

INFLUÊNCIA DA INTRODUÇÃO DE Al E Ti NAS CARACTERÍSTICAS DO SUPORTE MESOPOROSO HMS

Aluna: Renata Vidal Martins
Orientadora: Maria Isabel Pais
Co-Orientador: Jhonny Huertas Flores

1. Introdução

Atualmente, uma grande preocupação ambiental é o teor de enxofre dos gases provenientes da combustão dos motores de veículos. Isso acontece porque esses gases contribuem com a poluição do ar por meio da emissão de SO_x, entre outros. A partir dessa constatação, há a tentativa de diminuir o teor do enxofre dos combustíveis usados nos automotivos. Na década de 1980, nos Estados Unidos, encontrava-se uma gasolina com, aproximadamente, 2000 a 5000 ppm de SO_x, já a partir do ano de 1993 conseguiu-se produzir o mesmo combustível com 500 ppm. Dessa maneira, acredita-se na possibilidade de produzir uma gasolina com o teor de 0 ppm.

O petróleo puro contém muitos compostos de enxofre. A reatividade desses depende da estrutura e do local onde se localiza o átomo do enxofre. Os compostos que apresentem anéis de tiofeno são mais difíceis de serem eliminados, comparado com os mercaptanos e sulfetos, uma vez que aqueles predominam sobre as frações do petróleo mais pesadas, tais como as frações diesel e gasoil leve e pesada. O composto mais refratário de enxofre é o 4,6-dimetildibenzotiofeno, devido a seu grande impedimento estérico. Dessa maneira, os níveis mais baixos de enxofre nos combustíveis só seriam atingidos eliminando esse composto.

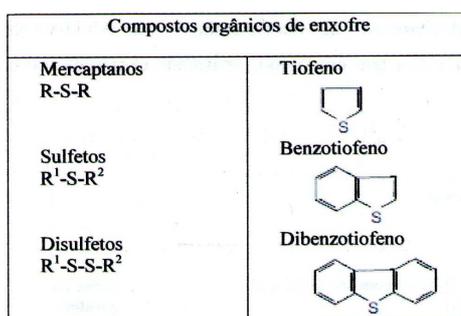


Figura 1. Compostos organosulfurados.

A hidrodessulfurização é um processo que consiste na remoção catalítica do enxofre dos efluentes produzidos numa refinaria moderna. O catalisador tradicional é baseado em molibdênio e promovido por cobalto suportado em alumina. Esse catalisador convencional conseguiria atingir os limites de enxofre impostos somente se usado em condições de hidrotreatamento específicas, como elevadas pressões e temperaturas. Assim, com o objetivo de melhorar esse processo, são desenvolvidos novos catalisadores. Na pesquisa feita, os catalisadores foram suportados em sílica mesoporosa (HMS), podendo conter diferentes heteroátomos, o titânio e o alumínio.

Na última década tem sido observado um grande crescimento na síntese de novos materiais mesoporosos com distribuição de tamanho de poro, composição e propriedades texturais variáveis e controladas. Algumas aplicações destes materiais na catálise têm sido publicadas. Corma e colaboradores [1] reportaram que a atividade catalítica no hidrotratamento da gasolina com catalisadores NiMo suportados sobre MCM-41 foi maior que quando usados suportes baseados em sílica-alúmina ou zeólita Y. Recentemente, a modificação de sílicas mesoporosas como HMS, SBA ou MCM, com a incorporação de heteroátomos dentro da sua estrutura, tem sido intensamente estudada para obter novos suportes para os catalisadores de hidrotratamento Co(Ni)Mo. A sílica mesoporosa hexagonal (HMS) com a inclusão de Al e Ti oferece certas vantagens nos catalisadores de hidrotratamento melhorando sua atividade catalítica. Montesinos e colaboradores [2] encontraram um aumento na atividade na hidrodessulfurização do dibenzotiofeno, 6-metil-dibenzotiofeno e 4,6-dimetil dibenzotiofeno sobre catalisadores suportados em Ti-HMS e Al-HMS.

Os materiais mesoporosos são basicamente preparados pela formação da sílica em volta de uma micela. Esse processo é promovido pelo surfactante. Em seguida, esse direcionador, o surfactante, é removido com métodos apropriados, como a calcinação. Sendo assim, fica apenas as molduras de sílica. Esse processo de formação de um material mesoporoso está mais bem explicado na figura 2.

