

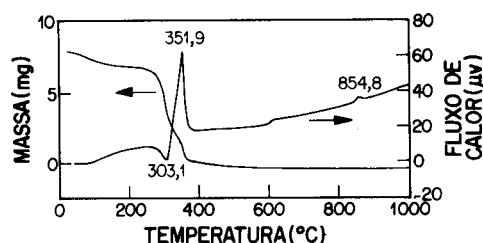


Figura 1. Análise térmica do DAcAl-SiO₂/700.

calcinação a 550°C por 3 horas, apresenta acidez do tipo de Lewis e do de Brønsted. A razão acidez de Lewis/acidez total é de aproximadamente 0,85 para as amostras SA-550/550, SA-700/550 e SA-850/550. Contudo, a acidez total é determinada pelo teor de sílica-alumina da amostra e ela varia, como pode ser visto na figura 2. A formação de sílica-alumina pela decomposição térmica do DAcAl-SiO₂ é confirmada por ²⁹Si-RMN/RAM. Os espectros podem ser vistos na figura 3. Os produtos obtidos pelo tratamento a 550°C possuem espectros com picos entre -90 ppm e -115 ppm, com máximos a -105,5 ppm e -107,9 ppm, característicos de Si(OAl)₀, e ombros a -102 ppm e -95 ppm, regiões que representam as ligações Si(OAl)₁ e Si(OAl)₂, respectivamente. Após tratamento a 788°C, os espectros apresentam um pico com máximo em -108,1 ppm, característico de Si(OAl)₀, e ombros definidos a -100 ppm e -94 ppm,

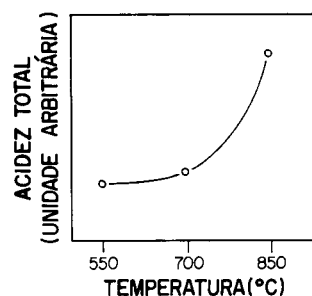


Figura 2. Acidez total de amostras de DAcAl-SiO₂, calcinadas a 550°C por 3 horas.

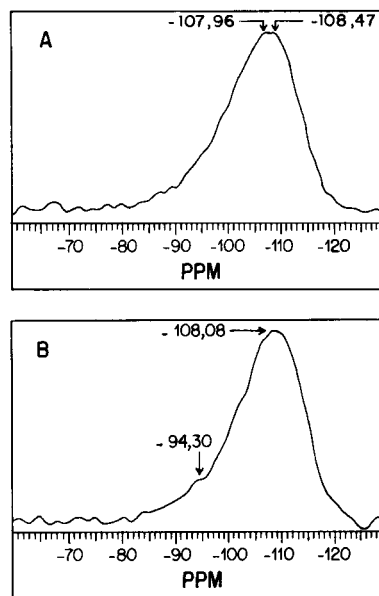


Figura 3. Espectros de ²⁹Si-RMN/RAM obtidos com as amostras (A) SA-700/550 e (B) SA-700/788.

devidos a ligações Si(OAl)_1 e Si(OAl)_2 , respectivamente. O aumento da temperatura de calcinação das amostras causa, portanto, a formação de uma fase de sílica mais bem definida, evidenciada pelo deslocamento do pico para valores mais negativos. Além disso, verifica-se que o aumento de temperatura leva a uma maior homogeneidade da fase de sílica-alumina.

Finalmente, as figuras 4 e 5 apresentam as isotermas de fisissorção de nitrogênio das amostras e sua distribuição de diâmetro de poros, respectivamente. Torna-se evidente, desta forma, o efeito da temperatura de calcinação do caulim nas propriedades texturais da sílica-alumina obtida.

As isotermas mostram anéis de histerese que são difíceis de interpretar segundo a classificação divulgada pela IUPAC¹⁵. Entretanto, poder-se-ia admitir que os anéis são do tipo H_4 , nos quais há ausência de microporosidade, e implicam poros planares (*slit-shaped*) acima da região de microporos. Observa-se, na realidade, a existência de uma estrutura de poros com diâmetros variando de 20 a 80 Å, como consequência do decréscimo da temperatura de obtenção do metacaulim. As curvas *t* (figura 6), por sua vez, confirmam a ausência de microporos. Além disso, o desvio negativo da inclinação das retas é uma forte indicação da presença de poros planares, embora a forma das isotermas de adsorção e de dessorção não permita uma interpretação imediata.

A tabela II apresenta os resultados obtidos pelo tratamento matemático da isoterma de dessorção de nitrogênio das amostras. Observa-se, claramente, o efeito da temperatura de calcinação do caulim no aumento progressivo da área específica e do volume de poros.

Como não há limite de adsorção a p/p_0 de 1 para as amostras estudadas (figura 4), há, portanto, evidência da presença de macroporosidade. Desta forma, as amostras SA-700/550 e SA-850/550 foram estudadas por porosimetria de mercúrio. Na figura 7, verifica-se que o aumento da temperatura de obtenção

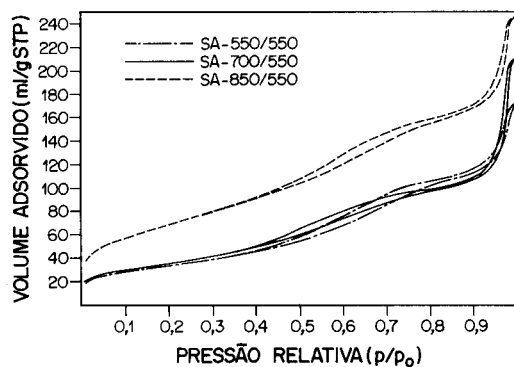


Figura 4. Isotermas de fisissorção de nitrogênio obtidas com amostras de sílica-alumina.

