

## ESTUDO DA SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UMA Al/SBA-15 ATRAVÉS DO MÉTODO DE AJUSTE DE PH

M. S. M. Oliveira<sup>1</sup>; L. Bieseki<sup>2</sup>; S. B. C. Pergher<sup>1</sup>

1- Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Avenida Senador Salgado Filho, 3000 – Lagoa Nova, Natal – RN, 59078-970

Email: manusilva.oliveira@hotmail.com

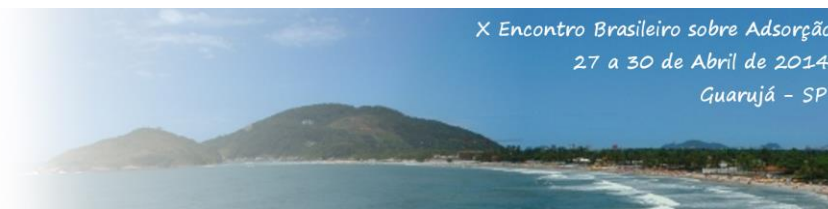
2- Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Avenida Senador Salgado Filho, 3000 – Lagoa Nova, Natal – RN, 59078-970.

**RESUMO:** Materiais que possam ser aplicados em processos catalíticos e que funcionem como adsorventes são largamente explorados por várias indústrias. Dentro destes materiais, as peneiras moleculares mesoporosas apresentam-se como os materiais mais promissores quando se trata do processamento de moléculas orgânicas volumosas, devido ao seu grande diâmetro de poros na faixa de 2-50 nm. Neste trabalho, foi estudado a síntese de uma Al/SBA-15 através do método de ajuste de pH, avaliando a influência deste na síntese, para a obtenção de uma Al/SBA-15 com elevada eficiência. A partir das análises de difração de raios X (DRX) observou-se que o aumento do pH de síntese pode acabar destruindo a estrutura. Pelos resultados de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> pode-se observar que todas as isotermas são características de materiais mesoporosos. Através das análises de EDX observou-se que um pH em torno de 4 já proporciona materiais com uma elevada presença de alumínio.

**PALAVRAS-CHAVE:** Peneiras moleculares; Al/SBA-15; Ajuste de pH.

**ABSTRACT:** Materials that can be applied in catalytic processes and operating as adsorbents are widely exploited by various industries. Among these materials, mesoporous molecular sieves are presented as the most promising material when it comes to processing of bulky organic molecules due to their large pore diameters in the range of 2-50 nm. In this work, the synthesis of a Al/SBA-15 was studied by the method of pH adjustment, evaluating the influence of synthesis for obtaining a Al/SBA-15 with high efficiency. From the analysis of X-ray diffraction (XRD), it was observed that increasing the pH of synthesis can end up destroying the structure. The results of adsorption and desorption of N<sub>2</sub> can be seen that all the isotherms are characteristic of mesoporous materials. By means of EDX analysis revealed that a pH of about 4 already provide materials with a high content of aluminum.

**KEYWORDS:** Molecular sieves; Al/SBA-15; pH Adjustment.



## 1. INTRODUÇÃO

Peneiras moleculares são definidas como sólidos porosos capazes de distinguir moléculas por suas dimensões e geometrias. Segundo classificação da IUPAC (IUPAC “manual of symbols and terminology”, 1978) as peneiras moleculares podem ser classificadas em função do seu tamanho de poro, sendo microporosas com poros menores que 2 nm, mesoporosas com tamanho de poro intermediário entre micro e macroporos na faixa de 2 nm a 50 nm e, por fim, as macroporosas com poros acima de 50 nm de diâmetro.

Na classe de materiais microporosos, encontram-se as zeólitas. É possível afirmar que as zeólitas são os catalisadores mais utilizados na indústria, sendo amplamente utilizados no refino de petróleo, petroquímica e em síntese orgânica para a produção de produtos químicos e de especialidade, em particular, quando se trabalha com moléculas de diâmetros menores que 1 nm. Diversas são as características que possibilitam a aplicação destes materiais em catálise, tais como a elevada área específica e estabilidade térmica, capacidade de adsorção, possibilidade de gerar sítios ácidos na sua estrutura, tamanhos de seus canais e cavidades que encontram-se no tamanho de interesse de muitas moléculas, e a complexidade da estrutura, que permite diferentes tipos de seletividade, ou seja, permite o direcionamento da reação catalítica para um produto desejado, evitando assim reações secundárias indesejáveis (Corma, 1997).

Apesar destas propriedades, as zeólitas se tornam inadequadas quando trabalha-se com moléculas orgânicas volumosas, pois o seu tamanho de poro restringe e limita-se a aplicação de pequenas moléculas. Portanto, a busca por materiais que pudessem suportar moléculas grandes, como hidrocarbonetos de alto peso molecular ou polímeros, ainda era necessária.

A primeira classe de materiais mesoporosos que foram relatados são conhecidos como família M41S. Eles foram relatados pela primeira vez em 1992 pela “Mobil Oil Corporation” (Kresge et. al., 1992), e os três principais membros dessa família são a MCM-41, que apresenta um arranjo hexagonal de poros, a MCM-48, que possui um sistema cúbico com canais interconectados e a MCM-50, com característica lamelar.

