

MODIFICAÇÃO DA ACIDEZ DE ALUMINA DE TRANSIÇÃO
DEVIDO A TRAÇOS DE SÓDIO

C.M.M.Sachett*, P.Nagipe da Silva*, Y.L.Lam*, M.
Dufaux[†], M.Primet[†] e R.Frety[†].

*Instituto Militar de Engenharia, Seção de Química,
Rio de Janeiro, Brasil.

[†]Institut de Recherches sur la Catalyse, CNRS
Villeurbanne, França.

Aluminas de transição, com traços de sódio entre 100 e 2000 ppm, apresentaram atividades e seletividades bastante diferentes na desidratação do etanol. A adsorção-dessorção de bases gasosas, acompanhadas pela espectroscopia do infravermelho, foi utilizada para uma melhor caracterização da superfície, em busca da explicação para as diferenças no comportamento catalítico. Pode-se verificar que a diminuição da atividade com o maior teor de sódio foi devido a um decréscimo da acidez total; o decréscimo da seletividade foi causada pela supressão seletiva de sítios ácidos das aluminas.

Acidez, Alumina, Adsorção.

1. INTRODUÇÃO

As aluminas de transição apresentam grande interesse em catálise(1-3). Podem ser usadas diretamente como catalisadores, como na desidratação dos álcoois(4,5) e reação de Claus, ou como suporte de fases ativas: Pt/Al₂O₃ na reformação, Co_x-Mo_yS_z/Al₂O₃ na hidrodessulfurização. Além de superfície espe

cífica e volume poroso importantes, as aluminas possuem propriedades ácido-básicas, reconhecidas como responsáveis pela atividade catalítica(1-5).

Um dos métodos de medida de acidez utiliza a espectroscopia de infravermelho, que permite registrar as modificações vibracionais decorrentes da interação de uma base com os sítios da superfície dos sólidos e também acompanhar a evolução dos vários grupamentos OH terminais da superfície(6-8).

O presente trabalho versa sobre a caracterização de aluminas por essa técnica, nas quais traços de sódio surgem como resultado da seqüência de suas preparações. Essas aluminas, embora contendo pequenas quantidades de sódio, entre 100 e 2000 ppm, mostraram, na desidratação do etanol, seletividades e atividades diferentes.

Deve-se ressaltar que, embora muitos estudos (9-11) já tenham sido dedicados ao papel do sódio nas aluminas, poucos analisaram as modificações trazidas por estes teores. A faixa de concentração de 1 a 5%, geralmente encontradas nestes trabalhos, geram modificações diferentes das observadas aqui, visto que sólidos ricos em sódio apresentam alta seletividade para desidrogenação de álcoois(5). Além disso, o sódio é usualmente introduzido sobre aluminas pré-formadas; esta introdução afeta sítios diferentes, dependendo do método de de posição.

2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Preparação das amostras: hidróxidos de alumínio foram preparados por reação de uma solução de aluminato de sódio, estabilizada por adição de soda cáustica, com CO_2 gasoso, a temperatura constante de 303 K e a pH - 11. Os precipitados foram lavados em funil de placa porosa com diferentes quantidades de água destilada, de modo a obter sólidos com teores variáveis de sódio. Os precipitados, após secagem, foram decompostos sob corrente de nitrogênio a 813K por 6 h. Os óxidos resultantes apresentam ao Raio-X, o espectro de alumina malcristalizada, na qual as fases η e γ são observáveis, esta última apenas em pequena proporção. Análise química mostrou que o teor de Si é inferior a 0,06% e que o teor de sódio variou, entre 140 e 1600 ppm. As amostras foram designadas A_x ,

x sendo o teor de sódio, em ppm.

