

JOAQUIM GONÇALVES DA SILVA FILHO

**ESTUDO DA VARIAÇÃO DA ÁREA ESPECÍFICA,
DA ACIDEZ SUPERFICIAL E DO VOLUME DO
PORO DE ALGUNS BAUXITOS BRASILEIROS
EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE ATIVAÇÃO**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA À
ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE
SÃO PAULO**

SÃO PAULO, Dezembro de 1970

JOAQUIM GONÇALVES DA SILVA Fº

ESTUDO DA VARIAÇÃO DA ÁREA ESPECÍFICA, DA
ACIDEZ SUPERFICIAL E DO VOLUME DO PORO DE
ALGUNS BAUXITOS BRASILEIROS EM FUNÇÃO DA
TEMPERATURA DE ATIVAÇÃO



Dissertação de Mestrado apresentada
à Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo

São Paulo, dezembro de 1970

A Constância e Sêrgio

AGRADECIMENTOS

É sempre difícil agradecer sem se cometer alguma injustiça e omissão. Por outro lado, seria por demais longa a lista que deveria citar, para não ser injusto ou omissivo. Assim sendo, nos meus agradecimentos, quero englobar de um modo geral a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram na elaboração desse trabalho e na minha formação científica e profissional, quer com seus conhecimentos e ajuda, quer com seu incentivo e apoio.

Entretanto, seria eu por demais injusto e omissivo se não citasse pelo menos os nomes daqueles que mais diretamente comigo colaboraram nesta última fase do meu trabalho.

Ao prof. Dr. Oscar Bergström Lourenço, Orientador desta Dissertação, meu agradecimento e reconhecimento por me ter aceito como orientado, pelo apoio e incentivos que sempre dispensou ao meu trabalho.

Ao Prof. Dr. Pêrsio de Souza Santos, Co-Orientador, meu mais profundo reconhecimento e agradecimento pelas sugestões, incentivos e interesse que sempre manifestou pelo meu trabalho, incansável que foi em me estimular sempre.

Ao prof. Dr. Remolo Ciola, Co-Orientador e, na pessoa dele, a toda a Direção da Refinaria e Exploração de Petróleo União S/A, onde foi realizada toda a parte experimental do trabalho, meu mais

sincero e profundo reconhecimento, primeiro por me ter permitido e possibilitado a conclusão dos cursos de pós-graduação em horários de trabalho e, em seguida, pelo estímulo, incentivo e orientação segura e profícua que sempre me dispensou em todas as ocasiões, desde o primeiro dia em que passei a trabalhar sob sua orientação no Centro de Pesquisas da Refinaria e Exploração de Petróleo União S/A. Finalmente, um agradecimento ainda pelas facilidades que me proporcionou na elaboração e montagem desta dissertação.

Quero deixar ainda um agradecimento à Sra. Sonia Marisia P. de Sousa que com a maior dedicação datilografou este trabalho e ao Sr. João Urbano da Silva, pela valiosa e inestimável ajuda na execução da parte experimental desse trabalho.

R E S U M O

Neste trabalho inicialmente é feita uma revisão bibliográfica sobre as transformações térmicas dos hidróxidos de alumínio e dos bauxitos e, em seguida, são relatados os resultados das medidas de área específica, acidez superficial e volume de poros de nove bauxitos brasileiros e um da Porocel, em função da temperatura de ativação

Os resultados das medidas de área específica, pelo método de B E T, mostraram que ela passa por um máximo a 320°C, variando para os diversos bauxitos entre 214 m²/g e 264 m²/g. O bauxito da Porocel apresentou uma área específica de 166 m²/g a essa temperatura. Comparados esses dados com os da literatura (26) vemos que, sob o aspecto de área específica, após ativação térmica, os bauxitos brasileiros estudados são equivalentes ao norte-americano Porocel.

As medidas de acidez mostraram que, a 320°C, os bauxitos têm a maior acidez, variando entre 1,2 x 10¹⁹ centros ácidos por grama e 2,8 x 10¹⁹ centros ácidos por grama. Essa acidez é alta, pois catalisadores de craqueamento em geral possuem de 0,6 x 10¹⁹ CA/g a 1,8 x 10¹⁹ CA/g.

O volume total de poros foi medido pelo método de titulação com água. Observou-se que o volume de poros atinge um máximo entre 300°C e 400°C, permanecendo a seguir constante. Esse volume máximo foi da ordem de 0,32 ml/g. Comparados esses valores com os da referência (26) observamos que são muito semelhantes com os citados. Isto nos leva a afirmar que quanto ao volume de poros, os bauxitos nacionais são equivalentes ao norte-americano Porocel, após tratamento térmico.

Os dados obtidos nas medidas de área específica, volume do poro e acidez superficial, após tratamento térmico, permitem concluir que os bauxitos brasileiros podem ser usados como adsorventes em geral e nos processos catalíticos, cujos mecanismos exigem ácidos fortes.

A B S T R A C T

STUDY OF THE VARIATION OF SURFACE AREA, SURFACE ACIDITY AND PORE VOLUME OF SOME BRAZILIAN BAUXITES AS A FUNCTION OF ACTIVATION TEMPERATURE

In this work, the author presents first a bibliographic revision on thermal transformations of aluminum hydroxides and bauxites

Results of surface area measurements, surface acidity and pore volume of nine Brazilian bauxites and a Porocel are reported as a function of thermal activation

The results of surface area measurements by the B E T method showed a maximum at about 320°C, varying for the bauxites under study between 214 m²/g and 264 m²/g. At the temperature of maximum surface area the Porocel activated bauxite presented a value of 166 m²/g. These results when compared with literature data, show that Brazilian bauxites are similar to USA bauxite Porocel under the aspect of surface area after thermal activation

Surface acidity measurements showed a maximum at 320°C with values between $1,2 \times 10^{19}$ and $2,8 \times 10^{19}$ active sites per gram. These values of acidity are high, if we consider that cracking catalysts present surface acidity between $0,6 \times 10^{19}$ and $1,8 \times 10^{19}$ active sites per gram

The total pore volume was determined by the water titration method. A maximum in the values of pore volume was observed between 300 and 400°C, remaining constant above this temperature. The maximum value of pore volume was circa 0,32 ml/g, which, compared with literature values, showed that Brazilian bauxites are quite equivalent to Arkansas' bauxites and other USA bauxites under the aspect of total pore volume after thermal activation

The results of surface area, surface acidity and total pore volume measurements after thermal treatment, lead to the conclusion that Brazilian activated bauxites may be used as general adsorbents and in catalytic processes whose mechanisms require strong acid sites

I N D I C E		pág
1.	INTRODUÇÃO	1
	Parte A Hidróxidos de alumínio sintéticos	1
	1 1 - Formas cristalinas de hidróxidos de alumínio sintéticos	1
	1 2 - Transformações térmicas dos hidróxidos de alumínio cristalinos	4
	1 2 1 - Gibbsita ou hidrargilita	5
	1 2 2 - Baierita	10
	1 2 3 - Boemita	11
	1 2 4 - Diásporo	12
	1 2 5 - Resumo das transformações térmicas dos hidróxidos de alumínio	13
	1 2 6 - Reidratação de alfa-alumina .	14
	Parte B Bauxitos	15
	1.3 - Composição e origem dos bauxitos	15
	1 4 - Transformações térmicas dos bauxitos	19
	1 5 - Composição dos bauxitos estudados	21
	1 6 - Objetivo do trabalho	33
2	PARTE EXPERIMENTAL	34
	2 1 - Procedência das amostras	34
	2 2 - Tratamento térmico das amostras	35
	2 3 - Área específica	35
	2 3 1 - Método empregado	35
	2 3 2 - Descrição da aparelhagem	39
	2 4 - Acidez superficial	40
	2 4 1 - Método empregado	44
	2 4 2 - Descrição da aparelhagem...	45
	2 5 - Volume dos poros	45
	2 5 1 - Método empregado	46
	2 5 2 - Aparelhagem empregada.	47
3	RESULTADOS OBTIDOS	48
	3.1 - Área específica dos bauxitos	48
	3 2 - Acidez superficial dos bauxitos	48
	3 3 - Volume dos poros dos bauxitos.... .	53

4.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	54
4 1	- Área específica	54
4 2	- Acidez superficial	57
4 3	- Volume total dos poros	60
5	CONCLUSÕES	64
5 1	- Área específica dos bauxitos	65
5 2	- Acidez superficial dos bauxitos	66
5 3	- Volume dos poros dos bauxitos	67
	REFERÊNCIAS	69
Apêndice A-1	- Sequência dos cálculos para a determinação da área específica do bauxito B-4, sem uso de computador	74
Apêndice A-2	- Programa para o cálculo da área específica do bauxito B-4, usando o Computador Olivetti, Programma 101	77
Tabela 1 1	- Nomenclaturas de hidróxidos de alumínio	3
Tabela 1 1A	- Fases cristalinas formadas pelos diversos hidróxidos de alumínio	13
Tabela 1 2	- Composição de alguns bauxitos nacionais	22
Tabela 1 2A	- Composição química de alguns bauxitos de diversas regiões do globo terrestre	23
Tabela 1 2B	- Composição química de bauxitos de Poços de Caldas	24
Tabela 1 2C	- Análises químicas de bauxitos brasileiros	25
Tabela 1 3	- Identificação dos bauxitos estudados	32
Tabela 3 1	- Área específica dos bauxitos ativados termicamente	49
Tabela 3 2	- Acidez superficial de bauxitos ativados termicamente	50
Tabela 3 3	- Volume do poro em função da temperatura de ativação	51
Tabela 3 4	- Volume do poro do bauxito B-2 em função da temperatura de tratamento	52
Figura 1 1	- Desidratação térmica da gibsita em função do tempo de aquecimento	7
Figura 1.2	- Conteúdo de água em função da temperatura de aquecimento da gibsita	8

Figura 1 3	- Difratogramas de bauxitos.	28
Figura 1 4	- Termogramas de bauxitos	30
Figura 1 5	- Termogramas de hidróxidos de alumínio	31
Figura 2 1	- Reta típica da determinação da área específica do bauxito B-3	38
Figura 2 2	- Fluxograma dos gases no aparelho de adsorção (B E T)	41
Figura 2 3	- Circuito elétrico dos controles do aparelho de adsorção (B E T)	42
Figura 2 4	- Painel frontal do aparelho de adsorção - (B E T)	43
Figura 4 1	- Área específica de bauxitos em função da temperatura de ativação	55
Figura 4 2	- Variação do volume do poro com a temperatura de ativação de um bauxito de Arkansas	62
Figura 4 3	- Variação do volume dos poros do bauxito B-2 com a temperatura de tratamento	63
Figura A-1	- Reta da determinação da área específica do bauxito B-4 ativado a 600°C	76

1 - INTRODUÇÃO

PARTE A HIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO SINTÉTICOS

1.1 - Formas cristalinas de hidróxidos de alumínio sintéticos

Antes de iniciar nosso trabalho vamos dar algumas idéias sobre os hidróxidos de alumínio sintéticos, visto que os bauxitos tem como principal constituinte um ou mais tipos de hidróxidos de alumínio

Os hidróxidos de alumínio sintéticos são geralmente obtidos por cristalização de materiais hidrosos precipitados. A grande quantidade de água retida pelos hidróxidos de alumínio ao serem precipitados é explicada pelo fato de o alumínio ser hexa-coordenado, coordenando pois cada átomo de alumínio, três moléculas de água e três hidroxilas. Os precipitados além de hidrosos são também coloidais. O envelhecimento dos precipitados pela ação da temperatura e com o controle do pH, em meio aquoso, a reação do alumínio superficialmente amalgamado com H_2O e, mais recentemente usados, os fenômenos de polimerização e de olação, levam à formação de cinco hidróxidos cristalinos, havendo ainda um hidróxido amorfo que é a cliaquita, sobre a qual pouco se conhece.

Dois dos hidróxidos cristalinos correspondem à fórmula química de $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ou $AlO(OH)$ e os outros três hidróxidos cristalinos correspondem à fórmula química $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ou $Al(OH)_3$. O problema da nomenclatura desses hidróxidos é um tanto complexo devi-

do ao fato de até 25 anos atrás ser difícil de se distinguir entre um hidróxido e um hidrato, devido aos métodos de desidratação isobárica usados. Por esse motivo, os hidróxidos de alumínio foram chamados impropriamente de hidratos e mesmo atualmente ainda há autores que usam a nomenclatura errada de hidratos de alumínio ou de alumina.

Até o advento das técnicas de raios X, infra-vermelho e o estudo dos fenômenos de oxidação, o único método que permitia o estudo para a distinção de hidróxidos e hidratos, era a desidratação isobárica. Assim, considerava-se como hidratos os materiais que perdiam água com pontos de inflexão nítidos a baixas temperaturas e como hidróxidos aqueles que perdiam água devida às hidroxilas (OH^-), em temperaturas superiores a 400°C . Deste modo, materiais que possuíam hidroxilas no estado sólido e que produziam água pelo aquecimento a 300°C , como a gibsita, muitas vezes eram confundidos com hidratos e assim denominados. Isso foi o que aconteceu com os hidróxidos de alumínio, quando na realidade eram verdadeiros hidróxidos, pois no estado sólido apresentam ions hidroxilas (OH^-) e não moléculas de água presas por ligação hidrogênio (4), mas isso só foi possível distinguir com as técnicas de cristalografia de raios X e de espectroscopia no infra-vermelho, pois nas técnicas de desidratação isobárica não era possível de se distinguir a água proveniente de moléculas de água no estado sólido da água proveniente das hidroxilas (OH^-).

A Tabela 1-1, tirada das referências (1, 2 e 3) nos mostra

TABELA 1 - 1

NOMENCLATURA DOS HIDROXIDOS E OXIDOS DE ALUMÍNIO (1,2,3)

ALCOA	SIMPOSIO (1957)		HABER	WEISER E MILLIGAN	OUTROS
Alfa trihidrato de alumina	TRIHIDRÓXIDOS DE ALUMINA	hidrargilita ou gibsitita	SÉRIE GAMA	gama trihidrato de alumina	hidróxido de alumínio ácido orto aluminico
Beta trihidrato de alumina		baierita		alfa trihidrato de alumina	hidróxido de alumínio dihidrato de bauxito
		nordestrandita			randomita
Alfa monohidrato de alumina	HIDRÓXIDOS ÓXIDOS DE ALUMÍ- NIO	boemita	SÉRIE ALFA	gama monohidrato de alumina	baierita II bauxito
Beta monohidrato de alumina		diaspore		alfa monohidrato de alumina	ácido meta aluminico
Alfa alumina Al_2O_3 -		coríndon Al_2O_3		alfa alumina Al_2O_3 -	

as diversas nomenclaturas dos hidróxidos de alumínio e dos óxidos de alumínio, permitindo melhor compreensão da complexidade do problema de nomenclatura

Neste trabalho iremos seguir a nomenclatura mineralógica pois é a que menos confusões traz e a que melhor se enquadra aos bauxitos, pois nestes os hidróxidos de alumínio conhecidos são classificados pelos seus nomes mineralógicos

Já dissemos que cinco são os hidróxidos cristalinos, sendo que três deles satisfazem a fórmula química de um trihidróxido e dois satisfazem a estequiometria de um monohidróxido. Os hidróxidos cristalinos com seus respectivos nomes mineralógicos são apresentados a seguir

- a)- hidrargilita ou gibsita $Al(OH)_3$
- b)- baierita $Al(OH)_3$
- c)- nordestrandita $Al(OH)_3$
- d)- boemita $AlO(OH)$
- e)- diásporo $AlO(OH)$

Dos cinco hidróxidos de alumínio cristalinos, apenas a baierita e a nordestrandita não são encontradas em abundância na natureza, embora recentemente já tenha sido constatada a presença de nordestrandita e baierita naturais

1 2 - Transformações térmicas dos hidróxidos de alumínio cristalinos

Já vimos no parágrafo anterior que há vários tipos de hidró

as diversas nomenclaturas dos hidróxidos de alumínio e dos óxidos de alumínio, permitindo melhor compreensão da complexidade do problema de nomenclatura

Neste trabalho iremos seguir a nomenclatura mineralógica pois é a que menos confusões traz e a que melhor se enquadra aos bauxitos, pois nestes os hidróxidos de alumínio conhecidos são classificados pelos seus nomes mineralógicos

Já dissemos que cinco são os hidróxidos cristalinos, sendo que três deles satisfazem a fórmula química de um trihidróxido e dois satisfazem a estequiometria de um monohidróxido. Os hidróxidos cristalinos com seus respectivos nomes mineralógicos são apresentados a seguir

- a)- hidrargilita ou gibsita $Al(OH)_3$
- b)- baierita $Al(OH)_3$
- c)- nordestrandita $Al(OH)_3$
- d)- boemita $AlO(OH)$
- e)- diásporo $AlO(OH)$

Dos cinco hidróxidos de alumínio cristalinos, apenas a baierita e a nordestrandita não são encontradas em abundância na natureza, embora recentemente já tenha sido constatada a presença de nordestrandita e baierita naturais

1 2 - Transformações térmicas dos hidróxidos de alumínio cristalinos

Já vimos no parágrafo anterior que há vários tipos de hidró

xidos de alumínio cristalinos sintéticos. Esses vários tipos de hidróxidos dependem do modo de prepará-los e também do tratamento térmico a que forem submetidos, principalmente os trihidróxidos - (gibsite, baierita e nordestrandita). Os produtos parcial ou totalmente desidratados que se formam pelo aquecimento dos hidróxidos serão examinados a seguir.

1.2.1 - Gibsite ou hidrargilite

A gibsite perde água ao ser aquecida e se recristaliza a alumina de densidade aparente maior, sem sofrer diminuição apreciável no tamanho dos grânulos. Este processo cria a estrutura porosa de alumina ativada. A temperaturas suficientemente altas, a estrutura porosa pode ser destruída e conduzir à formação de partículas sinterizadas muito densas. A temperatura para decompor a gibsite depende de vários fatores, entre os quais estão a pressão, tamanho das partículas, impurezas, atmosfera em que o material é tratado e também da velocidade de aquecimento. No ar atmosférico ou na água sob pressão de 10 000 psi (700 kgf/cm²) a 1400C, a gibsite se decompõe dando um monohidróxido de alumínio com a estrutura cristalina da boemita (1). Ginsberg (5) cita a conversão da gibsite em boemita acima de 600C em solução aquosa contendo 70 g de hidróxido de sódio por litro, e conversão detetável por raios X em poucas horas no ar atmosférico a 1050C. Blanchin (6) cita a decomposição da gibsite a 1000C no vácuo. Já Fricke e Severin (7) acharam ser necessário longo aquecimento a 1650C para quase completa transformação no ar, de partículas moídas de gibsite, em

boemita. Para uma hora de aquecimento abaixo de 200°C a conversão foi pequena, mas a 250°C já foi bastante apreciável.