Um bom exemplo disso é a sílica mesoporosa hexagonal (HMS) preparada usando uma amina neutra, esta sílica possui uma estrutura hexagonal levemente desordenada com paredes finas, alta estabilidade térmica sobre uma calcinação em ar e um tamanho de cristalito pequeno, que proporciona uma propriedade textural complementar mesoporosa para melhorar o acesso ao interior dos mesoporos, [3].

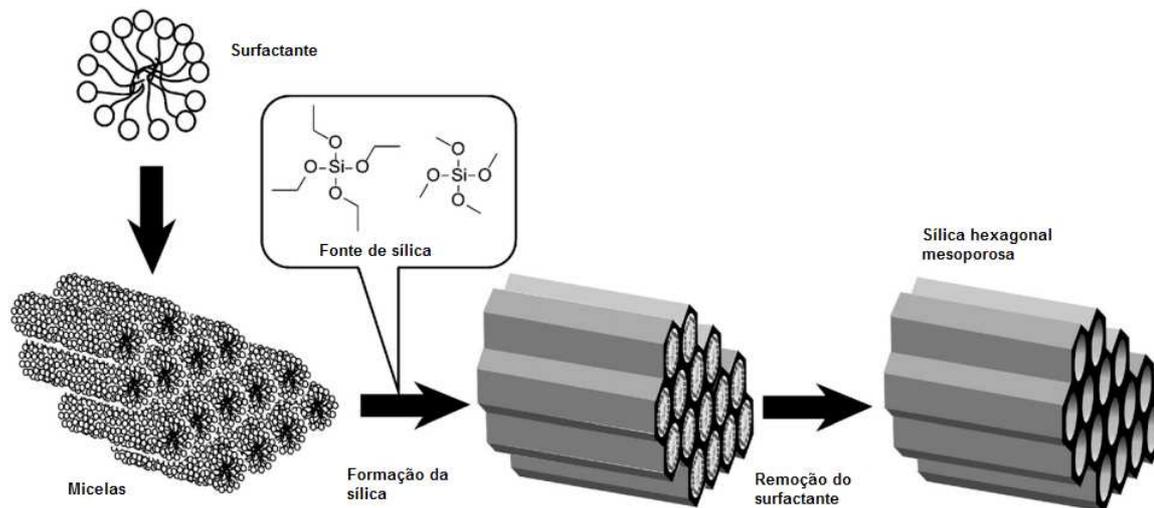


Figura 2. Conceito geral para a síntese da sílica mesoporosa a partir de micelas.

Além disso, a HMS pode apresentar pequenas alterações nas características do surfactante ou nos mecanismos ou até mesmo na interação. Isso pode resultar em um ajuste fino do material final, que pode receber esse ajuste mexendo em parâmetros como pH, aditivos, co-solventes, co-surfactantes, concentrações, fonte da sílica, entre outros. Apesar

disso, há características específicas desse material. A sílica mesoporosa hexagonal é consistentemente maior, mas com uma menor distância hexagonal comparado a outros catalisadores como MCM-41, [4 – 7].

2. Metodologia

2.1. Preparação dos suportes mesoporosos

A sílica mesoporosa hexagonal foi sintetizada usando um direcionador neutro do tipo S^0T^0 como proposto por Tanev e Pinnavaia [8, 9] o qual é formado por surfactante que é uma amina primária neutra (S^0). No caso, foi usada a dodecilamina, e um precursor inorgânico neutro (T^0). O material que continha os heteroátomos Ti e Al foram sintetizados de maneira semelhante, só que utilizando a quantidade apropriada dos precursores desses metais. Os precursores usados foram isopropóxido de alumínio e três diferentes tipos de sais de titânio: isopropóxido, butóxido e oxalato de titânio, com produtos denominados, respectivamente, de Ti-HMS-I, Ti-HMS-B e Ti-HMS-O.

Esses precursores foram misturados com a quantidade calculada de tetraetil ortosilicato (TEOS). Todos os produtos foram produzidos com razão molar $Si/X = 40$, onde $X = Ti$ ou Al .