Teste catalítico: os sólidos foram testados na reação da trans formação do etanol. Uma massa, entre 50 e 200 mg de alumina, foi colocada em um microreator de vidro. Foi então ativada em fluxo de hidrogênio purificado, a 673 K por 2 horas e res friada até 473 K. Nesta temperatura, o gás de arraste foi pas sado através de um sistema de saturador-condensador a 286 K, onde se saturou com uma pressão de 28,8 torr de etanol. A mistura gasosa foi passada através do catalisador na faixa de temperatura de 443 a 493 K e os vários produtos da reação: água, éter, etileno e etanol foram analisados por cromatogra fia, em aparelho VARIAN 920, detecção catarométrica. A sepa ração dos produtos foi realizada em coluna PORAPAK Q, de 2 m de comprimento e 0,002 m de diâmetro, a 388 K.

Técnica espectroscópica: amostras, com massa variando entre 30 e 50 mg, foram pastilhadas (diâmetro - 2 cm), sob pressão de -6.10^3 Kg/cm^2 . Foram colocadas sobre suporte de quartzo e introduzidas em células que possibilitavam tratá-las termica mente sob vácuo ou em diversas atmosferas gasosas. Em seguí da, foram resfriadas à temperatura do laboratório, posiciona das paralelamente às duas janelas de CaF_2 e localizadas no feixe I.V, em presença ou ausência do meio gasoso. Os espec tros foram obtidos em aparelho PERKIN-ELMER 580. A posiç ão das bandas foi determinada com 2 cm^{-1} de resolução.

Os adsorbatos usados foram a piridina (MERCK), seca com pe neira molecular 4Å e amônia (Air Liquide, pureza 99,96%), se ca através de ciclos de congelamento, bombeamento e fusão.

Antes de cada adsorção, as pastilhas foram tratadas termi camente a 773 K, primeiramente em atmosfera de O_2 , depois sob vácuo por 15 h. Este tratamento é necessário para elimi nar os resíduos hidrocarbonetos presentes em sólidos de alt as áreas específicas. Permite igualmente a eliminação da to talidade da água adsorvida, deixando somente os vários grup mentos OH da superfície, isolados ou em fraca interação. For ram, então, resfriadas à temperatura do laboratório e coloca das em contato com uma pressão de 30 torr de piridina ou de 15 torr de amônia. A seguir, a evacua ção das células permi tiu a eliminação da fase gasosa e de espécies fracamente ad-

sorvidas. Foi efetuado o registro das espécies residuais. As amostras foram então tratadas em vácuo (10^{-5} Torr) em temperaturas crescentes até 773 K. A cada temperatura intermediária de dessorção, era registrado o espectro I.V., depois da amostra voltar à temperatura do laboratório.

3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Desidratação do etanol: os resultados do teste catalítico são mostrados na TABELA I. A atividade é expressa por m^2 de alumina; as medidas de área específica foram determinadas por adsorção de nitrogênio, pelo método BET. A seletividade S foi expressa pela razão entre a velocidade de formação de éter e as velocidades de formação de éter e etileno.

TABELA I: Teste Catalítico do Etanol

Amostra	Ea KJ/mol	T reac K	Atividade mmol/s/m ²	S
A ₁₄₀	108	443 493	0,57 7,6	1 0,60
A ₂₄₀	119	443 493	0,50 7,5	1 0,69
A ₅₀₀	130	443 493	0,21 4,5	1 0,77
A ₁₆₀₀	155	443 493	0,02 1,4	1 0,90

Os valores da TABELA I mostram que:

- 1) A energia de ativação aparente do desaparecimento do etanol aumenta com o teor de sódio.
- 2) A atividade por m^2 decresce quando o teor de sódio cresce. A inibição é mais visível às baixas temperaturas.
- 3) Na faixa de temperatura de formação do etileno, a presença do sódio favorece a formação do éter.

Devê-se ressaltar que, na faixa de concentração de sódio usada não foi observada a presença de acetaldeído.

A acidez de dois sólidos típicos, A₁₄₀ e A₁₆₀₀, foi então estudada por espectroscopia I.V. para se verificar quais

as principais diferenças que permitiriam explicar este efeito do sódio no desempenho dos catalisadores.

