

PREPARAÇÃO DE MICROESFERAS DE ALUMINA PELO PROCESSO SOL-GEL. RELAÇÃO ENTRE O TEOR DOS REAGENTES E SUAS PROPRIEDADES

José Augusto Jorge RODRIGUES*
Marisa Aparecida ZACHARIAS*
Afonso Rodrigues de AQUINO**
Soraya Maria Rizzo da ROCHA**

RESUMO: Aluminas esféricas, destinadas ao uso como suporte de catalisadores, foram preparadas pelo processo de geificação interna de pequenas gotículas contendo os reagentes em suspensão em meio aquoso. Procurou-se relacionar as propriedades morfológicas e texturais dos hidróxidos de alumínio e aluminas obtidas com os teores de uréia e hexametiltetramina presentes nas soluções coloidais precursoras.

UNITERMOS: Alumina; microesferas; processo sol-gel; hidrólise homogênea; catalisador.

INTRODUÇÃO

Interesses comuns fizeram com que o Instituto de Pesquisas Espaciais (INPE), através de seu Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP), e o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) iniciassem um trabalho conjunto de desenvolvimento de aluminas esféricas. Entre os diversos métodos de preparação de materiais esféricos existentes na literatura¹⁻⁵, os dois órgãos decidiram iniciar as pesquisas utilizando o processo de hidrólise homogênea. O processo da hidrólise homogênea baseia-se na

* Instituto de Pesquisas Espaciais - INPE - 12360 - Cachoeira Paulista - SP.

** Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN - São Paulo - SP.

geleificação interna de pequenas gotículas, no interior das quais o amoníaco é gerado por hidrólise de substâncias, tais como uréia ou hexametilenotetramina; a hidrólise do amoníaco produz o íon hidroxila, que reage com o alumínio também presente no interior das gotículas, precipitando o hidróxido de alumínio, que após tratamento térmico será transformado em alumina esféricas.

Estas microesferas de alumina podem ser empregadas como suporte de catalisador de irídio ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ir}$), utilizado para decomposição catalítica de hidrazina anidra⁶ no sistema propulsivo de satélite. A forma esférica, entre outras vantagens, permite um empacotamento mais uniforme do leito catalítico, minimiza as variações de pressão no interior do mesmo, reduz a perda por atrito, etc. As microesferas de alumina, além de serem empregadas como suporte, podem ser utilizadas em outros campos, como, por exemplo cromatografia em coluna^{7,8} e na tecnologia de combustíveis nucleares⁴.

METODOLOGIA

São descritos na literatura vários métodos por via úmida para a fabricação de microesferas de diferentes hidróxidos e óxidos metálicos. Esses processos podem ser subdivididos nas seguintes categorias:

- Reações coloidais — processo em que um sol transforma-se em gel (geleificação). Esse processo pode ser classificado como geleificação interna ou externa⁹⁻¹¹. A geleificação é feita em um meio orgânico, sendo externa quando a amônia é difundida da fase orgânica para a aquosa e interna quando ocorre o contrário.
- Precipitação do gel — precipitação do material pela ação do amoníaco¹².
- Hidrólise homogênea — este método é uma variação do processo de geleificação interna e baseia-se na hidrólise sob aquecimento do hexametilenotetramina (HMTA) no interior da gotícula — processo-H.
- Saturação de resinas trocadoras de íons — troca de íon da resina por íons do metal desejado e posterior combustão da matriz orgânica¹³.

Como mencionado anteriormente, no presente trabalho utilizou-se exclusivamente o processo da hidrólise homogênea via geleificação interna. O fluxograma desse processo está ilustrado na Figura 1.

