

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICAS MESOPOROSAS CONTENDO Al E Ti

**Aluno: Camila Torres Salgado**  
**Orientador: Maria Isabel Pais da Silva**

## Introdução

Materiais mesoestruturados tais como HMS com alta área específica, diâmetro de poro grande e distribuição estreita de tamanho de poros são adequados como suporte para a avaliação do efeito do tamanho de poro e das propriedades texturais na atividade de catalisadores. Assim, o uso de materiais estruturados como suporte de metais para diferentes reações tem sido estudado, principalmente naquelas em que os reagentes ou os produtos são moléculas de tamanho grande como as de Fischer-Tropsch, HDS e oxidação de CO. Para algumas dessas reações é necessário modificar essas sílicas pela introdução de Al e/ou Ti em sua estrutura, sem comprometer as suas propriedades, para conferir acidez a esses materiais, Zepeda (2008). Ti-HMS é de grande importância em processos de oxidação catalítica seletiva com as moléculas volumosas. Todas as abordagens dessa sílica mesoporosa contendo Ti visam a melhoria da estabilidade, a hidrofobicidade, e principalmente a atividade catalítica.

A sílica mesoporosa hexagonal (HMS) é sintetizada por meio de uma rota via ligação de hidrogênio entre amina primária neutra e um precursor inorgânico neutro. Ela possui parede de poro espessa, domínios menores com canais curtos e mesoporosidade elevada. Estas características da HMS podem prover canais de transporte mais eficientes para o acesso de reagentes aos sítios ativos e mais canais de difusão para a remoção de produtos, Yin (2001).

A incorporação de Al em HMS causa a diminuição do tamanho de seu poro e o aumento de suas propriedades ácidas de superfície, o que pode resultar na diminuição da atividade e da seletividade, Mokaya (1997), Yue, (1998) e Koujout (2004). Já a HMS contendo Ti atua como uma plataforma promissora para depositar partículas pequenas e uniformes de metal sob a irradiação de microondas.

## Objetivos

O objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar sílicas mesoporosas do tipo HMS pura e contendo Al e Ti em sua estrutura para aumentar a sua acidez visando utilizá-las como suporte de catalisadores metálicos no processo de hidrotreamento de frações de petróleo. Essas sílicas serão preparadas usando triisopropóxido de alumínio e tetraisopropóxido de titânio como fontes de Al e Ti. Além disso, as sílicas mesoporosas serão também sintetizadas usando forno de microondas para diminuir o seu tempo de síntese.

## Revisão Bibliográfica

### A. Sílicas Mesoporosas

O termo sílica refere-se aos compostos de dióxido de silício com fórmula geral  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , nas suas várias formas, incluindo as sílicas naturais e as sintéticas. A sílica é encontrada, naturalmente, em minerais como o quartzo e em plantas como bambu, o arroz e a cevada. Entretanto, a maior parte da sílica utilizada em aplicações químicas e físicas tem origem sintética.

Do ponto de vista comercial e tecnológico, a sílica sintética é mais interessante do que a natural, uma vez que, através de modificações nos métodos de síntese, é possível obter materiais com área superficial, volume de poro, diâmetro de poro e diâmetro de partículas variáveis. As sílicas sintéticas compreendem as sílicas coloidais, géis (hidrogel, xerogel e aerogel), pirogênicas (aerosil, arco e plasma) e precipitadas. A sílica gel, porosa e granular, é uma das principais formas da sílica sintética, produzida a partir de silicato de sódio, tetracloreto de silício ou soluções de clorossilanos e ortossilicatos substituídos.

Descobertas na síntese dos materiais de sílica mesoporosa, com tamanho de partícula controlada, morfologia, porosidade e estabilidade química, tornaram a sílica altamente atrativa como base estrutural para uma ampla variedade de aplicações nanotecnológicas e, em adsorção e catálise.

Em 1992 existia o interesse pela síntese de materiais mesoporosos do tipo HMS, algumas rotas para a síntese destes materiais foram estudadas, Huo (1994). Entre as algumas rotas de síntese estudadas, a rota neutral envolvendo a formação de um par de amina neutral ou surfactante polioxietileno não ionizado com o precursor inorgânico neutro tem tido sucesso na formação da sílica mesoporosa hexagonal (HMS) através da ligação de hidrogênio, Tanev (1995). A estrutura da sílica formada pela rota acima mencionada tem mostrado uma espessura de parede maior que por outros métodos.

