

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MICROESTRUTURAL DE ALUMINA MESOPOROSA ORDENADA

C. Di C. Amancio, T. de O. Chagas, I. C. Cosentino, L. A. Genova

CCTM – IPEN/CNEN,

Av. Prof. Lineu Prestes 2242, São Paulo - SP - Brasil 05508-000

iconte@ipen.br

Aluminas de transição são amplamente utilizadas em catálise, troca iônica, adsorção, etc., devido às suas singulares características de superfície. Foram testadas diferentes rotas de síntese, variando-se o precursor da alumina (nitrato de alumínio e isopropóxido de alumínio), o surfactante (Pluronic P123 e F123, e CTAB), e as condições de reação (tratamento hidrotérmico e envelhecimento). O material obtido em cada uma das sínteses foi calcinado a 400 °C/5h sendo analisado por adsorção gasosa para determinação de superfície específica e de distribuição de tamanho de poros e por microscopia eletrônica de transmissão para observação do tamanho e ordenamento dos poros. Os resultados indicam que os métodos de síntese empregados, com as devidas variações, possibilitam a obtenção de aluminas de transição, mesoporosas e com porosidade ordenada, e área superficial acima de 300m²/g.

Palavras chave: Alumina mesoporosa, superfície específica, surfactante

INTRODUÇÃO

A descoberta, em 1992, das sílicas mesoporosas ordenadas (SMOs) pelos cientistas da Mobil Corporation [1] despertou grande interesse para esses materiais por apresentarem alta superfície específica, distribuição estreita e uniforme de poros e estrutura de poros altamente ordenada. A obtenção desses materiais empregando surfactantes iônicos foi um marco na síntese dos materiais porosos, promovendo uma ampliação das estruturas microporosas ordenadas das zeólitas para a faixa de mesoporos. De acordo com a classificação da IUPAC, são definidos como materiais mesoporosos aqueles que apresentam porosidade entre 2 e 50 nm. Materiais mesoporosos com geometrias regulares tem recebido muita atenção por causa de seu potencial em aplicações práticas para a catálise, adsorção, separação, sensores, medicina e nanotecnologia [2].

Comparada à sílica, a alumina é mais utilizada na área de catálise, por sua ampla gama de aplicações em catalisadores industriais e suportes de catalisadores empregados no refino de petróleo, controle de emissão pelos automóveis, entre outras [3]; essas aplicações se devem às suas propriedades texturais e características ácido-básicas de sua superfície [4]. A alumina apresenta uma variedade de fases metaestáveis, incluindo γ -, η -, δ -, θ -, κ - e χ - e também a fase estável α -alumina [5-7]; entre essas fases, a γ -alumina é amplamente utilizada industrialmente como suporte de catalisador [6,8]. No caso das aluminas mesoporosas, elas apresentam alto valor de superfície específica, grande volume de poros e distribuição estreita de tamanho dos poros e mais adequadas propriedades ácido-básicas de superfície; características que resultam em um material com melhor desempenho em catálise [9,10]. Uma vez que a síntese de alumina mesoporosa ordenada é uma das mais eficientes maneiras de melhorar a estabilidade térmica da alumina, ela tem atraído cada vez mais a atenção dos pesquisadores [4].

Diferentes métodos, tais como sol-gel [11-13], síntese hidrotérmica [7], precipitação [14], dupla hidrólise [15], entre outros têm sido empregados para sintetizar alumina mesoporosa com alta superfície específica.

Neste trabalho foi feita a síntese da alumina por diferentes rotas, com o objetivo de obter alumina mesoporosa.

MATERIAIS E MÉTODOS

Pluronic[®] P123 e Pluronic[®] F127, ortossilicato de tetraetila (TEOS), nitrato de alumina $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, aluminato de sódio NaAlO_2 , foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Todos os reagentes foram utilizados como recebidos.

