

ANOMALIA NA ÁREA SUPERFICIAL DE GÉIS DE COMPOSIÇÃO SILICA/ALUMINA

D. F. Bozano, J. M. Ito, C. Bonardi e M. A. Aegerter

Departamento de Física e Ciência dos Materiais - IFQSC

Universidade de São Paulo

Caixa Postal : 369

13560 São Carlos SP Brasil

Resumo

Neste trabalho foi estudado o comportamento da área superficial BET de géis de composição sílica/alumina obtidos por diferentes métodos de preparação: mistura alcóxido-alcóxido (a) com hidrólise lenta e (b) com hidrólise rápida e (c) mistura sal de alumínio-alcóxido de silício com hidrólise rápida. Foi observado que para o método de preparação (c) quando uma razão molar água/TEOS = 100 é utilizada obtém-se uma redução drástica (2 ordens de magnitude em relação aos demais métodos) da área superficial para a composição 47% em peso de Al_2O_3 . Como conclusão, tem-se que este comportamento depende dos precursores, do método de preparação e da razão molar água/TEOS, embora a causa deste comportamento ainda não esteja esclarecida.

ANOMALY IN THE BET SURFACE AREA OF GELS OF SILICA/ALUMINA COMPOSITION

Abstract

The behavior of the BET surface area of gels of SiO_2/Al_2O_3 compositions is studied for different methods of sols preparation: mixture of Si and Al alkoxides with slow or rapid hydrolysis and mixture of Si alkoxide with an Al salt with a rapid hydrolysis. The last method leads to a reduction of the BET surface area for a composition having ~47 wt % Al_2O_3 . This reduction depends on the molar ratio H_2O/Si alkoxide and reaches 2 orders of magnitude for a molar ratio of 100. We show that this particular behavior depends on the nature of the precursors, the method of preparation and the H_2O/Si alkoxide molar ratio. The real cause of the anomaly is, however, not known.

I - Introdução

O método sol-gel é particularmente atraente para a preparação de cerâmicas de composição binária A_xB_{1-x} com o parâmetro x variando de $0 < x < 1$. O sistema de composição $A = SiO_2$ e $B = Al_2O_3$ é tecnologicamente importante; por exemplo, para $\approx 15\%$ em peso de Al_2O_3 ($x \approx 0,93$) podem ser produzidos suportes catalíticos de alta eficiência para a quebra de hidrocarbonetos; para $\approx 74\%$ em peso de Al_2O_3 ($x = 0,40$) obtém-se uma cerâmica de alto desempenho chamada mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)⁽¹⁾.

A obtenção destas cerâmicas a partir do processo sol-gel exige um estudo completo de todas as etapas sol \rightarrow gel \rightarrow cerâmica. Recentemente, Brinker et al.⁽¹⁾ realizaram um estudo com xerogéis binários $(SiO_2)_x(Al_2O_3)_{1-x}$ preparados a partir de alcóxido de silício (TEOS) e nitrato de alumínio $Al(NO_3)_3$ em meio ácido; eles observaram que sob certas condições de processamento ocorre um comportamento anômalo na área superficial BET e densidade da matriz em função da razão Si/Al, ou seja, para $0,63 < x < 0,72$ os xerogéis apresentaram áreas superficiais de duas ordens de magnitude inferiores àquelas esperadas e simultaneamente baixas densidades da matriz. Este comportamento foi explicado como resultado da presença de porosidade fechada que surge durante a secagem por razões não explicadas até o momento.

Afim de identificar as causas destas anomalias, um estudo similar para xerogéis preparados a partir de vários precursores e métodos de preparação foi realizado. Os resultados obtidos indicam que a concentração de água utilizada na reação de hidrólise e os precursores utilizados são os fatores cruciais na obtenção da redução drástica da área superficial.

II - Métodos de Preparação dos Xerogéis

Método A - Método de Hidrólise Lenta⁽²⁾: O método consiste na preparação de uma solução contendo isopropanol P.A. (solvente, Merk), alcóxido de silício, $(Si(O^iC_2H_5)_4)$, tetraetoxissilano, TEOS, Fluka), alcóxido de alumínio, $(Al(O^{SEC}C_4H_9)_3)$, (sec-butóxido de alumínio, Merk) e acetilacetona ($C_5H_8O_2$, Fluka) homogeneizada sob agitação vigorosa. A água para a hidrólise é obtida da umidade ambiente (método da hidrólise lenta). Para tanto, o sol é introduzido em uma câmara fechada onde a umidade relativa é mantida em torno de 74-80% através de uma solução supersaturada de salitre (cuja composição majoritária é KNO_3) e atmosfera saturada de isopropanol (para evitar a concentração do sol). A gelificação ocorre após ≈ 55 h em temperatura ambiente. Nenhum eletrólito é introduzido no sol. A