Propriedades ácidas das aluminas seguidas por espectroscopia I.V.

a) Exame dos grupamentos OH

a₁- Amostras iniciais: os espectros da Figura 1 representam as regiões das vibrações νOH entre 3500 e 3900 cm⁻¹ para os sólidos A₁₄₀ e A₁₆₀₀.

Para A₁₄₀, quatro bandas distintas a 3670, 3722, 3750 e 3770 cm⁻¹, um ombro a 3790 e uma banda larga e mal resolvida a aproximadamente 3560 cm⁻¹ são observadas. Para A₁₆₀₀, nota-se principalmente duas bandas a 3748 e 3675 cm⁻¹, o ombro a 3790 e uma banda larga próxima de 3560 cm⁻¹. A presença de 1600 ppm de sódio é então suficiente para eliminar as bandas a 3770 e 3720 cm⁻¹ de A₁₄₀, indicação de que o sódio interage provavelmente com sítios muito específicos da alumina de maior pureza.

a₂- Amostras após adsorção de piridina: os espectros a e a' da Figura 2 mostram as absorções das amostras após adsorção de piridina e dessorção à temperatura do laboratório. Para A₁₄₀, nota-se a conservação da banda a 3680 cm⁻¹ e um acen-tuamento da banda a 3560 cm⁻¹, acompanhado de um deslocamen-to, na direção das frequências mais baixas, de 10 a 20 cm⁻¹. Para A₁₆₀₀, observam-se a banda a 3670, pequeno ombro a 3560 cm⁻¹, com um deslocamento de 20-30 cm⁻¹. A adsorção de piridina suprimiu, então, total ou parcialmente, as bandas de alta frequência das duas amostras e ampliou a banda entre 3500-3600 cm⁻¹. Tratamentos térmicos posteriores, sob vácuo, fazem reaparecer progressivamente algumas das bandas νOH de-saparecidas e diminuem a intensidade da banda a 3500-3600 cm⁻¹ deslocando-as para maiores comprimentos de onda. As curvas b e b' da Fig.2 dão um exemplo dos espectros obtidos depois da dessorção a 523 K. Deve-se indicar que, mesmo após dessorção a 723 K por 14 h, a banda a 3770 cm⁻¹ do sólido A₁₄₀ não reaparece, enquanto que a piridina já começa a se decompor.

a₃- Amostras com amônia adsorvida: as observações deduzidas dos espectros obtidos após adsorção-dessorção de amônia são, em geral, semelhantes às do caso da piridina. A amônia supri

me ou atenua as bandas νOH de alta frequência; a dessorção restabeleceu progressivamente o espectro inicial para A_{140} e A_{1600} .

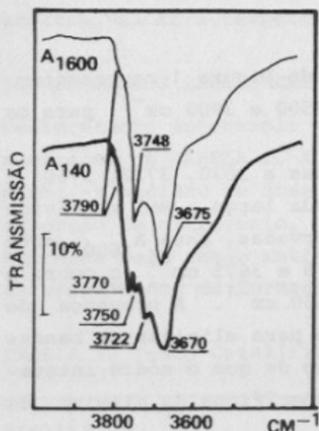


Figura 1 - Bandas νOH das aluminas A_{140} e A_{1600} , após tratamento sob O_2 (A_{140} , por 72h; A_{1600} , por 1h) e sob vácuo, por 20 h.

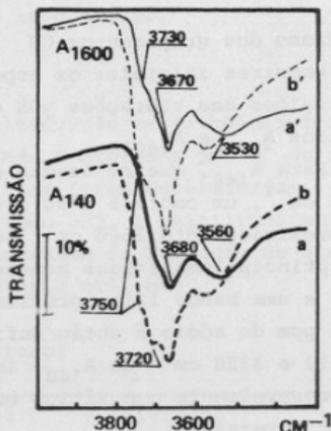


Figura 2 - Bandas de I.V. das hidroxilas, após adsorção-dessorção de piridina (15 min), a temperatura do laboratório (curvas a e a') e após dessorção (14h) a 523 K (curvas b e b').