Rota 1:

A rota 1 foi baseada no trabalho de W. Cai e colaboradores [16]. Em uma síntese, 1,0 g do copolímero tribloco Pluronic[®] P123 e 0,3789 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foram adicionados a 20 mL de etanol anidro, e a mistura resultante foi mantida sob vigorosa agitação a 40 °C por 6 h. Esta mistura foi dividida em duas porções, a primeira foi transferida para um frasco de Teflon, hermeticamente fechado, e mantida sob aquecimento a 100 °C/24 h em seguida lavada e filtrada e transferida para uma estufa para evaporação do solvente a 60 °C por 48 h. A segunda porção foi lavada e filtrada e levada diretamente à estufa a 60 °C por 48 h para evaporação do solvente. Sob essas condições, o etanol foi lentamente evaporado e em seguida o gel resultante foi calcinado a 400 °C por 5h ao ar para remoção do surfactante.

Rota 2:

A rota 2 foi baseada no trabalho de S. M. Grant e colaboradores [17]. Aproximadamente 0,75 g do copolímero tribloco Pluronic[®] P123 foram dissolvidos em uma solução 99,5 % de etanol anidro, e mantido sob agitação e aquecimento a 40 °C até completa dissolução. Então, 1,0213 g de uma solução 98% de isopropóxido de alumínio foi adicionado, seguido de 0,8 mL de uma solução 68% de ácido nítrico. A quantidade de etanol utilizada foi aproximadamente 40 mL. A mistura foi mantida sob constante agitação e aquecimento a 40 °C até a dissolução do isopropóxido. Da mesma forma que foi feito na rota 1, separamos a solução em duas partes, sendo que a primeira foi transferida para um frasco de Teflon, hermeticamente fechado, e mantida sob aquecimento a 100 °C/24 h em seguida foi feita a lavagem com água deionizada e filtragem e evaporação do solvente a 60 °C por 48h ao ar sem agitação. A segunda porção da solução não passou pela etapa da cápsula de teflon e foi feita a lavagem e filtragem e evaporação do solvente nas mesmas condições da primeira. O sólido obtido foi então calcinado a 400 °C por 5 h.

Rota 3

A rota 3 se consistiu na obtenção da alumina por meio de dupla hidrólise, partindo de dois precursores de alumínio, e foi baseada no trabalho de P. Bai e colaboradores [15]. Em uma síntese, 3,75 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 2,83 g de Pluronic® P123 foram dissolvidos em 30 mL de água deionizada, em seguida, 20 mL NaAlO_2 foi gotejado nessa solução sob vigorosa agitação. Forma-se então um gel que foi mantido sob agitação por 12 h. Este gel foi dividido em duas porções, a primeira foi transferida para um frasco de Teflon, hermeticamente fechado, e mantida sob aquecimento a $100\text{ }^\circ\text{C}/24\text{ h}$ e em seguida lavada e filtrada e transferida para uma estufa para evaporação do solvente a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h. A segunda porção foi lavada e filtrada e levada diretamente à estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h para evaporação do solvente. Sob essas condições, o etanol foi lentamente evaporado e em seguida o material resultante foi calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 5h ao ar para remoção do surfactante.

As três rotas descritas anteriormente foram repetidas utilizando Pluronic® F127 em substituição ao P123, mantendo as mesmas proporções molares e todo o restante do procedimento.

Os materiais obtidos pelas três rotas foram caracterizados por adsorção gasosa, utilizando um equipamento ASAP2000 da Micromeritics, para determinação da superfície específica, volume e distribuição de poros e por microscopia eletrônica de transmissão com um microscópio JEOL JEM2100, para observação da porosidade existente. Para as medidas de adsorção de N_2 as amostras foram degaseificadas sob pressão reduzida a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 24h, e em seguida foram submetidas as medidas de adsorção/dessorção para obtenção das isotermas na temperatura de nitrogênio líquido. A curva de distribuição de tamanho de poros foi obtida a partir dos dados de dessorção da isoterma pelo método BJH (Barret-Joyner-Halenda) e a área superficial específica a partir dos dados de volume adsorvido na faixa de 0,05 a 0,30 de P/P_0 pelo método BET (Brunauer- Emmett-Teller).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos pela análise por adsorção gasosa, mostram que as aluminas obtidas pela rota 1, com e sem tratamento hidrotérmico na cápsula de teflon, e com o uso do Pluronic P123 e do Pluronic F127 apresentaram baixo valor

de superfície específica e de volume de poros, em torno de $30 \text{ m}^2/\text{g}$ e $0,08 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. Mesmo incluindo o tratamento hidrotérmico essa rota não foi eficiente para obtenção de alumina mesoporosa com alta superfície específica.

