



## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR DA ALUMINA PARA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

*Gisele de Freitas Westphalen<sup>1</sup>, Leticia Heide Bernardes<sup>2</sup>, Ana Rosa Costa Muniz<sup>3</sup>, Márcia Maria Lucchese<sup>4</sup>*

**RESUMO:** O termo alumina é utilizado para designar diferentes formas de transição do óxido de alumínio. O óxido de alumínio com estrutura termodinamicamente mais estável é comumente referido como  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Na catálise, a alumina é usada como suporte de catalisador devido ao fato de possuir características como elevada porosidade e grande área superficial favorecendo a seletividade e a reatividade das reações heterogêneas. Assim, neste trabalho, realizou-se a síntese do suporte de alumina, pelo método de precipitação, utilizando nitrato de alumínio nonahidratado ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) como material precursor da alumina e, hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) como agente precipitante. O hidróxido de alumínio formado foi caracterizado por análise de espectroscopia Raman, para reconhecimento de sua estrutura química. Os resultados mostraram que o precursor formado na síntese do suporte era um trihidróxido de alumínio, chamado de baierita, apresentando as maiores intensidades Raman em 546, 323 e 296  $\text{cm}^{-1}$ . Análise termogravimétrica confirmou a produção de baierita, devido à perda de massa encontrada, no intervalo de temperatura entre 140 e 420 °C, ser de 35,1 %, muito próxima do valor teórico de 34,6 %, referente à perda de massa resultante da reação de desidratação da baierita para alumina.

**PALAVRAS-CHAVE:** Alumina; Precipitação; Suporte

### 1 INTRODUÇÃO

Hoje, mais de 85 % dos processos presentes na indústria química envolvem pelo menos uma etapa catalítica que consiste no emprego de materiais que participam de reações químicas, consumidos ou não, para modificarem o mecanismo dessas reações e, permitirem que elas sejam efetuadas a menores temperaturas e/ou com uma maior velocidade reacional (WENDER, 1996).

O mundo atual é dependente do transporte usando combustíveis líquidos, portanto a conversão de gás de síntese, proveniente da gaseificação do carvão mineral, em combustíveis líquidos é uma alternativa viável para o aproveitamento econômico de muitas reservas. Dentro desse contexto, a Síntese de Fischer Tropsch (STF) deverá ser a principal concorrente no cenário de energia na produção de hidrocarbonetos sem a utilização da área petrolífera (ADESINA, 1995).

Na SFT, o gás de síntese é convertido em hidrocarbonetos do tipo gasolina, diesel, óleos lubrificantes, entre outros, através de uma reação de hidrogenação, sobre catalisadores metálicos suportados a base de metais do grupo VIII da tabela periódica, principalmente, cobalto, ferro, níquel e rutênio (WENDER, 1996).

Os produtos da STF, em especial o diesel GTL (*Gas To Liquids*), produzido sobre catalisador de cobalto, têm composição quase exclusiva de parafínicos e a quantidade de compostos aromáticos é pequena em comparação ao diesel comum, além do combustível GTL possuir um poder calorífico, em base mássica, maior que o diesel convencional (LIRA, 2012). Fatores como alto poder calorífico e baixa toxicidade são de extrema importância em relação às questões ambientais, principalmente em locais onde a política e a lei ambiental são mais rigorosas como, por exemplo, nos Estados Unidos e na Europa (SANTANA, 2006).

Dentre os principais suportes de catalisadores na SFT para a produção de diesel, se encontra a alumina, a qual é obtida pela decomposição térmica de sais e aluminas hidratadas (mono e/ou trihidróxidos de alumínio), que são chamados de precursores. A caracterização do tipo de precursor é muito importante pois durante a sua decomposição térmica ocorre uma sequência de transformações do precursor, existindo um número de variações da alumina, chamadas de aluminas de transição (STUMPF et al., 1950). As faixas de temperatura de estabilidade das aluminas de transição são aproximadas e dependem da pureza dos materiais de partida e do tratamento térmico empregado. Nas aluminas de transição, as diferenças estruturais são, principalmente, devido a diferentes arranjos dos átomos de alumínio na estrutura, o que proporciona a estes materiais diferentes concentrações de sítios ativos em sua superfície (KROKIDIS et al., 2001).

O objetivo deste trabalho é sintetizar o precursor da alumina pelo método de precipitação e realizar sua caracterização por análise termogravimétrica e por espectroscopia Raman, a fim de identificar qual o precursor obtido. Em etapa futura, o precursor deverá ser calcinado e depositado com cobalto para ser usado como catalisador na SFT para a produção de diesel.