Prettre, Blanchin e Colaboradores (8, 9) seguiram o equilíbrio do conteúdo de água da gibsitita em função da temperatura, em períodos de aquecimento de 20 horas e verificaram que o conteúdo de água decrescia uniformemente num intervalo de temperatura de 70°C, passando de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a 100°C no vácuo ou a 150°C sob uma atmosfera, para $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, havendo então um intervalo de temperatura de 80°C sem perda apreciável de água. A desidratação ficou praticamente completa a 400°C no vácuo ou a 500°C sob uma atmosfera. As Figuras 1-1 e 1-2 nos mostram as curvas de decomposição térmica da gibsitita em função do tempo e da temperatura de aquecimento respectivamente. Courtial, Trambouze e Prettre (10) verificaram que gibsitita submetida a vários tratamentos térmicos e sucessiva ou simultaneamente transformada em boemita cristalina e numa substância amorfa com vários graus de hidratação. Tertian e Papeé (11) estudaram o equilíbrio de gibsitita com água na desidratação a vácuo de 180°C a 400°C e determinaram que o conteúdo máximo de água da alumina de transição correspondia à fórmula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,45\text{H}_2\text{O}$. A área específica era de 350 - 400 m^2/g , mostrando que as propriedades das interfaces de aluminas ativas se relacionam com a quantidade de alumina de transição e não com a quantidade de boemita formada. No processo de desidratação térmica de gibsitita, em geral a área específica passa por um máximo, para depois diminuir. O volume total dos poros do material proveniente da gibsitita tratada a 540°C é de 0,39 ml/g . Os mesmos autores (11) mos-

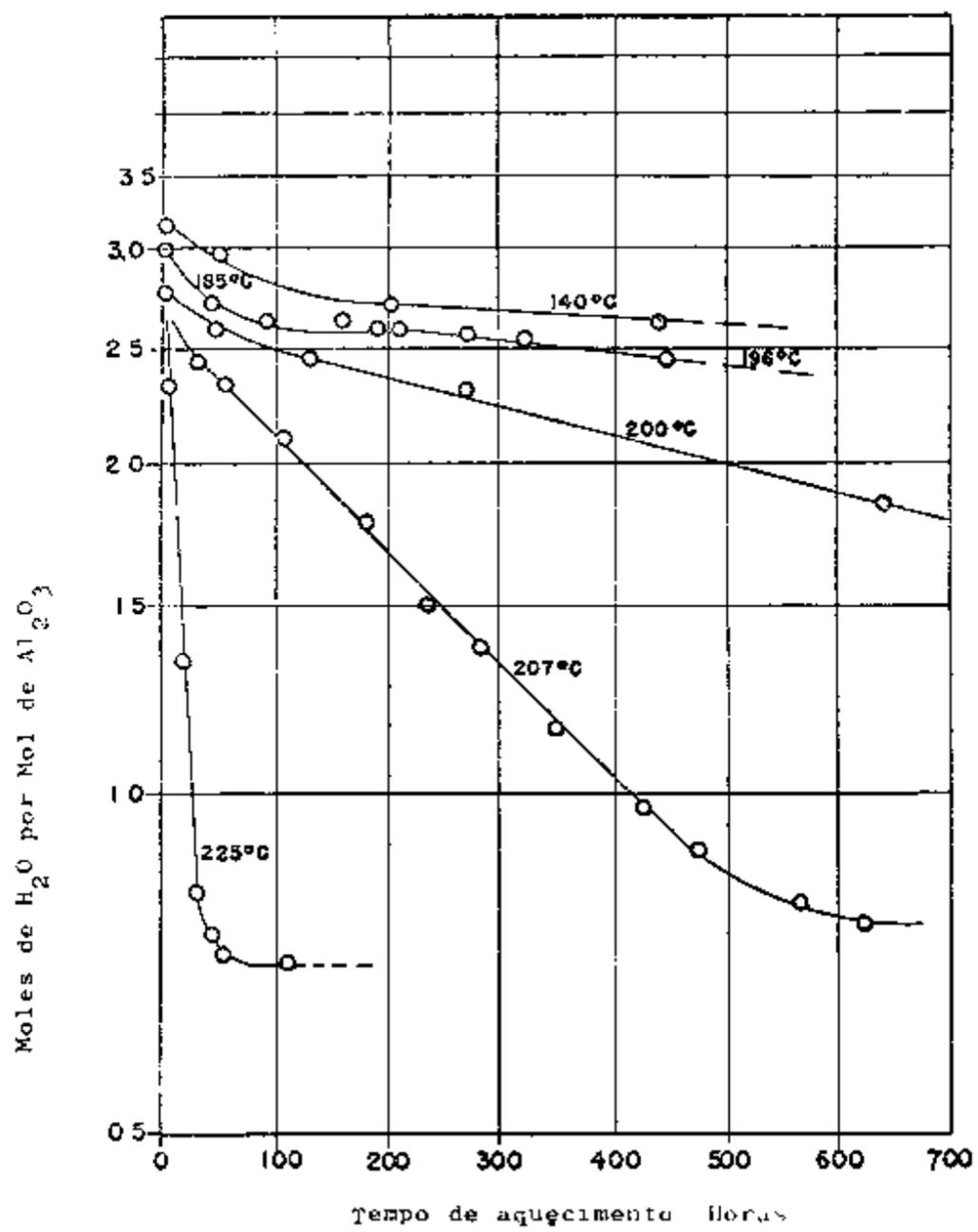


Figura 1-1 Desidratação térmica da gibsitá, em função do tempo de aquecimento (1)

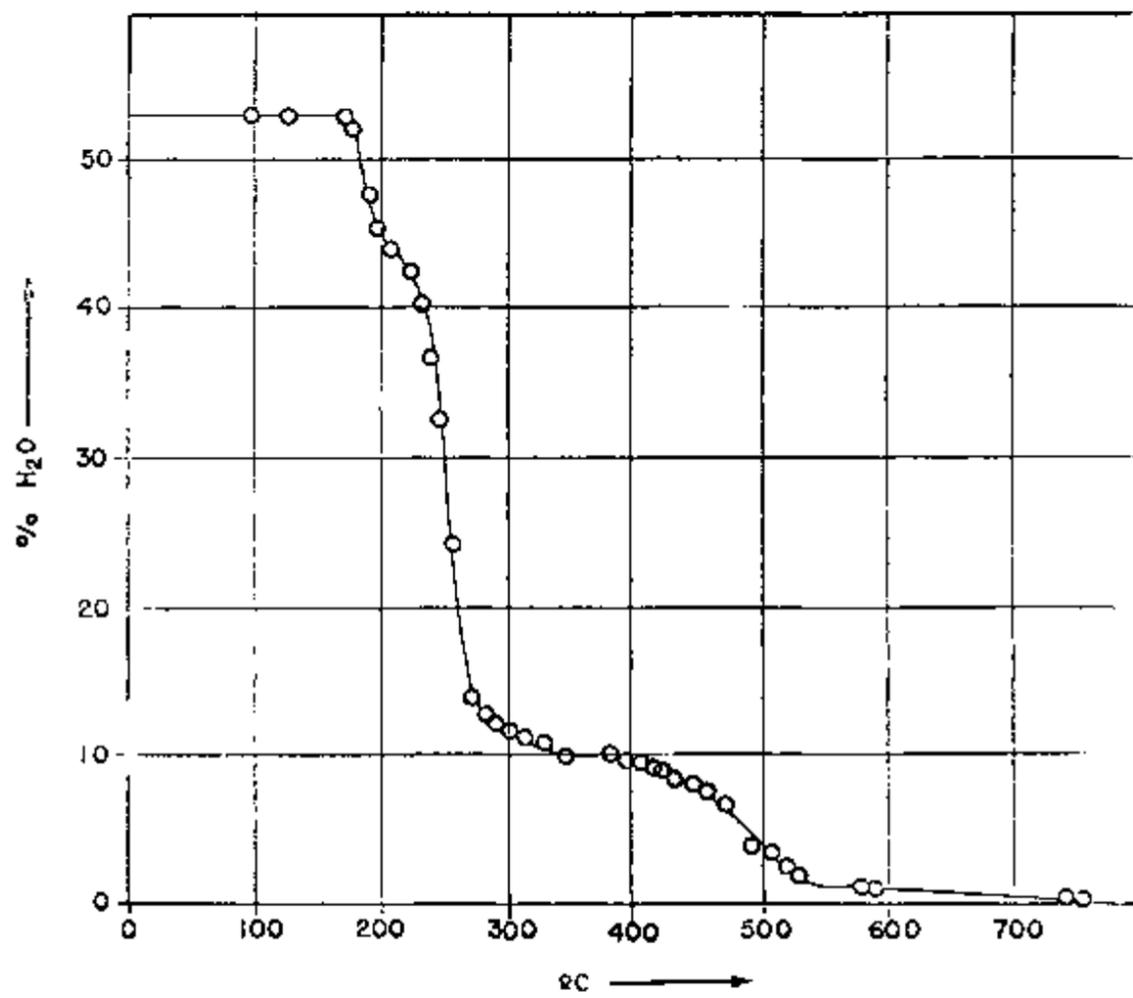


Figura 1-2 Conteúdo de água em função da temperatura no aquecimento da gibsitá (I)

traram ainda que a boemita formada no processo de desidratação era o resultado de uma reidratação do produto primário da decomposição da gibsita, pois o aquecimento lento de partículas pequenas de gibsita conduzia à formação de chi-alumina e rho-alumina no vácuo, ambas livres de boemita. Essa é a diferença de desidratação da bairerita com a gibsita, pois a desidratação lenta da bairerita sempre conduz à formação de boemita. A desidratação a 170°C por 80 horas sob alto vácuo deu 19% de boemita no produto e uma desidratação semelhante numa atmosfera rica em água elevou a quantidade de boemita para 42%.

A desidratação de gibsita e bairerita (trihidróxidos) pode ser explicada por dois caminhos diferentes, como segue. No interior dos grânulos cristalinos, as moléculas de vapor de água podem escapar só com grande dificuldade. Com aquecimento rápido gera-se alta pressão de vapor no interior dos cristais grandes. Essa pressão alta, particularmente com álcalis presentes, é a condição necessária para a formação de boemita.

Quando o sistema de poros alcança a superfície dos grânulos, a pressão do vapor de água cai a uma atmosfera, a reação de formação da boemita pára, e o resto do material (gibsita ou bairerita) se decompõe em chi ou eta alumina.

Numerosos pesquisadores usaram métodos os mais diversos para seguir as mudanças sofridas pela gibsita com a temperatura. Entre eles Trambouze e Perrin (12) verificaram que a acidez medida com dioxano suspenso em benzeno, na gibsita, mudava regularmente,

na mesma direção que a área específica.

1.2.2 - Baierita

As estruturas e estabilidades dos produtos formados no tratamento térmico de gibsitá e baierita densa preparada por precipitação com dióxido de carbono a partir de solução de aluminato de sódio, foram muito estudadas e são bastante semelhantes. Imelik e Petitjean (13, 14) observaram que a desidratação da baierita se dá como segue

O conteúdo inicial de 3,16 H₂O por molécula de Al₂O₃ vai para 3,0 entre 25 e 80°C, para 1,0H₂O entre 120 e 160°C, para 0,5H₂O entre 160 e 220°C, para 0,3H₂O entre 220 e 340°C, para 0,1H₂O entre 340 e 370°C, e para 0,0H₂O entre 370 e 400°C. Sob vácuo a desidratação era mais rápida. Acompanhando estas mudanças a área específica cresceu rapidamente a 150°C, atingindo um máximo de 150 m²/g, para 0,5H₂O, como no caso da gibsitá. Foi verificado também por técnicas de difração de raios X que a boemita começou a aparecer a 120°C e eta-alumina com 1,5H₂O. A baierita desapareceu a 160°C e a eta-alumina ficou estável até 900°C. Vários outros pesquisadores estudaram a desidratação térmica da baierita e todos concordam em afirmar que realmente é muito semelhante à desidratação da gibsitá, o que confirma os estudos de Imelik e Petitjean (13, 14)

O volume do poro variou de 0,27 ml/g no produto inicial para até 0,63 ml/g no produto final da decomposição da baierita

Petitjean (15) mediu a acidez de bayerita parcialmente calcinada, com uma suspensão de dioxano em benzeno e achou zero para o produto cuja composição correspondia a $Al_2O_3 \cdot 1,5H_2O$, onde o único produto cristalino formado detectável pelos raios X era a boemita. Este produto tinha uma área específica de $150 \text{ m}^2/\text{g}$. Logo acima deste ponto a acidez aumentou rapidamente para $1,6 \text{ meq/g}$ ($9,6 \times 10^{20}$ centros ácidos por grama) para o produto correspondente à fórmula $Al_2O_3 \cdot 0,5H_2O$, com uma área específica de $280 \text{ m}^2/\text{g}$ (eta-alumina). Com aquecimento posterior, a área específica diminuiu, o produto tornou-se mais bem cristalizado e a acidez caiu rapidamente a zero.

Funaki e Shimizu (16) afirmaram que a bayerita não se transforma em gibsitã à temperatura ambiente durante um período de envelhecimento de 10 anos. A adsorção de vapor de água em bayerita desidratada é máxima a 250°C . Do mesmo modo que para a gibsitã as transformações térmicas mostradas por raios X seguem um mecanismo duplo para a bayerita.

Não são conhecidos dados sobre as transformações térmicas da nordestrandita (1).

1.2.3 - Boemita

As propriedades e estrutura da boemita dependem muito do método de preparação. Boemita densa, formada ao se submeter os tri-hidróxidos de alumínio à água sob alta tensão, sofre mudanças estruturais ao ser aquecida no ar, semelhantes às sofridas pelos

trihidróxidos. A temperatura de decomposição é mais alta. Ervin e Osborn (17) estabeleceram como limite superior de estabilidade da boemita a temperatura de 3750°C, a pressões abaixo de 2 000 psi (140 kgf/cm²). A pressões mais altas, a boemita se transforma em diásporo a temperaturas acima de 2750°C. Haber (18) afirma que a boemita perde 1% de peso sob uma pressão de vapor d'água de 10 mm de mercúrio, a 3000°C durante trinta minutos. Ela perde peso rapidamente entre 400 e 4500°C, criando uma área específica de 100 m²/g, subsequente aquecimento causa uma rápida diminuição da área específica.

Petitjean (15), Eyraud e Colaboradores (19) afirmam que o conteúdo inicial de água de Al₂O₃ · 1,15H₂O passava para Al₂O₃ · H₂O sob vácuo a 3300°C, para Al₂O₃ · 0,1H₂O a 3800°C e Al₂O₃ · 0,0H₂O a 6000°C. Temperaturas um pouco mais altas do que estas são necessárias para se efetuar as mesmas perdas de água, quando se aquece a boemita no ar.

1.2.4 - Diásporo

Ervin e Osborn (7) estudaram também as transformações sofridas pelo diásporo e determinaram que o intervalo de estabilidade do diásporo é entre 275 e 4250°C, acima de 2 000 psi (140 kgf/cm²). O diásporo converte-se diretamente em alfa alumina entre 450 e 6000°C, sem destruição da forma externa do cristal. Por outro lado, não foram encontradas fases intermediárias no tratamento térmico do diásporo, ao contrário do que acontece com os ou-

T A B E L A 1 1 - A (4)

FASES CRISTALINAS FORMADAS PELOS DIVERSOS HIDROXIDOS DE ALUMINIO

Gibbsita	$\frac{140^{\circ}\text{C}}{160^{\circ}\text{C}}$	Boemita	$\frac{280^{\circ}\text{C}}{450^{\circ}\text{C}}$	Chi Al ₂ O ₃	$\frac{580^{\circ}\text{C}}{950^{\circ}\text{C}}$	Gama Al ₂ O ₃	$\frac{1020^{\circ}\text{C}}{1050^{\circ}\text{C}}$
				Theta Al ₂ O ₃	$\frac{1150^{\circ}\text{C}}{1180^{\circ}\text{C}}$	Alfa Al ₂ O ₃	
Baierita	$\frac{140^{\circ}\text{C}}{240^{\circ}\text{C}}$	Boemita	$\frac{250^{\circ}\text{C}}{450^{\circ}\text{C}}$	Eta Al ₂ O ₃	$\frac{800^{\circ}\text{C}}{850^{\circ}\text{C}}$	Theta Al ₂ O ₃	$\frac{1180^{\circ}\text{C}}{1250^{\circ}\text{C}}$
				Alfa Al ₂ O ₃			
Boemita	$\frac{450^{\circ}\text{C}}{450^{\circ}\text{C}}$	Gama Al ₂ O ₃	$\frac{850^{\circ}\text{C}}{1050^{\circ}\text{C}}$	Delta Al ₂ O ₃	$\frac{1080^{\circ}\text{C}}{1120^{\circ}\text{C}}$		
				Theta Al ₂ O ₃	$\frac{1150^{\circ}\text{C}}{1200^{\circ}\text{C}}$	Alfa Al ₂ O ₃	
Diasporo	$\frac{400^{\circ}\text{C}}{450^{\circ}\text{C}}$	-----				Alfa Al ₂ O ₃	

tros hidróxidos de alumínio quando submetidos a tratamento térmico

1.2.5 - Quadro-resumo das transformações térmicas dos hidróxidos de alumínio

A fim de melhor fixarmos as diversas transformações térmicas dos vários hidróxidos de alumínio, vamos dar aqui, com o auxílio das referências (1, 4), um esquema resumido das transformações térmicas dos hidróxidos de alumínio (Tabela 1-1-A).

