

AValiação DO EFEITO DO MÉTODo DE PREPARo DO CATALISADOR $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ SOBRE A SUA ESTRUTURA CRISTALINA

P. S. THEODORO¹, P. A. ARROYO¹, E. A. da SILVA² e M. T. MUNARO²

¹ Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química.

² Universidade Estadual do Oeste do Paraná, CECE.

E-mail para contato: mauriciomunaro@hotmail.com

RESUMO – Os catalisadores têm vasta aplicação nos processos químicos industriais, pois os custos e o tempo gasto nas transformações da matéria prima em produto acabado podem ser reduzidos pelo emprego dos materiais catalíticos. A produção de catalisador requer cuidados e planejamento de modo que o catalisador produzido apresente alta eficiência e desempenho. O presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito do método de preparação do catalisador $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sobre sua estrutura cristalina, verificando-se a ocorrência de sinterização, o qual pode causar a redução da porosidade do material, aumento do tamanho das partículas metálicas e diminuição da dispersão da fase ativa e área metálica. A metodologia deste trabalho consistiu no preparo de uma mistura sólida de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e alumina. Foi avaliado o efeito das seguintes condições de preparo: meio sólido; meio líquido com água, com álcool absoluto e mistura de álcool + água. Após tratamento térmico, as amostras foram analisadas por meio da técnica de DRX através da qual foi possível observar as distintas intensidades dos picos, indicando a variabilidade do tamanho dos cristais formados nas diferentes condições testadas.

1. INTRODUÇÃO

Os processos químicos consistem na transformação de matérias-primas em produtos por meio de reações químicas. Reações com interesse industrial têm que ser rápidas, o que se consegue frequentemente à custa de um catalisador (Figueiredo e Ribeiro, 2007).

A importância da catálise deve-se ao grande número de aplicações na indústria química e petroquímica, na geração de energia, na despoluição de gases e águas para preservar o meio ambiente e no desenvolvimento de novos materiais (Schmal, 2011).

Assim catálise é o fenômeno em que uma quantidade relativamente pequena de um material estranho à estequiometria, o catalisador, aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumido no processo (Figueiredo e Ribeiro, 2007, Ciola, 1981).

A introdução do catalisador no sistema proporciona, portanto um novo recurso reacional energeticamente mais favorável, o que se traduz geralmente por uma diminuição da energia de ativação, com o conseqüente aumento da velocidade de reação. Assim a atividade do

catalisador ou atividade catalítica é uma medida do seu efeito sobre a velocidade de uma dada reação (Figueiredo e Ribeiro, 2007).

De forma geral, as reações catalíticas podem ser classificadas em homogêneas ou heterogêneas. Em geral o emprego da catalise heterogênea com o uso de catalisadores sólidos se destaca por proporcionarem processos que demandam etapas simplificadas de purificação do produto final. Além de que especificamente, os catalisadores heterogêneos possuem múltiplos tipos de sítios ativos e os catalisadores homogêneos têm um único tipo de sítio ativo (Widegren e Finke, 2003).

Um catalisador deve ser ativo, seletivo, estável, possuir vida longa e fácil regeneração. Os catalisadores podem ser constituídos por substâncias puras, misturas ou depositados sobre outros materiais, os suportes (Ciola, 1981).

Os catalisadores suportados consistem numa fase ativa dispersa sobre um suporte. Esta fase pode estar impregnada na superfície externa do suporte ou na superfície interna, ou seja, dentro da região porosa. Um suporte adequado deve apresentar algumas propriedades como: estabilidade térmica, resistência mecânica e elevada área superficial (Campanati et al. 2003; Xia et al., 1999). Além das propriedades físico-químicas e mecânicas o suporte deve ter a interação perfeita com a fase ativa. Quando ativo, o catalisador será bifuncional, ou seja, tanto a fase ativa quanto o suporte apresentam atividade catalítica. Outros efeitos desejáveis do suporte incluem: aumento da acessibilidade do substrato aos agentes ativos depositados no suporte poroso; proteger o catalisador de venenos e dissipar o calor nas reações (Ciola, 1981).