## **B. Refino do petróleo**

Os esquemas de refino são estabelecidos em função dos tipos de processos necessários, os quais são classificados segundo quatro grupos principais:

- ✓ Processos de separação;
- ✓ Processos de conversão;
- ✓ Processos de tratamento;
- ✓ Processos auxiliares.

### **a) Processos de tratamento**

Muitas vezes as frações obtidas nos processos de separação e conversão contêm impurezas presentes em sua composição na forma de compostos de enxofre e nitrogênio que lhes conferem propriedades indesejáveis como corrosividade, acidez, odor desagradável, alteração de cor e formação de substâncias poluentes.

Os processos de tratamento, de natureza química, são, portanto, empregados com o objetivo de melhorar a qualidade dos produtos através da redução dessas impurezas, sem causar profundas modificações nas frações.

Quando utilizados em frações leves, como GLP, gases e naftas, os processos de tratamento não requerem condições operacionais severas nem grandes investimentos (processos convencionais). Os agentes responsáveis pelo tratamento podem ser hidróxidos de metais alcalinos ou etanolaminas, por exemplo.

Quando utilizados, em frações médias (querosene e diesel) ou pesadas (gasóleos, lubrificantes, resíduos), os processos de tratamento convencionais são ineficazes e os procedimentos alternativos desenvolvidos ou em desenvolvimento necessitam de condições operacionais mais severas e maiores investimentos.

Nesse caso, o agente responsável pela eliminação de impurezas é geralmente o hidrogênio (Hidroprocessamento), atuando na presença de um catalisador. Este processo é conhecido por hidrotreamento e promove uma acentuada melhoria na qualidade dos produtos. Um dos fatores mais importantes neste processo é o catalisador e diversos estudos vêm sendo desenvolvidos buscando aquele mais ativo, seletivo e estável.

## Metodologia Experimental

### A. Síntese das Sílicas Mesoporosas

#### a) Síntese da HMS

HMS foi preparada seguindo uma receita similar àquela relatada por Tanev, Chibwe e Pinnavaia (1994). Num becher, 398,28 g de etanol (95%) foram adicionadas em 582,84 g de água deionizada. Após esta adição foram acrescentadas 49,05 g de dodecilamina (DDA (98%)) à solução e em seguida a mistura foi agitada até ficar homogênea.

Sob forte agitação, 203,60 g de tetraetilortosilicato (TEOS (98%)) foram adicionadas gota a gota. Após completa a adição, a agitação foi mantida por 15 minutos. A mistura resultante foi mantida à temperatura ambiente por, aproximadamente, 18 horas.

A mistura resultou uma grande quantidade de sólido branco que foi recuperado por uma centrifugação que durou 15 min. Ele foi lavado diversas vezes com etanol e água destilada respectivamente, e seco à vácuo em temperatura ambiente.

Moléculas orgânicas dentro dos mesoporos foram removidas por calcinação direta com fluxo de ar sintético de 50mL/min por 10 horas após atingir 823K. Essa temperatura foi alcançada com uma taxa de aquecimento de 1K/min.

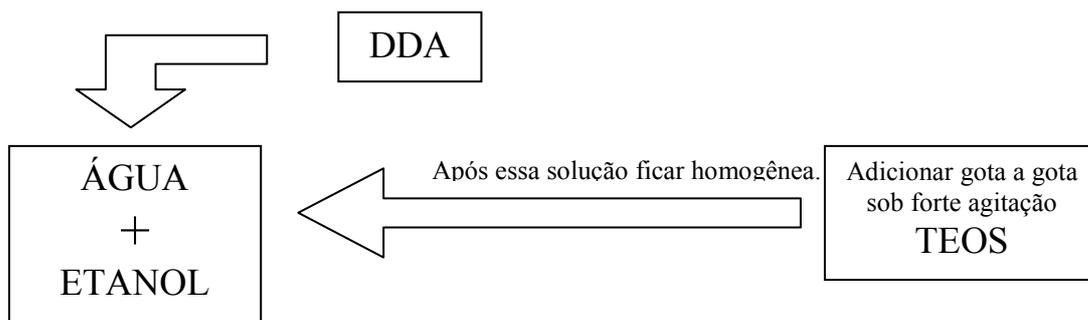
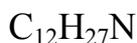
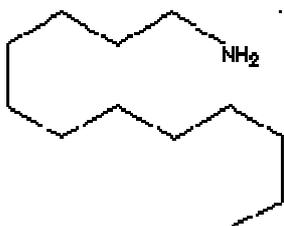


Figura 1: Esquema para a síntese da HMS.