1.2.6 - Reidratação de alfa-alumina

Ervin e Osborn (17) não conseguiram reidratar alfa-alumina de baixa área específica, em condições de temperatura e pressão onde a boemita e o diásporo são estáveis, mesmo tratando a alfa-alumina por várias centenas de horas. Os dois pesquisadores citados não dizem nada a respeito da reidratação de alfa-aluminas de alta área específica. Entretanto, vários pesquisadores (1) estudaram a reidratação de aluminas de transição de alta área específica, concluindo que a reidratação de aluminas de transição de alta área específica pode se dar em alguns dias, a 100°C, dando origem a boemita. Com reidratação mais prolongada pode formar um pouco de gibsita e de bairerita. A reidratação, segundo Thibon (21) pode se processar mediante a água quimissorvida na superfície. Papeé (22) determinou que a quantidade de água permanentemente adsorvida correspondia à que entra na reidratação sob certas condições, embora a adsorção da água seja mais rápida do que seu re-arranjo no novo

crystal. A reidratação das aluminas de transição foi bastante estudada por técnicas de raios X, microcalorimetria e outros métodos. A gama-alumina criada a partir de boemita densa tinha pouca tendência para a reidratação, embora a fase de transição originada da calcinação de boemita de alta área específica tinha uma grande tendência para ser reidratada.

É interessante observar que a recristalização de boemita em gibbsita à temperatura ambiente não se dá rapidamente (23).

Estas considerações, embora pareçam um pouco longas, são necessárias e suficientes para melhor compreendermos as transformações térmicas pelas quais os bauxitos passam e para melhor podermos localizá-los, em função dos hidróxidos de alumínio de que eles são compostos.

PARTE B BAUXITOS

1.3 - Composição e origem dos bauxitos

Os bauxitos, sobretudo para o químico e o metalurgista, são bastante conhecidos como a principal fonte para a produção de alumínio. Entretanto, para o especialista em materiais cerâmicos e em catálise, o bauxito apresenta outros usos peculiares bastante importantes.

O motivo principal da introdução sobre os hidróxidos de alumínio e suas transformações térmicas é o fato de os bauxitos te-

rem como principal constituinte um ou mais hidróxidos de alumínio e em quantidades menores e em diversas proporções, sílica na forma de caulinita ($Al_2O_3 \cdot 2Si_2O_2 \cdot 2H_2O$), óxido de titânio, óxido de vanádio, óxido de ferro, óxido de fósforo e algumas outras impurezas, as mais diversas, dependendo muito da região onde se encontra o bauxito. Os bauxitos não são espécies mineralógicas ou minerais definidas, mas costuma-se dar o nome de bauxito às rochas de depósitos minerais onde predomina a alumina, na forma de hidróxidos (24)

A composição química e mineralógica do bauxito pode variar conforme a região e o tipo de rocha de onde ele provém. Em geral, o mecanismo mais usual da formação dos bauxitos é a lixiviação da rocha sílico-aluminosa por soluções aquosas alcalinas. A sílica e os restantes elementos são solubilizados, restando um laterito, isto é, uma rocha com alto teor de hidróxidos de alumínio e ferro que é denominada de bauxito.

Este nome de bauxito vem do fato de o primeiro depósito de tal tipo de rocha ter sido descoberto pelo químico Berthier em 1921, perto da localidade francesa de Les Baux.

Diversos são os fatores que podem favorecer a formação dos bauxitos, podendo-se citar entre os principais, os seguintes:

- a)- presença de rochas com minerais facilmente solúveis fornecendo resíduos ricos em hidróxidos de alumínio
- b)- porosidade da rocha, possibilitando drenagem fácil e livre

circulação da água

- c)- chuvas abundantes alternando com períodos de seca, facilitando a oxidação dos elementos
- d)- vegetação e bactérias, formando ácido úmico que é substância fortemente lixiviante
- e)- fontes de soluções que possibilitem a solubilização de algum elemento e agentes que favoreçam a precipitação de outros
- f)- clima tropical, ou pelo menos quente, facilitando oxidação
- g)- relevo topográfico moderado, permitindo o movimento da água porém com um mínimo de erosão (drenagem).
- h)- longos períodos sem movimentos sísmicos, na região (25)

Isto nos dá logo a entender que cada bauxito é diferente do outro, pois em cada local o tipo de origem varia muito. Isto nos mostra, pois, que o bauxito brasileiro, em particular o de Poços de Caldas, por exemplo, deve ser diferente do bauxito do Arkansas (usado na fabricação do Porocel), em sua composição química e mineralógica e, portanto, nas suas propriedades. Isto justifica um estudo de nossos bauxitos, pois é difícil de se prever o comportamento de um bauxito, pois pouco ou nada se conhece sobre a influência das impurezas no comportamento das propriedades adsorptivas dos bauxitos após ativação térmica. Portanto, a rigor, cada bauxito que se fosse usar deveria ser objeto de um estudo pormenorizado, pois cada bauxito constitui um indivíduo diferente do ou-

Entretanto, como isso é muito caro, em geral costuma-se extrapolarem as propriedades por comparação com outros bauxitos conhecidos, aparecendo, às vezes, surpresas na utilização.

Em geral, no estudo dos bauxitos, a parte que é mais levada em conta é o hidróxido de alumínio predominante, através do qual se classifica o bauxito, mineralogicamente. Eles são, pois, classificados pela predominância dos hidróxidos de alumínio contidos. Podemos assim distinguir os seguintes tipos de bauxitos:

a)- bauxitos monohidroxilados, que correspondem à forma química $AlO(OH)$ ou $Al_2O_3 \cdot H_2O$, podendo existir sob duas formas mineralógicas diferentes, conhecidas como boemita e diásporo.

b)- bauxitos trihidroxilados, cuja composição química corresponde às fórmulas $Al(OH)_3$ ou $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, conhecidos como gibsitita (ou hidrargilita) e muito raramente a bairerita e a nordestrandita. Como já foi dito para o caso dos hidróxidos de alumínio, os bauxitos são verdadeiros hidróxidos, pois as hidroxilas existem no material sólido e não as moléculas de água com pontes de hidrogênio, o que vem proscriver o uso da palavra "hidratos" também para os bauxitos.

Esta classificação é muito importante do ponto de vista da extração do alumínio, pois os trihidroxidos são mais solúveis, influenciando na economia do processo. A quantidade de sílica combinada é importante, pois dificulta a solubilização do material, levando

do a uma zeólita de sódio, e, portanto, a uma perda de hidróxido de sódio. Do ponto de vista catalítico isto também tem sua importância, pois pode influenciar nas propriedades de superfície dos bauxitos, mormente a acidez superficial, as quais são função da textura cristalina do material (26).

É comum atribuir-se a bauxitos a fórmula $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, que não tem sentido, essa composição, frequentemente, é resultante de misturas de gibsitá e caulinita, em que os teores de sílica e ferro não são considerados no cálculo da fórmula da rocha.

Generalizações empíricas indicam que os bauxitos dos países tropicais são trihidróxidos, ao passo que os de países de clima temperado são monohidróxidos (24). Veremos mais adiante que essa generalização se confirmou nos bauxitos nacionais por nós estudados.

1.4 - Transformações térmicas dos bauxitos

As transformações térmicas dos bauxitos, visto serem eles hidróxidos de alumínio, são as mesmas sofridas pelos hidróxidos de alumínio cristalinos, já anteriormente explanadas, pois parece que a composição química não tem influência maior nas propriedades superficiais desenvolvidas na ativação térmica dos bauxitos (27), infelizmente não é conhecido ainda o efeito nas transformações térmicas, da presença de impurezas tais como ferro, sílica ou caulinita e titânio, sempre presentes nos bauxitos.

Segundo Souza Santos e Santini (28) as transformações térmicas de um bauxito típico, seguidas pela análise térmica diferencial até 1050°C, são as seguintes

- a)- pico endotérmico pequeno com máximo na região de 100°C, correspondendo à perda de água de umidade
- b)- pico endotérmico intenso, cujo máximo ocorre na região de 300 a 350°C, que é o pico de desidratação do trihidróxido de alumínio cristalino, gibsitá
- c)- pequeno pico endotérmico com máximo a 550°C, correspondente à decomposição do monohidróxido de alumínio cristalino

Estas transformações são também as observadas nos hidróxidos de alumínio sintéticos (2)

Segundo Heinemann (26) essas mudanças estruturais pela variação de temperatura são as principais responsáveis diretas pelas propriedades superficiais de sólidos porosos, tais como área específica, volume e tamanho dos poros, densidades real e aparente, propriedades catalíticas e podemos acrescentar ainda a acidez superficial

Pelos resultados obtidos na determinação da área específica comparadas com os resultados da análise térmica diferencial (ATD), (29), podemos constatar claramente que, realmente, uma das transformações mais importantes ocorre na região de 280 a 350°C, mos-

trando que a perda de água nesta região de temperaturas muda realmente a estrutura do material, conferindo-lhe propriedades específicas importantes e gerando a área específica máxima dos bauxitos

1.5 - Composição dos bauxitos estudados

A composição química dos materiais estudados não foi objeto de atenção especial, pois conforme já tivemos ocasião de citar (27, 29), a composição química dos bauxitos parece não estar correlacionada diretamente com o seu comportamento como adsorventes, e com as propriedades superficiais dos mesmos, dependendo mais da composição mineralógica. A composição química dos bauxitos varia muito de acordo com as diversas procedências e origem dos mesmos (Tabelas 1-2, 1-2-A e 1-2-B)

Algumas das propriedades físicas, tais como cor, densidade, dureza e porosidade, são função da composição química e podem ter influência no seu uso como matéria prima para a indústria cerâmica. Em geral, os componentes que mais influem na cor e dureza são os óxidos de ferro e a sílica em caulinita, pouco influenciando o teor de alumina, Al_2O_3 . A cor varia muito, sobretudo devido ao teor e à natureza dos minerais, ferro e outras impurezas, servindo inclusive para uma classificação simples dos bauxitos. Assim, de acordo com a cor, podemos distinguir

- a)- bauxitos brancos e cinzas, que são pobres em ferro e ricos em sílica, como caulinita

TABELA 1.2 - COMPOSIÇÃO DE ALGUNS BAUXITOS NACIONAIS (30)

AMOSTRA	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
H ₂ O Combinada %	33,0	26,3	30,4	32,6	30,0	nd	31,0	29,0	29,5	30,5
SiO ₂ %	0,4	10,8	3,1	3,5	7,3	5,1	7,2	9,9	1,9	1,7
Al ₂ O ₃ %	64,4	56,7	62,3	60,9	59,8	63,2	58,9	60,0	61,2	60,7
Fe ₂ O ₃ %	1,6	4,9	4,8	3,0	2,8	11,5	2,0	0,1	4,8	6,1
TiO ₂ %	nd	nd	nd	nd	nd	2,2	tr	tr	0,5	nd

1 e 2 = Fazenda Recreio - Poços de Caldas (M.G.).

3 = Fazenda Motuca - Nova Lima (M.G.).

4 = Morro do Cruzeiro - Ouro Preto (M.G.).

5 = Muqui (E.S.).

6 = Morro do Cruzeiro - Média de 28 análises.

7 = Rio Pontanari - Oiapóç (Amapá).

8 = Espera Feliz (M.G.).

9 = Barra do Pirai (R.J.).

10 = Fazenda Gentio - Município do Sêro (M.G.).

TABELA 1.2-A - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE BAUXITOS DE DIVERSAS REGIÕES DO GLOBO TERRESTRE (31)

<u>PROCEDÊNCIA</u>	SiO ₂ %*	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	MnO %	CaO %	Perda do Fogo %	Total %
França	3,70	56,50	24,90	2,60	0,07	0,12	12,16	100,05
Guiana Inglesa	5,02	61,12	1,50	2,50	nada	0,10	30,02	100,26
Surinan	2,35	55,46	11,71	0,68	0,01	0,12	29,52	99,85
Irlanda	6,13	41,61	25,72	4,30	0,06	0,46	21,54	99,82
Ghana	2,04	55,23	11,46	2,08	0,02	0,22	29,34	100,39
India	3,48	56,64	8,18	6,34	0,05	0,14	25,59	100,42
BRASIL	2,00	58,40	7,40	1,10	0,04	0,10	30,80	99,84
Grécia	3,12	60,18	21,66	2,96	-	0,10	11,69	99,71
Istria	0,90	60,17	23,35	3,52	0,04	0,40	11,30	99,68
Jamaica	0,53	49,35	21,33	2,72	0,07	0,12	26,32	100,44
Yugoslávia	1,20	53,16	22,04	3,40	0,16	0,14	19,79	99,89

TABELA 1.2-B - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE BAUXITOS DO PLANALTO DE POÇOS DE CALDAS - (M.G.) - (32).

MINA	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	TiO ₂ %	H ₂ O %
Santa Rosália	58,06	9,6	0,98	traços	—
Santa Rosália	61,68	4,9	1,20	traços	29,6
Santa Rosália	62,50	5,2	0,90	traços	30,3
Campo do Saco	62,00	3,0	2,00	2,0	28,0
Campo do Saco	62,70	4,3	3,50	1,8	27,0
Atêrro	57,20	10,8	0,16	traços	30,0
Atêrro	62,80	3,2	1,75	traços	31,0
Capão do Leme	44,40	1,6	0,44	traços	30,0
Alto da Serra	59,10	6,3	3,68	2,0	28,8

T A B E L A 1-2 C

ANÁLISES QUÍMICAS DE BAUXITOS BRASILEIROS (28)

PROCEDÊNCIA	PERDA AO FOGO %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %
Claro, Poços de Caldas - M.G.	30,0	7,0	58,0	1,0	4,0
Duro, Poços de Caldas - M.G.	31,0	2,5	59,0	1,0	3,5
Mole, Poços de Caldas - M.G.	30,5	1,5	58,0	1,0	9,0
Escuro, Poços de Caldas - M.G.	28,2	5,5	55,7	1,1	9,4
Claro, Poços de Caldas - M.G.	32,2	1,1	65,2	1,0	0,6
Belo Horizonte, M.G.	30,2	n.d.	52,9	n.d.	13,7
Lages, Santa Catarina	27,9	8,92	61,0	0,88	0,9
Mogi das Cruzes - São Paulo	28,6	9,2	58,3	0,21	3,6
Território do Rio Branco	27,1	1,40	53,5	1,85	17,1
Casa Grande, Mogi das Cruzes - S.P.	26,9	6,87	53,5	0,87	8,94
Tipo Varinhas, Mogi das Cruzes - S.P.	26,6	11,7	49,8	n.d.	10,0
Birituba Ussu, Mogi das Cruzes - S.P.	27,2	15,8	55,2	0,25	1,50
Poços de Caldas - M.G.	30,9	2,06	59,4	1,0	6,64
Poços de Caldas - M.G.	31,4	2,3	56,4	1,50	8,20
Poços de Caldas (7 amostras) - M.G.	28,4	0,79	56,5	0,61	7,98
	a	a	a	a	a
	30,8	2,63	59,2	1,40	9,60
Poços de Caldas - M.G.	33,6	2,0	60,6	1,3	2,4
Andradas - M.G.	30,6	2,3	56,4	1,5	9,4
Águas do Prata - S.P.	30,0	1,20	55,6	1,66	9,56
Poços de Caldas - M.G.	28,1	2,50	55,3	0,87	10,2

- b)- bauxitos marrons, ricos em ferro e sílica como caulinita contendo quantidade apreciável de matéria orgânica
- c)- bauxitos vermelhos, ricos em óxidos e hidróxidos de ferro, porém pobres em sílica como caulinita

Quanto à dureza, ela varia bastante, havendo os bauxitos friáveis e aqueles duros, estando entre 2 e 7 na escala Brinel. A densidade aparente nos bauxitos porosos e pobres em sílica é de $1,2 \text{ g/cm}^3$, ao passo que nos bauxitos duros e ricos em ferro ela atinge a $3,5 \text{ g/cm}^3$. No Brasil os bauxitos mais comuns são os de cor vermelha, ricos em ferro (4). É muito difícil correlacionar diretamente a composição química dos bauxitos com as suas propriedades como adsorventes, portanto os bauxitos estudados não foram analisados quimicamente.

Entretanto, como não se sabe qual a influência da composição mineralógica e das impurezas dos bauxitos nas propriedades adsorptivas e catalíticas, bem como na área específica e na acidez superficial, procurou-se determiná-las para cada bauxito após a ativação térmica.

Para melhor avaliarmos a diversidade de composição química dos bauxitos, tanto nacionais como de várias procedências, apresentamos as Tabelas 1-2, 1-2-A e 1-2-B, que nos permitirão comparar a composição de bauxitos das mais diversas regiões, muitos das quais das mesmas regiões dos materiais por nós estudados.

Como vemos pelas três Tabelas apresentadas, há grande variação na porcentagem das impurezas nos bauxitos, sobretudo quanto ao teor de ferro e de sílica, impurezas estas que, como já dissemos, são responsáveis por algumas das propriedades físicas dos bauxitos, mormente a cor, dureza e densidade. Isto nos permite também afirmar mais uma vez que cada bauxito, mesmo de regiões bem próximas (Tabela 1-2-B), pode ter composição diferente, merecendo, pois, ser tomado como indivíduo à parte, dificultando as extrapolações, quanto ao comportamento das propriedades superficiais de um para outro.

Os bauxitos por nós estudados são, na sua maioria, das mesmas regiões dos apresentados nas Tabelas 1-2 e 1-2-B. Isto, entretanto, não nos permitirá afirmar que eles sejam idênticos na composição química, mas que, pelo menos nos seus constituintes principais, eles talvez sejam parecidos. Por razões diversas, a análise química dos bauxitos estudados não foi ainda realizada.