acetilacetona é utilizada para padronizar a taxa de hidrólise do sol e a quantidade necessária foi determinada em função da razão molar $r = \text{número de moles de acetilacetona/número de moles de } \text{Al}(\text{O}^{\text{SECO}}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ sendo $r = 0,25$ o valor ideal. A quantidade de isopropanol utilizada foi $R = \text{número de moles de isopropanol/número de moles total alcóxidos}$ igual a 5. Os xerogéis obtidos são poliméricos e de alta homogeneidade⁽³⁾, pois as ligações químicas são do tipo ---Al---O---Si--- .

Método B — Método de Yoldas ou Hidrólise Rápida⁽²⁾: Uma suspensão coloidal de monohidróxido de alumínio (boemita, $\text{Al}(\text{OH})_3$) é preparada a partir da hidrólise do $\text{Al}(\text{O}^{\text{SECO}}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ (razão molar água/alcóxido de alumínio = 100) em água quente ($T > 80^\circ$) e peptizada com HNO_3 (razão molar ácido/monohidróxido de alumínio = 0,07). O alcóxido de silício (TEOS) é introduzido no sol de alumínio quando este se torna transparente. O gel obtido é do tipo coloidal e embora as ligações químicas ocorram entre o alumínio e o silício, a homogeneidade é limitada pelo tamanho dos colóides de alumínio, $\text{---}(\text{Al}(\text{OH})_{(n-1)})_n\text{---}$ que está no intervalo de 10 a 30 nm⁽⁴⁾. Neste caso, os contornos dos grãos formados são ricos em sílica. Géis preparados com razão molar água/TEOS = 100 também foram estudados e neste caso o método é denominado Método B Modificado.

Método C — Método de Brinker⁽¹⁾: O sol de sílica é preparado com TEOS e água destilada com pH = 2 em temperatura ambiente. A razão molar água/TEOS é igual a 25. O sol é agitado vigorosamente durante ≈ 16 horas para se obter uma solução homogênea. O sol de alumina é preparado com nitrato de alumínio em água destilada (razão molar água/nitrato de alumínio = 33) e é introduzido lentamente no sol de sílica sob constante agitação. O pH do sol resultante é ajustado para 6 com a introdução lenta de hidróxido de amônio (28-30% de NH_3). A gelificação se dá a 60°C . O gel úmido é banhado em água destilada durante 1 hora para retirar o NH_4NO_3 do gel, com posterior filtração em filtro de papel (Whatman 1541). O gel residual é lavado mais 3 vezes com água com posterior filtração à vácuo. A secagem do gel resultante é feita a 60°C . Géis preparados com razão molar água/TEOS = 100 também foram estudados (Método C modificado). Os xerogéis obtidos são do tipo coloidal e a homogeneidade é inferior a dos xerogéis obtidos no método B devido à substituição do alcóxido por um sal de alumínio e ao método de hidrólise utilizada⁽²⁾.

III — Resultados Experimentais

A caracterização dos géis foi feita por análise de área superficial BET

(AccuSorb 2100E, Micromeritics) e picnometria a hélio (Picnômetro Multivolume, modelo 1305, Micromeritics).

A figura 1 mostra os resultados obtidos para géis de composição $(SiO_2)_x(Al_2O_3)_{1-x}$ preparados pelo método A (hidrólise lenta). Estas amostras não sofreram envelhecimento e foram submetidas à uma secagem rápida a $\sim 75^\circ C$ logo após sua gelificação. Exceto para as composições 29,5, 39 e 45 % em peso de Al_2O_3 (representadas por ? na figura 1) onde não foi possível estabilizar a pressão de equilíbrio de adsorção física durante as medidas de área superficial BET e, conseqüentemente, não foi possível obter os valores de área superficial, todos os demais xerogéis apresentam valores de área superficial entre 260 e 600 $m^2 g^{-1}$, ou seja, nenhuma anomalia foi observada. Frequentemente, é relatado na literatura que a impossibilidade para se obter a pressão de equilíbrio de adsorção física se deve à presença de poros pequenos na estrutura do material, onde a difusão pode limitar a taxa de adsorção⁽⁵⁾. Estes pequenos poros podem ser facilmente eliminados por um processo de envelhecimento dos géis, pois segundo Santos⁽⁶⁾, durante o envelhecimento os microporos podem ser preenchidos por deposição de material com o estreitamento dos poros de maneira que áreas superficiais maiores podem ser obtidas.