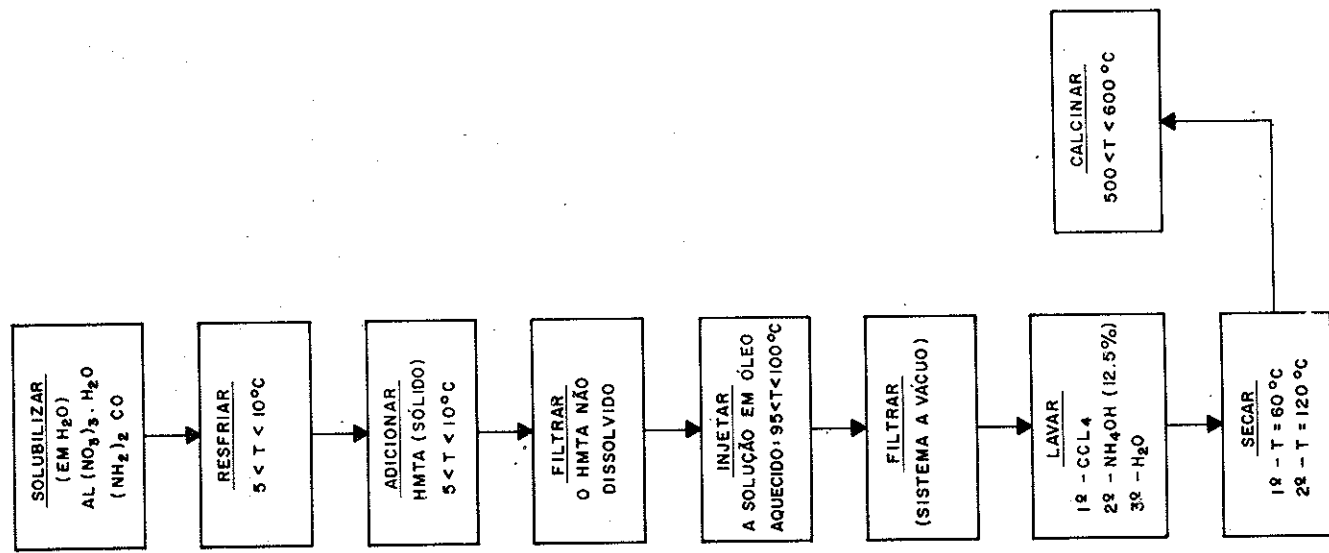


FIG. 1 — Fluxograma do processo-H (hidrólise homogênea).

PARTE EXPERIMENTAL

Esquema do equipamento

Resumidamente, a unidade de geleificação, em vidro, é composta de três seções (Figura 2). A extremidade superior possui um alargamento em forma de funil com a função de receber as gotículas de solução e dar início ao processo de geleificação. A coluna está localizada na parte central e tem a finalidade de dar prosseguimento ao processo de geleificação. Esta coluna é aquecida por intermédio de uma resistência elétrica que a envolve, a fim de manter o meio orgânico (óleo) aquecido. Na extremidade inferior encontra-se um balão coletor onde são recolhidas as microsferas formadas.