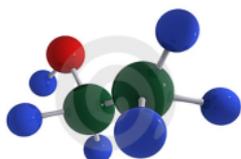
#### DODECILAMINA

(PM: 185,36 g/mol)



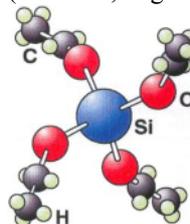
#### ETANOL (OU ÁLCOOL ETÍLICO)

(PM: 46,07 g/mol)



#### TETRAETILORTOSILICATO

(PM: 208,33 g/mol)



#### ÁGUA

(PM: 18 g/mol)



Figura 2: Estrutura, peso e fórmula molecular dos reagentes usados na síntese da HMS.

### b) Síntese da Al-HMS

A síntese da sílica mesoporosa hexagonal contendo Al, Al-HMS, foi realizada adotando procedimento similar ao reportado por Yin (2001).

Al-HMS foi preparada como mostrado a seguir. Solução A: 1,0008 g de triisopropóxido de alumínio em 17,5ml de álcool isopropílico e 20,4163 g de TEOS foram misturadas em 40ml de etanol. Essa mistura foi aquecida a 343K com forte agitação por 2 horas. Solução B: 4,9046 g de DDA foram adicionadas em uma solução contendo 60ml de etanol e 40 ml de água deionizada.

A solução A foi adicionada gota a gota à solução B sob forte agitação. Após adição completa, manteve-se a agitação por 15 minutos. A mistura resultante foi mantida à temperatura ambiente por, aproximadamente, 18 horas.

O sólido branco resultante da mistura foi recuperado por uma centrifugação que durou 15 min. Ele foi lavado diversas vezes com etanol e água destilada respectivamente, e seco à vácuo em temperatura ambiente.

Moléculas orgânicas dentro dos mesoporos foram removidas por calcinação direta com fluxo de ar sintético de 50mL/min por 10 horas após atingir 823K. Para atingir essa temperatura, a taxa de aquecimento foi de 1K/min.

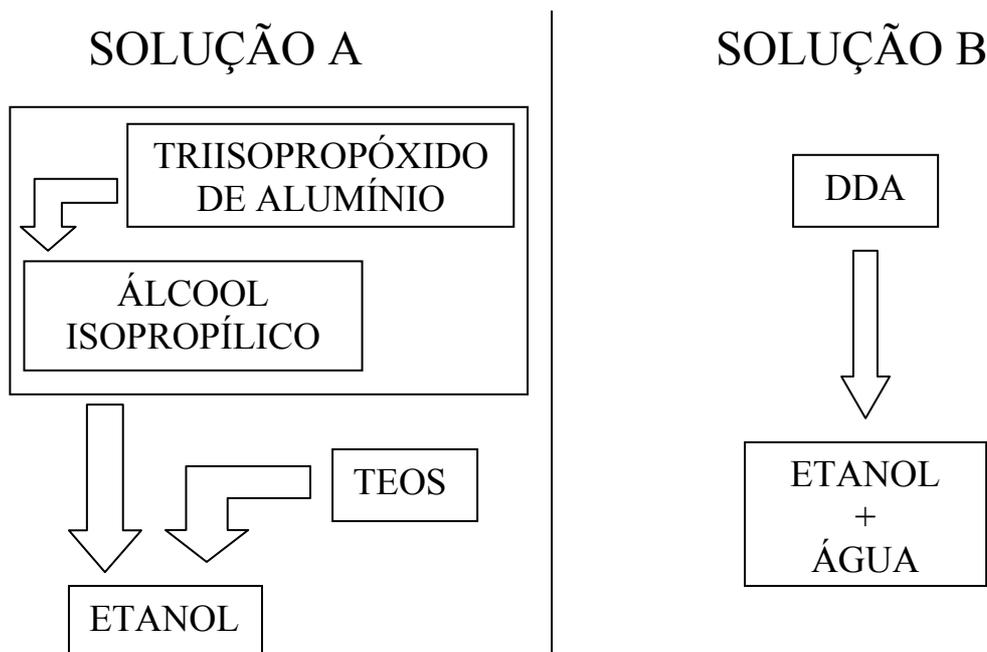
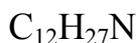
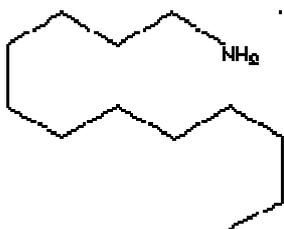


Figura 3: Esquema das soluções A e B para a síntese da Al-HMS.

