

## DIFERENTES ROTAS DE SÍNTESE DESTINADAS À OBTENÇÃO DE PENEIRAS MOLECULARES DO TIPO AL-SBA-15

D. S. FIGUEIROA<sup>1</sup>, J. O. P. N. SANTOS<sup>1</sup>, C. D. MEDEIROS<sup>1</sup> e B. V. SOUSA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia  
Química, Rua Aprígio Veloso, nº882, Bodocongó, Campina Grande – PB

E-mail: deividfigueiroa@gmail.com

### RESUMO

*A Al-SBA-15 foi preparada através de dois procedimentos de síntese distintos, A e B, em meio reacional fortemente ácido, ambos sob tratamento hidrotérmico e usando a seguinte composição molar dos reagentes: 1,0 SiO<sub>2</sub>:X Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0,0168 EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>: 5,85 HCl: 160 H<sub>2</sub>O, onde X é igual a 0,04. No procedimento A usou-se uma temperatura de 40°C por 24h, durante o processo de agitação. Já no B esse processo foi realizado a temperatura ambiente. Ambos os procedimentos tiveram o pH da mistura reacional ajustado para a neutralidade após a permanência à 100°C por 48h na estufa. A amostra foi calcinada sob fluxo de ar a 500 °C por 6 horas. O material obtido foi avaliado através da combinação das técnicas experimentais DRX e MEV, que comprovaram a presença de uma estrutura mesoporosa hexagonal e uma distribuição ordenada dos poros de todas as amostras, indicando o sucesso na incorporação do alumínio na estrutura hexagonal do suporte catalítico, nas rotas de síntese utilizadas.*

Palavras – chave: Peneiras moleculares, Al-SBA-15, procedimento de síntese.

## INTRODUÇÃO

A descoberta de materiais nanoestruturados no início da década de 90, abriu novas perspectivas para o desenvolvimento de novos materiais com estruturas organizadas, alta área superficial e grande acessibilidade de seus sistemas de poros. Estes materiais caracterizam-se como potenciais catalisadores ácidos em processos petroquímicos, suportes para heteropolíácidos, catálise em fase líquida e em tecnologia de materiais avançados. Devido ao grande interesse por esses materiais, houve um avanço no desenvolvimento de metodologias para a preparação de peneiras moleculares.

A SBA-15 é uma categoria de materiais mesoporosos, com arranjos hexagonais ordenados de nanocanais uniformes. Estes materiais têm uma ampla variedade de aplicações em áreas como a separação, catálise, adsorção, entre outras. Materiais do tipo SBA-15 geralmente têm poros mais amplos do que MCM-41, obtendo diâmetros de até 300 Å, sendo eles altamente ordenados em mesocanais dispostos na forma hexagonal, com paredes espessas e estabilidade térmica e hidrotérmica alta. A SBA-15, que possui poros maiores, paredes mais espessas e maior estabilidade térmica em comparação com outras sílicas mesoporosas, podem ser usadas como um promissor suporte catalítico, particularmente para as reações que ocorrem em altas temperaturas. Esses materiais podem ter sua estrutura modificada incorporando metais nobres ou óxidos de metais, a fim de melhorar suas condições físicas e propriedades químicas <sup>(1)</sup>.

No entanto, essas peneiras moleculares são materiais basicamente constituídos por silício, o que pode dificultar a correta adição de heteroátomos ao meio reacional, já que são utilizadas condições fortemente ácidas ( $\text{pH} < 2$ ) durante o processo de síntese. Isto porque, sob tais condições, os metais vão existir apenas na forma catiônica, e, portanto, os heteroátomos não podem ser introduzidos nas paredes do material através de um processo de condensação com espécies de silício. Como sabemos, os sítios ativos nas peneiras moleculares são sempre de heteroátomos; para exemplo, a introdução de  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  fornecerão sítios ácido e redox em sílica pura, respectivamente. Portanto, é de grande importância para introduzir heteroátomos nas paredes destes materiais mesoporosos que os mesmos sejam preparados sob condições controladas de  $\text{pH}$  <sup>(2)</sup>.

Geralmente, o alumínio é incorporado à estrutura por um composto de silicato através da chamada "síntese direta", processo em que um precursor de alumínio é adicionado ao gel antes da síntese hidrotérmica. Este método de síntese direta muitas vezes exige condições de síntese específicas de acordo com os reagentes e os direcionadores utilizados, tempo e temperatura. Além disso, a incorporação do alumínio na matriz de sílica, normalmente, causa um decréscimo na ordem estrutural<sup>(3)</sup>.