Entre as amostras obtidas pela rota 2, tanto com o uso de P123 como F127 os resultados obtidos por adsorção gasosa foram muito próximos. A tabela 1 apresenta valores de superfície específica, volume de poros e tamanho médio de poros para as aluminas obtidas pela rota 2, com a utilização de P123 e F127, com e sem a etapa de tratamento hidrotérmico na cápsula de teflon.

amostra	S (m^2/g)	V _{poros} (cm^3/g)	$\varnothing_{\text{médio poros}}$ (nm)
P123 capsula	138	0,58	13,5
P123 sem capsula	66	0,23	10,5
F127 capsula	146	0,61	15,2
F127 sem capsula	65	0,18	7,5

Tabela 1: Valores de superfície específica (S), volume de poros (V_{poros}) e diâmetro médio de poros ($\varnothing_{\text{médio}}$) obtidos por análise por adsorção gasosa para as aluminas da rota 2 com o uso do surfactante P123 e do surfactante F127, ambos com e sem a etapa de tratamento térmico na cápsula de teflon.

Com os valores mostrados na tabela 1 podemos concluir que a substituição do pluronic P123 pelo pluronic F127, não influi nos resultados de adsorção gasosa. A variável do processo que mostrou maior influência nos resultados de adsorção gasosa foi a inclusão da etapa de tratamento hidrotérmico.

A figura 1 apresenta gráficos das isotermas de adsorção gasosa, das amostras da rota 2 com surfatante F127 com e sem a etapa do tratamento hidrotérmico.

