

USO DE ARGILA COMO FONTE DE SÍLICA PARA SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR SBA-15

G. M. de Paula¹; L. A. Lima¹; J. J. Rodrigues¹; M. G. F. Rodrigues¹

¹Universidade Federal de Campina Grande Av. Aprígio Veloso, 882 - Bodocongó,
CEP 58.109-970, Campina Grande-PB, Brasil

e-mail: gustafpaula@hotmail.com

RESUMO

A peneira molecular SBA-15, por possuir elevada área superficial, mesoporos e estabilidade térmica, tem sido muito estudada e utilizada como suporte de catalisadores, sendo empregada, por exemplo, na síntese de Fischer-Tropsch. Atualmente estudos têm sido desenvolvidos na busca por descobrir novas fontes de sílica, substitutas do TEOS, úteis para a síntese da peneira molecular. O presente trabalho descreve a síntese e caracterização da sílica mesoporosa SBA-15 preparada através do método hidrotérmico utilizando como fonte de sílica argila chocolate B. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por EDX e DRX para verificar a formação da SBA-15.

Palavras-chave: SBA-15, fonte de sílica, Argila chocolate B.

INTRODUÇÃO

A porosidade e a área superficial são as principais características a serem avaliadas para que um sólido possa ser usado como suporte para catalisadores ⁽¹⁾. Peneiras moleculares são sólidos de porosidade definida e com capacidade de distinção de moléculas por suas dimensões e geometrias

As sínteses de peneiras mesoporosas foram impulsionadas pela necessidade de um maior aproveitamento da fração mais pesada do petróleo, devido à necessidade de suportes catalíticos que possibilitassem a craqueamento de moléculas mais longas e ramificadas ^(2,3).

Em 1992 pesquisadores da Mobil Oil Corporation desenvolveram peneiras moleculares com poros realmente maiores. Essa família de peneiras ficou conhecida como M41S (*Mobil 41: Synthesis*) e é composta por três membros. O primeiro deles, de síntese simples é um arranjo hexagonal de tubos paralelos chamado de MCM-41. O outro é formado por tubos organizados em um arranjo cúbico, MCM-48 e o terceiro é o sólido lamelar não estável MCM-50 ⁽³⁾.

Os materiais mesoporosos são preparados através do processo sol-gel, com uma diferença que é a utilização de agentes direcionadores, que são responsáveis pela arquitetura do esqueleto inorgânico, podem ser surfactantes moleculares, copolímeros em bloco anfifílico, dendrímeros ou biomolécula ⁽⁴⁾.

A peneira molecular SBA-15 é uma classe de silicato mesoporoso, caracterizada pelos poros tubulares uniformes e arranjo de canais ordenados hexagonalmente, estabilidade térmica mais elevada em comparação com M41S, elevado grau de ordenação estrutural, com área superficial elevada de 500-1000 m²/g espessura de paredes e diâmetros de poros maiores que os poros característicos da estrutura do MCM-41 ⁽⁵⁾.

A SBA-15 é sintetizada usando, geralmente, (TEOS) como fonte de sílica e o copolímero tribloco, poli-(óxido etileno)-poli-(óxido propileno)-poli-(óxido etileno) PEO-PPO-PEO como agente direcionador ⁽⁶⁾.

Estudos realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, UFCG, Brasil, mostraram resultados na obtenção de peneiras moleculares (MCM-41 e SBA-15). Dentre estes trabalhos destacam-se os desenvolvidos por ^(3,4,7,8), além de outros em andamento.

Portanto, este trabalho faz parte de uma linha de investigação do LABNOV e tem como objetivo sintetizar a peneira molecular SBA-15, utilizando como fonte de sílica a Argila Chocolate B.