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver catalisadores do tipo Al-SBA-15, utilizando diferentes rotas de síntese.

## PARTE EXPERIMENTAL

### SÍNTESE DA Al-SBA-15

Neste trabalho foram utilizados dois procedimentos (A e B) de síntese, com e sem aquecimento durante o processo de agitação baseado em Wu<sup>(2)</sup> e Bhange<sup>(4)</sup>, respectivamente.

Rota A (Al-SBA-15 – A): Para a síntese da peneira molecular Al-SBA-15 o copolímero em bloco Pluronic 123 - (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>) foi dissolvido em uma solução de HCl (2M) e água. A esta mistura foram adicionados o tetraetilortosilicato (TEOS) e, após 4 horas de agitação, o sulfato de alumínio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>). O gel de síntese preparado apresenta a seguinte composição molar: 1,0 SiO<sub>2</sub>:x Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0,0168 EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>:5,85 HCl:162,7 H<sub>2</sub>O, sendo x igual a 0,04. O gel obtido foi agitado por 20 horas a temperatura ambiente, e aquecido a 100 °C por 48 horas. Após este período as amostras foram retiradas da estufa para o ajuste do pH para 7,5. Em seguida, foram novamente levadas a estufas e aquecidas a 100 °C por mais 48 horas. O material resultante teve seu pH ajustado para 7,5 e na sequência foi lavado com água deionizada, centrifugado e seco em estufa a 60 °C por 24h.

Rota B (Al-SBA-15 – B): Nesta metodologia a peneira molecular Al-SBA-15 foi sintetizada utilizando o copolímero em bloco Pluronic 123 - (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>) que foi dissolvido em uma solução de HCl (2M) e água. A esta mistura foram adicionados o tetraetilortosilicato (TEOS) e, após 4 horas de agitação, o sulfato de alumínio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>). O gel de síntese preparado apresenta a seguinte composição molar: 1,0 SiO<sub>2</sub>:x Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0,0168 EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>:5,85 HCl:162,7 H<sub>2</sub>O, sendo x igual a 0,04. O gel

obtido foi agitado por 20 horas a uma temperatura de 40°C, e aquecido a 100 °C por 48 horas. Após este período as amostras foram retiradas da estufa para o ajuste do pH para 7,5. Em seguida, foram novamente levadas a estufas e aquecidas a 100 °C por mais 48 horas. O material resultante teve seu pH ajustado para 7,5 e na sequência foi lavado com água deionizada, centrifugado e seco em estufa a 60 °C por 24h.

As amostras obtidas através das rotas A e B foram submetidas ao processo de calcinação em uma Mufla para retirada do direcionador de estrutura. O material foi ativado em três etapas seguidas: inicialmente, aqueceu-se o material até 100 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min permanecendo nesta temperatura pelo período de 60 minutos. Em seguida, a temperatura foi elevada para 250 e 540 °C, na mesma taxa de aquecimento, permanecendo por mais uma hora e quatro horas, respectivamente.

## CARACTERIZAÇÃO

### DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Os difratogramas do material obtido foram analisados no aparelho utilizado da marca Shimadzu XRD-6000 com Cu K $\alpha$ , um tamanho de passo de 0,020 2 $\theta$  e tempo de contagem por passo de 1.000s ao longo de um intervalo de 1,5° a 10°. Os valores dos espaçamentos interplanares ( $d_{hkl}$ ) puderam ser obtidos utilizando a Lei de Bragg descrita na equação (A):

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen } \theta \text{ (A)}$$

onde:

Comprimento de onda ( $\lambda$ ) = 1,5418 Å;

$d_{hkl}$ : distância entre o índice de planos (hkl);

hkl: índice de Miller;

O parâmetro de rede,  $a_H$ , foi calculado usando a equação (B):