A dodecilamina foi misturada com água deionizada e etanol. Essa mistura ficou sendo agitada até a adição da mistura do TEOS com ou sem o precursor do sal. A mistura final ficou sob agitação constante durante 20 horas e após esse período foi feita a lavagem com água destilada e depois a pasta resultante ficou secando à temperatura ambiente até que ficasse completamente seca. Após isso, os catalisadores foram macerados e peneirados, para que assim fosse calcinado. A calcinação foi feita por dez horas em ar sintético, a $550^\circ C$, com a vazão de 30 mL min^{-1} . A taxa de crescimento foi de $1^\circ C \text{ min}^{-1}$.

2.2. Caracterização

2.2.1. Análise textural

A área específica, o volume e a distribuição de poros foram determinados em um aparelho ASAP 2010 da Micromeritics, a partir da adsorção e dessorção de nitrogênio à temperatura de $-196^\circ C$. A área específica e o diâmetro médio dos poros foram calculados pelo BET (Brunauer-Emmet-Teller), e o volume de poros usando a isoterma de adsorção pela técnica BJH. As amostras calcinadas foram tratadas à temperatura de $400^\circ C$, em vácuo.

2.2.2. Difração de raios-X

Os difratogramas foram obtidos à temperatura ambiente em um aparelho Diemens modelo D5000, usando filtro de Ni e fonte de radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$) operando com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA , sendo os dados coletados na faixa de 2θ de $0,1 - 10$ graus. As varreduras foram utilizadas com um tempo de contagem de 3 s com intervalos de $0,02^\circ$.

2.2.3. Análise termogravimétrica (ATG)

As análises termogravimétricas das amostras recém-preparadas foram feitas em um aparelho da Shimadzu, modelo DTG-60, utilizando o gás N_2 (99,997%) com vazão de 30 ml min^{-1} . As amostras foram aquecidas até $600^\circ C$, com a taxa de aquecimento de $5^\circ C \text{ min}^{-1}$. Essa técnica fornece informações sobre estabilidade térmica e a decomposição do surfactante

assim como do precursor do heteroátomo, além de possíveis compostos intermediários formados no decorrer do experimento.

3. Resultados e Discussões

3.1. Propriedades texturais

Os resultados do BET estão descritos na tabela 1. Para melhor visualização, essa tabela contém os dados de área específica, diâmetro médio e volume de poros dos suportes preparados com os diferentes heteroátomos.

A tabela mostra que há um aumento na área específica quando é inserido o alumínio, comparando com o HMS. Porém só há um grande aumento, similar ao do alumínio, quando o titânio inserido tem como precursor o isopropóxido e butóxido, enquanto o oxalato como precursor provoca a diminuição dessa área, comparando, também, com o HMS. Dessa maneira podemos organizar a área da seguinte forma: Al-HMS > Ti-HMS – I > Ti-HMS – B > HMS > Ti-HMS – O.

Nessa mesma tabela, constatamos que o diâmetro médio de poros diminui nas amostras onde foi inserido o alumínio e o titânio, esse último inserido usando como precursor o isopropóxido. Esta diminuição foi menos pronunciada nas outras amostras, quando comparadas com a sílica mesoporosa HMS.

O volume de poros nas amostras não apresentou grandes variações com a inserção de heteroátomos. Uma pequena diminuição deste volume foi observada nas amostras baseadas em Ti preparadas usando como precursor oxalato e butóxido.

Tabela 1. Propriedades texturais.

Amostra	Área específica (m ² /g)	Diâmetro médio dos poros [Å]	Volume de poros (cm ³ /g)
HMS	907,7	33,0	0,98
Al-HMS	1104,8	26,1	0,99
Ti-HMS-I	1087,6	26,9	0,99
Ti-HMS-O	891,6	32,0	0,94
Ti-HMS-B	946,1	30,0	0,97

A figura 3 mostra a distribuição do tamanho de poros. Nesse gráfico pode-se observar que todos os materiais apresentaram um perfil unimodal, com o diâmetro de poros na faixa de mesoporosos, entre 20 e 40 Å. Materiais mesoporosos apresentam poros com tamanhos na faixa entre 20 – 500 Å.