b) Bandas características da piridina adsorvida

Limitando-se à região $1400-1600\text{ cm}^{-1}$, característica dos modos 19b e 8a (2) de vibração do anel da piridina, nota-se, na Fig.3, que bandas a 1446 , 1490 , 1577 , 1595 , 1612 e 1621 cm^{-1} aparecem em A_{140} . Para A_{1600} , bandas semelhantes a 1447 , 1490 , 1577 , 1593 , 1612 e 1621 cm^{-1} estão igualmente presentes. Após dessorção a 423 K , 2h (Fig.4), as duas amostras apresentam as mesmas bandas, com exceção da banda a $1593-1595\text{ cm}^{-1}$. Uma modificação ocorreu, entretanto, entre A_{140} e A_{1600} : a diferença relativa de intensidade das bandas a 1612 e 1621 cm^{-1} , esta última sendo mais intensa do que a primeira, no caso do sólido de baixo teor de sódio. A partir da temperatura de dessorção de 473 K ,

os espectros voltam a ser qualitativamente semelhantes.

Considerando que a banda a $1450-1455\text{ cm}^{-1}$ representa a acidez total de Lewis dos sólidos (15,16) e, considerando a área das amostras (medidas sobre as pastilhas no final da corrida), pode-se construir as curvas da Fig.5, que mostra a densidade ótica por cm^2 da área em função da temperatura de dessorção. Observa-se que a piridina está ligada em maior quantidade e mais fortemente sobre o sólido A_{140} . Esta última qualidade de adsorção é reforçada pelo fato de que a banda a 1625 cm^{-1} desapareceu mais lentamente em A_{140} do que em A_{1600} .

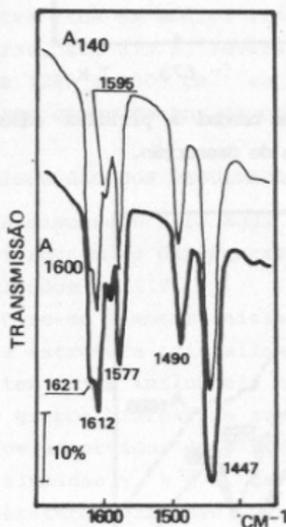


Figura 3 - Bandas da piridina adsorvida (modos 19b e 8a), após dessorção por 15 minutos, a temperatura do laboratório.

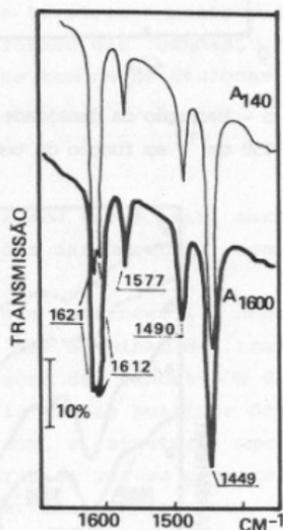


Figura 4 - Bandas da piridina adsorvida (modos 19b e 8a) após dessorção a 423K (2 horas).

c) Bandas características da amônia adsorvida

A Fig.6 mostra os espectros obtidos após adsorção de amônia: a dessorção a 295K, por 1h leva às curvas a e a' e, a 473 K por 4 h, às curvas b e b', na região $1100-1800\text{ cm}^{-1}$.

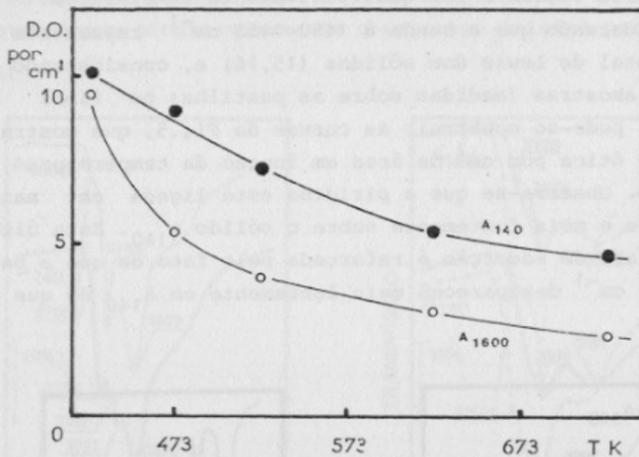


Figura 5 - Evolução da densidade ótica das bandas de piridina adsorvida ($1445-1450\text{ cm}^{-1}$) em função da temperatura de dessorção.