$$a_H = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \text{ (B)}$$

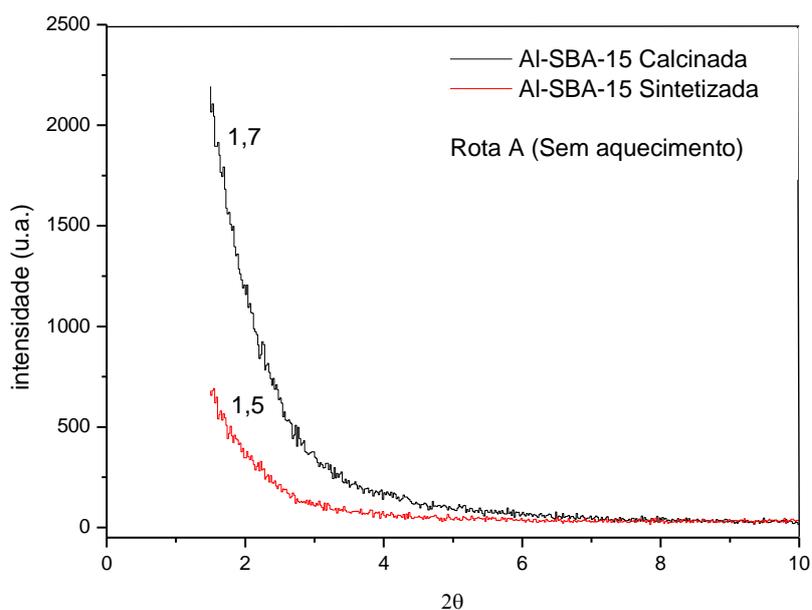
## MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As peneiras moleculares foram analisadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura PHILIPS XL30FEG (Field Emission Source) com um Espectrôfotometro de Energia Dispersiva acoplado.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### DIFRAÇÃO DE RAIOS - X

Os resultados da difração de raios-X das amostras de Al-SBA-15 – A e Al-SBA-15 – B são apresentados na Figura 1.



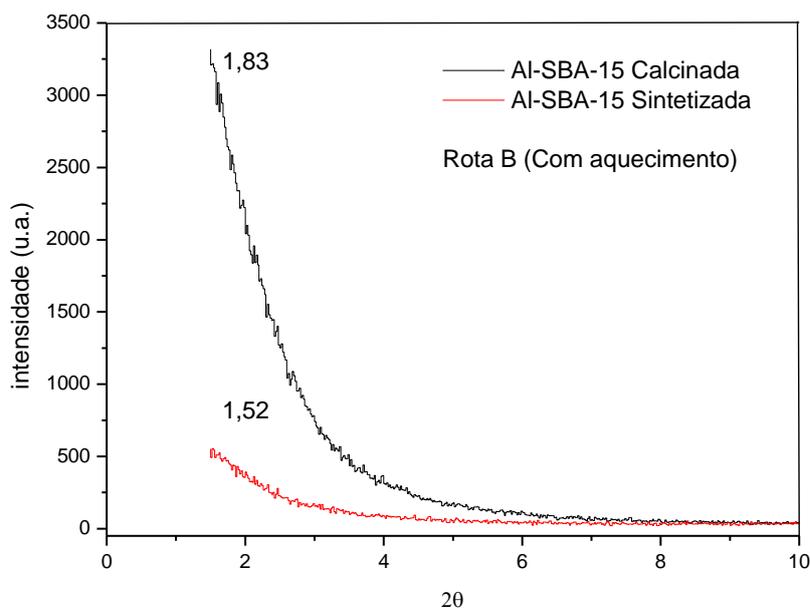


Figura 1 - Difratoograma das amostras: (a) Al-SBA-15 – A e (b) Al-SBA-15 – B

Através do difratograma apresentado na Figura 1 (a) da peneira molecular Al-SBA-15 AS não foi possível a visualização completa do pico de difração correspondente ao plano (100), pois este deve estar localizado em ângulos menores que 1,5. No entanto, pode-se observar a obtenção da peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15 pode ser confirmada pelo difratograma de raio-X, através do pico próximo a  $2\theta = 1,5^{(6)}$ . Os picos apresentados referem-se a uma estrutura de simetria hexagonal  $P6mm$  e aos tubos de sílica organizados na forma hexagonal com planos do tipo  $(h\ k\ 0)^{(5)}$ . O crescimento da fase de ordenamento hexagonal, além de diminuir a tensão superficial do sistema em construção, é governado pelas interações entre as paredes inorgânicas do cilindro micela-silicato na última etapa de envelhecimento, gerando um sistema bem organizado e termodinamicamente estável. Com o processo de calcinação no material, onde o direcionador estrutural foi retirado, foi observado o aparecimento de mais picos próximos a 1,5 e 1,8 ( $2\theta$ ), indicando a presença do material mesoporoso SBA-15. A amostra da Al-SBA-15 CA apresenta padrões de difração semelhantes, porém com intensidades diferentes, indicando a obtenção de distintos graus de ordenamento, sendo notória a formação da estrutura com uma considerável ganho de cristalinidade.

A Lei de Bragg foi utilizada para calcular parâmetros cristalográficos das amostras Al-SBA-15 SA e Al-SBA-15 CA. Os resultados estão apresentados na Tabela 1.