A sílica mesoporosa HMS mostrou uma distribuição de poros com diâmetros maiores, enquanto as demais amostras apresentaram diâmetros menores. As amostras Ti-HMS-I e o Al-HMS possuem um maior número de poros, o que é mostrado com a altura do pico. Esse fato explica porque essas amostras possuem a maior área apesar de terem poros com diâmetro menor, uma vez que possuem o maior número de poros, terão uma maior área. Nas amostras onde o Ti foi inserido usando como precursor o oxalato e o butóxido foram observados distribuições de poros com diâmetros de poro menor e pela intensidade do pico, um número de poros próximo ao existente numa sílica mesoporosa pura, o que explicaria as áreas nestas amostras semelhantes ou próximas às da HMS.

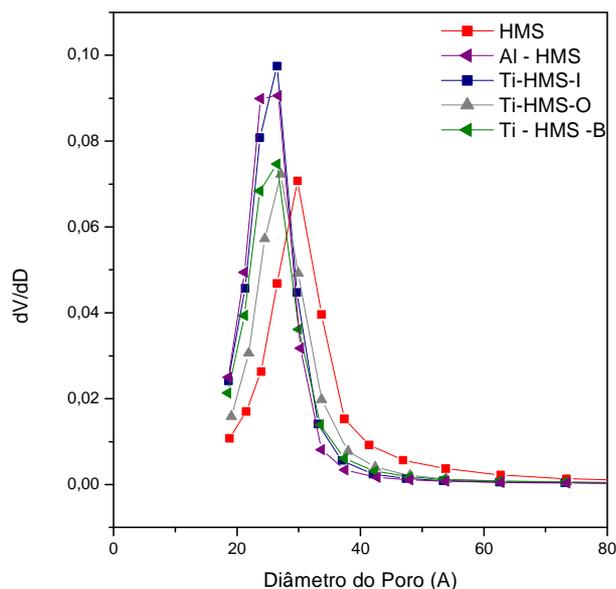


Figura 3. Distribuição do tamanho de poros.

A figura 4 mostra as isotermas de adsorção e dessorção das amostras. Os materiais apresentaram uma isoterma do tipo IV, de acordo com a IUPAC [10]. Esse tipo de isotérmica corresponde a um sólido mesoporoso e com poros cilíndricos. A presença da histerese H1 confirma esse fato, [11 - 13].

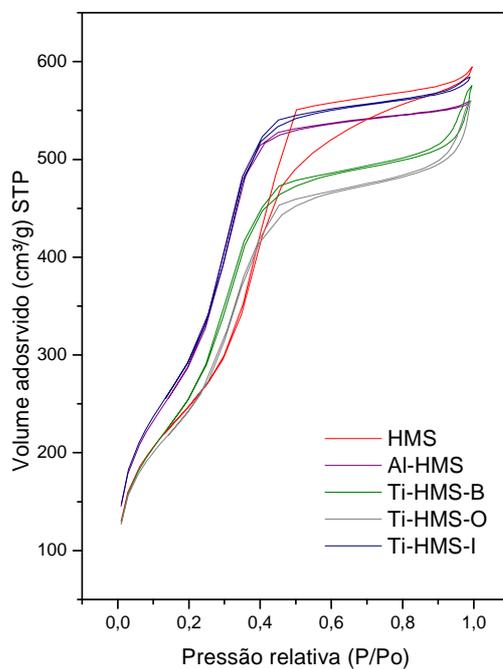


Figura 4. Isotermas de adsorção e dessorção.

3.2. Difração de raios-X

A figura 5 apresenta os difratogramas da sílica mesoporosa pura e com heteroátomos inseridos em baixo ângulo. Todos os materiais mostraram uma intensa reflexão em baixo ângulo característico da sílica hexagonal mesoporosa. Um resultado parecido foi mostrado por Gotier e Tuel [11]. O fato de aparecer apenas um único pico para um baixo ângulo mostra que a estrutura hexagonal mesoporosa é mantida, mesmo com a introdução dos heteroátomos. A distância interplanar do pico se encontra entre $2,1^{\circ} - 2,4^{\circ}$.

Com o ponto de inflexão em baixa pressão de gás visto no gráfico das isotermas, figura 4, somado a intensa reflexão em ângulos baixos temos a confirmação que os suportes apresentaram poros regulares.

