

INSERÇÃO DE ÁTOMOS DE ALUMÍNIO NA PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA SBA-15 ATRAVÉS DO MÉTODO DE SÍNTESE DIRETA

D. S. FIGUEIROA¹, E. J. SOUZA¹ e B. V. SOUSA¹

¹ 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 peneira molecular mesoporosa SBA-15 é um material sintético que possui alta estabilidade térmica e hidrotérmica, porém sua estrutura é inerte, limitando suas aplicações em catálise. A substituição de átomos de silício por cátions metálicos gera sítios ativos que aumentam a atividade catalítica do material, possibilitando sua utilização na promoção de inúmeras reações químicas. A Al-SBA-15 foi preparada através do método de síntese direta, em meio reacional fortemente ácido, utilizando o copolímero tribloco P-123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$) como direcionador estrutural, seguindo a composição molar dos reagentes: $1,0SiO_2$: $0,04Al_2O_3$: $0,0168 EO_{20}PO_{70}EO_{20}$: $5,85HCl$: $160H_2O$. O pH do gel reacional foi ajustado para a neutralidade após sua permanência na estufa por 48h à $100^\circ C$. A amostra foi calcinada à $540^\circ C$ por 6h para remoção do direcionador estrutural. O material obtido foi caracterizado através da combinação das técnicas DRX, EDX e BET, que indicaram que o material obtido apresentou uma fase mesoporosa contendo alumínio.

Palavras-chave: Peneira molecular, Al-SBA-15, método hidrotérmico.

INTRODUÇÃO

A preparação de catalisadores foi durante muitos anos considerada uma arte restrita aos alquimistas. Contudo, a partir do século passado, as bases teóricas da preparação dos catalisadores têm sido estudadas e desenvolvidas, podendo-se afirmar que a preparação de catalisadores é hoje um ramo da ciência. As principais

propriedades dos catalisadores (atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica) estão intimamente relacionadas à sua composição e tecnologia de preparação. Essas propriedades dependem, principalmente, da seleção entre os diversos materiais e dos métodos adotados para preparação (Santos *et al*, 2007).

Sólidos inorgânicos porosos têm grande utilidade como catalisadores e adsorventes para muitas aplicações industriais. A presença de porosidade permite que as moléculas tenham acesso a elevadas áreas superficiais, aos quais estão associadas altas atividades catalíticas e adsortivas (Magalhães, 2006).

A superfície desses materiais heterogêneos devem exibir alguns pontos hidrofóbicos, que são essenciais para promover a adsorção preferencial de algumas moléculas e para evitar a desativação de sítios catalíticos, causados por forte adsorção de subprodutos polares (Sivasamy *et al*, 2009).

A SBA-15 é uma categoria de materiais mesoporosos, com arranjos hexagonais ordenados em 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 alta estabilidade térmica e hidrotérmica. A peneira molecular SBA-15, pode ser usada como um promissor suporte catalítico, particularmente para as reações que ocorrem em altas temperaturas (Mukaddes *et al*, 2005).

A peneira molecular SBA-15 é um material basicamente constituído por silício e é sintetizada em meio fortemente ácido, nestas condições observou-se uma dificuldade na incorporação de heteroátomos em sua estrutura. Isto porque, sob tais condições, heteroátomos pertencentes à classe dos metais existirão apenas na forma catiônica, o que impossibilita sua inserção nas paredes da peneira molecular através de um processo de condensação envolvendo espécies de silício. Os sítios ativos que podem estar presentes em peneiras moleculares do tipo SBA-15 são gerados por heteroátomos metálicos; por exemplo, a introdução de Al^{3+} ou Ti^{4+} fornecerão sítios ativos nestes materiais. Portanto, é de grande importância para introduzir heteroátomos nas paredes destes materiais os mesmos serem preparados em condições de pH cuidadosamente controladas (Wu *et al*, 2004).