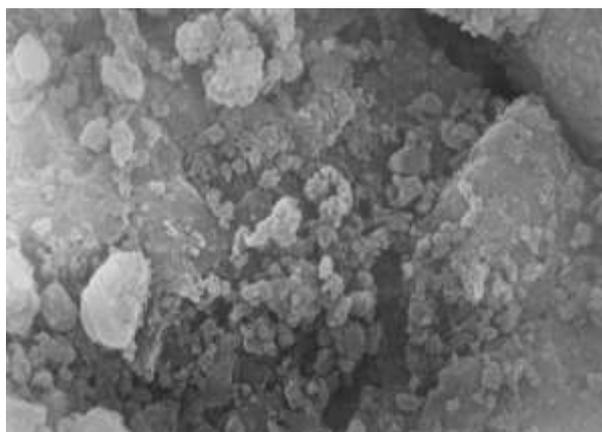
Tabela 1 - Resultados de parâmetros cristalográficos obtidos através da Difração de Raios-X das amostras Al-SBA-15-A e Al-SBA-15-B.

Amostras	$2\theta$	$d_{100}$	$a_H$	$\Delta a_H$ (%)*
Al-SBA-15 – A	1.5	58,89 Å	68,00 Å	11,77
Al-SBA-15 – A Calcificada	1.7	51,96 Å	59,99 Å	
Al-SBA-15 – B	1.52	58,11 Å	67,09 Å	16,93
Al-SBA-15 – B Calcificada	1.83	48,27 Å	55,73 Å	

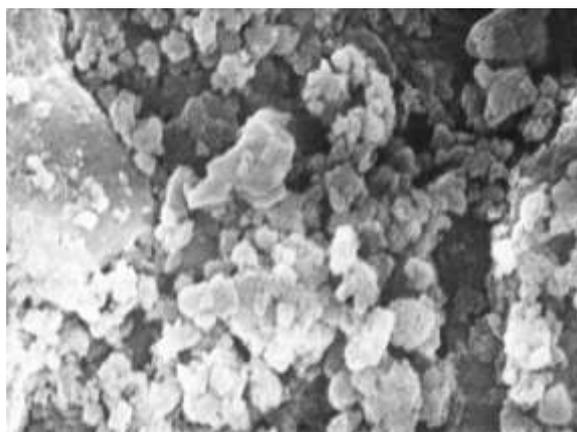
De acordo com a Tabela 1 foi observada uma contração após a calcinação de ambas as amostras. Este efeito pode ser atribuído ao aumento do grau de condensação dos grupos silanóis das peneiras moleculares Al-SBA-15 - A e Al-SBA-15 - B devido à mudança no equilíbrio da reação de polimerização do silicato. Além disso, a incorporação do alumínio na estrutura do silicato (SBA-15), provavelmente causou um decréscimo na ordem estrutural<sup>(6)</sup>.

### MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

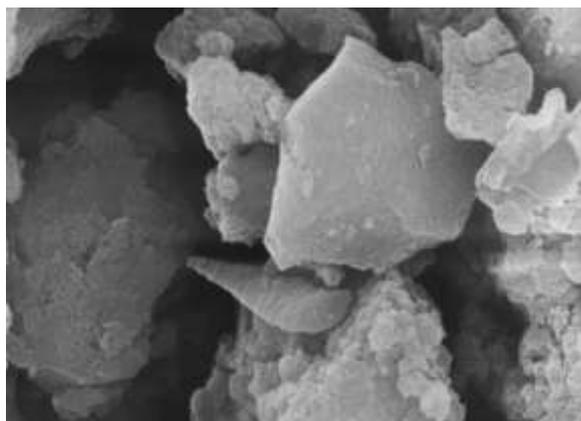
A Figura 2 apresenta as micrografias da peneira molecular Al-SBA-15 resultante dos procedimentos de síntese A e B, ou seja, sem aquecimento e com aquecimento.