O uso da gama alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) como suporte na catálise heterogênea é possível por apresentar propriedades como estabilidade térmica e elevada área superficial, o que promove a alta dispersão de fases ativas (Carrie, X et al., 2007; Xia, W.S. et al. 1999). A γ -alumina, como suporte para catalisadores, apresenta as vantagens de baixo custo, facilidade de controle de suas propriedades texturais e boa resistência mecânica, térmica e hidrotérmica, o que é importante no que concerne à regenerabilidade do catalisador.

O CaO é um dos catalisadores heterogêneos mais bem estudados. Quatro razões são responsáveis por isso: CaO tem alta basicidade, baixa solubilidade, baixo preço e fácil manuseio (Yoosuk et al., 2010). Portanto o óxido de cálcio tem sido usado como catalisador em variadas reações, tais como reação aldólica (Hattori, H., 2001), oxidação do metano (Siriwardane, R. V. 1990) e reação de transesterificação para a produção de biocombustível (Kawashima et al., 2009).

Porém em muitos casos na produção do catalisador têm-se ocorrências indesejadas que podem resultar em um catalisador com baixa atividade catalítica, entre estas ocorrências tem-se a formação da sinterização motivada pelo método de produção.

A sinterização reduz a porosidade do material, aumenta o tamanho das partículas metálicas diminuindo a dispersão e área metálica. (Guerrero et al., 2000; Figueiredo e Ribeiro, 2007). Além disso, as concentrações dos sítios ativos presentes nos catalisadores podem variar com o tamanho de partícula, e com as condições dos procedimentos de síntese catalítica (Widegren e Finke, 2003). Para se fazer uma avaliação prévia da ocorrência da

sinterização, pode ser empregada a difração de raio-x (DRX), observando de forma comparativa a intensidade dos picos dos difratogramas formados.

Desta forma o presente trabalho tem como objetivo avaliar o efeito do método de preparação do catalisador $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sobre a sua estrutura cristalina, verificando-se a ocorrência de sinterização.

2. METODOLOGIA

O $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foi adicionado a alumina, na proporção mássica de 4,7: 1. A mistura solido-solido foi mantida sob agitação por aproximadamente 10 horas em um rota evaporador. Em seguida dividiu-se a mistura sólida em 4 cadinhos de porcelana, em iguais quantidades. Após esta etapa, adicionou-se a três cadinhos álcool, água e a mistura 50% v/v de álcool/água, conforme esquematizado pela Tabela1.

Tabela1 – Composição das misturas contendo alumina, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e diferentes meios líquidos.

Cadinho	Álcool (ml)	Água(ml)	Água+ Álcool (ml)	Catalisador
1	-	-	-	CP19
2	50	-	-	CP20
3	-	50	-	CP21
4	-	-	50	CP22