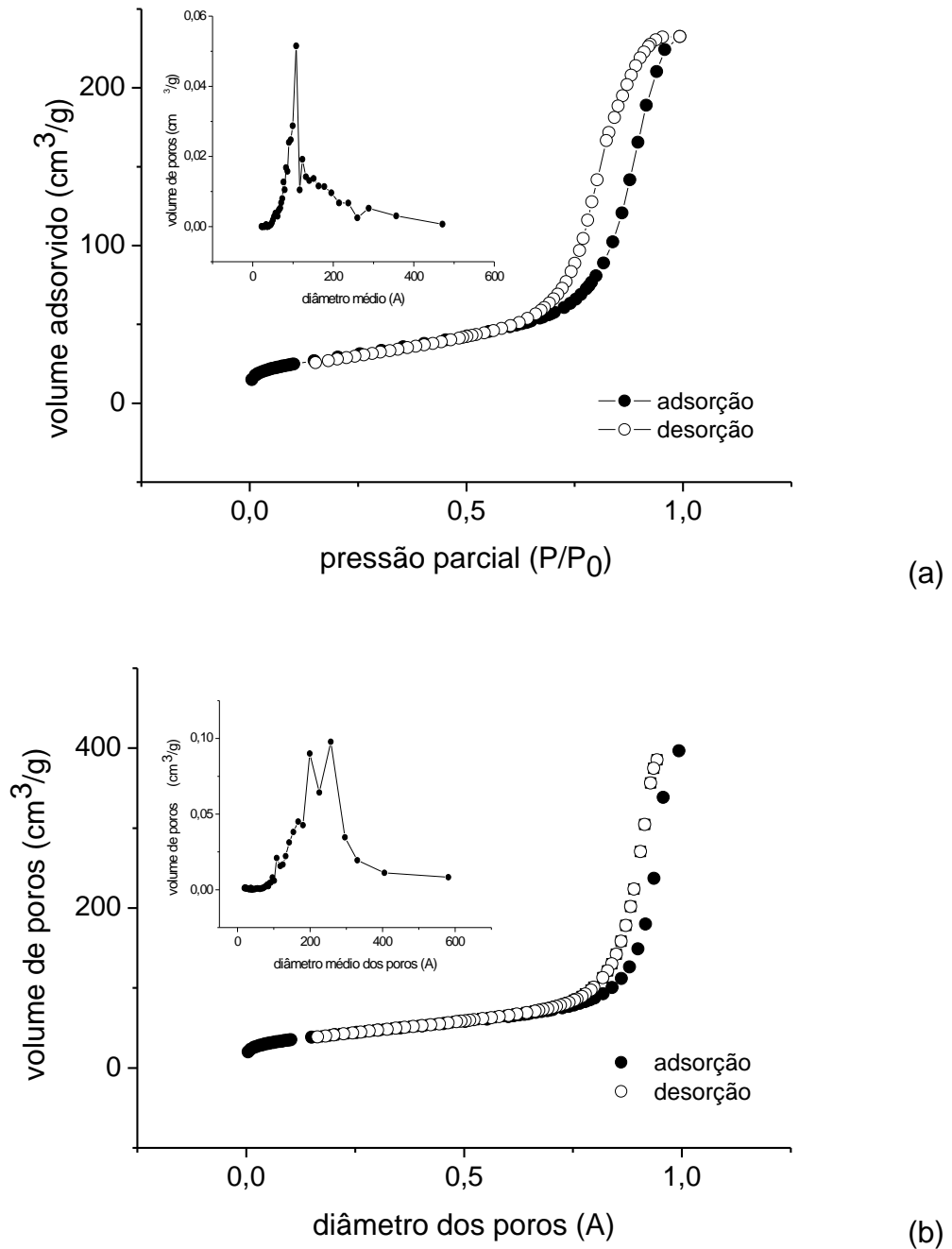


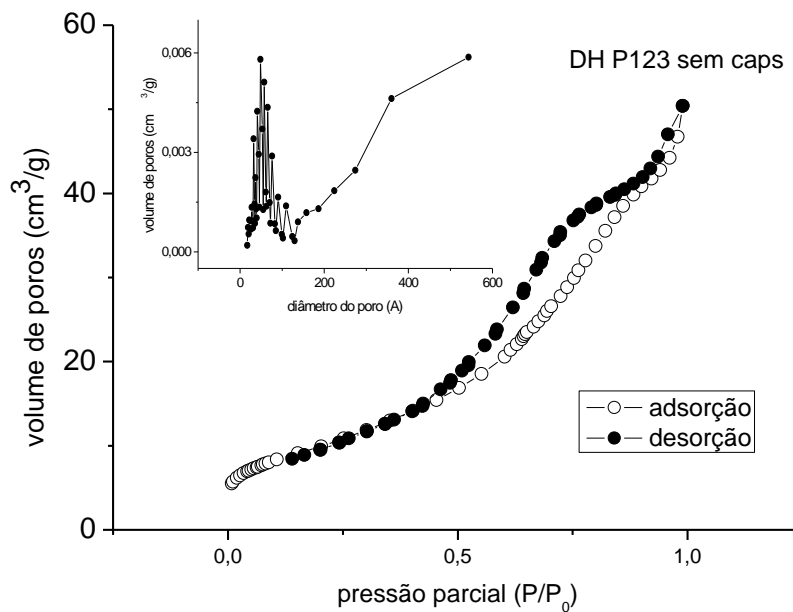
Figura 1: Gráficos das isothermas e distribuição de poros das aluminas obtidas pela rota 2 utilizando surfactante F127: (a) sem tratamento hidrotérmico, (b) com tratamento hidrotérmico.