Quanto à composição mineralógica dos bauxitos estudados, foi determinada por Souza Santos (29) usando a difração de raios X e a análise térmica diferencial. A Figura 1-3 (29) mostra os difratogramas de oito dos dez bauxitos por nós estudados e de mais um da região de Poços de Caldas. Podemos constatar, segundo o autor (29), que todos os bauxitos apresentam difratogramas semelhantes, mostrando as linhas de interferência de difração características de gibsitita em $4,85 \text{ \AA}^{\circ}$, $4,37 \text{ \AA}^{\circ}$, $4,13 \text{ \AA}^{\circ}$, $3,35 \text{ \AA}^{\circ}$, $3,31 \text{ \AA}^{\circ}$, $3,18 \text{ \AA}^{\circ}$, e $3,10 \text{ \AA}^{\circ}$, com as reflexões basais da caulinita. Além dessas li-

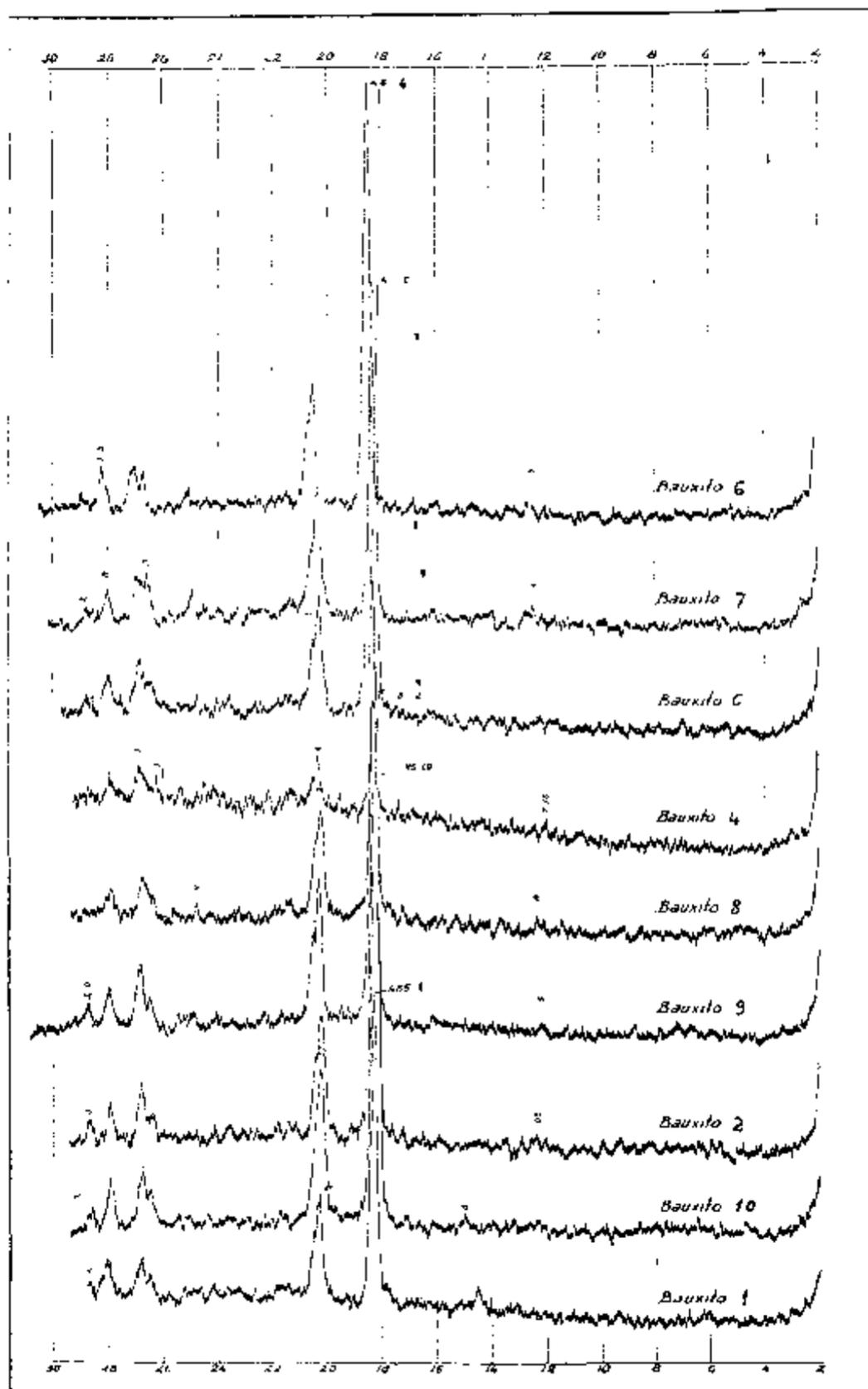


FIGURA 1-3 - DIFRATOGRAMAS DE BAUXITOS (29)

nhas houve um bauxito (B-1) que apresentou as linhas de interferência da boemita em $6,11 \text{ \AA}$ e $3,15 \text{ \AA}$

A análise térmica diferencial confirma perfeitamente os resultados obtidos pela difração de raios X. Os termogramas são todos semelhantes e apresentam

a)- um pico endotérmico intenso entre 310°C e 410°C , característico da gibsitita

b)- um pico endotérmico pequeno entre 530 e 580°C , característico da boemita e de desidroxilação de caulinita, sendo a presença de caulinita confirmada pelo aparecimento de um pequeno pico exotérmico em 970°C e 1000°C . Também alguns termogramas apresentam um pequeno pico endotérmico a $100 - 120^{\circ}\text{C}$, correspondente à perda de água de umidade. A presença de boemita no bauxito B-1 é explicada pelo autor (29), como proveniente de decomposição parcial da gibsitita em boemita, no próprio aparelho de análise térmica diferencial, uma vez que a presença do diásporo deve ser afastada, pois, devido à origem geológica dos bauxitos brasileiros, por intemperismo, é pouco provável a existência do diásporo nestes bauxitos, uma vez que ele se forma por síntese hidrotérmica, acima de 275°C .

A Figura 1-4, tirada da referência (29) nos mostra os termogramas dos bauxitos por nós estudados. Estes termogramas, quando comparados com os apresentados na Figura 1-5, extraídos da referência (2), mostram perfeitamente que as transformações térmicas, sofridas pelos bauxitos, são as mesmas sofridas pelos hidróxidos

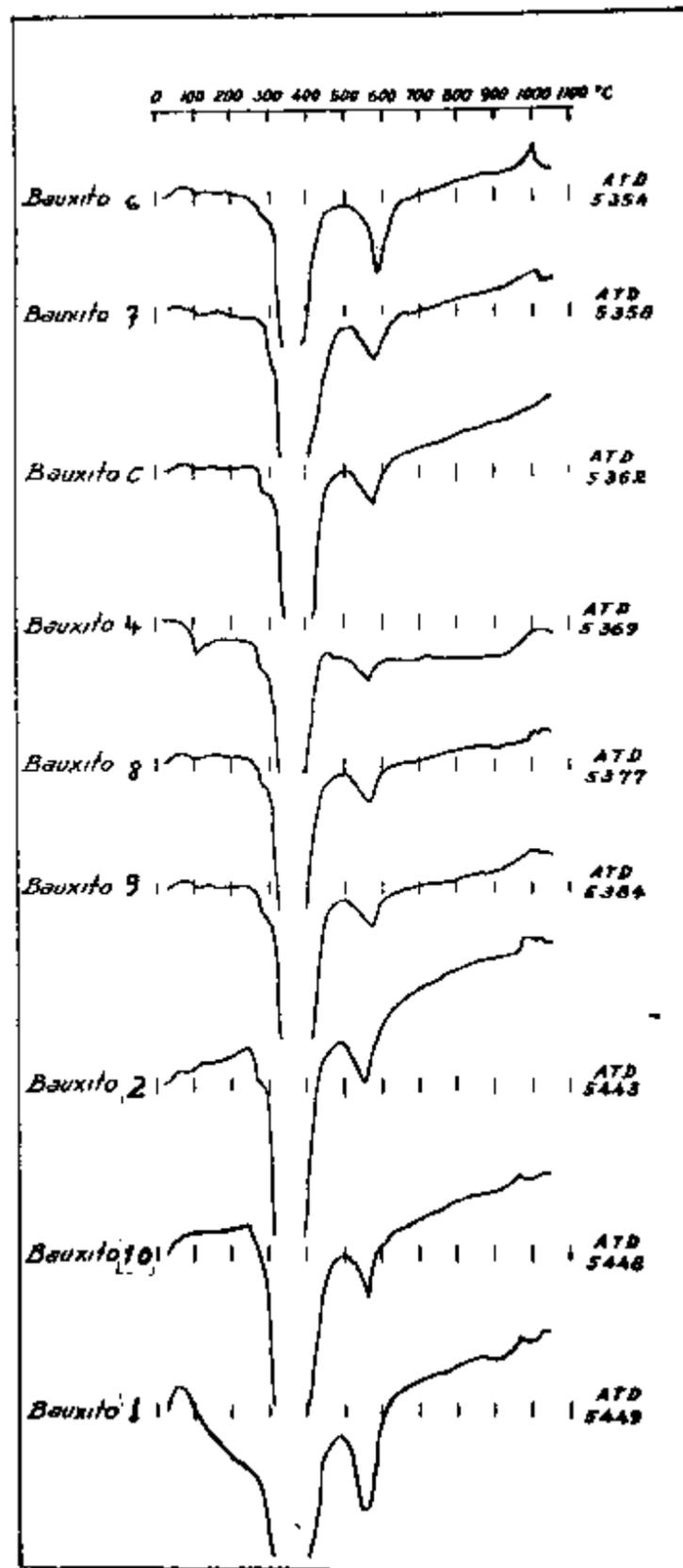


FIGURA 1-4 - TERMOGRAMAS DE BAUXITOS (29)

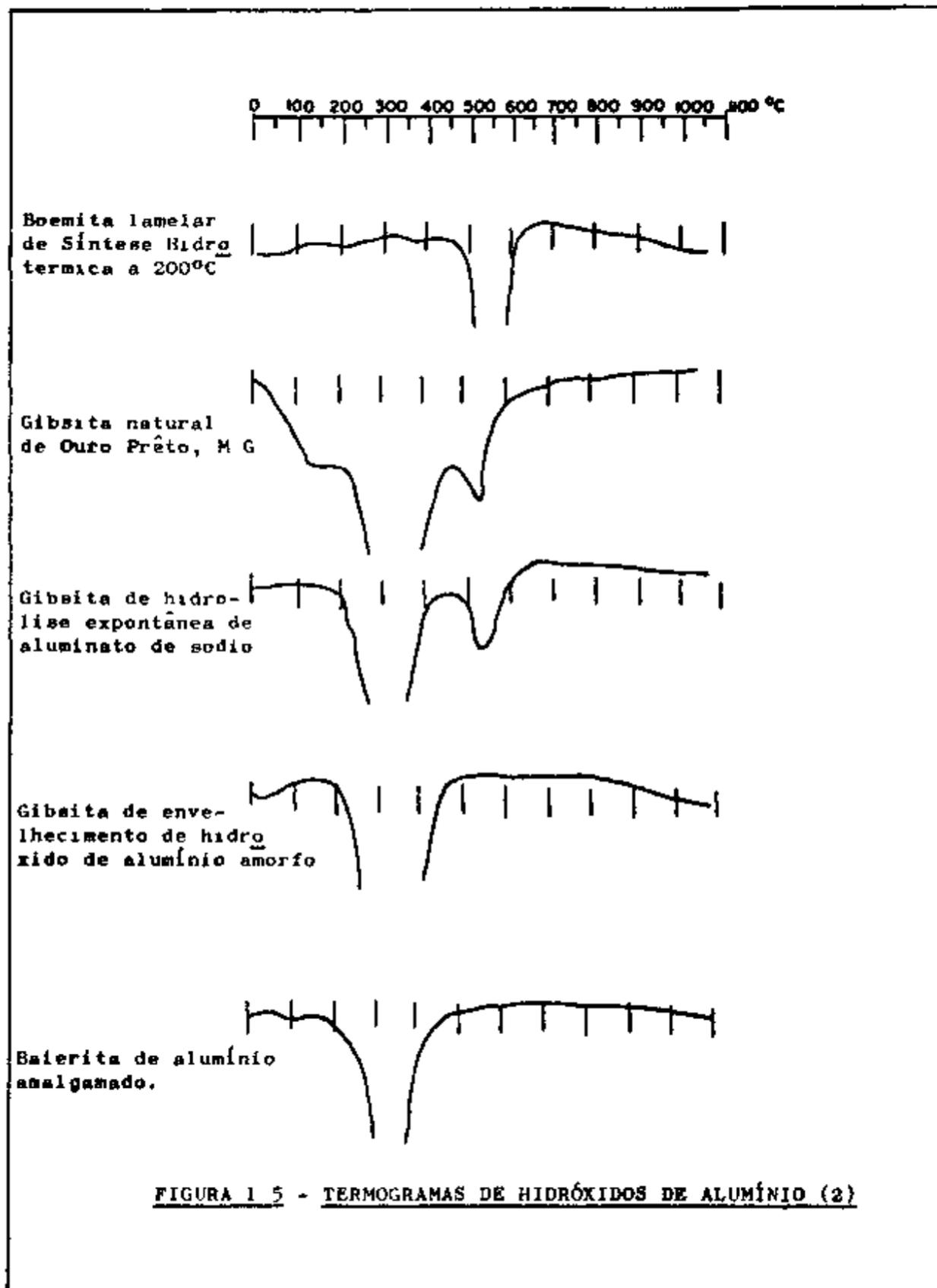


TABELA 1 - 3

IDENTIFICAÇÃO DOS BAUXITOS ESTUDADOS

CÓDIGO	P R O C E D Ê N C I A	FORMA MINERA- LOGICA
B-1	Bauxito semi calcinado, da Usina Campo do Sado - Poços de Caldas - Minas Gerais	Gibsite com interferência de bohemita
B-2	Bauxito da Mina Corrego do Meio - Poços de Caldas - Minas Gerais	Gibsite
B-3	Bauxito ativado Porocel, da Minerals and Chemicals	Não Cristalino
B-4	Bauxito da Saramenha - Ouro Preto - Minas Gerais	Gibsite
B-5	Bauxito ativado de Poços de Caldas - Minas Gerais	Não Cristalino
B-6	Bauxito de Muqui - Espírito Santo	Gibsite
B-7	Bauxito de Cataguases - Minas Gerais	Gibsite
B-8	Bauxito da Mina Campo do Saco - Poços de Caldas - Minas Gerais	Gibsite
B-9	Bauxito friavel da Mina Corrego do Meio - Poços de Caldas - Minas Gerais	Gibsite
B-10	Bauxito de baixo teor em ferro, da Mina Barro Branco - Poços de Caldas - Minas Gerais	Gibsite

de alumínio sintéticos, em seus principais picos de decomposição

A Tabela 1-3 nos identifica as amostras dos bauxitos estudados e da sua composição mineralógica, segundo Souza Santos (29) Esta composição está bem de acordo com a origem dos bauxitos brasileiros, confirmando mais uma vez a observação de que os bauxitos de países tropicais são gibbsíticos (trihidroxilados)

1.6 - Objetivo do trabalho

O objetivo deste trabalho é estudar as variações da área específica, da acidez superficial e do volume do poro de nove amostras de bauxitos e de uma da Porocel, tomada como referência, em função das temperaturas de ativação. Este bauxito da Porocel foi estudado juntamente, pois, devido aos tipos de origem e de formação dos bauxitos brasileiros e dos de Arkansas (Porocel) (25, 33), eles devem ser diferentes e, portanto, apresentar comportamento diferente, dificultando a extrapolação dos resultados. Embora os bauxitos de Poços de Caldas e de Arkansas sejam ambos originários de rochas ricas em alumínio e silicatos alcalinos, eles diferem quanto à idade de formação e quanto aos agentes climáticos formadores (25, 33), devendo, pois, apresentar composição química e mineralógica um pouco diferente entre si e provavelmente um comportamento em muitos casos diferente, o que justifica este estudo dos bauxitos brasileiros.

Sendo os bauxitos ativados amplamente usados na indústria, mormente como adsorventes no refino e purificação de óleos lubrifi

cantes e graxas, purificação de açúcar, licores e xaropes, como dessecantes de gases, gasolinas e solventes, suporte de catalisadores, como catalisadores de dessulfuração, de dehidrogenação e de reações de desidratação catalítica, e sendo muitas dessas propriedades função da temperatura de tratamento (26), é muito importante o estudo cuidadoso de suas transformações térmicas.

Para cada processo industrial em particular, em que o bauxito ativado é usado parece haver uma temperatura ótima de ativação, que desenvolve e otimiza a propriedade que se deseja aproveitar. Essas propriedades nos sólidos porosos se desenvolvem como consequência de mudanças químicas e cristalinas na textura do bauxito, tendo grande influência, principalmente na área específica e na acidez superficial. Fixamo-nos principalmente nessas duas propriedades, visto serem elas determinantes da atividade dos bauxitos nos processos onde haja adsorção na superfície, especialmente naqueles em que são usados como catalisadores.

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Procedência das amostras

As amostras nos foram cedidas pelo Dr. Pêrsio de Souza Santos. A Tabela 1-3 mostra a procedência de todas as amostras, assim como a composição mineralógica das mesmas. Há uma amostra importada (Porocel) que também foi estudada, como termo de comparação, fornecida ao Dr. Pêrsio de Souza Santos pela Petrobrás.