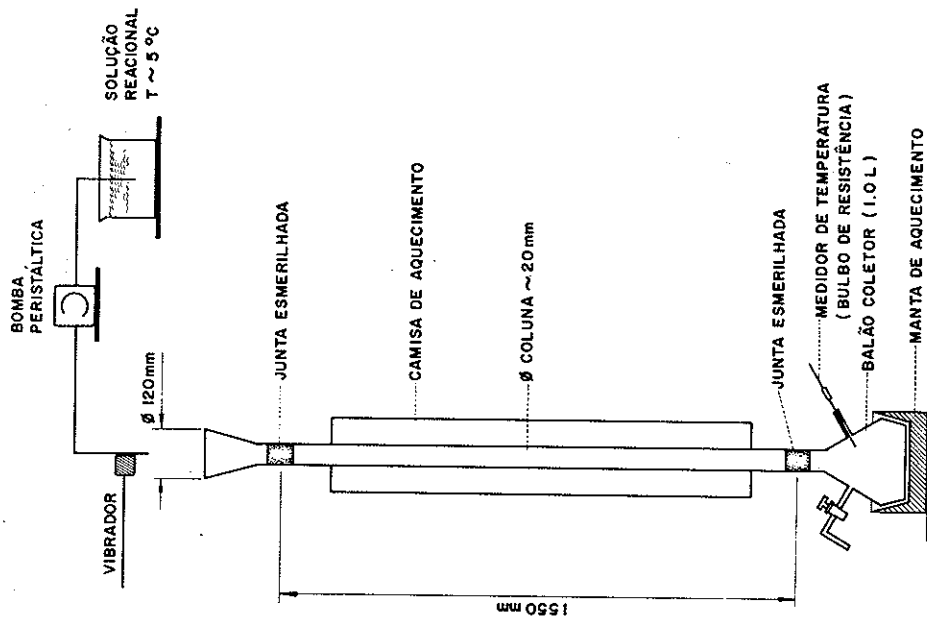


FIG. 2 — Esquema do equipamento para obtenção de microsferas de alúmina.

Preparação da solução reagente

Em um béquer contendo o nitrato de alumínio nona-hidratado adiciona-se, sob agitação, a quantidade de água necessária. Ainda com o sal parcialmente dissolvido (cerca de 15 min.), adiciona-se a uréia em pequenas quantidades. Após dissolução total de ambos reagentes, a solução resultante é resfriada até atingir uma temperatura entre 0 e 7,5°C. Em seguida adiciona-se lentamente, sob agitação, o hexametilenoetetramina. A mistura resultante é mantida nessas condições por aproximadamente 2 h. No fim desse período, o excesso de hexametilenoetetramina é separado da solução por filtração com auxílio de uma bomba de vácuo.

Injeção da solução na coluna de óleo

Injeta-se a solução numa coluna de óleo mantida a uma temperatura entre 95 e 100°C, utilizando-se uma bomba peristáltica e um vibrador com a finalidade de fracionar o fluxo da solução em pequenas gotículas. Após atingir a parte inferior da unidade de geleificação (Figura 2), as esferas formadas são aí mantidas durante 60 min.

Filtração e lavagem

Após filtração, as esferas formadas nessas condições são lavadas inicialmente com tetracloreto de carbono, para eliminar o óleo empregado como meio de moldagem. Em seguida, as microsferas sofrem lavagem com solução de hidróxido de amônio a 12,5% para retirar os íons residuais presentes, como, por exemplo, o nitrato.

Tratamento térmico

Submete-se o material a um tratamento térmico suave em três etapas:

1. secagem a 60°C durante 24 h;
2. secagem a 120°C durante 48 h;
3. calcinação a 550°C durante 4 h, partindo-se da temperatura ambiente com uma taxa de aquecimento de 1,5 a 2,0°C/min.

Caracterização

Os hidróxidos de alumínio e as aluminas obtidas foram caracterizados em relação:

1. à fase cristalina através de difratometria de raios-X;
2. ao volume e distribuição de poros através de porosimetria de mercúrio.

Relação dos experimentos

Considerou-se como formulação base aquela apresentada nos trabalhos realizados anteriormente no IPEN⁷. Os teores de cada reagente nessa formulação são os seguintes:

- nitrato de alumínio = 100 g (43%);
- uréia = 32 g (14%);
- hexametilenotetramina (HMTA) = 60 g (26%);
- água = 40 g (17%).

As demais reações efetuadas encontram-se na Tabela 1.

TABELA 1 — Experiências realizadas

EXP. Nº	FORMULAÇÃO
1 E 2	BASE
3	METADE DO TEOR DE HEXA-METILENOTETRAMINA (13%)
4 E 5	METADE DO TEOR DE URÉIA (7%)
6 E 7	SEM URÉIA

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os difratogramas de raios-X dos hidróxidos de alumínio e as distribuições dos volumes de poros das aluminas (Figuras 3 e 4).