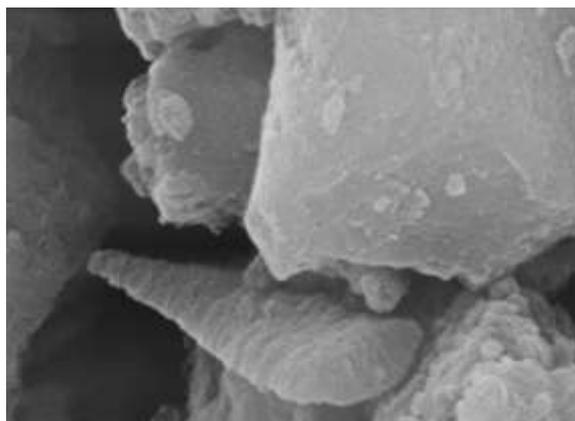
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 2 – (a) Al-SBA-15 A 5000x; (b) Al-SBA-15 A 10000x; (c) Al-SBA-15 B 5000x e (d) Al-SBA-15 B 10000x

Analisando as micrografias na Figura 2, é possível a identificação de aglomerados de partículas com morfologia variada e espaços vazios que caracterizam os canais na estrutura. A peneira molecular Al-SBA-15 A apresentou tamanho médio de poros vazios de aproximadamente  $4,68\mu\text{m}$ . Enquanto que, a peneira molecular Al-SBA-15 B apresentou uma superfície menos porosa e a formação de um tubo característico do material. O tamanho médio de poros encontrados na estrutura B foi de  $11,74\mu\text{m}$ . O aquecimento no método de síntese pode ter causado mudanças na estrutura morfológica do material.

Observou-se que dependendo do procedimento utilizado para a síntese das peneiras moleculares as amostras apresentaram uma morfologia diferenciada.

## CONCLUSÃO

Através dos difratogramas foi possível perceber que a peneira molecular Al-SBA-15 foi obtida com sucesso utilizando os dois procedimentos, com e sem aquecimento. No entanto, analisando os parâmetros cristalográficos, verifica-se que a síntese realizada com aquecimento apresentou uma estrutura mais definida. As micrografias apresentaram características distintas, com diferenças morfológicas, que podem ser atribuídas ao procedimento de síntese adotado.

## ABSTRACT

### SUMMARY OF DIFFERENT ROUTES FOR THE PROCUREMENT OF MOLECULAR SIEVES TYPE AL-SBA-15

*The search for new materials to assist industrial development, especially in the chemical industry has been growing more and more. Molecular sieves are great examples of these materials that aim the improvement of various chemical processes. The present work aimed to synthesize the molecular sieve Al-SBA-15 by two different synthesis procedures. In procedure A was used a temperature of 40°C for 24 hours during stirring process. For B process the stirring procedure was done at room temperature. The molar composition of reactants was: 1.0 SiO<sub>2</sub>: 0.04 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.0168 EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>: 5.85 HCl: 160 H<sub>2</sub>O. The pH of the reaction gel was adjusted to 7 and after the gel was putted under 100°C for 48 hours for the heat treatment. Then the sample was calcined under flowing air at 500° C for 6 hours. By techniques such as XRD and SEM, it was confirmed the formation of the hexagonal mesoporous structure, with an orderly distribution of its pores, also indicating the successful incorporation of aluminum into the hexagonal structure of the catalyst support.*

Keywords: Molecular sieves, Al-SBA-15, synthesis procedure

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) MUKADDES, C.; BURCU, A.; YILMAZ, A.; UNER, D. Synthesis and Characterization of Co-Pb/SBA-15 Mesoporous Catalysts. Turk J Phys, v.29 , p. 287-293, 2005.
- (2) WU, S.; HAN, Y.; ZOU, Y. C.; SONG, J. W.; ZHAO, L.; DI, Y.; LIU, S. Z.; XIAO, F. S. Synthesis of Heteroatom Substituted SBA-15 by the “pH-Adjusting” Method. Chem. Mater, v.16, p. 486-492, 2004.
- (3) LUAN, Z.; HE, H.; CHENG, C.F.; ZHOU, W.; KLINOWSKI, J. J. Phys. Chem. v.99, p

(4) BHANGEA, P.; BHANGEA, D. S.; PRADHANA, S.; RAMASWAMYD V. Direct synthesis of well-ordered mesoporous Al-SBA-15 and its correlation with the catalytic activity. *Applied Catalysis A: General*, v.400, p.76–184, 2011.

(5) STUCKY, G.D.; HUO, Q.; FIROUZI, A.; CHMELKA, B.F.; SCHACHT, S.; VOIGT-MARTIN, I.G.; SCHÜTH, F. Directed synthesis of organic / inorganic composite structures. *Studies Surface Science and Catalysis*, v. 3, p. 105, 1997.

(6) ZHAOHUA, L.; HARTMANN, M.; ZHAO, D.; ZHOU, W.; KEVAN, L. Alumination and Ion Exchange of Mesoporous SBA-15 Molecular Sieves *Chem. Mater*, v.11, p.1621-1627, 1999.