<sup>1</sup>Acadêmica do Curso de Engenharia Química na Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA, Bagé – RS. Bolsista IC. giwestphalen11@gmail.com



## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese do precursor foi realizada em escala de bancada dentro de uma capela utilizando uma chapa de aquecimento com agitação magnética e um medidor de pH eletrônico de precisão 0,01. A etapa de caracterização consistiu de análise termogravimétrica em equipamento marca Shimadzu, modelo TGA – 50 e de análise em espectrômetro Raman por transformada de Fourier (FT-Raman) marca Bruker, modelo Gmbh.

Preparou-se uma solução de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  com concentração de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Em seguida, uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  na concentração de  $2 \text{ mol.L}^{-1}$  foi adicionada, usando uma bureta graduada, numa vazão média de  $2 \text{ mL.min}^{-1}$  resultando num precipitado. A precipitação foi conduzida sob agitação com barra magnética, na temperatura de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , até se atingir pH de aproximadamente 9, prosseguindo a reação por mais 60 min, mantendo-se o pH. Após, iniciou-se o processo de lavagem tanto com água quanto com etanol, para comparação, e separação do sólido por centrifugação, até pH neutro. A secagem foi realizada em estufa durante 10 h a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Para a análise termogravimétrica foi pesada, em termobalança, uma massa inicial da amostra de aproximadamente 11 mg em cadinho de platina. Em seguida foi ajustada a taxa de aquecimento em  $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ , da temperatura ambiente até  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob atmosfera dinâmica de  $\text{N}_2$ , na vazão de  $20 \text{ mL.min}^{-1}$ . Manteve-se a amostra isotermicamente a  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 min.

A técnica de espectroscopia Raman teve como fonte de excitação um laser de Nd: YAG emitindo em 1064 nm, com 400 MW de potência de saída, um interferômetro e um detector de germânio resfriado com nitrogênio líquido. A resolução espectral foi ajustada em  $4 \text{ cm}^{-1}$ , e a relação sinal/ruído foi otimizada fazendo-se 20 varreduras na faixa de deslocamento Raman de 0 até  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As estruturas do precursor da alumina sintetizado, lavado com água e etanol, foram analisadas quanto ao espalhamento Raman, e são exibidas na Figura 1.

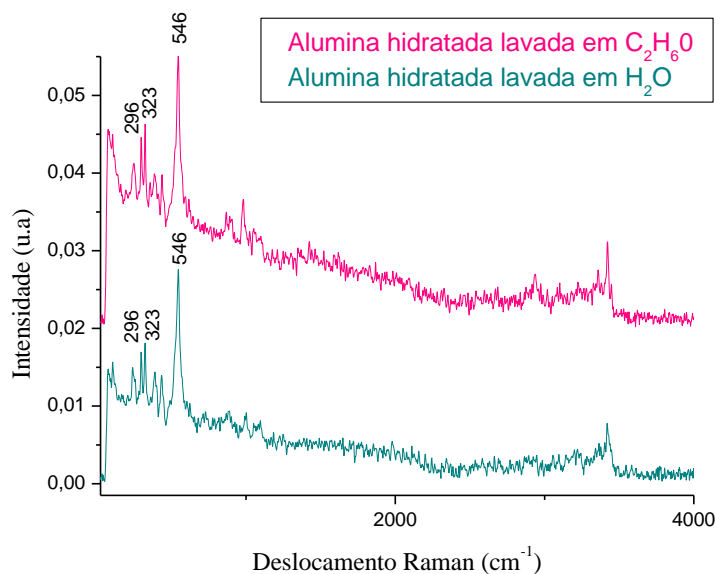
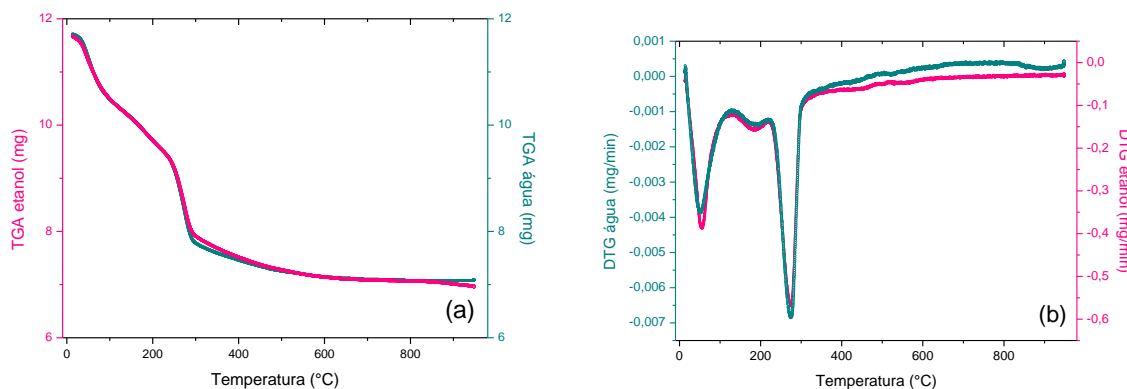


Figura 1: Espectros Raman para precursor da alumina.