Em relação à fase cristalina, os testes realizados com a formulação base (exp. 1 e 2) resultam, após secagem a 120°C, em hidróxidos de alumínio do tipo pseudo-boemita com baixo grau de cristalinidade (Figura 3a). Nas experiências sem uréia (exp. 6 e 7) ou com metade do teor deste composto em relação à formulação base (exp. 4 e 5), notou-se no produto não calcinado, a substituição da fase pseudo-boemita pela fase mais cristalina baierita caracterizada pelas raias próximas de 20° (Figuras 3b e 3c). As explicações para esse fato podem ser as seguintes:

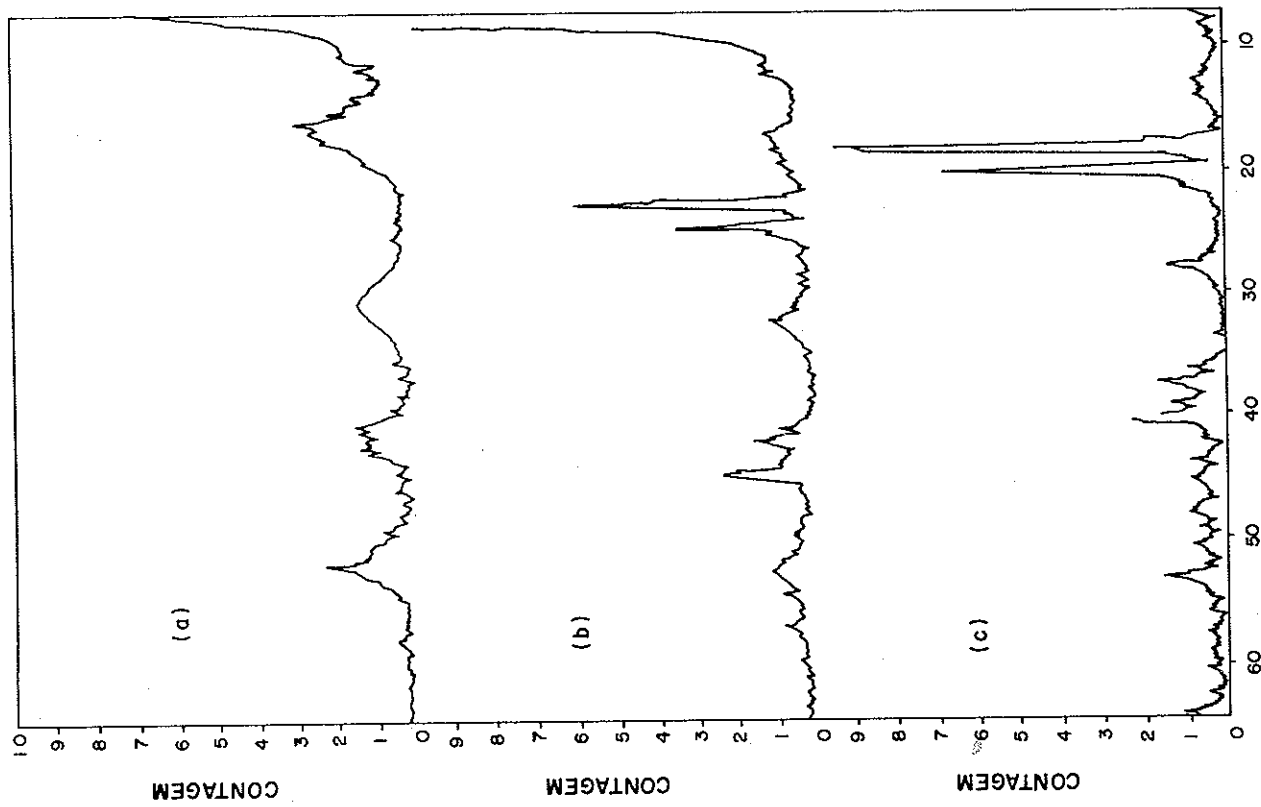


FIG. 3 — Difratograma de raios-X da alumina obtida na presença de:

- (a) HMTA = 26% e uréia = 14% (exp. 1 e 2);
- (b) HMTA = 26% e uréia = 7% (exp. 4 e 5);
- (c) HMTA = 26% e uréia = 0% (exp. 6 e 7).