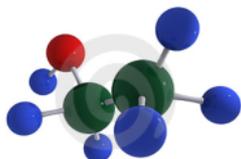
### DODECILAMINA

(PM: 185,36 g/mol)



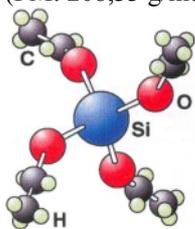
### ETANOL (OU ÁLCOOL ETÍLICO)

(PM: 46,07 g/mol)



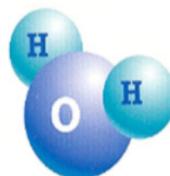
### TETRAETILORTOSILICATO

(PM: 208,33 g/mol)



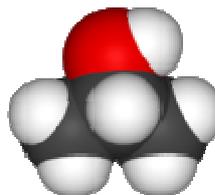
### ÁGUA

(PM: 18,00 g/mol)



### ÁLCOOL ISOPROPÍLICO

(PM: 60,10 g/mol)



### ISOPROPÓXIDO DE ALUMÍNIO

(PM: 204,25 g/mol)

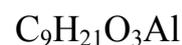
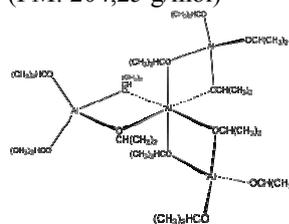


Figura 4: Estrutura, peso e fórmula molecular dos reagentes usados na síntese da Al-HMS.

## B. Caracterização das Sílicas Mesoporosas

### a) Propriedades Texturais

A caracterização da textura de um catalisador consiste na determinação da superfície específica e da distribuição e volume de poros. Assim a caracterização da textura visou determinar a área específica, diâmetro e o volume de poros da sílica HMS.

A área específica foi determinada pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller). Também foram determinados o volume e a área de mesoporos. A distribuição do volume de poros foi determinada a partir das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, pelo método BJH.

Empregou-se um equipamento da Micromeritics, ASAP 2010, usando o nitrogênio como adsorvato. As amostras foram tratadas a 573 K, sob vácuo, antes de serem analisadas.

### b) Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios-x é uma ferramenta que serve para verificar os planos característicos destes materiais e as dimensões da célula unitária.

A difração de raios-x foi feita nas amostras preparadas dos suportes. Os difratogramas foram obtidos usando o método de pó. O equipamento utilizado foi um difratômetro SIEMENS D5000, com radiação CuK- $\alpha$  na tensão de 40 KV e corrente de 35mA, sendo dado um passo de exploração de 0,02° entre 0 e 10° ângulos de Bragg.

### c) Adsorção de Piridina Acompanhada por Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio

Para verificar o tipo de sítios ácidos (Bronsted e Lewis) das amostras preparadas foram realizadas análises no infravermelho antes e após a adsorção de piridina. As análises de infravermelho de piridina adsorvida foram feitas empregando HMS e Al-HMS sintetizados na forma de pastilhas auto-suportadas.

Antes da análise, foi feita a calcinação da amostra com nitrogênio, com vazão de 30mL/min, a 723 K durante 2 horas, seguida de vácuo até que se alcançasse a temperatura ambiente quando era feita uma leitura. Depois a piridina era adsorvida a 423 K, por uma hora, fazendo-se vácuo novamente até atingir a temperatura ambiente, quando era então feita uma nova leitura. A seguir a temperatura era elevada até 523 K, por 30 minutos, sob vácuo com uma rampa de subida de 5 K/min, resfriando-se então até a temperatura ambiente, para fazer a última leitura da amostra Al-HMS. Já para a amostra HMS foi necessário também elevar até 623 K por 30 min, sob vácuo com uma rampa de subida de 5 K/min, resfriando-se então até a temperatura ambiente, para fazer a última leitura.