Geralmente, o alumínio pode ser incorporado à estrutura de um composto constituído de silício através da chamada "síntese direta", processo em que um precursor contendo alumínio é adicionado ao gel antes da síntese hidrotérmica. Este método 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 (Zhaohua *et al*, 1999).

O objetivo geral deste trabalho foi sintetizar catalisadores do tipo Al-SBA-15, utilizando o método hidrotérmico.

PARTE EXPERIMENTAL

SÍNTESE DA Al-SBA-15

Neste trabalho foi utilizado o procedimento de síntese baseado na metodologia desenvolvida por Wu *et al* (2004).

Procedimento: Para a síntese da peneira molecular Al-SBA-15, o copolímero em bloco Pluronic P-123 - (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) foi dissolvido em uma solução de HCl (2M) e água. A esta mistura foram adicionados o tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de silício e, após 4h de agitação, o aluminato de sódio (Al₂NaO₃) como fonte de alumínio. O gel de síntese preparado apresenta a seguinte composição molar: 1,0 SiO₂: 0,04 Al₂O₃: 0,0168 EO₂₀PO₇₀EO₂₀: 5,85 HCl: 162,7 H₂O. O gel obtido foi agitado por 20 horas à temperatura ambiente e aquecido a 100 °C por 48h. Após este período, as amostras foram retiradas da estufa para o ajuste do pH para 7,5. Em seguida, foram novamente levadas à estufa 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 desse procedimento foram submetidas ao processo de calcinação em um forno do tipo mufla com controladores de rampa de temperatura para retirada do direcionador de estrutural. 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 1h e 4h, respectivamente.

CARACTERIZAÇÃO

Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas do material obtido foram analisados em um aparelho da marca Shimadzu XRD-6000 com Cu K α , um tamanho de passo de 0,020 2 θ e tempo de contagem por passo de 1.000s ao longo de um intervalo de 0,5° a 3,0°. 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 (λ) = 1,5418 Å;

d_{hkl} : distância entre o índice de planos (h k l);

hkl: índice de Miller;

O parâmetro de rede, a_H , foi calculado usando a Equação B:

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

Análise Química através do Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Para determinar a composição da peneira molecular Al-SBA-15 obtida foi utilizado um espectrômetro de raios X por energia dispersiva – EDX-700 Shimadzu. Esse ensaio é necessário para avaliar a presença de alumínio na amostra. Os elementos com número atômico abaixo de 11 (Na) não podem ser detectados por limitação do método. Os parâmetros de análise estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Condições de análises pelo o EDX.

Método	Qual-Quant
Atmosfera	Vácuo
Canais	Na-Sc, Ti-U
Amostra	Pó
Forma do Resultado	Óxido

Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (BET)

As características texturais das amostras analisadas foram investigadas mediante isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196°C, utilizando um equipamento ASAP 2020. As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ foram obtidas na faixa de pressão relativa (P/P₀) entre 0,02 e 1,0.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de raios X