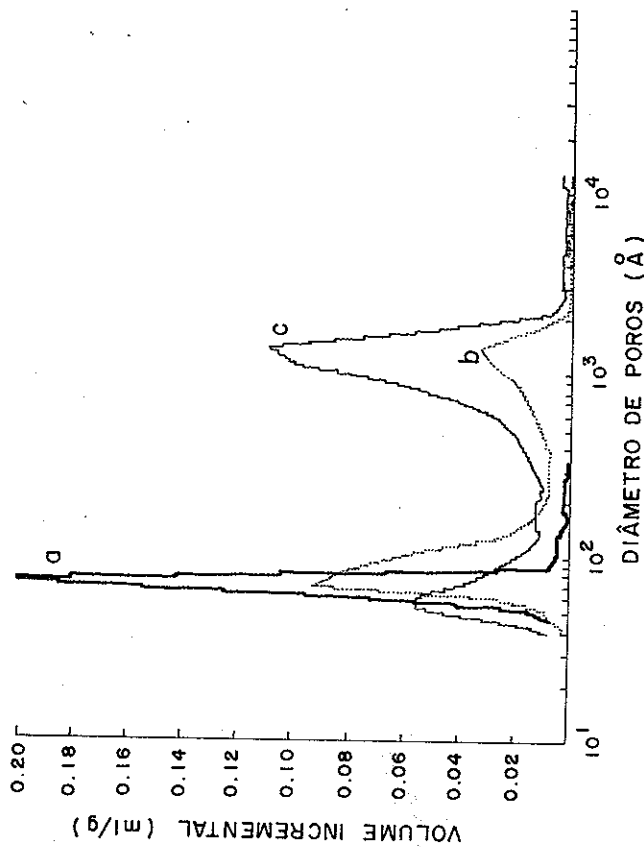


FIG. 4 — Incremento de volume de poros em função do diâmetro de poros para a alumina obtida na presença de diferentes teores de uréia: (a) HMTA = 26% e uréia = 14%; (b) HMTA = 26% e uréia = 7%; (c) HMTA = 26% e uréia = 0%.

1. É fato amplamente conhecido na literatura¹⁴ que durante a preparação do hidróxido de alumínio, o surgimento da fase cristalina baierita está associado à precipitação em pH elevado (>9). A concentração mais elevada do íon OH^- nas experiências com menor teor de uréia pode ser causada por uma maior quantidade de amoníaco hidrolizado gerado da decomposição do hexametilenoetetramina. Por sua vez, essa maior quantidade de amoníaco hidrolizado ocorre porque, ao se diminuir o teor de uréia, a reação competitiva de hidrólise deste composto consome menos água presente no meio.

2. Com a redução do teor de uréia, o provável complexo formado entre este composto e o alumínio fica comprometido, favorecendo a reação entre o metal e a hidroxila, o que gera hidróxidos de alumínio mais cristalinos.

A análise da estrutura porosa dos produtos obtidos conforme a formulação base revela que, após calcinação a 550°C , as aluminas apresentam distribuição de poros monomodal, concentrados em diâmetros inferiores a 100 \AA (Figura 4a). Com a eliminação ou redução do teor de uréia fica evidente nas Figuras 4b e 4c que a estrutura porosa das aluminas sofre alterações significativas. Nota-se diminuição do volume devido a poros com diâmetros menores que 100 \AA e aumento do volume devido a poros

com diâmetros entre 100 e $100\,000 \text{ \AA}$. Essa alteração na estrutura porosa com a diminuição do teor de uréia pode ser explicada pelo aparecimento da fase cristalina baierita. Esse hidróxido, sendo mais cristalino, apresenta cristais de tamanhos bem superiores aos da pseudoboemita, os quais após calcinação formam poros de grandes diâmetros.