O espectrômetro de infravermelho usado foi um aparelho NEXUS 470 FTIR da Nicolet, sob as seguintes condições: 120 varreduras e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

## Resultados e Discussões

### A. Propriedades Texturais

A adsorção física do nitrogênio é uma técnica valiosa para determinar as propriedades texturais de peneiras moleculares mesoporosas.

A tabela 1 apresenta os dados texturais da amostra HMS: a área específica foi determinada pelo método BET e o volume e o diâmetro médio de poros através da isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio (método BJH) mostrada na figura 5.

Tabela 1 - Propriedades texturais das amostras HMS.

Amostras	Área específica total (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro médio de poros (nm)
HMS	939	1,01	3,9

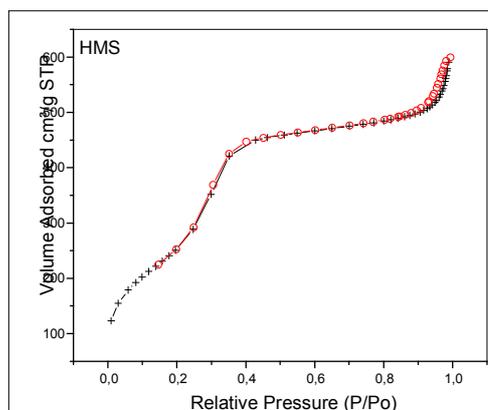


Figura 5: Isotherma de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> da sílica mesoporosa HMS.

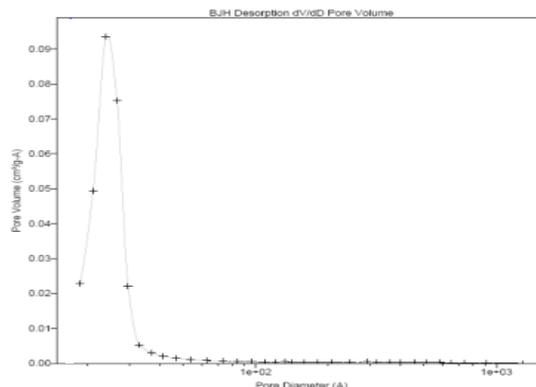


Figura 6: Isoterma de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> da sílica mesoporosa HMS.

A amostra HMS mostra resultado próximo ao apresentado por Zepeda (2008) e Bragança (2010). A partir dos resultados encontrados na tabela 1, comprova-se que a sílica mesoporosa HMS possui alta área específica e diâmetro de poro grande. A isoterma da figura 5 é do tipo IV e indica um material mesoporoso. Uma distribuição estreita de tamanho de poro dessa sílica também foi encontrada como mostrado na figura 6.

Segundo a classificação IUPAC, suportes de HMS apresentam o tipo de curva isotérmica IV, com um aumento na adsorção do nitrogênio na mais alta variação de pressão relativa relacionada à porosidade da sílica mesoporosa. O aumento abrupto na variação de  $P/P_0=0.3-0.5$  é atribuído a limitação da estrutura dos mesoporos, Tanev (1995)

## B. Difração de Raios-X

A difração de raios-X foi utilizada para verificar a estrutura dos suportes calcinados. Os difratogramas de raios-X são mostrados nas figuras 7 e 8 para HMS e Al-HMS, respectivamente. O suporte HMS exibe estrutura hexagonal com um único pico intenso em aproximadamente  $2\theta = 0,40^\circ$ .

A figura 9 mostra de forma comparativa os difratogramas anteriores e pode-se perceber que a intensidade do pico referente ao suporte permanece praticamente inalterada após a introdução do alumínio indicando que a estrutura mesoporosa deste material foi preservada.

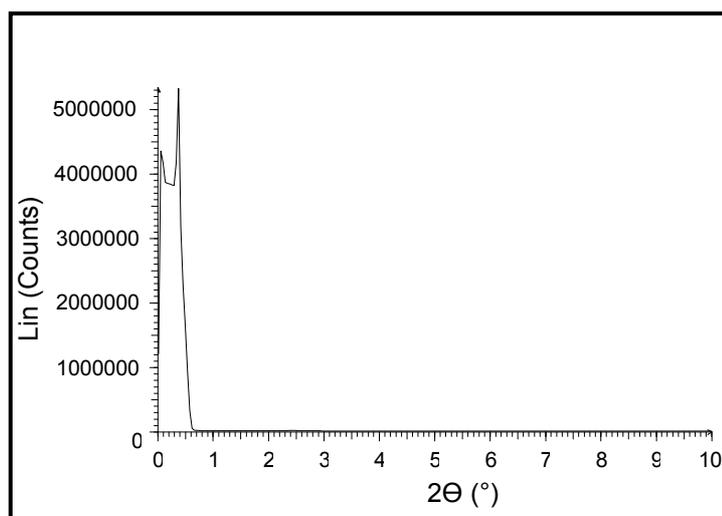


Figura 7: Difratograma da sílica mesoporosa HMS.