A partir dos dados da tabela 1 e da figura 1, podemos afirmar que o tratamento hidrotérmico feito a 100°C/24h, na cápsula lacrada de teflon, promoveu um aumento da quantidade e tamanho dos poros, aumentando a superfície específica de aproximadamente 65 m²/g para aproximadamente 140 m²/g, e do volume de poros de 0,18 para 0,61 m²/g, todos na faixa dos mesoporos. Esse aumento de superfície

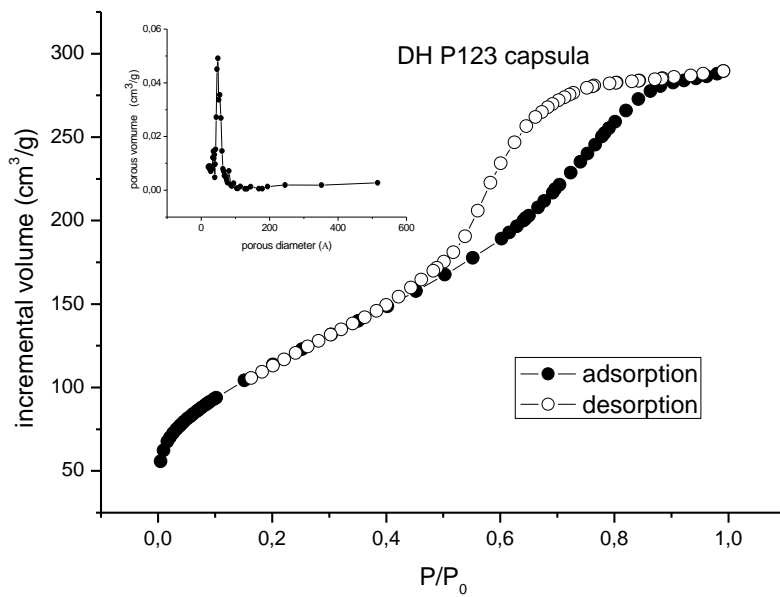
específica e de volume de poros ocorreu tanto nas aluminas obtidas com o uso do surfactante P123 como também para aquelas obtidas com o uso do surfactante F127, evidenciando que a etapa de tratamento hidrotérmico foi fundamental. As isotermas de adsorção de nitrogênio (Figura 1a e 1b) são do tipo IV, típicas de estrutura mesoporosa, com histerese do tipo H1, que é associada a mesoporos regulares de formato cilíndrico.

A rota 3, de dupla hidrólise, foi a que resultou em melhores valores das propriedades texturais do material obtido.

Na figura 2 estão os gráficos das isotermas e distribuição de tamanho de poros das aluminas obtidas pela rota 3 com uso de P123 com e sem etapa de tratamento hidrotérmico.



(a)



(b)

Figura 2: Isotermas e distribuição de tamanho de poros das aluminas obtidas pela rota 3, dupla hidrólise(DH) com uso de P123: sem etapa de tratamento hidrotérmico(a), e com etapa de tratamento hidrotérmico (b).

A tabela 2 apresenta resultados de medidas de adsorção gasosa, superfície específica, volume de poros e diâmetro médio de poros, para as amostras obtidas pela rota 3 com uso do surfactante P123, com e sem a etapa de tratamento hidrotérmico na cápsula de teflon.

amostra	S (m ² /g)	V _{poros} (cm ³ /g)	Ø _{médio poros} (nm)
DH P123 sem cápsula	37	0,08	5,5
DH P123 com cápsula	414	0,48	4,1

Tabela 2: Valores de superfície específica (S), volume de poros (V_{poros}) e diâmetro médio de poros (Ø_{médio}) obtidos por análise por adsorção gasosa para as aluminas resultantes da rota 3 com o uso do surfactante P123 e com e sem a etapa de tratamento térmico na cápsula de teflon.

A Figura 3 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das aluminas obtidas pela rota 3, dupla hidrólise(DH) com uso de P123: sem tratamento hidrotérmico (a) e com etapa de tratamento hidrotérmico (b).