Na exp. 3, realizada com metade do teor de hexametilenoetetramina, verificou-se o comprometimento da estabilidade das microesferas de alumina. Ao entrarem em contato com o meio orgânico elas são formadas e sofrem aglutinação na parte inferior da unidade de geleificação, demonstrando a extrema importância do hexametilenoetetramina na transformação sol-gel.

CONCLUSÕES

1. As amostras preparadas de acordo com a formulação base produzem, antes da calcinação, hidróxidos do tipo pseudoboemita.
2. A redução do teor de uréia na formulação favorece a formação de uma fase mais cristalina: a baierita.
3. As aluminas obtidas conforme a formulação base apresentam uma estrutura porosa monomodal, concentrada em poros de diâmetros menores que 100 \AA .
4. A redução do teor de uréia favorece a formação de aluminas com distribuição bimodal dos poros, apresentando poros com diâmetros desde 100 \AA até $100\,000 \text{ \AA}$ e redução da quantidade de poros menores que 100 \AA .
5. A redução para a metade do teor de hexametilenoetetramina compromete a geleificação das microesferas de aluminas, verificando-se a sua aglutinação na parte inferior da unidade, ou seja, no balão coletor.

RODRIGUES, J.A.J. et alii — Preparation of alumina microspheres by the sol-gel process. Relation between the reactant concentrations and their properties. *Ecl. Quím., São Paulo*, 15: 41 — 50, 1990.

ABSTRACT: Spherical aluminas that are utilized as catalyst supports were prepared by the process of internal gelation of small drops containing the reactants in an aqueous solution in the form of sol. The morphological and textural properties of the aluminum hydroxides and the obtained aluminas were related to the urea and hexamethylenetetramine contents of the precursor colloidal solutions.

KEY-WORDS: Alumina; microspheres; sol-gel process; homogeneous hydrolysis; catalyst.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MICHALKO, E. — *Method of preparing spherical alumina particles*, US n. PI 4 250 058, 10 fev. 1981.
2. GREEN, G.J. & SCHWARTZ, A.B. — *Method of making uniform spheroidal catalyst beads*, US n. PI 4 628 040, 9 dez. 1986.
3. SANCHES, M.G.; ERNEST, M.V. & LAINE, N.R. — *Spheroidal alumina particles and catalysts employing the particles as a suport*, US n. PI 4 279 779, 21 jul. 1981.
4. NAEFE, P. & ZIMMER, E. — *Nucl. Technol.*, 42, 163 (1979).
5. OLECHOWSKA, J.; BERAK, M. & POPOWICZ, M. — *Int. Chem. Eng.*, 14, 90 (1974).
6. SCHMIDT, E.W. — *Hydrazine and its derivatives; preparation, properties, applications*, John Wiley & Sons, New York, 1984.
7. SANTOS, W.R. & ABRÃO, A. — *An. Assoc. Bras. Quím.*, 31, 41 (1980).
8. BARAN, V.; CALETKA, R.; TYNPL, N. & URBANEK, V. — *J. Radioanal. Chem.*, 24, 353 (1975).
9. BARAN, V. — *Proceedings of International Atomic Energy Agency*, Viena, 1968, p. 3.
10. HEMANS, M.E.A.; KANJI, J.B.W.; NOOTHOUT, A.J. & VAN DER FLAS, T. — *Proceedings of International Atomic Energy Agency*, Viena, 1968, p. 21.
11. ZIFERRERO, M. — *Proceedings of International Atomic Energy Agency*, Viena, 1968, p. 9.
12. NAEFE, P.; ZIMMER, E. — *Nucl. Technol.*, 42, 163a (1979).
13. WEBER, G.W.; BEATTY, R.L. & TENNERY, U.J. — *Nucl. Technol.*, 35, 217 (1977).
14. LIPPENS, B.C. — In: LINSEN, B.G. (ed.), *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, Academic Press, New York, 1970, p. 171.

Recebido em 17.11.89
Aceito em 28.06.90