MATERIAIS E MÉTODOS

Ativação Ácida da Argila Chocolate B

A Argila Chocolate B, proveniente da empresa BENTONISA – Bentonita do Nordeste S.A., situada no estado da Paraíba – Brasil, utilizada na síntese da peneira molecular SBA-15 como fonte de sílica, foi passada em peneira de malha 200 mesh e submetido a um tratamento ácido. Este procedimento se deu da seguinte maneira: preparou-se uma solução de ácido sulfúrico 6M e adicionou-se a argila chocolate B com razão de 1:6 sob agitação, o material foi mantido sob agitação a 100 °C por 2 horas. Em seguida o material foi levado para estufa por 24 horas. O sólido final foi lavado com água deionizada e filtrados até pH 7, e depois foi seco em estufa por 100°C.

Síntese da Peneira Molecular SBA-15

A síntese da peneira molecular SBA-15 seguiu o procedimento baseado em Zhao (8), utilizando uma mistura reacional com composição molar: 1.0 TEOS: 0.017 P123: 5.7 HCl: 193 H₂O. Inicialmente, dissolveu-se o surfactante Pluronic P123 (poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)- poli(óxido de etileno)) – Aldrich, em HCl concentrado, em seguida adicionou-se água, sob agitação e aquecimento à 35°C, permanecendo por 30 minutos para total dissolução do pluronic . Na sequência, a argila Chocolate B foi adicionada como fonte sílica, permanecendo sob agitação e aquecimento por 24 horas. Em seguida, o material foi levado à estufa para síntese hidrotérmica à 95°C durante 48 horas. Concluída esta etapa, o material obtido foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada, sendo em seguida colocado para secar a 60°C por 24 horas. O material obtido foi calcinado, em mufla, com taxa de aquecimento de 10°C/min por 7 horas, a uma Temperatura de 550°C. O material obtido foi denominado de SBA-15(ACB).

A Figura 1 apresenta o diagrama da síntese da peneira molecular SBA-15.