A tabela I apresenta os resultados do envelhecimento sobre a composição 29,5 % em peso Al_2O_3 . A eliminação da microporosidade é efetivamente obtida após um envelhecimento superior a 4 h e os valores da área superficial crescem levemente com o aumento do tempo de envelhecimento.

Tabela I - Área superficial em função do tempo de envelhecimento

Tempo de envelhecimento	Área Superficial BET ($m^2 g^{-1}$)
até 4 horas	não pode ser determinada
1,5 dias	648
3,5 dias	702
7 dias	660
30 dias	716

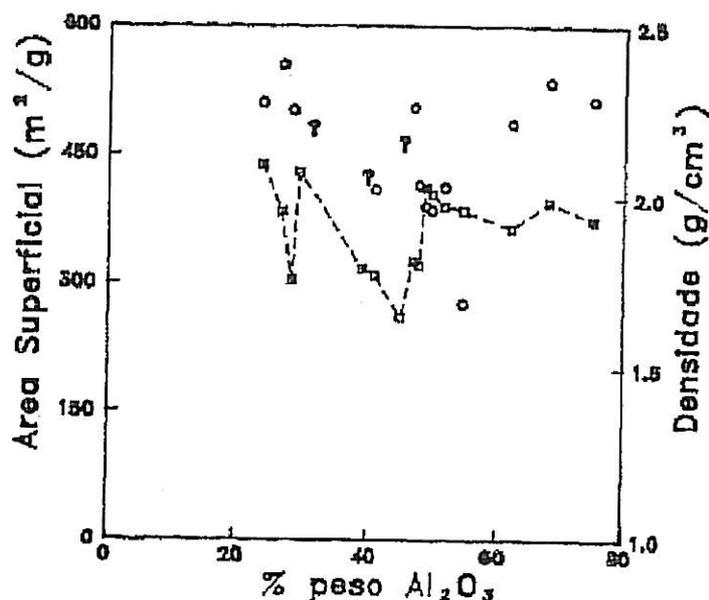


Figura 1 — Área superficial BET (o) e densidade da matriz (□) dos géis do sistema sílica/alumina preparados pelo método de hidrólise lenta em função da porcentagem em peso de alumina da composição do gel. Os pontos representados por ? indicam composições onde não foi possível obter pressões de equilíbrio durante as medidas de área superficial BET.

Estes resultados indicam que o método A não leva a formação de géis com comportamento anômalo na área superficial.

A figura 2 apresenta as áreas superficiais BET para os xerogéis preparados pelo método B (método de Yoldas) cujas composições apresentaram dificuldades na obtenção da pressão de equilíbrio quando preparados pelo método A. As amostras não sofreram envelhecimento e apesar disto nenhuma dificuldade foi encontrada durante as medidas de área superficial. Assim sendo, o método de preparação influencia na formação de microporosidade.

Nenhum comportamento anômalo semelhante ao obtido por Brinker et al.⁽¹⁾ foi observado. A influência do envelhecimento sobre os géis preparados pelo método B é desprezível, pois, o valor da área superficial BET para a composição 29,5 % em peso Al₂O₃ após uma semana de envelhecimento foi de 575 m²g⁻¹, valor muito próximo do obtido sem envelhecimento.

Um aumento da quantidade da água de hidrólise (da razão molar água/alcóxido de alumínio = 100 para razão molar água/TEOS = 100) no método B leva a um decréscimo dos valores das áreas superficiais, mas nenhum comportamento anômalo é obtido (figura 2).

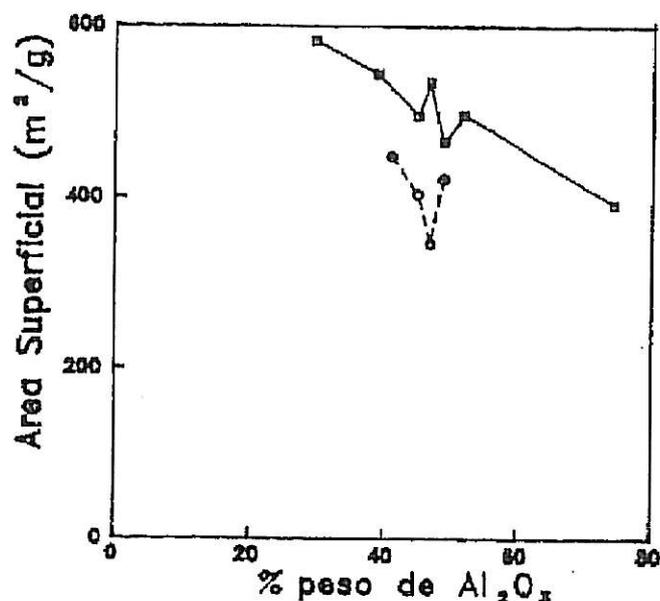


Figura 2 — Comportamento da área superficial BET para algumas composições do sistema sílica/alumina preparadas pelo método de Yoldas, razão molar água/alóxido de alumínio=100 (□) e razão molar água/TEOS=100 (○).