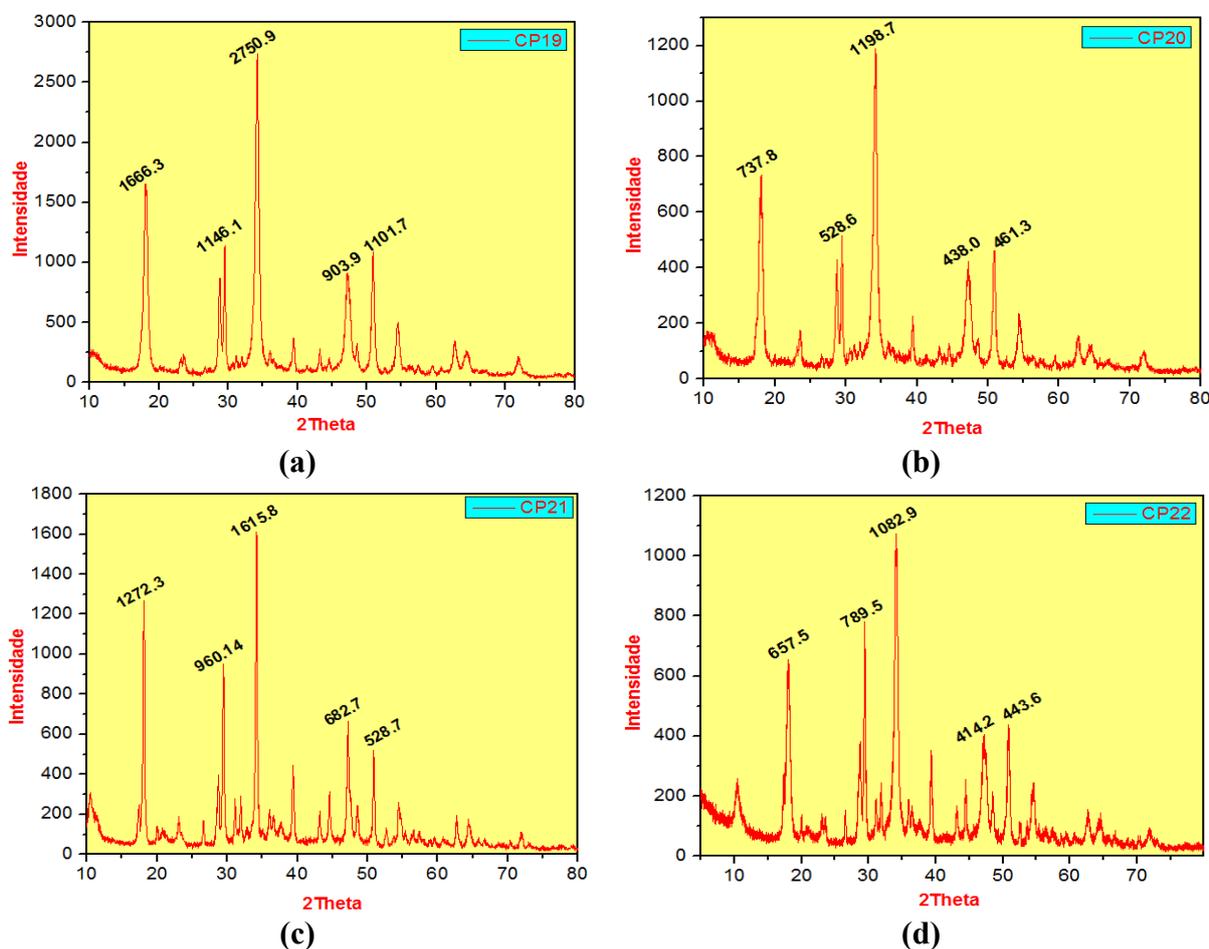
Após evaporação em temperatura ambiente, os cadinhos foram colocados em um forno mufla. O tratamento térmico foi de 4 horas a 700 °C, com rampa de aquecimento de 100C/minuto. Em seguida os cadinhos com os catalisadores já sintetizados foram acondicionados em dessecador e encaminhados à análise de DRX. A nomenclatura das amostras resultantes foi: CP19, CP20, CP21, CP22, conforme mostrado na Tabela1.

A difratometria de raios X foi determinada por um equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD 6000, usando radiação $\text{Cu K}\alpha$ nas condições de 40 kV e 30mA com goniômetro ao passo de 1°/min, sob uma faixa de varredura de 5° a 80° (2 θ) e $\lambda=1,54$ nm.

3. RESULTADOS

Os resultados da difração de raio-X estão mostrados na Figura1. 0. Como pode ser observado praticamente não ocorreu nenhum deslocamento de pico entre os vários catalisadores, o que indica que a composição química dos mesmos é igual. As diferenças provocadas pelos tratamentos distintos na produção dos catalisadores são percebidas pelas variações na cristalinidade, indicando a propensão da ocorrência de sinterização de acordo com a metodologia utilizada.

Figura 1 Difrátogramas dos catalisadores CP19, CP20, CP21, CP22.