Além disso, foi observada uma defasagem do único pico de reflexão nas amostras em comparação ao HMS. Os picos das amostras Al-HMS e Ti-HMS-I apresentaram ângulos maiores o que indicaria uma contração na rede consequentemente um menor diâmetro médio de poro. Esse fato pode ser comprovado na tabela 1. Por outro lado, a amostra Ti-HMS-O apresentou um pico em ângulo menor o que significaria uma expansão na rede e um consequente aumento no diâmetro de poro, no entanto, isso não foi observado. O tamanho dos diâmetros do HMS e do Ti-HMS-O, porém, estão próximos.

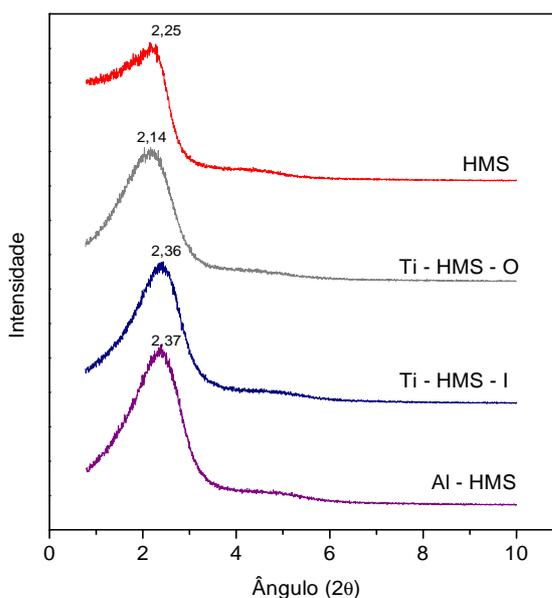


Figura 5. Difratogramas em baixo ângulo das amostras HMS pura e com inserção de heteroátomos.

Na tabela 2 são mostrados os valores dos parâmetros estruturais das amostras. A distância interplanar d_{100} calculada a partir do pico intenso em baixo ângulo mostrou valores na faixa entre 3,9 nm e 4,15 nm. O parâmetro de rede “a” calculado a partir da equação $a=2d/\sqrt{3}$ confirmou que o pico em baixo ângulo nas amostras baseadas em heteroátomos quando defasados para ângulos menores apresentaram uma expansão da rede e quando defasados para ângulos maiores mostraram uma contração na rede. Todas as amostras com heteroátomos inseridos mostraram um aumento na espessura de parede indicando primeiro, que não há um colapso da estrutura mesoporosa com a inclusão dos elementos no processo de

síntese e segundo, que o aumento observado pode ser atribuído a algum tipo de deposição de parte destes metais.

Tabela 2. Parâmetros estruturais do suporte.

Amostra	d_{100} (nm)	a_0 (nm)	EP (nm)
HMS	3,92	4,5302	1,23
Al-HMS	3,72	4,3008	1,69
Ti-HMS-I	3,74	4,3191	1,63
Ti-HMS-O	4,13	4,7630	1,56

EP-espessura de parede

3.3. Análise termogravimétrica

Na figura 6 se podem observar os resultados de DTG (termogravimetria diferencial) das amostras. Na faixa entre 25 °C - 100 °C, não mostrada no gráfico, foi observada uma pronunciada perda de peso correspondente à água adsorvida nos mesoporos do suporte. A região da perda de massa entre 100 °C – 250 °C foi atribuída à decomposição do surfactante. A perda de peso na faixa entre 250 °C – 400 °C, observada principalmente nas amostras contendo heteroátomos, corresponderia à decomposição do precursor usado para a inserção do Al e do Ti. [14 ,15]