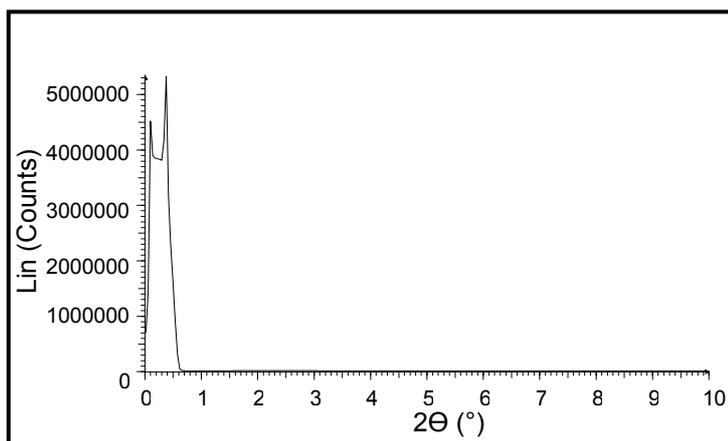


Figura 8: Difratoograma da sílica mesoporosa HMS contendo Al.

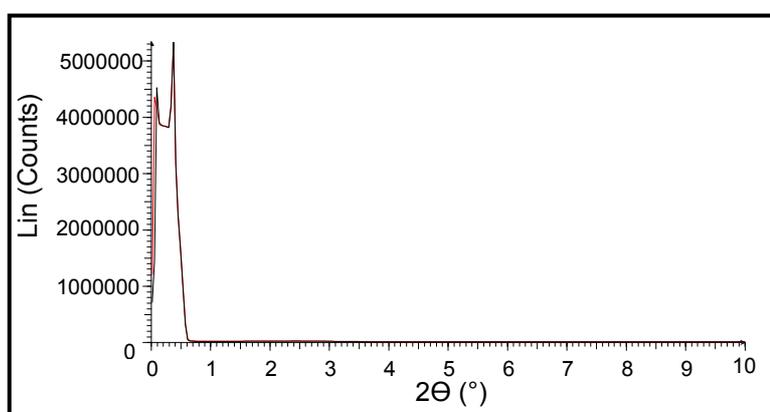


Figura 9: Difratoogramas das amostras HMS e Al-HMS.

### C. Adsorção de Piridina Acompanhada por Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio

Na amostra HMS pura (figuras 10) foi observada uma banda em  $3744\text{ cm}^{-1}$  a qual é relativa aos grupos OH (silanóis terminais). Após a adsorção da piridina (figura 10b) foi observada uma diminuição considerável da banda relativa aos grupos silanóis. Com o aumento da temperatura de evacuação um aumento progressivo da banda em  $3744\text{ cm}^{-1}$  pode ser observada, indicando o desaparecimento da piridina adsorvida, figuras 10c e d.

Após a adsorção da piridina uma banda intensa em  $1444\text{ cm}^{-1}$  foi observada na amostra HMS pura atribuída à piridina adsorvida sobre os sítios ácidos de Lewis. Com o aumento da temperatura de evacuação, a intensidade desta banda diminui gradualmente, figura 11b-d. Segundo Mokaya, (1997) a banda encontrada em  $1595\text{ cm}^{-1}$  seria correspondente ao hidrogênio ligado à piridina.