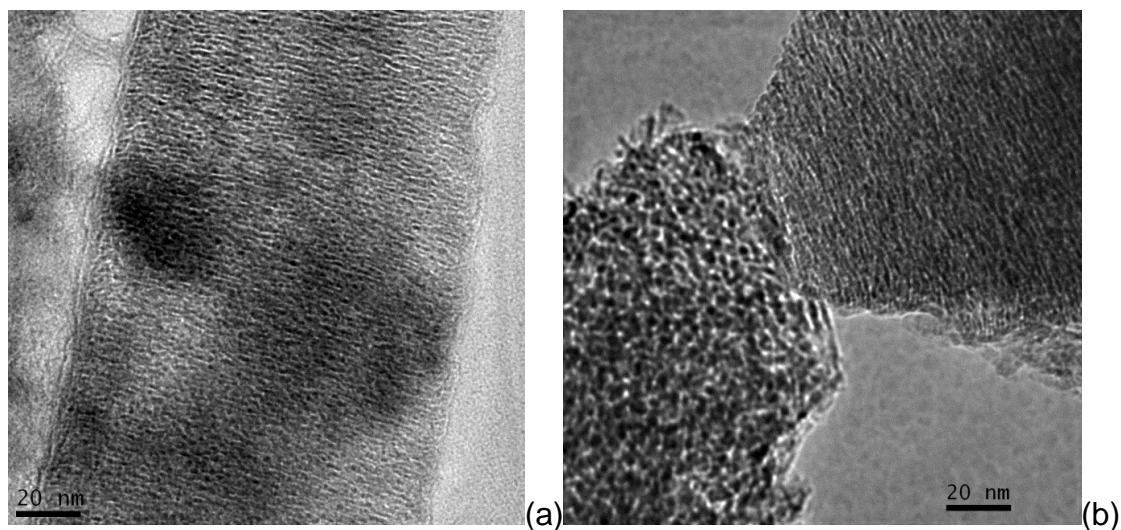


Figura 3: micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das aluminas da rota 3, dupla hidrólise(DH) com uso de P123: sem etapa de tratamento hidrotérmico (a) e com etapa de tratamento hidrotérmico (b).

As aluminas obtidas pela rota 3 com o uso do surfactante F127, tanto com a etapa de tratamento hidrotérmico como sem essa etapa resultaram em superfície específica baixa, em torno de $15 \text{ m}^2/\text{g}$ e baixo volume de poros, em torno de $0,03 \text{ cm}^3/\text{g}$, mostrando que com uso desse surfactante não foi possível obter um alto valor de superfície específica.

Nas amostras resultantes da rota 3, dupla hidrólise, com o uso do surfactante P123, a etapa de tratamento hidrotérmico a $100^\circ\text{C}/24 \text{ h}$, na cápsula de teflon, foi fundamental para o aumento no volume de mesoporos, resultando num aumento significativo no valor de superfície específica de 37 para $414 \text{ m}^2/\text{g}$ e de volume de poros de 0,08 para $0,48 \text{ cm}^3/\text{g}$. A isoterma de adsorção de nitrogênio para amostras obtidas pela rota 3 com o tratamento hidrotérmico (Figura 2b) é do tipo IV, típicas de estrutura mesoporosa. A histerese mostrada na isoterma 2b é do tipo H1, que é associada a sólidos mesoporosos regulares de formato cilíndrico, mostrando que esses poros apresentam geometria regular. A figura 2b evidencia que a distribuição do tamanho de poros, é estreita e monomodal. Na micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (figura 3) é possível observar uma estrutura

de mesoporos, que se torna mais evidente na amostra que passou pela etapa de tratamento hidrotérmico. Essa porosidade é distribuída pela superfície da amostra com tamanho uniforme em torno de aproximadamente 5 nm, que está de acordo com os valores obtidos por adsorção gasosa.