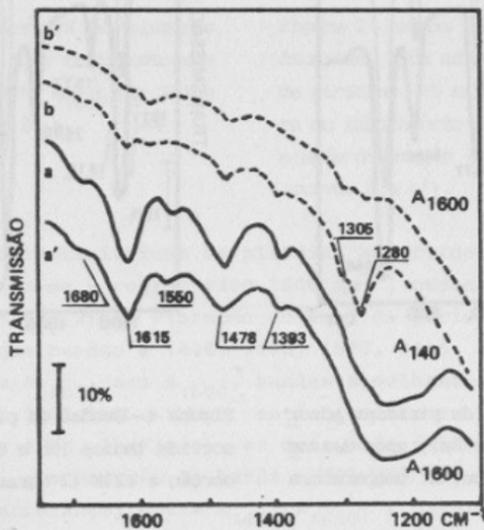


Figura 6 - Bandas da amônia adsorvida; curvas a e a' dessorção a temperatura ambiente (1h); curvas b e b' após dessorção a 523K (16h).

Tanto A_{140} como A_{1600} apresentam cinco bandas largas com máximo a 1393, 1478, 1550, 1615 e 1680 cm^{-1} e um maciço vasto entre 1150 e 1350 cm^{-1} . A intensidade das bandas de A_{140} é um pouco maior à observada para A_{1600} .

Após dessorção a 473 K, os espectros se diferenciaram bastante entre si e entre os de a e a'. O grande maciço a 1150-1350 cm^{-1} desapareceu, dando lugar a duas bandas, bem resolvidas, a 1280 e 1305 cm^{-1} para A_{140} e 1265 e 1300 cm^{-1} , para A_{1600} . Para as demais bandas, além de deslocamentos limitados, observa-se uma melhor resistência, das bandas de A_{140} , comparadas às da A_{1600} , ao tratamento térmico de dessorção. Uma nova banda aparece a 1580 cm^{-1} , mais intensa para a amostra rica em sódio. Tratamentos térmicos a maiores temperaturas, até 673 K, levaram à supressão das bandas, exceto as de 1283 e 1305 cm^{-1} em A_{140} , que também se deslocam para maiores comprimentos de onda.

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A discussão será aqui limitada aos fatos mais marcantes que traduzem as diferenças de acidez das amostras, usando os resultados de I.V.

Deve-se lembrar inicialmente que Knözinger (2) considera que a estrutura cristalina maciça das aluminas de transição não tem muita influência nas posições das bandas ν_{OH} dos vários grupos hidroxilas superficiais ou nas posições dos complexos adsorvidos de piridina. Assim, a estrutura superficial das aluminas γ , η e δ , de mesmo grau de pureza e tratadas a temperaturas vizinhas, deveriam ser bem semelhantes. A pequena proporção da fase γ , detetada nas amostras deste estudo, não deve modificar as informações obtidas sobre suas superfícies. A análise química mostrou o alto grau de pureza das amostras. Portanto, as diferenças observadas entre A_{140} e A_{1600} , devem ter origem na presença do sódio. Na faixa de concentração utilizada, e não tendo ocorrido alteração na natureza dos produtos, o sódio deve ser considerado como envenenador da atividade, pela supressão ou pelo bloqueamento de sítios seletivos e não como uma entidade participante da reação catalítica.