A figura 3 apresenta o comportamento da área superficial em função da composição para xerogéis preparados pelo método C (método de Brinker) quando uma razão molar água/TEOS = 100 é utilizada. Para este método de preparação podemos observar um comportamento anômalo da área superficial semelhante ao obtido por Brinker et al.⁽¹⁾. A importância da quantidade de água na obtenção desta redução drástica da área superficial se destaca pois quando a composição 47% em peso de Al₂O₃, que apresenta uma área superficial de 6 m²g⁻¹ na figura 3, é preparada com uma razão molar água/TEOS = 25 a área superficial obtida é 119 m²g⁻¹. Os resultados obtidos indicam que mesmo fora da região de comportamento os géis preparados pelo método C apresentam uma redução nos valores de área superficial quando comparados com os resultados obtidos pelos métodos A e B; ou seja, a escolha dos precursores é de grande importância para obtenção do comportamento estudado.

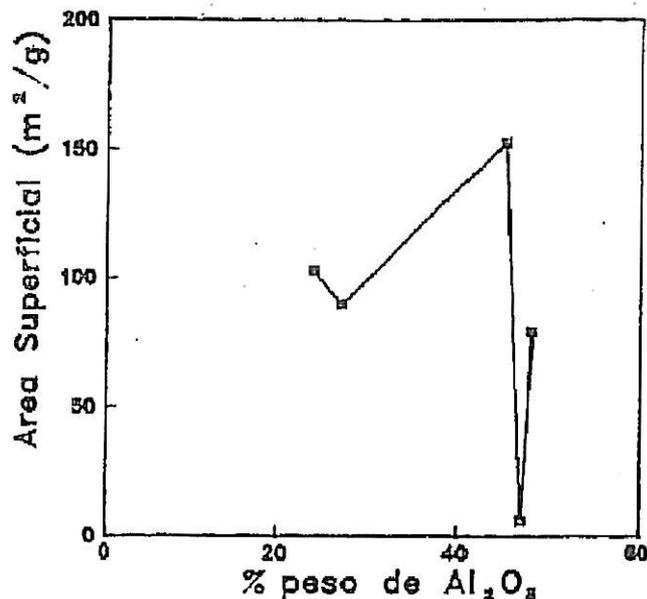


Figura 3 - Comportamento anômalo para géis do sistema sílica/alumina preparados pelo método C com razão molar água/TEOS = 100.

IV - Conclusão

A partir dos resultados obtidos temos que a obtenção de uma redução drástica da área superficial BET para certas composições dos géis do sistema sílica/alumina depende fortemente da escolha dos precursores, do método de preparação e da razão molar água/TEOS.

V - Referências

- 1) Brinker, J. C., Hietala, S. L., Golden, J. L. and Smith, D. M., "Anomalously Low Surface Area and Density in The Silica/Alumina Gel System", *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (12) 2354 - 2358 (1989).
- 2) Rozano, D. F., "Preparação e Caracterização de Cerâmica Tipo Mulita (3Al₂O₃-2SiO₂) Pelo Processo Sol-Gel", Dissertação de Mestrado, Instituto de Física e Química de São Carlos - USP, São Carlos (1991)
- 3) Pouxviel, J. C. and Boilot, J. P., "Growth Process of Al₂O₃-SiO₂ Gels", in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Ed. by J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich, Wiley-Interscience Publ., pp 197-209 (1988)

- 4) Yoldas, B. E., "Molecular and Microstructural Effects of Condensation Reactions in Alkoxide-Based Alumina Systems", in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Ed. by J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich, Wiley-Interscience Publ., pp 333-345 (1988)
- 5) Lowell, S., "Introduction to Powder Surface Area", Wiley-Interscience Publ., USA (1979)
- 6) Santos, D. I., "Sóis, Géis e Vidros de Sílica Obtidos pelo Processo Sol-Gel", Tese de Doutorado IFQSC/USP São Carlos (1987)