CONCLUSÃO

Os resultados mostram que foi possível obter alumina mesoporosa com alto valor de superfície específica 414 m²/g pela rota 3 e 146 m²/g pela rota 2, e também uma distribuição estreita e monomodal de poros na faixa de mesoporos, com valor de volume de poros de 0,6 cm³/g e 0,5 cm³/g, pela rota 2 e 3, respectivamente. O material obtido pela rota 3 com surfactante P123 e com a etapa de tratamento hidrotérmico foi o que apresentou mais alto valor de superfície específica, e potencialidade para ser utilizado na área de catálise, adsorção e separação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- [1] KRESGE, C.T.; LEONOWICZ, M.E.; ROTH, W.J.; VARTULI, J.C.; BECK, J.S. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a liquid-crystal template mechanism
Nature, v.359, p.710-712, 1992
- [2] VINUA, A.; MORIA, T.; ARIGAB, K. New families of mesoporous materials
Science and Technology of Advanced Materials, v.7, p.753-771, 2006.
- [3] TUNG, S.E.; MCININCH, E.J. High purity alumina .1. The nature of its surface acid sites and its activity in some hydrocarbon conversion reaction
J. Catal., v.3, p.229-238, 1964.
- [4] HUANG, F. H.; ZHENG, Y.; CAI, G.; ZHENG, Y.; XIAO, Y.; WEIB, K. A new synthetic procedure for ordered mesoporous γ -alumina with a large surface area
Scripta Materialia v.63, p.339–342, 2010.

- [5] WANG, Y.G.; BRONSVELD, P.M.; DE HOSSON, J.T.M. Ordering of octahedral vacancies in transition aluminas
J. Am. Ceram. Soc., v.81, p.1655-1660, 1998.
- [6] YANG, H.M.; LIY, M.Z.; JING, O.Y. Novel synthesis and characterization of nanosized γ -Al₂O₃ from kaolin
Appl. Clay Sci., v.47, p.438-443, 2010.
- [7] LEE, H.C.; KIM, H.J.; RHEE, C.H. Synthesis of nanostructured γ -alumina with a cationic surfactant and controlled amounts of water
Micropor Mesopor Mater, v.79, p.61-68, 2005
- [8] BAI, P; WU, P.P.; YAN, Z.F. A reverse cation-anion Double hydrolysis approach to the synthesis of mesoporous γ -Al₂O₃ with a bimodal pore size distribution
Micropor Mesopor Mater, v.118, p.288-295, 2009.
- [9] LIU, Q.; WANG, A.Q.; WANG, X.H. Synthesis, characterization and catalytic applications of mesoporous γ -alumina from boehmite sol
Micropor. Mesopor. Mater., v.111, p.323-333, 2008.
- [10] CEJKA, J. Organized mesoporous alumina: synthesis, structure and potential in catalysis
Appl. Catal. A Gen., v.254, p. 327-338, 2003
- [11] LIU, Q.; WANG, A.; WANG, X.; ZHANG, T. Mesoporous γ -alumina synthesized by hydro-carboxylic acid as structure-directing agent
Micropor. Mesopor. Mater., v.92, p.10-21, 2006.
- [12] WAN, L.; FU, H.; SHI, K.; TIAN, X. Facile synthesis of ordered nanocrystalline alumina thin films with tunable mesopore structures
Micropor. Mesopor. Mater., v.115, p.301-307, 2008.

[13] KIM, S.M.; LEE, Y.J.; JUN, K.W. Synthesis of thermo-stable high surface área alumina powder from sol-gel derived boehmite
Mater. Chem Phys., v.104, p.56-61, 2007.

[14] ZHAO, R.H.; GUO, F.; HU, Y.Q. Self-assembly synthesis of organized mesoporous alumina by precipitation method in aqueous solution
Micropor. Mesopor. Mater., v.93, p.212-216, 2006.

[15] BAI, P.; XING, W.; ZHANG, Z.X. Facile synthesis of thermally stable mesoporous crystalline alumina by using a novel cation-anion Double hydrolysis method
Mater. Lett., v.59, p.3128-3131, 2005.

[16] CAI, W.; YU, J.; ANAND, C.; ANAND, A.; JARONIEC, M. Facile synthesis of ordered mesoporous alumina and alumina-supported metal oxides with tailored adsorption and framework properties
Chem. of Mater., v.23, p.1147-1157, 2011

[17] GRANT S.M.; VINU, A.; PIKUS, S.; JARONIEC, M. Adsorption and structural properties of ordered mesoporous alumina synthesized in the presence of F127 block copolymer
Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng Aspects, v.385, p.121-125, 2011.