Observando-se a região $3800-3600\text{ cm}^{-1}$, se cada banda OH for atribuída a sítios distintos na superfície da alumina, como no modelo de Peri (6), o desaparecimento de duas bandas particulares ($3720, 3770\text{ cm}^{-1}$), devido a presença de 1600 ppm de sódio, indica que o sódio vem se localizar, preferencialmente, sobre dois sítios distintos. Paralelamente, reforça-se a banda a 3750 em relação a de 3680 cm^{-1} . Esta observação está de acordo com os resultados de Deo e col. (13,14), obtidos com $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$, dopadas com 2% de Na. Este fato poderia indicar ou que o OH da banda a 3750 cm^{-1} tem caráter básico ou que a vizinhança básica reforçaria o caráter ácido desses OH. Como este fenômeno não ocorre quando piridina ou amônia é adsorvida pela amostra, substancia-se a primeira hipótese.

O acentuamento da banda $3530 - 3560\text{ cm}^{-1}$, quando piridina é adsorvida, já foi observado: Knözinger (17) interpreta este fato como consequência de interações laterais entre os grupos OH e as moléculas coordenadas de piridina. Esta interpretação também deve ser válida no caso da adsorção de amônia.

O desaparecimento ou a diminuição, para as duas amostras, das intensidades das bandas νOH com a adsorção de piridina e os reaparecimentos progressivos com a dessorção, confirmam a especificidade de cada um dos OH observados. O fato de que, até a temperatura de 400°C , não reaparecer a banda a 3770 cm^{-1} , indica que a piridina pode ser usada como um envenenador específico destes sítios particulares, desde que a temperatura de trabalho do catalisador seja moderada, o que é o caso para todas as reações de transformação dos álcoois. Conclusões qualitativas iguais podem ser extraídas das modificações trazidas pela amônia aos grupamentos OH. Convém observar que o acentuamento de uma banda a $3630 - 3640\text{ cm}^{-1}$ até o momento não está entendida.

As observações ainda mostram que o sódio, a piridina e a amônia têm efeitos comparáveis sobre a reatividade dos grupos OH. Isto implica que o sódio deve também ser considerado como espécie básica, ligando-se a sítios ácidos da alumina; como consequência, a acidez total de λ_{1600} deve ser menor que a de λ_{140} . Vários autores (2,12) admitem que a banda de absorção da piridina, a $1450-1455\text{ cm}^{-1}$, representa a acidez não

protônica total dos sólidos. A Fig.5, normalizada à unidade de área mostra que, efetivamente, A_{1600} tem menor acidez que A_{140} . Além de um número de sítios maior, este último catalisador deve apresentar forças de sítios ácidos um pouco maiores, visto que a banda a 1625 cm^{-1} que traduz a maior força de ligação piridina-sítio, tem maior resistência aos tratamentos térmicos de dessorção que o homólogo a 1611 cm^{-1} . Entretanto, a ausência de deslocamento de frequência, geralmente atribuído a sítios de forças muito diferentes (Al_2O_3 comparado a $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, por exemplo) indica que as forças ácidas das amostras estudadas não têm tanta diferença. Também, de acordo com outros estudos sobre o assunto, não foram observadas, aqui, bandas atribuíveis ao íon piridinium. Isto é uma indicação da ausência de sítios fortes tipo Brønsted ou de sua inacessibilidade.

Os resultados da adsorção da amônia sustentam os resultados precedentes e adicionam um fato suplementar: a aparição de uma banda a $1470\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$, clássica de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou peneiras moleculares, é, em geral atribuída aos sítios protônicos (16). Como o teor em SiO_2 das amostras parecem insuficientes para justificar esta acidez, os sítios Brønsted observados seriam sítios intrínsecos das aluminas, mas relativamente fracos. Mesmo que esta observação esteja em contradição aparente com o fato, geralmente admitido, de que as aluminas somente possuem sítios Lewis, convém indicar que espécies NH_4^+ já foram observadas por alguns pesquisadores. Estas espécies são, de modo geral, obtidas para sólidos cujos tratamentos térmicos são inferiores a 773K , isto é, para sólidos ainda bastante hidroxilados. As dessorções de A_{140} e A_{1600} a 773K , durante 4h, poderiam, assim, ter sido insuficientes para promover intensa desidroxilação, como por exemplo, no fundo dos poros e destruir alguns sítios de Brønsted pouco acessíveis, mas reveláveis com amônia. O fato da amônia ser uma base de Brønsted mais forte que a piridina poderia também explicar a aparição da banda assinalada à NH_4^+ . A presença de uma banda larga mais nítida a $3500\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ para esses sólidos, tende também a confirmar que o grau de desidroxilação foi menor do que em outros trabalhos (6,15).