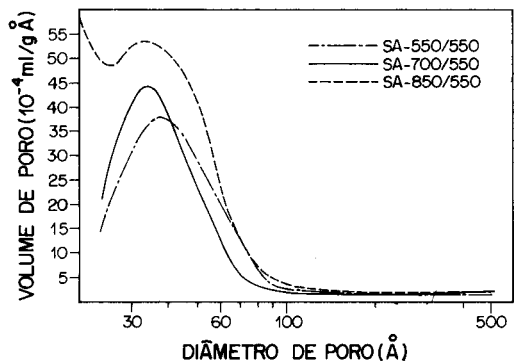


Figura 5. Distribuição de diâmetro de poros de amostras de sílica-alumina por dessorção de nitrogênio.

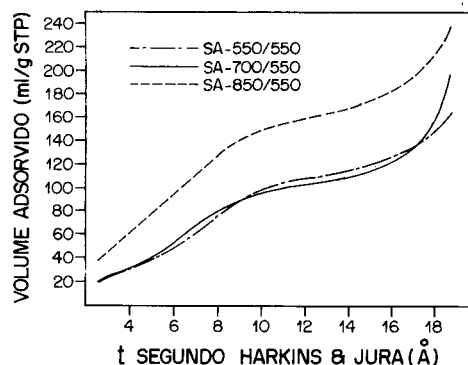


Figura 6. Curvas *t* obtidas com amostras de sílica-alumina.

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

	AE (m ² /g)	VP ¹ (ml/g)	VP ² (ml/g)	DMP (Å)
SA-550/550	119	0,223	0,229	58
SA-700/550	129	0,226	0,253	58
SA-850/550	249	0,331	0,337	47

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

² Volume de poros a p/p_0 de 0,98.

do metacaulim favorece a criação de poros na faixa de diâmetros de aproximadamente 3.000 a 15.000 Å. A tabela III resume os resultados obtidos para a faixa de 30 a 20.000 Å de diâmetro de poros.

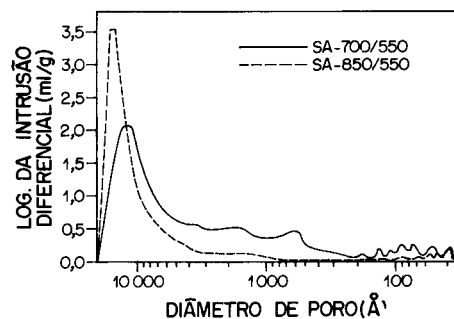


Figura 7. Distribuição de diâmetro de poros de amostras de sílica-alumina por porosimetria de mercúrio.

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

	VP (ml/g)	DMP (Å)
SA-700/500	1,380	6.981
SA-850/550	0,988	14.094

CONCLUSÃO

O procedimento de síntese de sílica-aluminas descrito neste trabalho segue uma rota não-convencional e permite a obtenção de materiais com acidez e textura definidas. Parte-se de uma fonte alternativa e abundante de alumínio e silício: o caulim.

A variação da temperatura de obtenção do metacaulim permite

que uma maior ou menor acidez da sílica-alumina seja conseguida e, ainda, que haja uma variação de sua textura, tipicamente meso- e macroporosa.

Em decorrência da estrutura cristalina do material de partida, obtém-se uma sílica-alumina com um formato de poros, no mínimo, incomum para este tipo de material. Ademais, a estreita faixa de diâmetro de mesoporos obtida permite, juntamente com o seu formato, que esta sílica-alumina possa ser utilizada em reações que necessitam de uma matriz ou suporte catalítico os quais promovam seletividade de forma.

REFERÊNCIAS

1. Hench, L. L.; Ulrich, D. R.; *Ultrastructure Processing of Ceramics Glasses and Composites*, Wiley, New York, 1985.
2. Haas, P. A.; *Chem. Eng. Prog.*, (1989), **4**, 44.
3. Ulrich, D. R.; *Chem. Eng. News*, (1990), **1**, 28.
4. Hench, L. L.; West, J. K.; *Chem. Rev.*, (1990), **90**, 33.
5. Macedo, J. C. D.; In: *Anais, XIV Simpósio Iberoamericano de Catálise*, 12-16 de setembro de 1994, Concepción, Chile, V. 2, 1009, 1994.
6. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Wiley, New York, V. 2, 1963.
7. Maksimov, V. N.; Semenenko, K. N.; Naumova, T. N.; Novoselova, A. V.; *Russian J. Inorg. Chem.* (1960), **5**, 267.
8. Macedo, J. C. D.; Patente brasileira PI 8.804.981, 1988.
9. Parry, E. P.; *J. Catal.*, (1963), **2**, 371.
10. Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P.; *J. Amer. Chem. Soc.*, (1951), **73**, 373.
11. Lippens, B. C.; de Boer, J. H.; *J. Catal.*, (1965), **4**, 319.
12. Brindley, G. W.; Nakahira, M.; *J. Amer. Ceramic Soc.*, (1959), **42**, 314.
13. Rocha, J.; Klinowski, J.; *Phys. Chem. Mineral.*, (1990), **17**, 179.
14. Sato, T.; Ikoma, S.; Ozawa, F.; *Thermodynamica Acta*, (1984), **75**, 129.
15. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniowska, T.; *Pure Appl. Chem.*, (1985), **57**, 603.