2 2 - Tratamento térmico das amostras

As amostras de bauxitos para medidas de acidez e área específica foram trituradas e separadas nas peneiras entre 30 e 60 meshes (aberturas de 0,590 mm e 0,250 mm), colocadas em cápsulas ou cadinhos de porcelana, em quantidades de cerca de 5 gramas, e tratadas em forno elétrico na temperatura escolhida, durante 4 horas

Para a determinação do volume total dos poros as amostras foram separadas entre as peneiras de 60 e 100 meshes (0,250 mm e 0,149 mm) e tratadas em forno elétrico durante 4 horas, a temperatura escolhida

2 3 - Área específica

2 3 1 - Método empregado

A área específica da superfície desenvolvida por tratamento térmico foi determinada em amostras dos bauxitos ativados a 240º- 320º- 400º- 500º e 600ºC, usando cerca de 100 mg do material, na granulometria acima descrita, para cada determinação. O método usado foi o de Brunauer, Emmett e Teller (B E T), por adsorção de nitrogênio à temperatura de nitrogênio líquido com equipamento semelhante ao descrito por Nelsen e Eggertsen (34, 35)

O método descoberto em 1938 por Brunauer, Emmett e Teller baseia-se na determinação do volume de nitrogênio adsorvido, a d₁

versas pressões parciais na temperatura de nitrogênio líquido, empregando-se no cálculo uma equação por eles estabelecida

Essa equação permite, a partir de algumas experiências em aparelhagem especial, determinar o volume de nitrogênio necessário para formar uma camada monomolecular sobre o material que adsorve o nitrogênio (36)

A equação por eles estabelecida e por nós usada é derivada daquela de Langmuir

$$\frac{\theta}{p(1-\theta)} = \frac{K_a}{K_d} = k \quad \text{ou} \quad \theta = \frac{pK}{1 + pK}$$

onde

θ e $(1-\theta)$ representam as frações complementares de uma superfície unitária

p é a pressão do gás (nitrogênio)

K é a constante de adsorção,

aplicada à condensação polimolecular e levando-se em conta a energia de condensação envolvida. A equação é

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{(C-1)}{CV_m} \frac{P}{P_0} + \frac{1}{CV_m}$$

onde

V é o volume de N_2 adsorvido à pressão parcial P

V_m é o volume de N_2 para cobrir a superfície livre do adsorbato com uma camada monomolecular

P_0 é a pressão de saturação do N_2 líquido

C é uma constante na qual intervêm a energia de condensação do nitrogênio líquido

A equação de B E T é a de uma reta do tipo

$$y = ax + b$$

onde

$$y = \frac{P}{V(P_0 - P)}$$

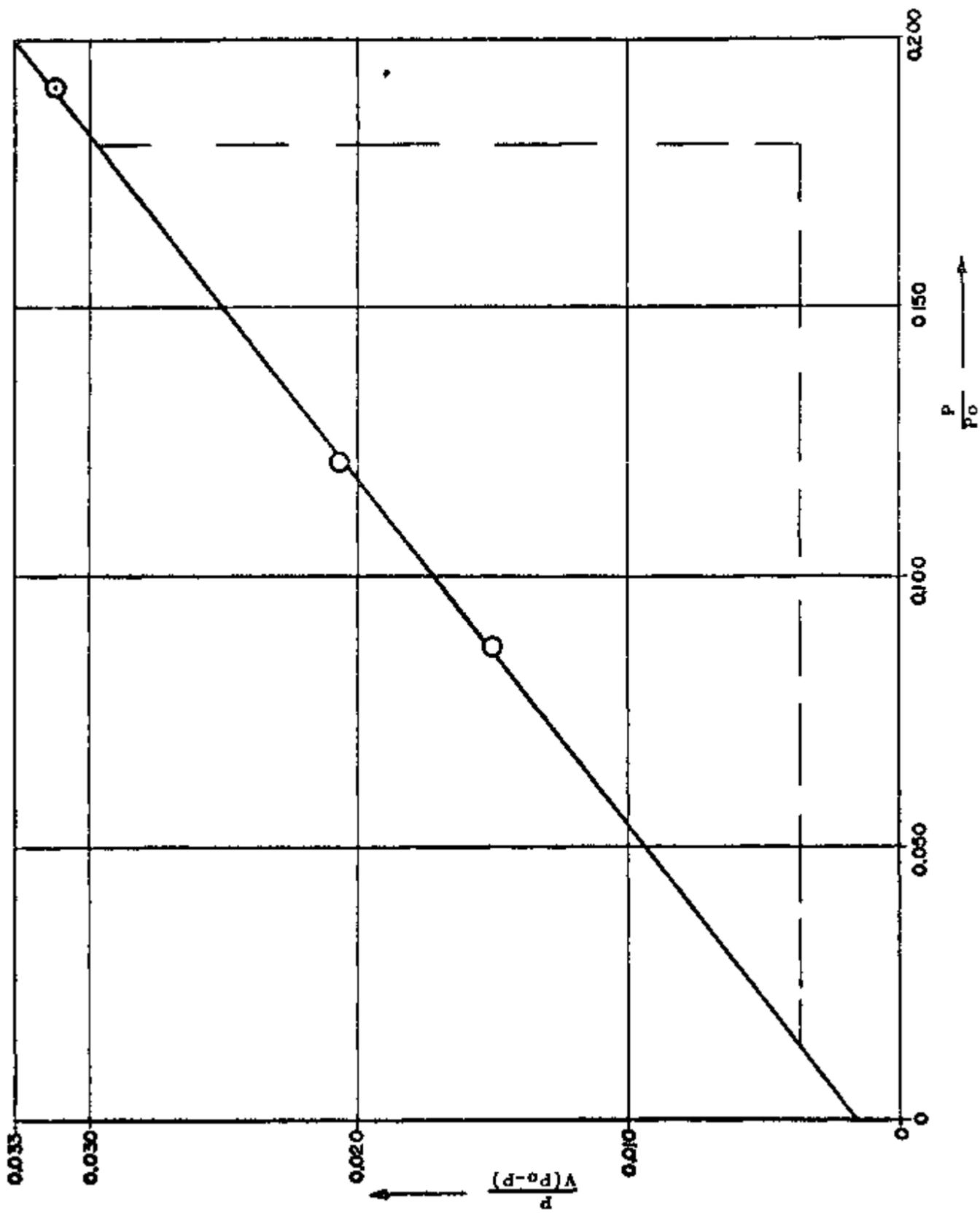
$$a = \frac{(C-1)}{CV_m}$$

$$x = \frac{P}{P_0}$$

$$b = \frac{1}{CV_m}$$

Colocando em gráfico os volumes de N_2 adsorvidos a várias pressões parciais, em função destas pressões, obtemos uma reta, na qual podemos determinar graficamente os valores de a e b e, através deles, por simples transformações matemáticas da equação de B.E T., calculamos V_m e, a partir de V_m , podemos saber a área coberta pelas moléculas de N_2 contidas nesse volume. Em geral, se

FIGURA 2-1 Reta típica da determinação de área de Hauxito (B-3).



toma como área de uma molécula de N_2 o valor de $16,2 (A^{\circ})^2$ (36)

A Figura 2-1 nos mostra o aspecto da reta obtida numa determinação de área específica para o bauxito B-3 ativado termicamente a 400°C

Usamos nos cálculos das áreas um computador eletrônico Olivetti Programma 101, o que vem simplificar muito o trabalho de se calcular a área, após realizadas as medidas. O método usado dá uma boa precisão (cerca de 2%) e o tempo é grandemente reduzido em relação ao método de B E T original. (Os apêndices A-1 e A-2 dão a sequência dos cálculos para uma determinação do bauxito B-4, respectivamente sem o uso e com o uso do Computador Olivetti Programma 101)

2 3 2 - Descrição da aparelhagem

A aparelhagem para a determinação da área da superfície à temperatura de N_2 líquido é, essencialmente, baseada na cromatografia de gases e usa, como método de detecção para se medir os volumes de N_2 adsorvidos, um detector de condutividade térmica

Esta aparelhagem foi totalmente projetada e montada no Centro de Pesquisas da Refinaria e Exploração de Petróleo União S/A, sob a orientação e chefia do Dr. Remolo Ciola. Esta aparelhagem permite determinar ainda outros tipos de medidas de adsorção e consiste essencialmente de

- a)- um circuito de gases, nitrogênio e hélio, com válvulas e capilares reguladores de fluxo,
- b)- um detector cromatográfico de condutividade térmica
- c)- uma fonte de corrente contínua de grande estabilidade (37) para alimentar o detector,
- d)- um pequeno reator de vidro em forma de U onde vai o material cuja área se vai medir,
- e)- forno elétrico que permite ativar termicamente o material estudado,
- f)- controladores de temperatura e "timers" para o forno,
- g)- um registrador Sargent com integrador de área de disco

São usados como gases hélio e nitrogênio puros, que são ainda passados sobre peneiras moleculares, a fim de retirar qualquer umidade

As Figuras 2-2, 2-3 e 2-4 nos mostram, respectivamente, o circuito dos gases, o circuito elétrico e o painel frontal com os diversos controles de operação

2.4 - Acidez superficial

A acidez superficial de bauxitos desempenha papel importan-

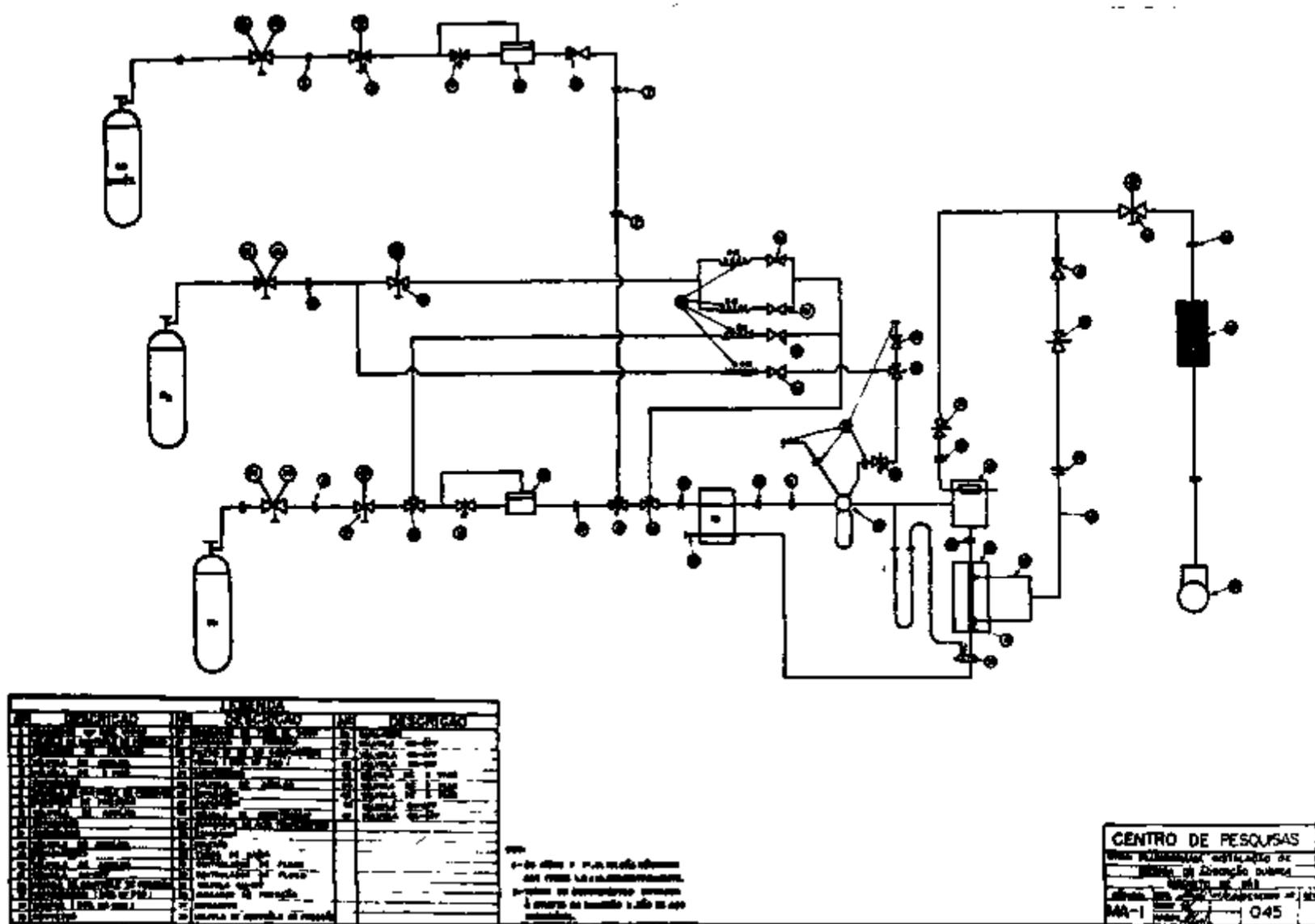


Figura 2-2. Fluxograma dos Gases no Aparelho de Adsorção (B E T)

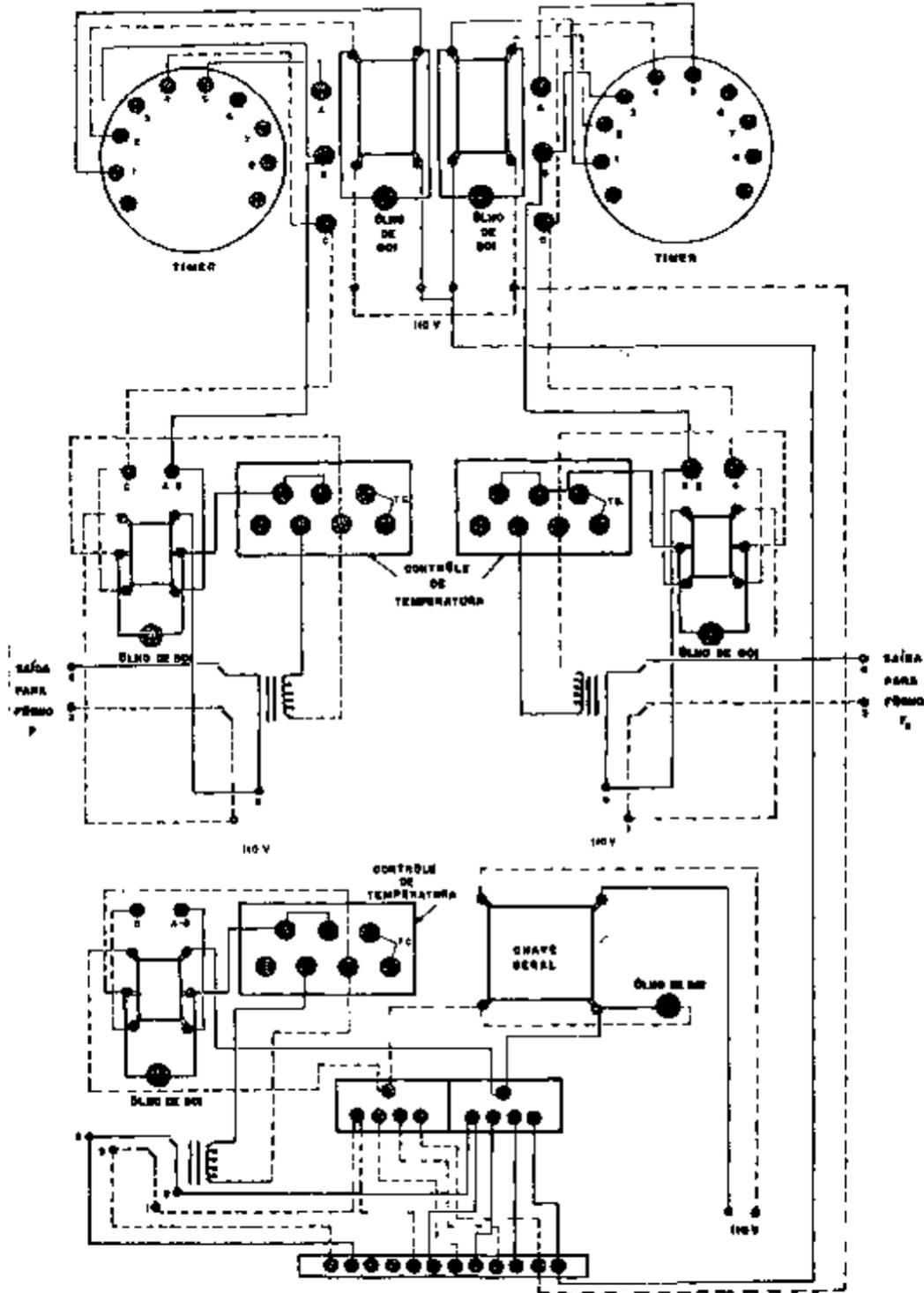


Figura 2-3. Circuito elétrico dos controles do Aparelho de Adsorção. (B.E.T.)

CIRCUITO ELÉTRICO
CENTRO DE PESQUISAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
RUA DO MATÃO, 455 - SÃO CARLOS - SP

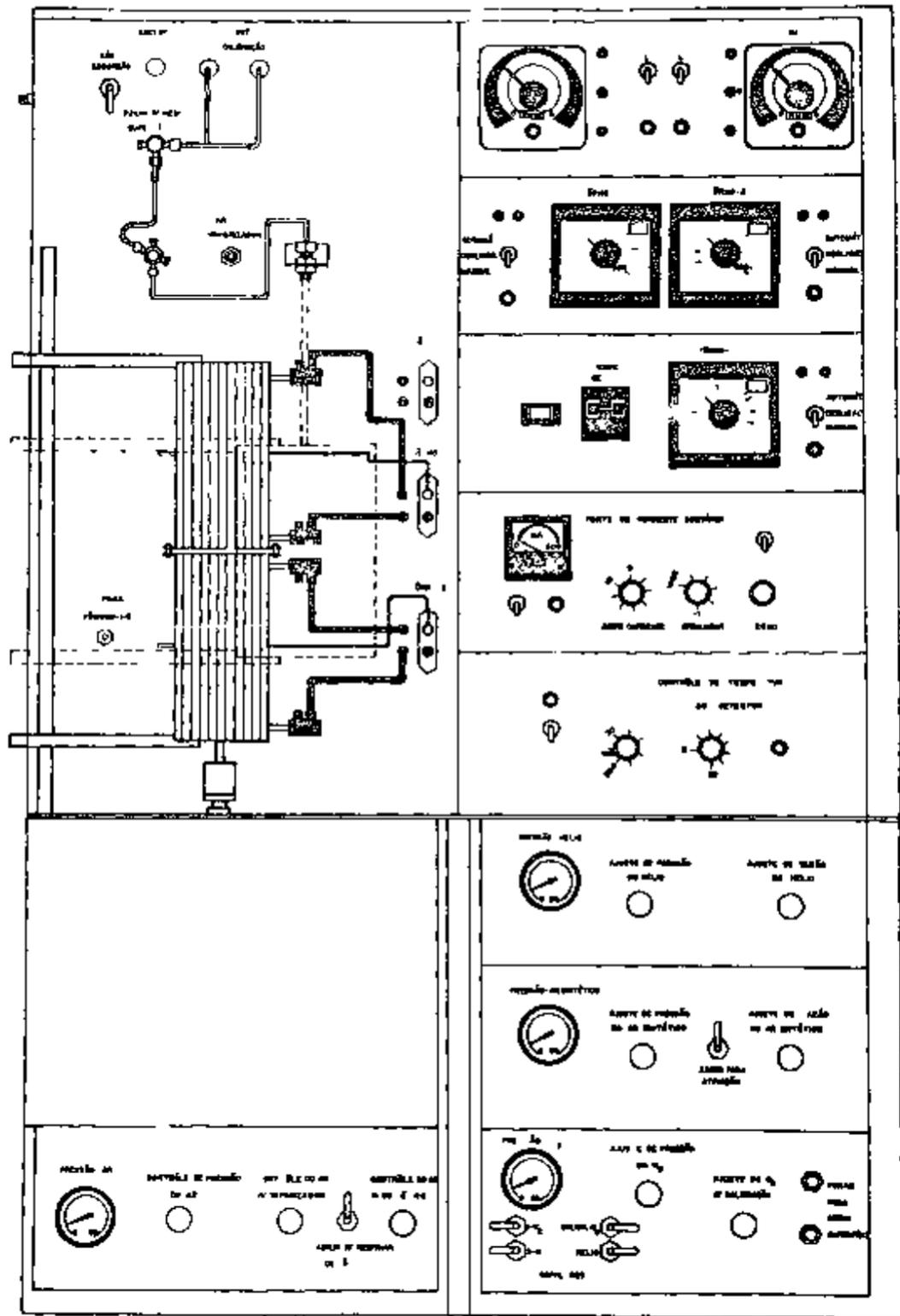


Figura 2-4 Painel frontal do Aparelho de Adsorção (BET)