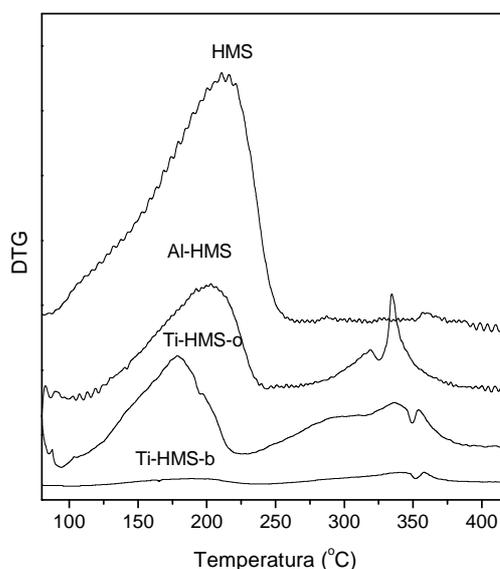


Figura 6. Curvas do DTG das amostras

4. Conclusões

Pelos resultados observados se pode concluir que a inserção do Al e Ti no processo de preparação da sílica hexagonal mesoporosa produziu mudanças texturais e estruturais na sílica mesoporosa HMS. Estes resultados não permitem assegurar que estes metais tenham sido totalmente introduzidos dentro da rede do material mesoporoso, mas que a presença deles produziu mudanças nas características da HMS que podem ser consideradas relevantes.

As mudanças na área específica BET observadas nas amostras contendo Al e Ti demonstraram que houve variações no diâmetro de poro e no número de poros presentes nas amostras. A amostra contendo continha alumínio, assim como aquela contendo titânio, com o isopropóxido e butóxido de precursor, apresentaram uma maior área específica e um menor diâmetro médio de poros. Enquanto a HMS com titânio, mas preparada com oxalato como precursor apresentou a área específica menor e um diâmetro de poros próximo ao do HMS.

As amostras Al-HMS e Ti-HMS-I apresentaram uma contração na rede, comprovando o menor diâmetro médio. Houve um aumento na espessura da parede em todas as amostras, indicando que não houve colapso na estrutura mesoporosa original e algum tipo de deposição desses metais aconteceu. A maior espessura foi visto nas amostras que apresentam um menor diâmetro de poros e uma contração da rede, Al-HMS e Ti-HMS-I. Na análise termogravimétrica, houve perdas de massas na mesma faixa de temperatura em todas as amostras, evidenciando a perda devido à decomposição do surfactante e à decomposição do precursor usado na inserção de heteroátomos nas amostras que os tinham.

Referências

- [1] A. Corma, A. Martinez, V. Martinez-Soria, J.B. Monton, J. Catal. 153 (1995) 25.
- [2] A. Montesinos-Castellanos, T.A. Zepeda, Microporous and Mesoporous Materials 113 (2008) 146.
- [3] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, Science 267 (1995) 865.
- [4] Ulrike Ciesla, Ferdi Schüth, Microporous and Mesoporous Materials 27 (1999) 131.
- [5] Akira Taguchi, Ferdi Schüth, Microporous and Mesoporous Materials 77 (2005) 1.
- [6] Ajayan Vinu, Toshiyuki Mori, Katsuhiko Ariga, Science and Technology of Advanced Materials 7 (2006) 753.
- [7] V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant, Microporous and Mesoporous Materials 104 (2007) 26.
- [8] P. Tanev, M. Chibwe, T.J. Pinnavaia, Nature 368 (1994) 321.
- [9] P.T. Tanev, T. Pinnavaia, Science 267 (1995) 865.
- [10] A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara, F.J. Villain, Phys. Chem. B 105 (2001) 9805.
- [11] S. Gotier, A. Tuel, Zeolites 15 (1995) 865
- [12] A. Montesinos-Castellanos, T.A. Zepeda, Microporous and Mesoporous Materials 113 (2008) 146.
- [13] B. Pawelec, J.L.G. Fierro, A. Montesinos, T.A. Zepeda, Applied Catalysis B 80 (2008) 1.
- [14] T.A. Zepeda, T. Halachev, B. Pawelec, R. Nava, T. Klimova, G.A. Fuentes, J.L.G. Fierro, T.A. Zepeda, Catalysis Communications 7 (2006) 33.
- [15] Xue-Feng Li, Huan Xin Gao, Guo-Jie Jim, Lu Chen, Lin Ding, Hong – Yun Yang, Qing-Ling Chen, Journal of Molecular Structure 872 (2008) 10.
- [16] T. Chiranjeevi, G. Muthu Kumaran, J.K. Gupta, G. Murali Dhar, Thermochemica Acta 443 (2006) 87.