Conforme pode ser observado nos difratogramas (a), (b), (c), (d) as variações da intensidade dos picos estão relacionadas a cada catalisador produzido. Vemos pelo difratograma (a) que o catalisador CP19 apresenta maior intensidade do que os demais catalisadores. O catalisador CP21 apresentou picos de maior intensidade que os catalisadores CP20 e CP22. E por fim o catalisador CP20 apresentou picos de maior intensidade do que o catalisador CP22. Assim, conforme estes resultados ficam evidenciados os efeitos do método de preparo sobre a formação da estrutura cristalina do catalisador.

Segundo os resultados, a produção de catalisador (CP19) sem meio aquoso resultou na formação de picos de maior intensidade, indicando que possivelmente ocorreu maior efeito de sinterização sobre este catalisador do que os demais catalisadores produzidos em meio aquoso. Isto pode resultar na formação de cristaltos maiores.

Por outro lado, de acordo com os resultados, o uso da solução 50% (água + álcool) para a produção do catalisador resultou em picos de menor intensidade que os demais catalisadores. Este resultado é uma indicação de que a ocorrência da sinterização pode ser minimizada pelo uso da solução 50% (água + álcool). Isto possivelmente resultou na

formação de cristalitos de menor dimensão, proporcionando a formação de uma área superficial específica maior que os demais catalisadores.

4. CONCLUSÃO

Pelos resultados obtido e analisados foi possível verificar que o método de preparação do catalisador ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) causou influência na intensidade da ocorrência da sinterização. Isto promoveu a formação de cristais com variados tamanhos, o que possivelmente resultou na formação de diferentes áreas específicas.

Dentre os catalisador sintetizados, o CP22 foi o catalisador que apresentou melhor resultado, por apresentar menor cristalinidade o qual indicou menor efeito da sinterização sob a estrutura formada.

Sendo assim este estudo demonstrou a importância da metodologia a ser empregada na produção do catalisador $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, quanto à formação da estrutura cristalina.

6. REFERÊNCIAS

- CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals of Catalysis and Applications to Environmental Problems. *Catalysis Today*, v. 77, p. 299-314, 2003.
- CARRIER, X.; MARCEAU, E.; LAMBERT, J. F.; CHE, M. Transformations of γ -alumina in aqueous suspensions: 1. Alumina chemical weathering studied as a function of pH. *J. Colloid Int. Sci.*, v. 308, p. 429-437, 2007.
- CIOLA, R. *Fundamentos da Catálise*. São Paulo: Editora Moderna, Universidade de São Paulo, 1981.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, R. F. *Catálise Heterogênea*. Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.
- GUERRERO, F.; AMORIN, H.; PORTELLES, J.; FUNDORA, A.; PEREZ, J.; SIQUEIROS, J.; AGUILERA, S. Effects of the sinterization process and the influence of the lanthanum content in the layba ceramic system. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, v. 45, 2000.
- HATTORI, H. Solid base catalysts: generation of basic sites and application to organic synthesis. *Applied Catalysis A*: v. 222, p. 247-259, 2001.
- KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 696-700, 2009.
- SCHMAL, M. *Catálise Heterogênea*. Rio de Janeiro: Editora Synergia, 2011.

- SIRIWARDANE, R. V. Oxidative coupling of methane over calcium oxide and gadoliniumoxide promoted with sodium pyrophosphate. *Journal of Catalysis*. v. 123, p. 496-512, 1990.
- WIDEGREN, J. A.; FINKE, R. G. A review of the problem of distinguishing true homogeneous catalysis from soluble or other metal-particle heterogeneous catalysis under reducing conditions. *J. Molec. Cat. A: Chemical*, v. 198, p. 317-341, 2003.
- XIA, W. S.; WAN, H. L.; CHEN, Y. Cluster model study on the surface interactions of γ -alumina-supported metal oxides. *J. Molec. Cat. A: Chemical*, v. 138, p.185–195, 1999.
- YOOSUK, B.; UDOMSAP, P.; PUTTASAWAT, B.; KRASAE, P. Improving transesterification activity of CaO with hydration technique. *Biores. Tech.*, v. 101, p. 3784-3786, 2010.