PAINEL FRONTAL
CENTRO DE PESQUISAS
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
IPEN

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
IPEN

te nos processos em que eles são usados como adsorventes ou catalisadores. Medimos a acidez após ativação a várias temperaturas procuramos comparar os valores obtidos com os de alguns catalisadores sílico-aluminosos (catalisadores de craqueamento) estudados no Centro de Pesquisas da Refinaria União, de Capuava (38, 39)

2.4.1 - Método empregado

O método empregado se baseia também na detecção cromatográfica de uma base no estado de vapor por meio de detector de condutividade térmica, proposto por Ciola e da Silva (38, 39). Utiliza a introdução de pulsos de uma base (quinolina ou piperina) sobre o bauxito, ativado termicamente, numa corrente de um gás inerte (hélio, no caso). A introdução da base é feita a uma temperatura cerca de 100°C acima do ponto de ebulição da base, a fim de se evitar uma adsorção física. A base é introduzida com uma micro-seringa até que o bauxito ativado termicamente fique saturado. Inicialmente, enquanto o bauxito adsorve a base, a composição da corrente de gás que vai ao detector não se altera e não temos nenhum sinal no registrador. A partir do momento em que o bauxito não mais adsorver a base, a composição do hélio que vai ao detector é modificada e o registrador acusará um pico. Injetam-se mais alguns microlitros de base, até que as áreas dos picos fiquem constantes e a partir das áreas dos picos que saíram, comparadas com a do primeiro pico, e o volume de gás que não saiu, calculamos a quantidade de base adsorvida quimicamente. Supondo que cada molécula bloqueia um centro ácido, o número de moléculas gastas é to-

mado como o número de centros ácidos do bauxito em estudo, ou então é transformado em meq/g

2 4 2 - Descrição da aparelhagem

A aparelhagem é a mesma já descrita no item 2 3 2, pois o aparelho projetado no Centro de Pesquisas de Capuava permite, pelo simples acionamento de 2 ou 3 válvulas, mudar o caminho dos gases de maneira a transformar o aparelho de medida de área específica em aparelho de medidas de acidez. Há apenas uma pequena modificação no forno e no reator, os quais são instalados diretamente sobre o detector (38, 39)

2 5 - Volume dos poros

O volume dos poros é outra propriedade muito importante nos bauxitos ativados termicamente, devido à estrutura porosa decorrente da perda de água de hidróxidos, sobretudo quando eles são usados como adsorventes e como catalisadores. Por esse motivo foi estudada a variação dos volumes dos poros com as temperaturas de ativação, permitindo a obtenção de uma série de informações, inclusive sobre o estado de ativação do bauxito, além de informar se ele é bom ou não como dessecante. Para todos os bauxitos foram feitas medidas em três temperaturas e para um deles, tomado como referência, foram feitas medidas do volume de poros após ativação nas temperaturas de 100 a 1 000°C, em intervalos de 100°C.

2 5 1 - Método empregado

O método empregado para as determinações de volume total de poros foi o método de titulação com água, sugerido por Innes, W B (40, 41)

O método se baseia no enchimento dos poros com um líquido qualquer, no caso água. São após o enchimento dos poros é que o material começa a grudar nas paredes e entre si, perdendo a sua fluidez

Para cada determinação são empregados de 5 a 10 gramas do bauxito triturado e separado nas peneiras entre 60 e 100 meshes (aberturas de 0,250 mm e 0,149 mm). A fração retida entre estas duas peneiras foi tratada por duas horas à temperatura desejada. A amostra do bauxito ativado, após resfriamento em dessecador no qual se faz vácuo, é pesada (de 3 a 5 gramas), em duplicata, colocada em erlenmeyers com rolhas esmerilhadas, limpos, secos em estufa a 120°C e colocados em dessecador sob vácuo. Por meio de uma microbureta, adiciona-se lentamente pequenas quantidades de água, agitando-se fortemente após cada adição. Adiciona-se água até que o bauxito comece a grudar nas paredes do erlenmeyer e a perder a sua fluidez, evitando-se sempre a formação de aglomerados, desmanchando-os com uma espátula ou com forte agitação. Quando o material começa a grudar nas paredes e perde sua fluidez inicial, significa que os poros já estão saturados. O método é muito simples e não toma mais de 15 minutos para cada determinação. A precisão,

apesar da simplicidade, é muito boa, chegando a ser superior a 5

2 5 2 - Aparelhagem empregada

A aparelhagem empregada está ao alcance de qualquer laboratório convencional. Consiste de uma microbureta de 5 ou 10 ml, erlenmeyers com rolhas esmerilhadas, de 25 ou 50 ml, balança analítica e espátula de aço inoxidável.

3 - RESULTADOS OBTIDOS

Os resultados experimentais obtidos estão resumidos nas diversas Tabelas apresentadas a seguir, que vamos comentar separadamente. Todos os resultados dizem respeito à primeira ativação térmica (*).

3.1 - Área específica dos bauxitos

A Tabela 3-1 nos apresenta os resultados das medidas das áreas da superfície dos dez bauxitos estudados, nas diversas temperaturas de ativação, entre 240°C e 600°C.

3.2 - Acidez superficial

A Tabela 3-2 nos mostra os resultados das medidas de acidez superficial após ativação, às temperaturas de 320°C e 500°C, em centros ácidos por grama de bauxito e em centros ácidos por centímetro quadrado.

(*) O presente trabalho descreve as propriedades de área específica, acidez superficial e volume de poros dos bauxitos ativados termicamente, na primeira ativação a partir do bauxito natural, com exceção do Porocel e das amostras B-1 e B-5. Os estudos de saturação (desativação) com vapor d'água e reativação térmica não são considerados no presente trabalho.

TABELA 31

ÁREA ESPECÍFICA (m^2/g) DOS BAUXITOS ATIVADOS TÉRMICAMENTE

AMOSTRA DE BAUXITO	T E M P E R A T U R A °C					
	240°C	280°C	320°C	400°C	500°C	600°C
B-1	180 m^2/g	181	228	201	152	151
B-2	37	223	239	227	153	140
B-3	151	153	166	151	148	128
B-4	132	209	223	166	146	101
B-5	41	41	45	44	45	44
B-6	25	193	214	152	128	106
B-7	32	236	251	187	176	134
B-8	55	264	247	188	153	119
B-9	25	255	251	204	153	111
B-10	138	225	252	209	163	122 m^2/g

TABELA 3-2

ACIDEZ SUPERFICIAL DE BAUXITOS ATIVADOS TERMICAMENTE
EM CENTROS ÁCIDOS/GRAMA E CENTROS ACIDOS/CM²

AMOSTRA DE BAUXITO	320° C		500° C	
	C.A./g	C A /cm ²	C A /g	C A /cm ²
B-1	1,94 x 10 ¹⁹	0,85 x 10 ¹³	1,49 x 10 ¹⁹	0,98 x 10 ¹³
B-2	2,39 x 10 ¹⁹	1,00 x 10 ¹³	1,49 x 10 ¹⁹	0,97 x 10 ¹³
B-3	1,49 x 10 ¹⁹	0,90 x 10 ¹³	1,70 x 10 ¹⁹	1,15 x 10 ¹³
B-4	2,84 x 10 ¹⁹	1,27 x 10 ¹³	1,93 x 10 ¹⁹	1,32 x 10 ¹³
B-5	0,60 x 10 ¹⁹	1,33 x 10 ¹³	0,41 x 10 ¹⁹	0,91 x 10 ¹³
B-6	1,20 x 10 ¹⁹	0,56 x 10 ¹³	1,30 x 10 ¹⁹	1,02 x 10 ¹³
B-7	1,49 x 10 ¹⁹	0,59 x 10 ¹³	1,49 x 10 ¹⁹	0,85 x 10 ¹³
B-8	1,87 x 10 ¹⁹	0,76 x 10 ¹³	1,34 x 10 ¹⁹	0,88 x 10 ¹³
B-9	1,56 x 10 ¹⁹	0,62 x 10 ¹³	1,49 x 10 ¹⁹	0,97 x 10 ¹³
B-10	1,49 x 10 ¹⁹	0,66 x 10 ¹³	1,79 x 10 ¹⁹	1,10 x 10 ¹³

TABELA 3 - 3

VOLUME DO PORO EM ml/g EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE ATIVAÇÃO

AMOSTRA DE BAUXITO	T E M P E R A T U R A ° C		
	150°C	320°C	600°C
B-1	0,14 ml/g	0,32	0,34
B-2	0,10	0,32	0,32
B-3	0,40	0,40	0,40
B-4	0,21	0,36	0,36
B-5	0,35	0,34	0,36
B-6	0,15	0,32	0,34
B-7	0,14	0,32	0,32
B-8	0,13	0,34	0,34
B-9	0,13	0,32	0,34
B-10	0,19	0,34	0,36 ml/g

T A B E L A 3 - 4

VOLUME DO PORO DO BAUXITO B-2 EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO

TEMPERATURA	VOLUME DO PORO /
100 °C	0,05 ml/g
200 °C	0,05 ml/g
300 °C	0,28 ml/g
400 °C	0,30 ml/g
500 °C	0,31 ml/g
600 °C	0,33 ml/g
700 °C	0,32 ml/g
800 °C	0,32 ml/g
900 °C	0,32 ml/g
1 000 °C	0,31 ml/g

3.3 - Volume dos poros

As Tabelas 3-3 e 3-4 nos mostram resultados dos volumes dos poros dos dez bauxitos a 150, 320 e 600°C e as medidas para o bauxito B-2, às temperaturas de ativação de 100 até 1 000°C, em intervalos de 100 em 100°C

4 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 - Área específica

Com os dados da Tabela 3-1 foi construída a Figura 4-1, a qual mostra a variação da área específica com a temperatura, para os dez bauxitos estudados, ao mesmo tempo em que nos dá uma boa idéia comparativa do comportamento dos dez bauxitos.

Pela observação das diversas curvas da Figura 4-1, pode-se verificar que existe uma região de temperatura bem definida, para todos os bauxitos, onde se desenvolve a área específica máxima. Acima dessa região, a área vai diminuindo, até a região de 1000°C, onde é muito pequena (26).

A faixa de temperatura para a área específica máxima dos bauxitos ativados está entre 250 e 350°C e corresponde exatamente às temperaturas de mudança de estrutura dos bauxitos, pela perda de água, das hidroxilas dos trihidróxidos, como foi comprovado por Souza Santos (29), através da análise térmica diferencial.

Estas curvas de área específica em função das temperaturas de ativação são importantes, pois nos mostram que o comportamento de bauxitos nacionais de procedências diversas é idêntico, mostrando que os bauxitos nacionais se comportam todos do mesmo modo, do ponto de vista de desenvolvimento da área específica, quando ativados termicamente em condições semelhantes de granulometria.

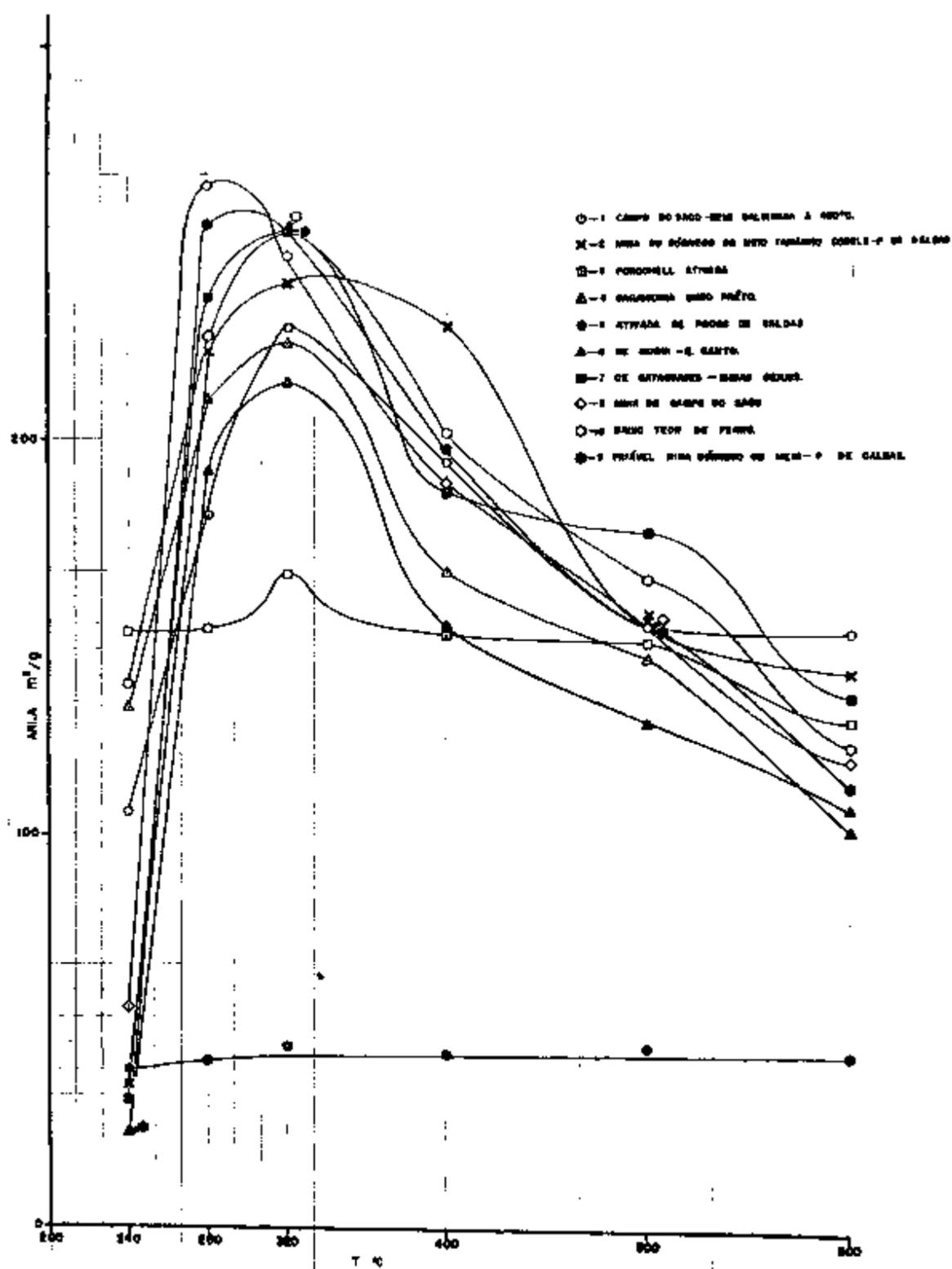


Figura 4-1 Área específica de Bauxitos em função da temperatura de ativação

Além, a comparação destas curvas com uma curva obtida por Heine-
mann (26), para um bauxito de Arkansas, mostra que realmente é
esta a temperatura, onde se desenvolve a área específica máxima
para os bauxitos norte-americanos dessa região. É interessante di-
se notar que esta temperatura corresponde à temperatura de ativa-
ção em que os bauxitos adquirem a maior capacidade como dessecan-
te de gases e outros materiais. Os valores máximos de área especí-
fica obtidos acham-se entre 250 e 350°C e variaram para os bauxi-
tos que não haviam sido previamente ativados, entre 214 m²/g e 264
m²/g. A 600°C a área específica é cerca de 2,5 vezes menor.

Nota-se que dois bauxitos (B-3 e B-5) não tiveram pratica-
mente máximos nas áreas, permanecendo com valores de áreas especí-
ficas constantes e bastante inferiores aos demais bauxitos. A ex-
pliação é a de que eles já haviam sido ativados, e podemos ir
além e afirmar que as temperaturas nas quais eles haviam sido ati-
vados foram superiores às temperaturas nas quais foi feito o estu-
do, devido aos baixos valores das áreas específicas medidas.

Essas medidas das áreas serviram para mostrar que é necessá-
rio se escolher com cuidado a temperatura de ativação do bauxito,
de acordo com a finalidade para a qual se deseja usá-lo, porque
ou se gera uma área grande demais, ou então ela pode ser pratica-
mente destruída, o que é prejudicial quando a área específica do
bauxito é o fator controlador do processo em questão, como é o ca-
so quando o bauxito ativado é usado como adsorvente ou quando é
usado em processos catalíticos. Por outro lado, o levantamento da

curva das áreas em função das temperaturas de ativação pode dar boas informações para se obter otimização de um determinado bauxito como catalisador, uma vez que não se usa indistintamente o catalisador no seu máximo de área específica

Podemos observar ainda, com respeito às áreas específicas dos diversos bauxitos nacionais ativados, que eles são equivalentes ou superiores ao bauxito Porocel, na primeira ativação, quando comparados nas mesmas condições de ativação térmica e granulometria. As curvas nos mostram ainda que, quando se deseja obter a área específica máxima, o intervalo de temperaturas deve ser controlado dentro de, no máximo, 30 a 50°C.

4.2 - Acidez superficial

O exame da Tabela 3-2 mostra que, geralmente, o número de centros ácidos por grama de bauxito diminui quando passamos de 320 para 500°C, ou seja, quando ultrapassamos a temperatura de área específica máxima. Entretanto, observamos alguns casos em que esse número aumentou, não se tendo ainda explicação. Quanto ao número de centros ácidos por centímetro quadrado, em geral aumenta quando se passa de 320 para 500°C, sendo muito próximo de $1,0 \times 10^{13}$ CA/cm² a 500°C.

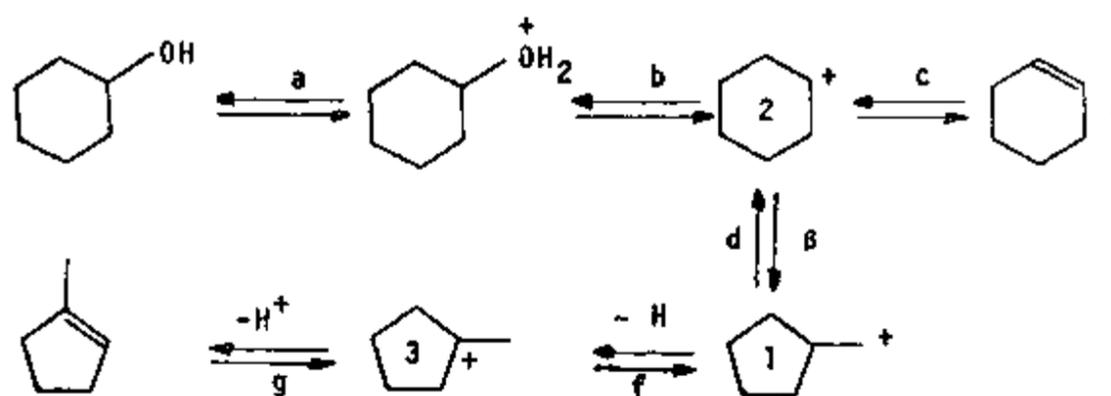
A 320°C, região de temperatura onde se desenvolveu a área específica máxima, a acidez dos bauxitos variou de 6×10^{12} CA/cm² a $1,3 \times 10^{13}$ CA/cm², enquanto que para 500°C, a variação foi bem menor, variando apenas de 9×10^{12} CA/cm² a $1,3 \times 10^{13}$ CA/cm².