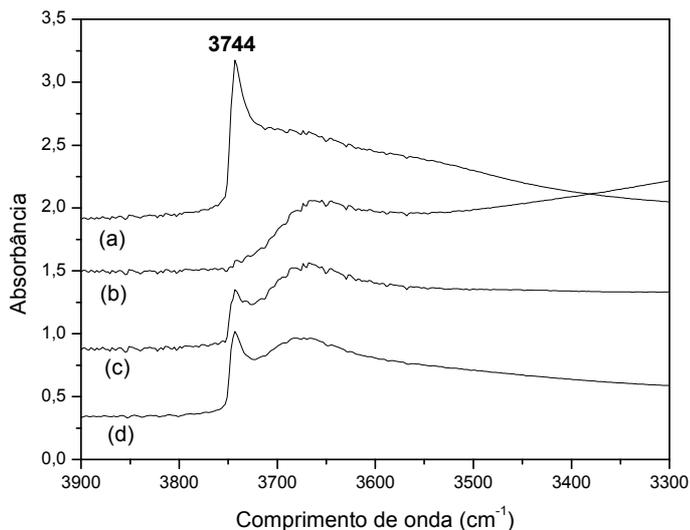


Figura 10: Espectro na região de 3300 a 3900  $\text{cm}^{-1}$  da amostra HMS: (a) sem piridina, (b) com piridina adsorvida à 423K, (c) com piridina adsorvida após evacuação a 523K e (d) com piridina adsorvida após evacuação a 623K.

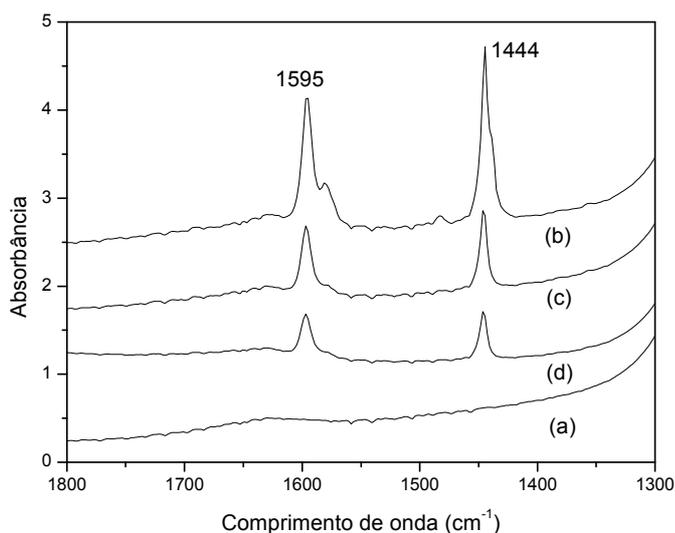


Figura 11: Espectro na região de 1300 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  da amostra HMS: (a) sem piridina, (b) com piridina adsorvida à 423K, (c) com piridina adsorvida após evacuação a 523K e (d) com piridina adsorvida após evacuação a 623K.

Na amostra Al-HMS (figuras 12a) foi observada uma banda em  $3741 \text{ cm}^{-1}$  a qual é relativa aos grupos OH (silanóis terminais). Após a adsorção da piridina (figura 12b) foi observada a diminuição da intensidade desta. Mas, após a evacuação da amostra a 523 K (figura 12c), a piridina foi praticamente toda removida, notando assim o aumento de intensidade da banda e restaurando o espectro de antes da adsorção de piridina.

Na região do espectro entre 1800 e  $1300 \text{ cm}^{-1}$  foi observada uma banda em  $1444 \text{ cm}^{-1}$ , considerada como piridina adsorvida sobre sítios ácido de Lewis, figura 13b. Da mesma forma como encontrada na amostra anterior a banda em  $1595 \text{ cm}^{-1}$  refere-se ao hidrogênio ligado à piridina.

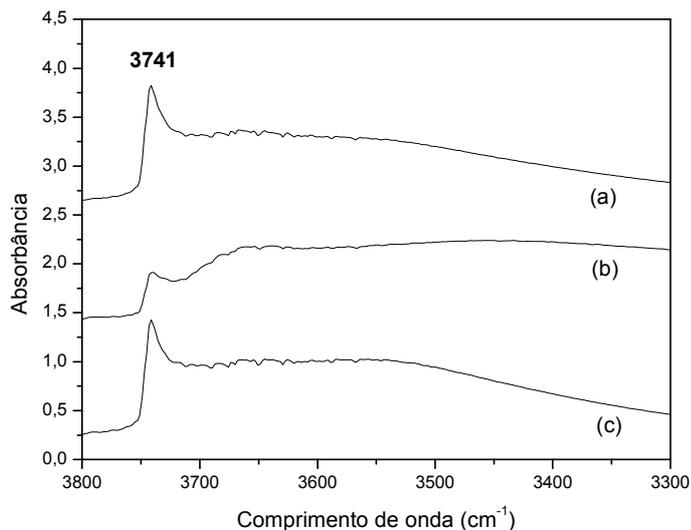


Figura 12: Espectro na região de 3300 a 3800  $\text{cm}^{-1}$  da amostra Al-HMS: (a) sem piridina, (b) com piridina adsorvida à 423K, (c) com piridina adsorvida após evacuação a 523K.