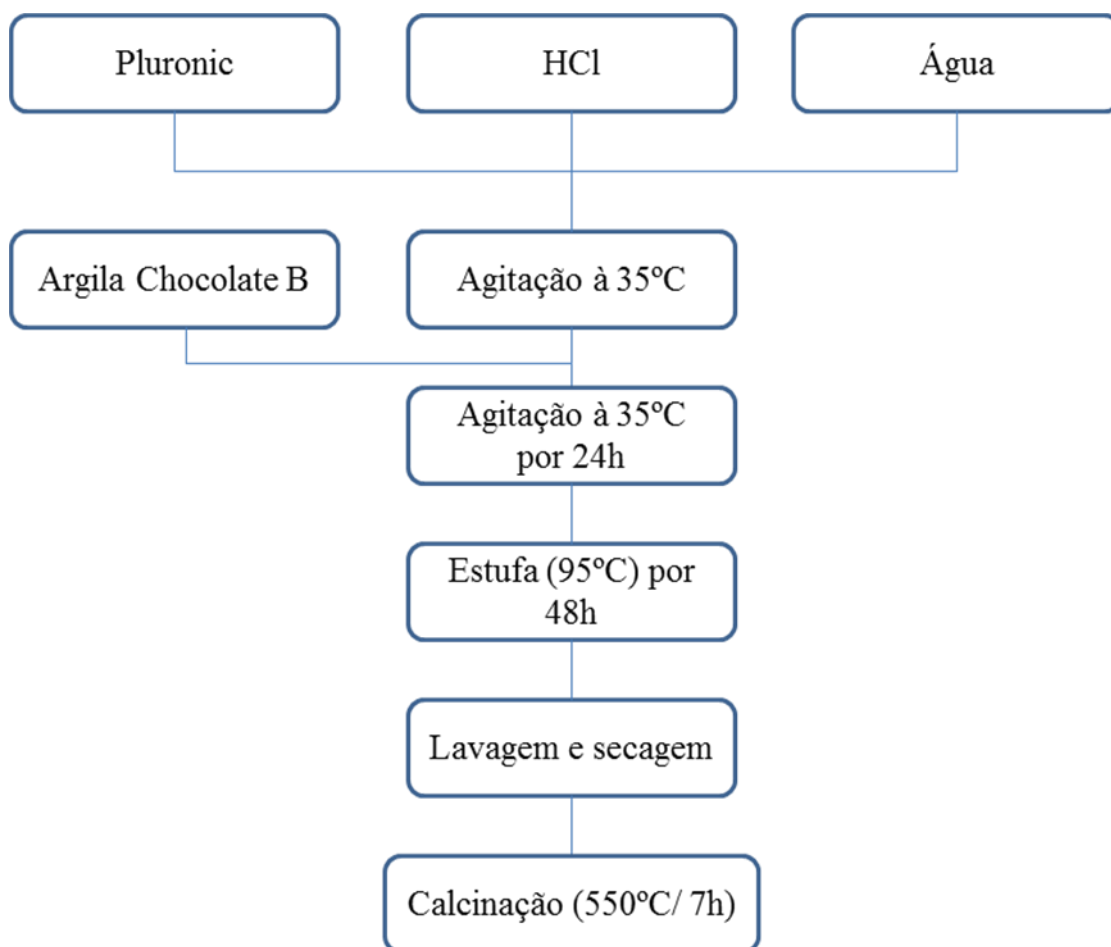


Figura 1- Diagrama de bloco para a síntese da peneira molecular SBA-15.

CARACTERIZAÇÃO

Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

Esse ensaio consiste em determinar a composição química do material (Argila Chocolate B) em termos qualitativo e semiquantitativo. Para esta finalidade foi utilizado um espectrômetro de raios X por energia Dispersiva – EDX-720 Shimadzu.

Difração de Raios-X (DRX)

Foi utilizado o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo

de 0,020 2 θ e tempo por passo de 1,000 s, com velocidade de varredura de 2°(2 θ)/min, com ângulo 2 θ percorrido de 0,5 a 10°.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise química da Argila Chocolate B natural e Argila Chocolate B ativada com ácido.

Tabela 1 - Composição química da argila Chocolate B natural, argila chocolate B ativada quimicamente.

Amostra	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Outros (%)
Argila Chocolate B (natural)	69,4	14,9	1,6	9,1	5
Argila Chocolate B (ativada quimicamente)	95,7	1,4	2,2	0,09	0,6

De acordo com a Tabela 1, percebe-se que a argila Chocolate B in natura é composta basicamente por óxidos de silício, alumínio e ferro provenientes possivelmente pela presença dos argilominerais quartzo, caulinita e esmectita, respectivamente ⁽⁸⁾.

Os resultados apresentados para a Argila Chocolate B ativada quimicamente (H₂SO₄) mostram uma redução nos teores de alumínio e ferro. Este resultado é muito importante uma vez que reduziu a quantidade de impurezas e aumentou a quantidade de SiO₂.

Deste modo com o elevado teor de sílica, da argila Chocolate B ativada quimicamente, pode ser utilizada como fonte de sílica na preparação da peneira molecular do tipo SBA-15.

A Figura 2 apresenta o difratograma de raios X da Argila Chocolate B natural.

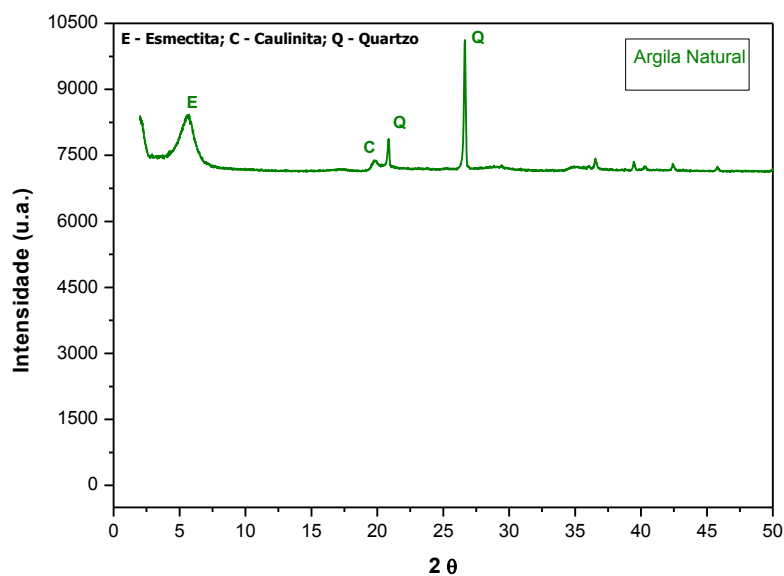


Figura 2 - Difratoograma da Argila Chocolate B natural.