Quanto à variação do número de centros ácidos por grama de bauxito, ela foi muito menor em ambos os casos, indo de $0,60 \times 10^{19}$ CA/g até $2,39 \times 10^{19}$ CA/g para 320°C e de $0,41 \times 10^{19}$ CA/g até $1,93 \times 10^{19}$ CA/g para 500°C. Comparando esses valores com os do Porocel, vemos que há alguns bauxitos com valores superiores aos do Porocel, e outros com valores inferiores, possibilitando uma escolha adequada, caso se deseje um determinado número de centros ácidos.

É interessante notar que a acidez dos bauxitos estudados é tão alta quanto a da maioria dos catalisadores de craqueamento que tem cerca de 1×10^{19} CA/g (14 e 15), o que vem explicar a atividade de craqueamento e, principalmente, de isomerização dos bauxitos.

Exemplificando, sabe-se que os bauxitos são ótimos catalisadores de desidratação catalítica. Experiências de Ciola e colaboradores (42) mostraram que na desidratação catalítica do ciclohexanol com um bauxito de Poços de Caldas, obtêm-se ciclohexeno e metilciclopenteno.

Para esta reação foi proposto o seguinte mecanismo (43)



Os passos a, b, c, f e g ocorrem facilmente com catalisadores com centros ácidos fracos, o passo d é crítico para a formação do metil-ciclo-penteno, pois envolve a passagem de um ion carbônio secundário para um terciário, o qual necessita de um centro ácido forte para estabilizar o ion primário (-1-), antes dele poder isomerizar ao ion terciário (-3-). Como esta reação ocorre na prática com bauxitos ativados, os dados provam que os centros ácidos do bauxito, senão todos pelo menos em parte, devem ser extremamente fortes, pois, caso contrário, não seria possível a estabilização do ion primário (-1-)

Não foi possível fazer-se a comparação da acidez dos bauxitos estudados com dados de literatura, pois não encontramos nada a esse respeito, porém, como já foi mostrado com o exemplo da desidratação do ciclohexanol, os resultados de acidez obtidos são bastante coerentes com o comportamento dos bauxitos ativados. Esses dados são importantes quando se necessita de um catalisador ácido forte, pois em alguns casos o bauxito pode muito bem substi-

tuir alguns catalisadores sílico-aluminosos sintéticos, cujo custo é muito maior

4.3 - Volume total dos poros

A observação das Tabelas 3-3 e 3-4 mostra que o volume dos poros aumenta com a temperatura de ativação, atingindo o máximo a aproximadamente 300 - 400°C, ficando praticamente constante a partir desta temperatura. É interessante se observar que o máximo do volume dos poros se desenvolve na mesma região de temperatura onde se desenvolve o máximo da área da superfície, o que era de se esperar, devido ao fenômeno de perda de massas apreciáveis de água das hidroxilas, que se dá a esta temperatura, deixando um sólido extremamente poroso.

Vemos também que o volume do poro de todos os bauxitos nacionais estudados é da ordem de 0,33 ml/g, na temperatura de área máxima da superfície. O bauxito Porocel apresentou um valor de 0,40 ml/g, valor não muito superior aos dos bauxitos ativados estudados.

Os bauxitos B-3 e B-5, mais uma vez mostram que já haviam sido ativados a temperaturas acima de 300°C. Os resultados obtidos com bauxitos ativados na primeira ativação, são comparáveis aos valores obtidos por Heinemann (26), o que nos permite afirmar que a medida do volume dos poros dos bauxitos ativados e, por si só, uma boa indicação do estado de ativação do mesmo, possibi-

litando, inclusive, ter-se uma idéia da temperatura mínima a que foi submetido

A Figura 4-2, da variação do volume dos poros em função da temperatura de ativação, construída com valores extraídos da referência (26), está em perfeita concordância com a Figura 4-3, construída com os dados da Tabela 3-4, para o bauxito B-2, entre 100 e 1 000°C, mostrando a variação do volume dos poros com a temperatura de ativação, nesse intervalo de temperatura. A curva mostra claramente que, a partir de 300 - 400°C, o volume dos poros permanece constante permitindo concluir que, para os processos em que o bauxito ativado é usado como adsorvente ou secante, não é conveniente tratá-lo a temperaturas acima daquelas em que o volume dos poros se estabiliza, a menos que outras transformações necessárias ao processo em questão ocorram só a temperaturas mais elevadas. O comportamento da variação do volume dos poros com a temperatura, para os bauxitos nacionais é igual ao do bauxito de Arkansas, mostrado na Figura 4-2. Os valores também são da mesma ordem de grandeza, ou seja, 0,36 ml/g para o bauxito de Arkansas, e um valor médio de 0,33 ml/g a 320°C e 0,34 ml/g a 500°C para os bauxitos nacionais estudados.

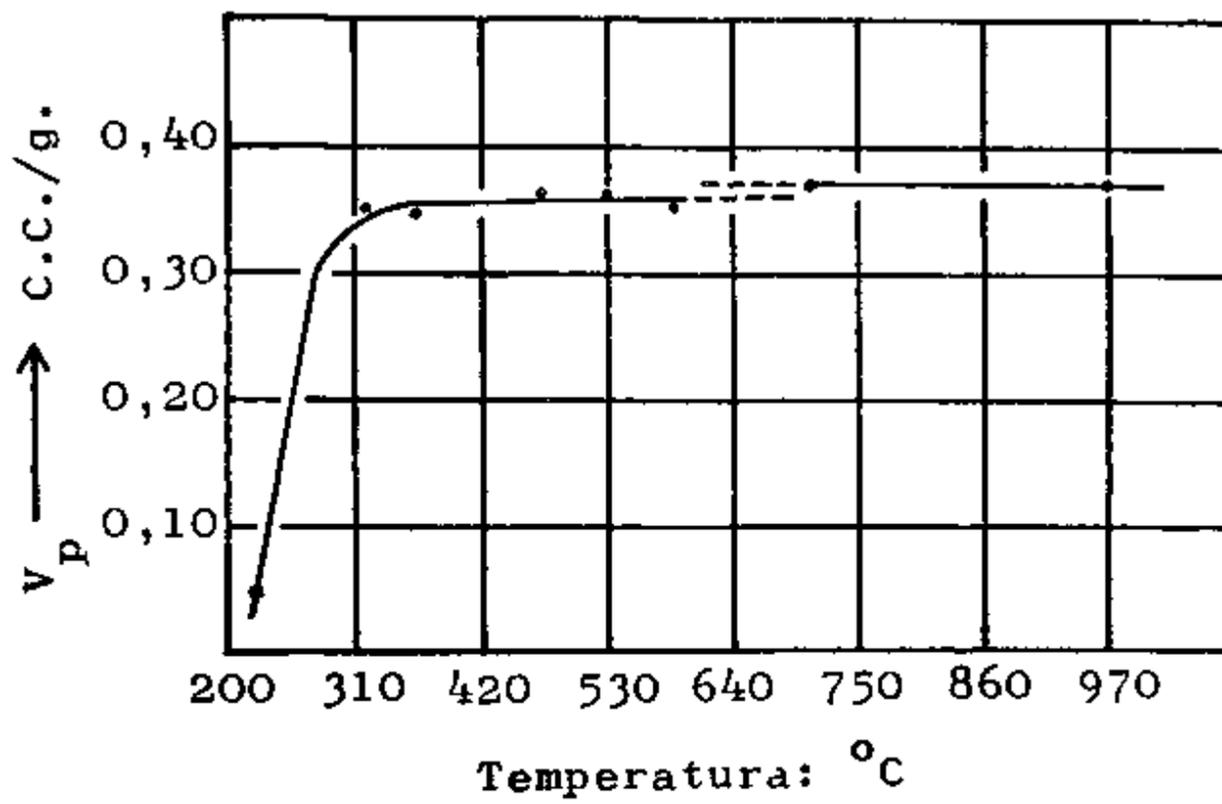
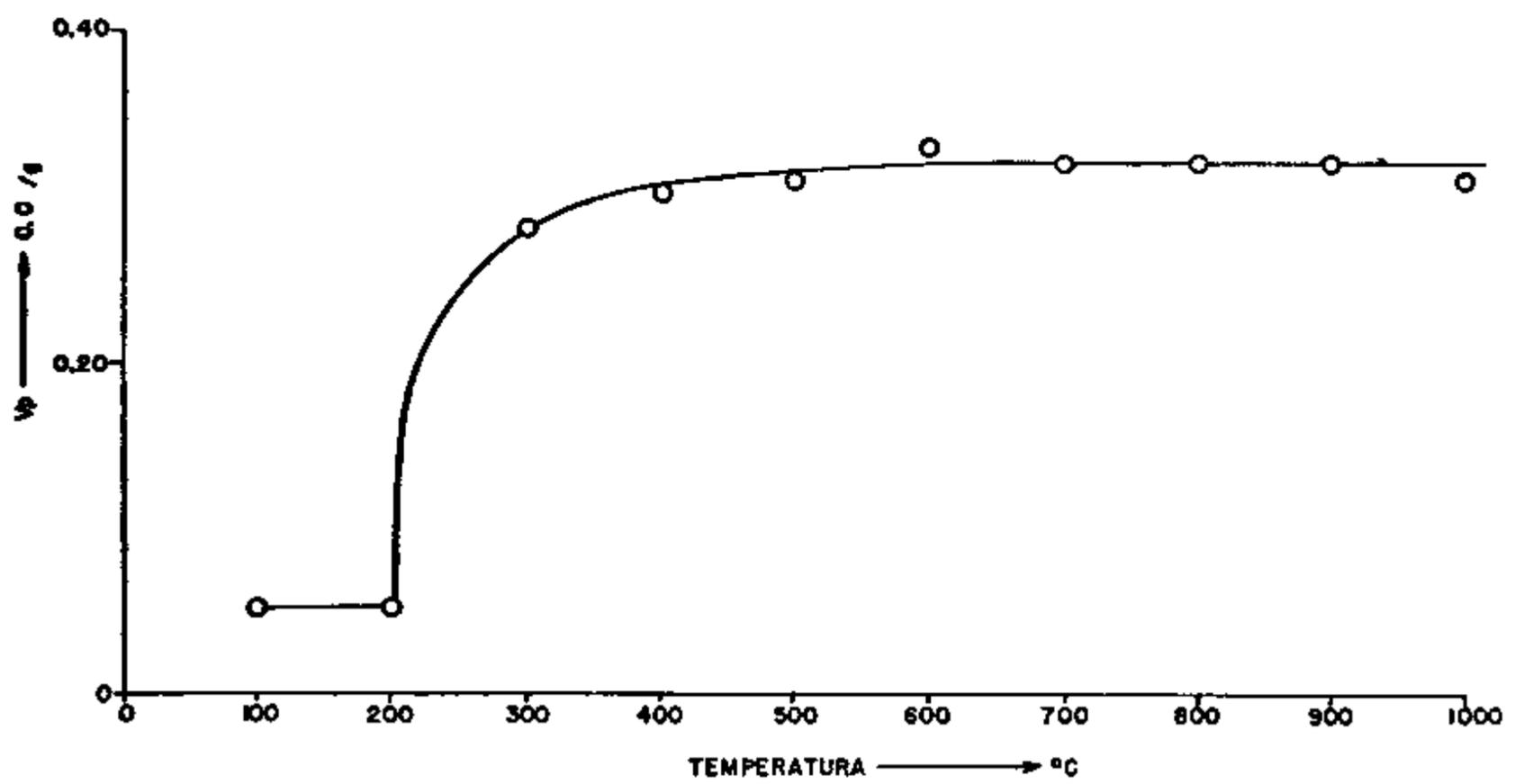


Figura 4-2 Variação do volume do poro com a temperatura de ativação de um bauxito de Arkansas (26)

Figura 4-3 Varição do Volume do Poro do Bauxito B-2 com a Temperatura de Tratamento

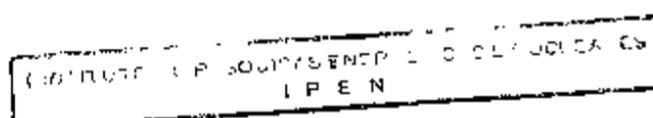


5 - CONCLUSÕES

Foram medidas as áreas específicas, a acidez superficial e o volume dos poros dos nove bauxitos brasileiros seguintes

- B-1 - bauxito semi-calcinado da Usina Campo do Saco - Poços de Caldas - Minas Gerais,
- B-2 - bauxito da mina Córrego do Meio - Poços de Caldas - Minas Gerais,
- B-4 - bauxito da Saramenha - Ouro Preto - Minas Gerais,
- B-5 - bauxito ativado de Poços de Caldas - Minas Gerais,
- B-6 - bauxito de Muqui - Espírito Santo,
- B-7 - bauxito de Cataguases - Minas Gerais,
- B-8 - bauxito da Mina Campo do Saco - Poços de Caldas - Minas Gerais,
- B-9 - bauxito friável da Mina Córrego do Meio - Poços de Caldas - Minas Gerais,
- B-10- bauxito de baixo teor de ferro, da Mina Barro Branco - Poços de Caldas - Minas Gerais

O bauxito ativado B-3, Porocel, foi também estudado como termo



de comparação dos resultados obtidos com os nacionais

5.1 - Área específica

As áreas específicas foram medidas nos bauxitos ativados a 240°C, 320°C, 400°C, 500°C e 600°C, pelo método B E T com as modificações de Nelsen e Eggertsen (35), que consiste na adsorção de nitrogênio, à temperatura de nitrogênio líquido, a várias pressões parciais de nitrogênio. Analisando os resultados obtidos vemos que oito dos dez bauxitos tiveram a área específica máxima à temperatura de ativação de 320°C, sendo que os outros dois (B-8 e B-9) tiveram a área específica máxima à temperatura de ativação de 280°C.

Os valores de área específica máxima para os bauxitos brasileiros estudados variaram entre 214 m²/g e 264 m²/g. O bauxito Porocel teve área específica máxima de 166 m²/g e o bauxito B-5, que havia sido calcinado teve área específica constante, cerca de 45 m²/g (A Tabela 3-1 e a Figura 4-1 mostram os resultados das áreas específicas em todas as temperaturas de ativação).

Esses valores, quando comparados com os valores da Tabela 5-1, tirados de dados de Heinemann (26), mostram que são bastante coerentes e muito semelhantes aos bauxitos por ele estudados.

A Minerals and Chemicals Philipp Co (44), fabricante do bauxito ativado Porocel, fornece como característica do seu produ

TABELA 5-1 ÁREA ESPECÍFICA DE ALGUNS BAUXITOS E DE UMA ALUMINA SINTÉTICA		
AMOSTRA	TEMPERATURA NÃO CI TADA	500°C
Arkansas I	236 m ² /g	178 m ² /g
Arkansas II	176 m ² /g	176 m ² /g
Arkansas III	200 m ² /g	200 m ² /g
Al ₂ O ₃ sintética	170 m ² /g	-
Porocel	220-240 m ² /g	-
Bauxito sul-ame ricano	-	187 m ² /g

to, valores de área específica entre 170 e 220 m²/g, o que está de acordo com o valor por nós encontrado para o bauxito Porocel, de 166 m²/g, à temperatura de ativação de área específica máxima (320°C). Os resultados obtidos mostram, pois, que do ponto de vista de área específica os bauxitos brasileiros estudados são comparáveis ao norte-americano Porocel e a alguns de Arkansas estudados por Heinemann (26)

5.2 - Acidez superficial

As medidas de acidez foram feitas nos bauxitos ativados a 320°C e 500°C, usando o método de injeção de pulsos de quinolina

ou piridina, numa corrente de hélio, conforme está descrito nas referências (38, 39). Os valores máximos de acidez em geral se apresentaram a 320°C. Nos bauxitos brasileiros estudados foram obtidos valores de $0,60 \times 10^{19}$ CA/g a $2,84 \times 10^{19}$ CA/g, à temperatura de ativação de 320°C. O bauxito Porocel teve o valor de $1,49 \times 10^{19}$ CA/g a 320°C. A acidez dos bauxitos estudados é comparável com a da maioria dos catalisadores de craqueamento usados industrialmente, que têm no máximo de $1,5 \times 10^{19}$ CA/g a $2,0 \times 10^{19}$ CA/g (A Tabela 3-2 apresenta os valores de acidez superficial para os bauxitos estudados).

5.3 - Volume dos poros

O volume dos poros foi medido para todos os bauxitos ativados a 150°C, 320°C e 600°C, usando o método da titulação com água (40, 41). Para um bauxito tomado como típico, foi medido o volume dos poros para temperaturas de ativação de 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C e 1 000°C. Os resultados obtidos nas medidas do volume dos poros mostraram que a 320°C praticamente se desenvolve o volume máximo, permanecendo constante a partir dessa temperatura de ativação. Para todas as amostras os valores estiveram em torno de 0,33 ml/g, com exceção de duas amostras (B-3 e B-4) que apresentaram volume máximo de 0,40 ml/g e 0,36 ml/g, respectivamente. Esses valores quando comparados com os citados por Heinemann (26), e aos do bauxito ativado Porocel, mostram claramente que os bauxitos brasileiros estudados são perfeitamente comparáveis ao norte-americano Porocel e a alguns de Ar-

kansas, do ponto de vista do volume dos poros (As Tabelas 3-3 e 3-4 apresentam os valores dos volumes dos poros dos bauxitos estudados às várias temperaturas de ativação)

Os dados obtidos sugerem que os bauxitos brasileiros estudados, quando ativados adequadamente, possam ser usados em todos os processos onde a área específica, o volume dos poros e a acidez superficial sejam importantes, tais como em processos de secagem de gases, processos de desidratação e isomerização catalíticas, como clarificantes e como catalisadores em processos de dessulfuração. Essas propriedades em geral são as controladoras dos processos onde haja adsorção química ou adsorção física. Assim sendo, podemos concluir que os bauxitos brasileiros ativados, quando comparados com alguns de procedência norte-americana, tais como o Porocel e alguns de Arkansas, são bons, do ponto de vista das propriedades estudadas e podem mesmo substituí-los.