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

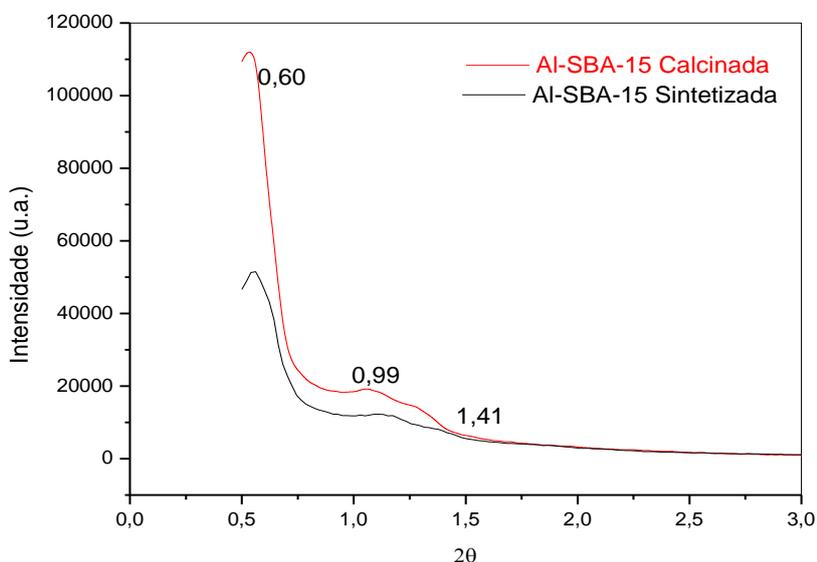


Figura 1 - Difratograma das amostras Al-SBA-15 calcinada e não calcinada.

Analisando o difratograma da peneira molecular Al-SBA-15 sintetizada e calcinada apresentado na Figura 1 é possível perceber a organização hexagonal de seus mesoporos. Os planos (100), (110) e (200), entre 0,5 e 3,0° presentes no difratograma da Al-SBA-15 são característicos de estruturas com plano de simetria P6mm, a qual é relacionada à estrutura com ordenamento hexagonal (Zhaohua *et al*, 1999).

Análise química através do Espectrômetro de raios X por energia dispersiva (EDX)

A Tabela 2 apresenta as composições químicas das amostras de Al-SBA-15.

Tabela 2 – Componentes analisados pelo o EDX.

Componentes	% na Al-SBA-15
SiO ₂	70,592
Na ₂ O	19,476
Al ₂ O ₃	9,885
K ₂ O	0,047
CO ₂	0,000

A partir dos dados da Tabela 2 observou-se que as amostras possuem altos teores de sílica (SiO₂) e alumina (Al₂O₃), comprovando que o alumínio foi inserido na estrutura da SBA-15. A presença de sódio na composição da amostra é oriunda da fonte de alumínio utilizada (aluminato de sódio) com o objetivo de auxiliar na formação das unidades básicas de construção de sílica.

Os óxidos com teores inferiores a 1% na composição das peneiras moleculares são considerados impurezas.

Isotermas de adsorção/dessorção de Nitrogênio (BET)

A Figura 2 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio da peneira molecular Al-SBA-15.

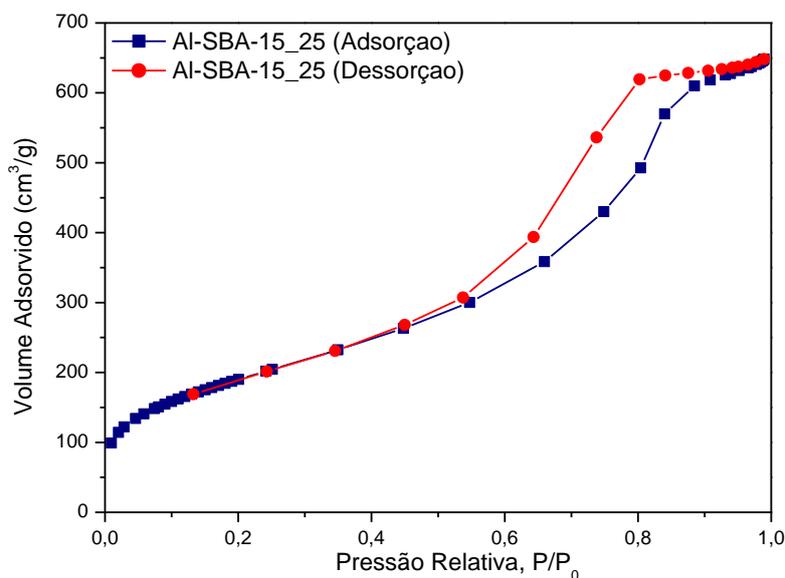


Figura 2 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ da Al-SBA-15.