As Figuras 3 e 4 apresentam os difratogramas de raios X das peneiras moleculares SBA-15 sintetizada com TEOS e argila respectivamente.

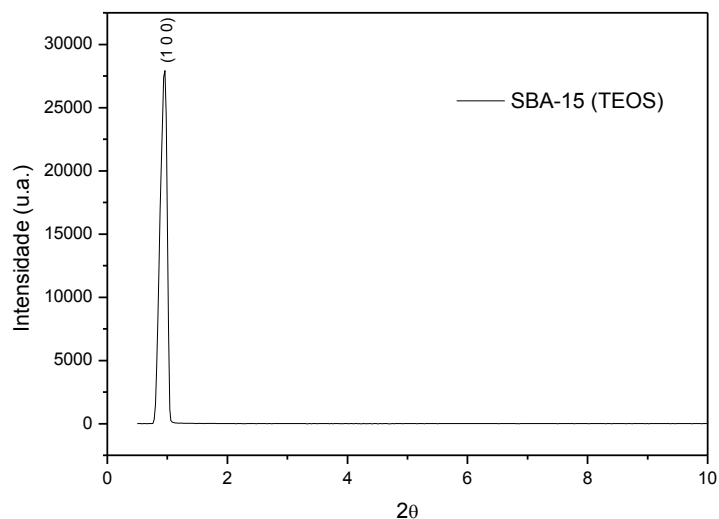


Figura 3 - Difratoograma da amostra SBA-15 sintetizada com TEOS.

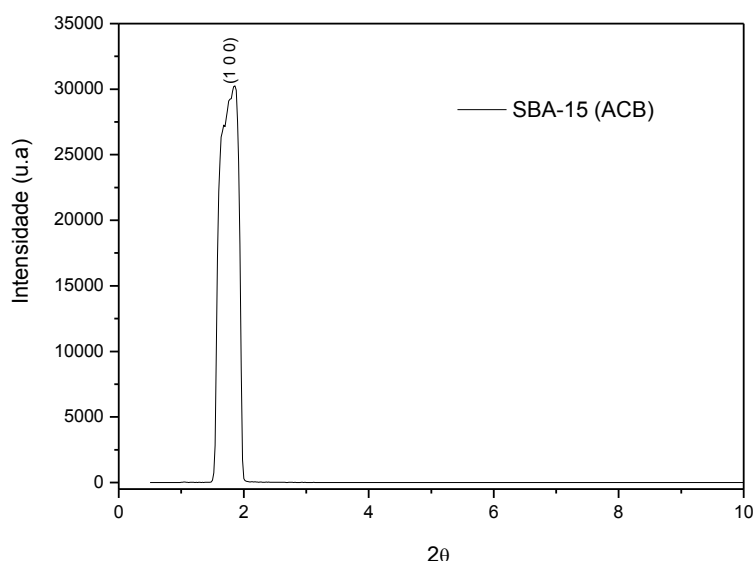


Figura 4 - Difratoograma da amostra SBA-15 sintetizada com Argila Chocolate B.

A partir dos difratogramas apresentados nas Figuras 2 e 3 verifica-se a presença do pico formado referente aos planos de Miller (1 0 0) característico da formação da estrutura mesoporosa em ambas as amostras, porém para a amostra sintetizada com argila o mesmo encontra-se deslocado para maior ângulo. Este fato pode ser explicado devido às impurezas remanescente do tratamento ácido da fonte de sílica (argila) ⁽⁹⁾.