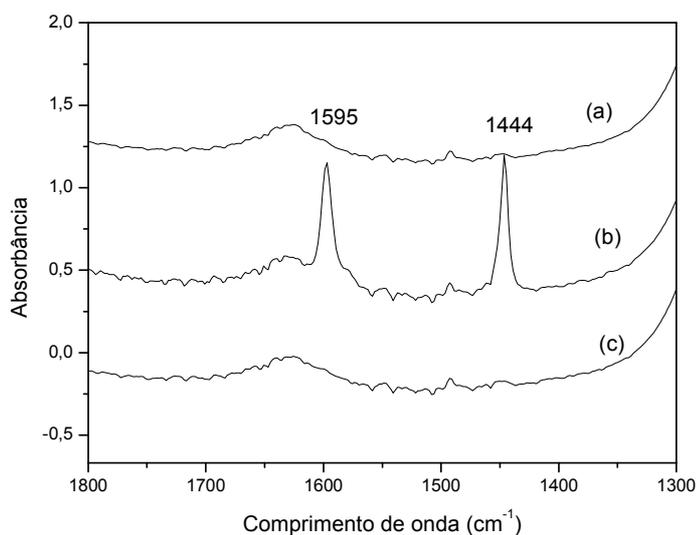


Figura 13: Espectro na região de 1300 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  da amostra Al-HMS: (a) sem piridina, (b) com piridina adsorvida à 423K, (c) com piridina adsorvida após evacuação a 523K.

## Conclusões

Neste primeiro ano de pesquisa, foi possível constatar, a partir do método de BET e BJH, a alta área específica e diâmetro de poro grande, e distribuição estreita do volume de poros da sílica mesoporosa HMS. Essa sílica apresentou um aumento abrupto na adsorção do nitrogênio no momento em que houve uma grande variação de pressão relativa dando a entender que a sua estrutura tem limitações.

Um padrão de difração mostrando um pico em baixo ângulo foi verificado na amostra HMS indicando uma estrutura de natureza mesoporosa. Este detalhe também foi observado na amostra contendo alumínio. Portanto, a estrutura da sílica permanece inalterada.

A partir dos resultados da espectroscopia na região do infravermelho usando piridina foi verificada a presença em ambas as amostras de sítios ácidos de Lewis. A banda encontrada em  $1595\text{ cm}^{-1}$  em ambas as amostras seria referente ao hidrogênio ligado a piridina.

### Referências

Bragança, L.F.F.P.G.; Avilez, R.R.; Silva, M.I.P.. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 358, 2010, p. 79-87.

Huo, Q.; Margolese, D.I.; Ciesla, U.; Demuth, D.G.; Feng, P.; Gier, T.E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B.F.; Sch€uth, F.; Stucky, G.D.. *Chemical Materials*, v. 6, 1994, p. 1176.

Koujout, S.; Brown, D.R.. *Catalysis Letters*, v. 98 (4), 2004, p. 195.

Mokaya, R.; Jones, W.. *Journal of Catalysis*, v. 172, 1997, p. 211.

Tanev, P. T.; Chibwe, M.; Pinnavaia, T. J.. *Nature*, v. 368, 1994, p. 317.

Tanev, P.T.; Pinnavaia, T.J.. *Science*, v. 267, 1995, p. 865.

Yin, D.; Li, W.; Yang, W.; Xiang, H.; Sun, Y.; Zhong, B.; Peng, S.. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 47, 2001, p. 15.

Yue, Y.; Sun, Y.; Xu, Q.; Gao, Z.. *Applied Catalysis A: General*, v. 175, 1998, p. 131.

Zepeda, T. A.; Pawelec, B.; Fierro, J. L. G.; Olivas, A.; Fuentes, S.; Halachev, T.. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 111, 2008, p. 160.