R E F E R Ê N C I A S

- 1 Newsome, J W , Heiser, H W , Russel, A S e Stumpf, H C - Alumina properties - Technical Paper nº 10 - ALCOA Research Laboratories - Pittsburgh, Pennsylvania - (1960)
- 2 Souza Santos, P - Análise Térmica Diferencial de Hidróxidos de Alumínio - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - Boletim do Departamento de Engenharia Química, nº 17 - - 33
- 3 Shipko, F J e Haag, R M - Thermal Stability of Hydrous Aluminum Oxides, KAPL - 1740 - AEC Research and Development Report, General Electric Company, Knolls Atomic Power Laboratory (1957)
- 4 Souza Santos, P - Matérias Primas Cerâmicas - Curso de Mestrado - Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (1968)
- 5 Ginsberg, H , Huttig, W e Strunk-Lichtenberg, G - Z anorg allgem chem 293, 33 (1957)
- 6 Blanchin, L - Tese, Universidade de Lyon, pág. 40 - (1952)
- 7 Fricke, R e Severin, H - Z anorg allgem chem 205, 287 - (1932)

- 8 Prettre, M , Bull. Assoc. Franc. techniciens petrole n° 91 - 23 (1952)
- 9 Prettre, M , Imelik, B , Blanchin, L., e Petitjean, M , Angew. chem 65 (22), 549 (1953)
- 10 Courtial, R , Trambourze, Y , e Prettre, M , Compt rend 242, 1976 (1956)
- 11 Tertian, R e Papée, D , J Chem Phys 55, 341 (1958)
12. Trambouze, Y , e Perrin, M , Compt rend 236, 1269 (1953)
- 13 Imelik, B , Petitjean, M , e Prettre, M , Compt rend 238, 900 (1954)
- 14 Imelik, B , Mathieu, M C , Prettre, M e Teichner, S , - J Chim Phys 51, 651 (1954)
- 15 Petitjean, M , - Tese n° 79 - Universidade de Lyon, (1955)
- 16 Funaki, K e Shimizu, Y - J Chem Soc Japan, Ind Chem Sect 55, 194 (1952), 56, 53 (1953)
- 17 Ervin, G e Osborn, E F , Office of Naval Research Contract NGonr - 26909, NR071-062, Code 428, August 1949, J Geolo 59 381 (1951)
- 18 Haber, F , - Naturwissenschaften 13, 1007 (1925)

- 19 Eyraud, C e Goton, R. - J. Chim. Phys. 51, 430
- 20 Kengott, A - The minerals of Switzerland, Leipzig (1886)
- 21 Thibon, H , Charrier, J. e Tertian, R. - Bull Soc Chim - France 384 (1951)
- 22 Papée, D. - Tese a2737, 3610 - Univ. de Paris (1953)
- 23 Laubengayer, A W e Weisz, R S - J Am. Chem. Soc 65, 247 (1943)
- 24 Othmer, K - Enciclopedia of Chemical Technology - Second Edition (1963) - vol 1, 931 e vol 2, 41
- 25 Symposium at Annual Meeting of the American Inst of Mining and Metallurgical Engineers - Problems of Clay and Laterite Genesis - pg 35 - 64 - The Am. Inst. of Mining And Metallurgical Engineers, New York (1952).
- 26 Heinemann, J , Krieger, K A e Mc Carter, N S.W - Ind Eng Chem 39, 839 (1946)
- 27 Mantell, C L - Adsorption, 78, McGraw Hill Book Company - Second Edition (1951).
- 28 Souza Santos, P e Santini, P. - Cerâmica 9 (33), 3 (1963)

- 29 Souza Santos, P - Composição Mineralógica de alguns bauxit Brasileiros usados como adsorventes - Resultados não publicados
- 30 Abreu, S F - Recursos Minerais do Brasil - vol 2 - 559 Min da Ind e Com - INST NACIONAL DE TECNOLOGIA - Rio de Janeiro (1962)
- 31 Johnstone, S J e Johnstone, M G - Minerals for the Chemicals and Allied Industries pg 6 - 2nd Edition, 1961 - Chapman and Hall London
- 32 Teixeira, E A - Bauxitos no Planalto de Poços de Caldas - Boletim do DNPM (1937)
- 33 Weber, B N - Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia, 8, 1, 17 (1959)
- 34 Brunauer, S , Emmett, P A e Teller, E - J Amer Chem Soc 60, 309 (1938)
- 35 Nelsen, F M e Eggertsen, T - Anal Chem 30, 13⁸7 (1958)
- 36 Ciola, R - Introdução à Catálise - Publicação Interna nº 77 do Centro de Pesquisas da Refinaria e Exploração de Petróleo União S/A - Capuava - S P (1970)
- 37 C G Instrumentos Científicos Ltda - Manual de operação e manutenção - pg VI-1

- 38 Ciola, R e Silva, J.G Fº - 2º Simpósio Iberoamericano de Catálise - Sta Fé - Argentina (1970)
39. Ciola, R e da Silva, J G Fº - Medida dinâmica da Acidez Superficial de Catalisadores - Publicação Interna nº 76 do Centro de Pesquisas da Refinaria e Exploração de Petróleo União S/A - Capuava - S.P (1969)
- 40 Innes, W B - Anal Chem 28, 332 (1956)
- 41 American Cyanamid Company - Test Methods for Synthetic Fluid Catalyst, pág 21 (1961) - Refinery Chemicals Department, 30 Rockefeller Plaza, New York 20, N Y
- 42 Ciola, R e Bourdon, G A. - Resultados não publicados - Centro de Pesquisas da Refinaria e Exploração de Petróleo União S/A - Capuava - S P
- 43 Pines, H e Haag, W O - J Amer Chem Soc. 82, 2471 (1960)
- 44 Minerals and Chemicals Philipp Corporation - Technical Information nº 1004 (1963)
- 45 Gregg, S J e Sing, K.S W. - Adsorption, Surface Area and Porosity, 121 - Academic Press (1967)
- 46 Anderson, R B - Experimental Methods in Catalytic Research- 45-81 - e 362 - Academic Press (1968)

APÊNDICE A 1
 SEQUÊNCIA DOS CÁLCULOS PARA A DETERMINAÇÃO
 DA ÁREA ESPECÍFICA DO BAUXITO B-4, SEM USO
 DE COMPUTADOR

A seguir é apresentado o quadro de dados usado no Centro de Pesquisas da Refinaria e Exploração de Petróleo União, em Capuava. As medidas de vazões, para os cálculos apresentados, são feitas pelo sistema de bolha de sabão, em frasco calibrado de 20 ml. Os dados constantes são de determinações do Bauxito B-4 ativado a 600°C.

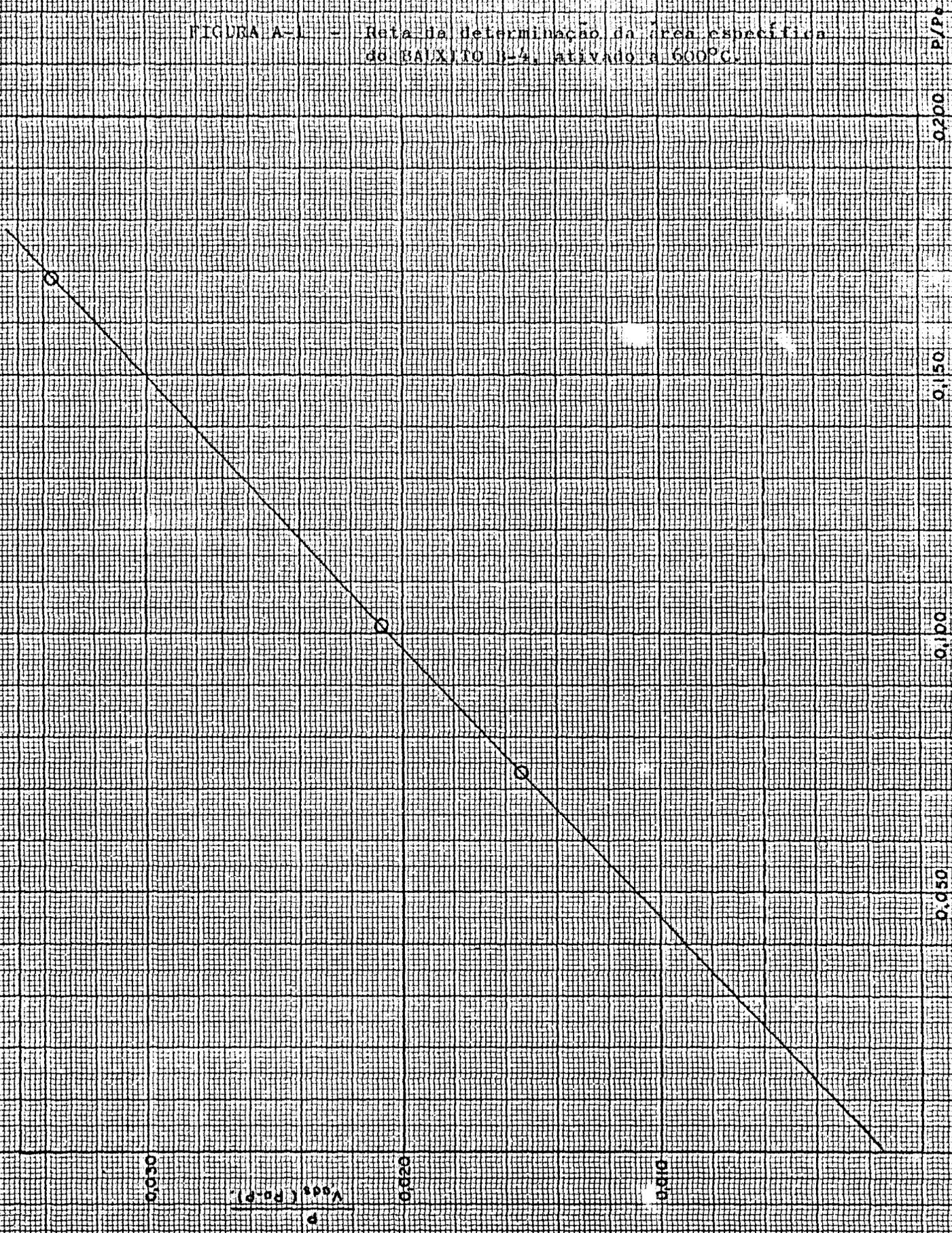
DADOS PARA A DETERMINAÇÃO DA ÁREA ESPECÍFICA

Material	BAUXITO B-4 ativado termicamente a 600°C	
Massa após ativação = W	0,2260 g	
Temperatura do barômetro	= 24°C	
Pressão barométrica		700,0 mmHg
Fator de correção da pressão a 0°C		<u>2,8 mmHg</u>
P_b - pressão barométrica reduzida a 0°C		697,2 mmHg
P_0 - pressão de saturação de N_2 líquido		713,0 mmHg
V_{cal} - volume do frasco de calibração corrigido para CNTP		0,9698 ml
T_a - temperatura ambiente	25°C 298,2°K	
Tratamento prévio	300°C por 30 min.	
Resultado	$A E = 100,9 \text{ m}^2/\text{g}$	

SEQUÊNCIA DOS CÁLCULOS PARA DETERMINAÇÃO DA ÁREA ESPECÍFICA DO BAUXITO B-4,
ATIVADO A 600°C

SIMB	DEFINIÇÃO	CÁLCULO	D E T E R M I N A Ç Ã O		
			1	2	3
F_t	Vazão total (He+N ₂) (ml/min)	$\frac{t_t}{F_t = 1200/t_t}$	26,1 43,97	25,2 47,62	23,4 51,24
F_c	Vazão de He (ml/min)	$\frac{t_c}{F_c = 1200/t_c}$	28,2 42,55	28,1 42,70	28,1 42,40
F_a	Vazão do gás de adsorção (ml/min) (N ₂)	$F_t - F_c$	3,42	4,92	8,88
A_{ads}	Área do pico de desorção	contagens	1780	1802	1830
A_{cal}	Área do pico de calibração	contagens	340 340	325 325	295 295
		A_{ads}/A_{cal}	5,24	5,54	6,27
V_{ads}	Volume de N ₂ adsorvido (ml)	$\frac{A_{ads}}{A_{cal}} V_{cal}$	5,08	5,37	6,08
P	Pressão parcial de N ₂ (mmHg)	$\frac{F_a \cdot P_b}{F_t}$	51,87	72,03	120,73
P/P_0 (X)	Pressão relativa	P/P_0	0,0727	0,1010	0,1693
—	—	$P_0 - P$	661,13	640,93	592,23
—	—	$\frac{P}{P_0 - P}$	0,0785	0,1124	0,2038
Y	—	$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)}$	0,0154	0,0209	0,0335
ΔY	—	—	$Y_3 - Y_1$ 0,0181	$Y_3 - Y_2$ 0,0126	$Y_2 - Y_1$ 0,0055
ΔX	$\Delta(P/P_0)$	—	$(P_3/P_0 - P_1/P_0)$ 0,0966	$P_3/P_0 - P_2/P_0$ 0,0683	$P_2/P_0 - P_1/P_0$ 0,0287
k_1	$\Delta Y/\Delta X$ coeficiente angular	0,1896	$\frac{Y_3 - Y_1}{X_3 - X_1}$ 0,1873	$\frac{Y_3 - Y_2}{X_3 - X_2}$ 0,1844	$\frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1}$ 0,1942
k_2	Leitura no gráfico	0,0016	—	—	—
	$k_1 + k_2$	0,1910	—	—	—
V_m	$\frac{1}{k_1 + k_2}$	5,24	—	—	—
	V_m/V	23,19	—	—	—
A_{exp}	$6,35 \times V_m/V$ (m ² /g)	100,9	—	—	—

FIGURA A-1 - Retã da determinação da área específica do BAIXITO B-4, ativado a 500°C.



APÊNDICE A-2

PROGRAMA PARA O CÁLCULO DA ÁREA ESPECÍFICA
DO BAUXITO B-4, USANDO O COMPUTADOR OLIVETTI
PROGRAMMA 101

Damos a seguir o programa para o cálculo da área específica elaborado no Centro de Pesquisas da Refinaria e Exploração de Petróleo União S/A, de Capuava, para o Computador Eletrônico Olivetti, Programma 101

O programa é gravado em cartão magnético e consta das instruções, em linguagem do Computador Programma 101, dadas na sequência

V	S	AN	B+	C↓	S
a+	-	B*	B↑	C-	S
rS	S	b*	a+	Y	S
RS	X	BY	d+	S	S
R+	b↑	S	+	S	S
D+	S	b+	e+	AY	S
b+	+	+	e↑	AO	S
S	BX	b↑	CV	b↑	S
b+	B↑	+	BW	bX	AZ
-	S	X	b+	B↑	X
b↓	B+	↓	BX	B-	A-
S	-	D↑	C↑	e-	-
-	AO	+	eX	AO	a+
b-	+	D↑	C-	b+	R-
A-	B-	S	C↑	S	R↑
-	↑	X	b+	Z	d+
b-	-	↓	AX	S	X
B↑	b-	c↑	D↑	S	AO
S	AO	+	eX	S	V
+	V	C↑	D-	S	S

Tendo-se o cartão com o programa gravado quando se deseja calcular uma área específica, após efetuadas as medidas, observa-se o seguinte procedimento

- 1 Colocar a roda de decimais em 6.
- 2 Apertar a tecla anuladora geral
- 3 Passar o cartão
- 4 Apertar a tecla V
- 5 "Impostar" t_t (tempo que o $H_2 + N_2$ gastam para 20 ml)
- 6 "Impostar" t_c (tempo que o H_e gasta para 20 ml)
- 7 "Impostar" a área do pico de desorção, A_{ds}
- 8 "Impostar" a área do pico de calibração, A_c
- 9 "Impostar" o volume de calibração, V_c
- 10 "Impostar" a pressão barométrica, P_b
- 11 "Impostar" o valor da pressão de vapor do N_2 , P_0
- 12 São impressos X e Y em A
- 13 Repetir o mesmo com as duas outras determinações
- 14 Apertar a tecla W
- 15 "Impostar" $X_1, Y_1, X_2, Y_2, X_3, Y_3$, fornecidos pelo Computador
- 16 Apertar a tecla CW
- 17 São impressos K_1 e K_2 em A.
- 18 "Impostar" a massa W do material
- 19 É impresso o valor da área específica em A

Os resultados da determinação da área específica do bauxito B-4, ativado a 600°C, usando o programa citado, são dados a seguir, assim como os resultados impressos pelo computador

Material BAUXITO B-4, ativado a 600°C

t_{amb} = temperatura ambiente	25,0°C
T_a = 273,2 + t_{amb}	298,2°K
P_o =	713,0 mmHg
P_{atm} =	700,0 mmHg
Fator de correção para 0°C	<u>2,8 mmHg</u>
P_b = pressão barométrica corrigida para 0°C	697,2 mmHg
V_c = 0,4148 x P_b/T_a	0,9698 ml
P_o = pressão de vapor do N_2 líquido	
P_b = pressão atmosférica corrigida para zero graus	

MEDIDAS EXPERIMENTAIS E DADOS PARA O COMPUTADOR

EXPERIÊNCIA	1	2	3
t_t (seg para 20 ml de He + N_2)	26,1	25,2	23,4
t_c (seg para 20 ml de He)	28,2	28,1	28,3
Cont des	1780	1802	1850
Cont calibr (média)	340	325	295
V_c = Vol de N_2 de calibr (ml)	0,9698	0,9698	0,9698
P_b	697,2	697,2	697,2
P_o	713	713	713
m = massa do catalisador ativado	= 0,2260 g		

Área específica calculada A E = 102 m²/g

Y	713 S
26,1 S	0,169307 A
28,2 S	0,033512 A
1780 S	
340 S	W
0,9698 S	0,072817 S
697,2 S	0,015468 S
713 S	0,100915 S
0,072817 A	0,020873 S
0,015468 A	0,169307 S
	0,033517 S
25,2 S	
28,1 S	CW
1802 S	0,186433 A
325 S	0,001968 A
0,9698 S	0,2260 S
697,2 S	102 165435 A
713 S	
0,100915 A	
0,020873 A	
23,4 S	
28,3 S	
1850 S	
295 S	
0,9698 S	
697,2 S	