Um último comentário parece útil: trata-se da relação existente entre acidez e desidratação de álcoois. O mecanismo desta desidratação usa o conceito de uma ação conjugada sítio ácido-sítio básico (2). Se a desidratação bimolecular com formação de éter parece efetivamente obedecer a este conceito, a formação de etileno parece mais sensível à acidez, do que deveria, por este modelo. Ensaio atuais sobre a observação por I.V. de álcoois adsorvidos talvez ajudem a esclarecer este ponto.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi confirmada a eficiência da espectroscopia no infravermelho, acoplada às adsorções-dessorções de compostos modelos para analisar, mais detalhadamente, as propriedades superficiais de catalisadores ácidos.

Esta técnica, aplicada a aluminas contendo traços de sódio, permitiu:

- 1) A observação das absorções dos grupos OH, mostrando que o sódio envenena especificamente sítios particulares.
- 2) Uma medida da acidez total das amostras, através da análise das bandas de absorção da piridina.

O primeiro fato explica a função do sódio em alterar a seletividade e o segundo, a atividade das amostras, na reação de desidratação do etanol.

BIBLIOGRAFIA

1. K.Tanabe, Solid acids and bases, Academic Press, New York, (1970).
2. H.Knözinger, Adv.Catal., 25 (1976) 184.
3. I.M.Parera, Ind.Eng.Chem., Prod.Res.Dev., 15 (1976) 4.
4. M.E.Winfield, Catalysis, Vol 7, P.Emmett, ed., Reinhold, New York, (1960), p.93.
5. E.Pines e J.Manassen, Adv.Catal., 16 (1966) 71.
6. J.B.Peri e R.B.Hannan, J.Phys.Chem., 64 (1960) 1526.
7. E.P.Parry, J.Catal., 2 (1963) 371.
8. E.A.Pavkshits, R.I.Soltanov e E.N.Yurchenko, Reac.Kinet. Catal.Lett., 19 (1982) 105.

9. T.T.Chuang e I.G.Dalla Lana, *J.Chem.Soc., Faraday Trans. I*, 68 (1972) 77.
10. H.Pines e W.O.Haag, *J.Am.Chem.Soc.*, 82 (1960) 2471.
11. P.O.Scokart, A.Amin, C.Defosse e P.G.Rouxhet, *J.Phys. Chem.*, 85 (1981) 1406.
12. P.Pichat, M.V.Mathieu e B.Imelik, *Bull.Soc.Chem.Fr.*, 1 (1969) 2611.
13. A.V.Deo e I.G.Dalla Lana, *J.Phys.Chem.*, 73 (1969) 717.
14. A.V.Deo, T.T.Chuang e I.G.Dalla Lana, *J.Phys.Chem.*, 75 (1971) 234.
15. P.Pichat, Tese, Lyon, 1969.
16. L.H.Little, *Infrared Spectra of Adsorbed Species*, Academic Press, New York, (1966).
17. H.Knözinger, H.Krietenbrick, M.D.Müller e W.Schultz, *Proc. 6th Intern.Congr.Catal., London, (1976), p.183; The Chem.Soc., (1977).*

AGRADECIMENTO

C.M.M.SACHETT agradece aos órgãos CNPq e CNRS pelo apoio financeiro durante seu estágio no IRC-CNRS, onde parte do trabalho foi realizada.