Os valores obtidos do espaço interplanar d_{100} e o parâmetro de cela unitária a_0 da amostra de SBA-15 são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Espaço interplanar d_{100} e o parâmetro de cela unitária a_0 das amostras sintetizadas.

Amostra	2θ	$d_{(hkl)}$ (nm)	a_0 (nm)
SBA-15 (ACB)	1,87	4,7	5,45
SBA-15 (TEOS)	0,87	10,1	11,72

De acordo com os valores obtidos na Tabela 2, observa-se que a peneira molecular SBA-15 sintetizada com fonte de sílica alternativa, argila chocolate B, apresenta valores baixos de espaço interplanar e parâmetro de cela unitária quando

comparados com a literatura ⁽⁴⁾, consequentemente podemos afirmar que o diâmetro de poro e/ou espessura da parede da peneira molecular foram afetados.

CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos foi possível verificar que a síntese da peneira molecular SBA-15 com Argila Chocolate B foi obtida com sucesso. Dessa forma, a argila em estudo pode ser utilizada como fonte alternativa de sílica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e a ANP/PRH-25 pelas bolsas concedidas. Agradecem também ao apoio financeiro da PETROBRAS.

REFERÊNCIAS

1. CORMAS, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 97, p. 2373-2419, 1997.
2. RODRIGUES, J. J.; LIMA, L. A.; LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F.; FERNANDES, F. A. N. Fischer-Tropsch synthesis in slurry-phase reactors using Co/SBA-15 catalysts. **Brazilian journal of petroleum and gas**, v. 5, p. 149-157, 2011.
3. LIMA L. A. **Desenvolvimento de catalisadores (Co/SBA-15) Destinados a reação de Fischer-Tropsch**, Campina Grande, UFCG, 2009, Monografia.
4. RODRIGUES, J. J. **Síntese da peneira molecular SBA-15 por métodos de aquecimento distintos e desenvolvimento de catalisadores (Co/SBA-15 e Ru/Co/SBA-15) destinados a reação de Fischer-Tropsch**. Campina Grande, UFCG, 2011. Dissertação de mestrado.
5. MASCARENHAS, A.J.S; OLIVEIRA, E.C.; PASTORE, H.O. Peneiras Moleculares: Selecionando as Moleculares por seu Tamanho. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola: Peneiras Moleculares**, maio 2001.
6. ZHAO, D.; WAN, Y. The Synthesis of Mesoporous Molecular Sieves. **Studies in Surface and Catalysis**, v. 268, cap.8, 1998.

7. SOUSA, B. V. Desenvolvimento de catalisadores (Co/MCM-41) destinados a Reação de Fischer-Tropsch. 2009, 140p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Campina Grande.
8. NOGUEIRA, A. C. Desenvolvimento de catalisadores (Fe/SBA-15) destinados à reação de Fischer-Tropsch 2012, 140p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Campina Grande.
9. SOUZA SANTOS P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2ª ed., Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 1-3, 1992.
10. Chiarakorn, S.; Areerob, T.; Grisdanurak, N. Influence of functional silanes on hydrophobicity of MCM-41 synthesized from rice husk . **Science and Technology of Advanced Materials** 8, p.110-115, 2007.

USE AS A SOURCE OF CLAY SILICA FOR MOLECULAR SIEVE SYNTHESIS OF SBA-15

ABSTRACT

The SBA-15 molecular sieve, as it has high surface area, mesoporous and thermal stability, has been widely studied and used as a support for catalysts, being used, for example, in Fischer-Tropsch synthesis. Currently studies have been developed in the search to discover new sources of silica, replacement of TEOS, useful for the synthesis of the molecular sieve. This paper describes the synthesis and characterization of mesoporous silica SBA-15 prepared by the hydrothermal method using as source of silica clay chocolate B. The samples produced were characterized by XRD and EDX to verify the formation of SBA-15.

Keywords: SBA-15, silica source, chocolate Clay B.