Segundo estudo realizado por Ruan (2001), o qual caracterizou baierita, gibsite, boemita e diásporo, uma característica no espectro Raman que diferencia os monohidróxidos (boemita e diásporo) dos trihidróxidos (baierita e gibsite) é que, acima de  $3200 \text{ cm}^{-1}$ , região atribuída as ligações OH, as bandas dos monohidróxidos são de menor intensidade e mais “largas” do que as mostradas na Figura 1, sugerindo que o precursor produzido na síntese, seja um trihidróxido de alumínio. Prosseguindo o estudo, Ruan (2001) discriminou os trihidróxidos, onde observou que a gibsite apresenta bandas com maior intensidade em 568, 539 e  $321 \text{ cm}^{-1}$  enquanto a baierita em 545, 322 e  $297 \text{ cm}^{-1}$ . Como observado na Figura 1, o hidróxido de alumínio formado corresponde a baierita, pois apresentou as três maiores intensidades Raman em 546, 323 e  $296 \text{ cm}^{-1}$ . Nota-se também que não houve diferença na estrutura do precursor segundo o agente de lavagem, indicando que a água de lavagem não formou pontes de hidrogênio responsáveis pela aglomeração das nanopartículas do pó de alumina hidratada, como sugerido por Averback (1992).



A Figura 2 mostra as curvas de TGA/DTG, para hidróxido de alumínio lavado com água e etanol



**Figura 2:** TGA (a) e DTG (b) para hidróxido de alumínio lavado em água e etanol

De acordo com pesquisa realizada por Du et al. (2009), o valor teórico para a perda de massa referente à reação de desidratação da baierita (Equação 1) é de 34,6 %.



Em análise das curvas de TGA da Figura 2a, a perda de massa total do hidróxido lavado com água e etanol obtida foi de 37,98 e 40,51 %, respectivamente. A diferença entre o valor teórico e o experimental deve-se ao fato da presença de água adsorvida fisicamente, abaixo de 140°C, correspondente a 10,43 e 12,36 %, respectivamente, com maior perda na temperatura de 76°C (Figura 2b). O valor obtido para perda de massa na faixa de 140 a 420 °C foi de 35,1 % (Figura 2a) para as duas análises, com “pico” em 276 °C (Figura 2b), que encontra-se em concordância ao valor teórico de 34,6 %.

#### 4 CONCLUSÃO

O precursor obtido através da técnica de precipitação foi caracterizado como baierita, que segundo espectro Raman apresentou as maiores intensidades nas bandas de 546, 323 e 296  $\text{cm}^{-1}$ . As análises termogravimétricas realizadas confirmaram a formação de baierita com perda de massa de 35,1 %, próximo ao valor teórico da reação de desidratação da baierita.

#### REFERÊNCIAS

- ADESINA, A. A. Hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch reaction: travails and triumphs. **Applied Catalysis A: General**, v. 138, p. 345-367, 1996.
- AVERBACK, R. S.; HOFER, H. J.; HAHN, H.; LOGAS, J. C. SINTERING AND GRAIN GROWTH IN NANOCRYSTALLINE CERAMICS. **Nanostructured Materials**, v.1, p.173-178, 1992.
- DU, X.; WANG, Y.; SU, X.; LI, J. Influences of pH value on the microstructure and phase transformation of aluminum hydroxide. **Powder Technology**, v.192, p.40-46, 2009.
- KROKIDIS, X.; RAYBAUD, P.; GOBICHON, A. E.; REBOURS, B.; EUZEN, P.; TOULHOAT, H. Theoretical Study of the Dehydration Process of Boehmite to  $\gamma$ -Alumina. **J.Phys.Chem. B.**, v. 105, p. 5121-5130, 2001.
- LIRA, C. T. L. R. **ANÁLISE E OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS LÍQUIDOS VIA A REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH POR MEIO DA TECNOLOGIA GAS TO LIQUID (GTL)**. Dissertação de Pós-Graduação. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2012.
- RUAN, H. D.; FROST, R. L.; KLOPROGGE, J. T. Comparison of Raman spectra in characterizing gibbsite, bayerite, diasporite and boehmite. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 32, p. 745-750, 2001.
- SANTANA, C. N. **Síntese de Fischer-Tropsch: Processos Industriais e Adsorção de CO em Aglomerados Metálicos**. Projeto Final de curso. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2006.



STUMPF, H. C.; RUSSELL, A. S.; NEWSOME, J. W.; TUCKER, C. M. Thermal Transformations of Aluminas and Alumina Hydrates. **Industrial and Engineering Chemistry**, v.42, p.1398-1403, 1950.

WENDER, I. Reactions of synthesis gas. **Fuel Processing Technology**, v.48, p.189-297, 19