As isotermas apresentadas na Figura 2 são do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC e exibiram um tipo de histerese largo H1-ciclo, o que é típico dos poros de sólidos mesoporosos. A peneira molécula apresentou uma área superficial total de $684\text{m}^2/\text{g}$ e volume total de poros de $0,99\text{cm}^3/\text{g}$. A localização dos átomos de alumínio nos canais da peneira molecular SBA-15 pode ser encontrada em duas regiões, uma nas paredes da SBA-15, onde os íons Si^{4+} são substituídos isomorficamente por íons Al^{3+} e outra na região superficial, onde os grupos silanóis durante a condensação, interagem com íons Al^{3+} presentes no gel e acabam com um decréscimo nos microporos durante o processo de calcinação. Geralmente, nas zeólitas cristalinas, a incorporação de alumínio aumenta ligeiramente o tamanho dos poros. No entanto, não existe uma regra regular no SBA-15, uma vez que esta peneira molecular possui uma estrutura amorfa, onde o comprimento e ângulo de ligação podem se alterar (Bhange *et al*, 2011).

CONCLUSÃO

De acordo com o difratograma pode-se concluir que a peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15 foi obtida com sucesso, exibindo os picos característicos que confirmam sua organização mesoporosa hexagonal, evidenciando o sucesso do método de incorporação de alumínio através da síntese direta.

Através dos percentuais obtidos pela análise química feita por EDX comprovou-se a presença de Al_2O_3 na estrutura da peneira molecular SBA-15.

A partir dos resultados de BET, que descreveu a área superficial total e o volume de poro do material, foi possível concluir que a peneira molecular Al-SBA-15 apresentou uma estrutura de canais que puderam ser classificados como mesoporos.

ABSTRACT

INSERTION OF ALUMINUM ATOMS IN MESOPOROUS MOLECULAR SIEVES SBA-15 THROUGH DIRECT SYNTHESIS

A mesoporous molecular sieve SBA-15 is a synthetic material that has high thermal and hydrothermal stability, but its structure is inert, limiting their applications in catalysis. The substitution of silicon atoms by metallic cations generates active

sites that increase the catalytic activity of the material, enabling their use in promoting numerous chemical reactions. The Al-SBA-15 was prepared by direct synthesis method in strongly acidic reaction medium using the triblock copolymer P-123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) as a driver structural following molar composition of the reactants: 1.0 SiO₂: 0.04 Al₂O₃: 0.0168 EO₂₀PO₇₀EO₂₀: 5.85 HCl: 160H₂O. The pH of the reaction gel was adjusted to neutrality after their stay in the oven for 48h at 100°C. The sample was calcined at 540°C for 6 hours to remove the structural driver. The material obtained was characterized by a combination of techniques XRD, EDS and BET, which indicated that the material obtained presented an aluminum-containing mesoporous phase.

Keywords: Molecular sieve, Al-SBA-15, hydrothermal method.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, K. Y. M.; SILVA, R. M.; OLIVEIRA, P. G. P.; FERREIRA, C. M.; GONZALEZ, W. A. Transesterificação de Óleo de Soja Catalisada por Heteropolicompostos. In: II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel. Brasília – DF, 2007.

BHANGE, P.; BHANGE, 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.

MAGALHÃES, J. B. T. Síntese de peneiras moleculares MCM-41 ativas em catálise básica para a produção de chalconas, 2006, 52p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, UFRRJ/RJ, Rio de Janeiro.

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.

SANTOS, H. C. C.; RANGEL, J. H. G.; PESSÔA, P. A. P.; SANTOS, L. P. S.; LONGO, E. Preparação de catalisadores heterogêneos à base de SNO_2 Dopados com Ni. In: II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica. João Pessoa – PB, 2007.

SIVASAMY, A.; CHEAH, K. Y.; FORNASIERO, P.; KEMAUSUOR, F.; ZINOVIEV, S.; MIERTUS, S. Catalytic Applications in the Production of Biodiesel from Vegetable Oils. *ChemSusChem*, v. 2, p. 278 – 300, 2009.

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.

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.