Desde a descoberta dos materiais mesoporosos da família M41S, houve um grande interesse no desenvolvimento de novos materiais com várias dimensões de poros e organização para aplicação em separação e catálise (Ruthstein et. al., 2003).

Entre os materiais mesoporosos, a SBA-15 tem despertado grande interesse no campo da catálise, devido a sua porosidade e alta estabilidade hidrotérmica proporcionada pela conectividade dos mesoporos com poros microporosos. Entretanto, materiais constituídos por pura sílica são de uso limitado para aplicações catalíticas devido à falta de sítios ativos (Lin et. al., 2011). A incorporação de um heteroátomo seria de grande interesse para a criação desses sítios ativos, e consequentemente, aplicação como suporte e catalisador.

Entretanto, a incorporação de alumínio em sílicas mesoporosas não é tão simples. O principal problema para a obtenção da SBA-15 contendo alumínio é que a síntese ocorre em pH baixo, de aproximadamente 1, em que o alumínio encontra-se somente na sua forma catiônica ( $Al^{3+}$ ), e assim, não pode ser inserido na estrutura da SBA-15. De uma maneira geral, a fácil dissociação das ligações Al-O-Si sob condição hidrotérmica ácida e a diferença entre as taxas de hidrólise do silício e alumínio, torna a inserção deste ainda mais difícil (Wu et. al., 2004; Gallo et. al., 2010; Selvam et. al., 2010).

Várias abordagens tem sido adotadas para desvendar alguns desses problemas causados pela diferença de reatividade para hidrólise e condensação do silício e alumínio. Os métodos de síntese direta, onde a fonte de alumínio é adicionada diretamente ao gel de síntese, podem proporcionar materiais com maior área específica e maiores volumes de poros, entretanto, devido ao baixo pH de síntese, este método apresenta uma elevada quantidade de alumínio extra rede (Ma et. al., 2010).

Um outro método, conhecido como método de ajuste de pH, tem-se apresentado bastante eficaz quando se trata da inserção de heteroátomos, como o alumínio, em materiais de sílica mesoporosa num meio fortemente ácido e com um elevado teor de alumínio na rede. Neste, a fonte de alumínio é adicionada à mistura de reação inicial em meio fortemente ácido ( $pH < 1$ ), tal como no caso da síntese direta; quando a mesoestrutura é formada, o valor do pH do sistema é ajustado para um pH



neutro de aproximadamente 7,5, seguido por um tratamento hidrotérmico onde uma grande quantidade de alumínio pode ser introduzida na rede da SBA-15 (Wu et. al., 2004).

O presente trabalho visa o estudo da influência do pH de síntese na incorporação do alumínio ao material mesoporoso do tipo SBA-15 através do seu ajuste, afim de se obter a estrutura de uma Al/SBA-15 com elevada eficiência, ou seja, com a presença de alumínio em sua estrutura.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

A Al/SBA-15 foi preparada utilizando copolímero tribloco, Pluronic P123, como direcionador orgânico de estrutura e Ortossilicato de Tetraetila (TEOS) como fonte de sílica. A fonte de alumínio utilizada foi o Hidróxido de Alumínio Hexahidratado ( $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), sendo também utilizado Hidróxido de Amônio para ajuste de pH e Fluoreto de Sódio.

Para a inserção do alumínio foi realizada uma adaptação da síntese citada em Ungureanu et. al. (2012). A relação Si/Al foi igual a 5. Nesta síntese o Pluronic P123 foi dissolvido em uma solução contendo 271 mL de água, 20 mL de HCl 37 % e Fluoreto de Sódio (NaF). Esta solução foi mantida em agitação até completa dissolução do polímero. Em seguida, foi adicionado 17 g de TEOS e esta solução foi deixada em agitação a 45 °C por alguns minutos, sendo adicionado, após um certo tempo, o Hidróxido de Alumínio Hexahidratado ( $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Essa mistura foi mantida em agitação a 45 °C por 1,5 horas, e após este tempo, a mistura foi separada em 3 grupos, colocada em autoclaves de teflon e levada ao banho termostatizado com fluxo de água para um envelhecimento inicial de 24 horas a 90 °C. Após o envelhecimento de 24 horas, o pH de cada grupo foi aumentado com a adição de Hidróxido de Amônio para 2, 4 e 8, sendo estes, correspondentes ao grupo 1, grupo 2 e grupo 3, respectivamente. Com o ajuste de pH, cada grupo foi colocado novamente em autoclaves de teflon e levado ao banho termostatizado para envelhecimento final de 24 horas a 90°C. O material obtido foi filtrado e lavado com água destilada. O produto final foi seco e calcinado a 600 °C por 5 horas com rampa de aquecimento de 2 °C/min.

A Tabela 1 apresenta as variações de pH que foram feitas em cada síntese.

**Tabela 1.** Variações de pH na síntese da Al/SBA-15.

Relação Si/Al	pH de Síntese	Nomenclatura
5	2	11ALS15G1
	4	11ALS15G2
	8	11ALS15G3

Os materiais obtidos foram caracterizados através de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDX) e Adsorção-Dessorção de Nitrogênio.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

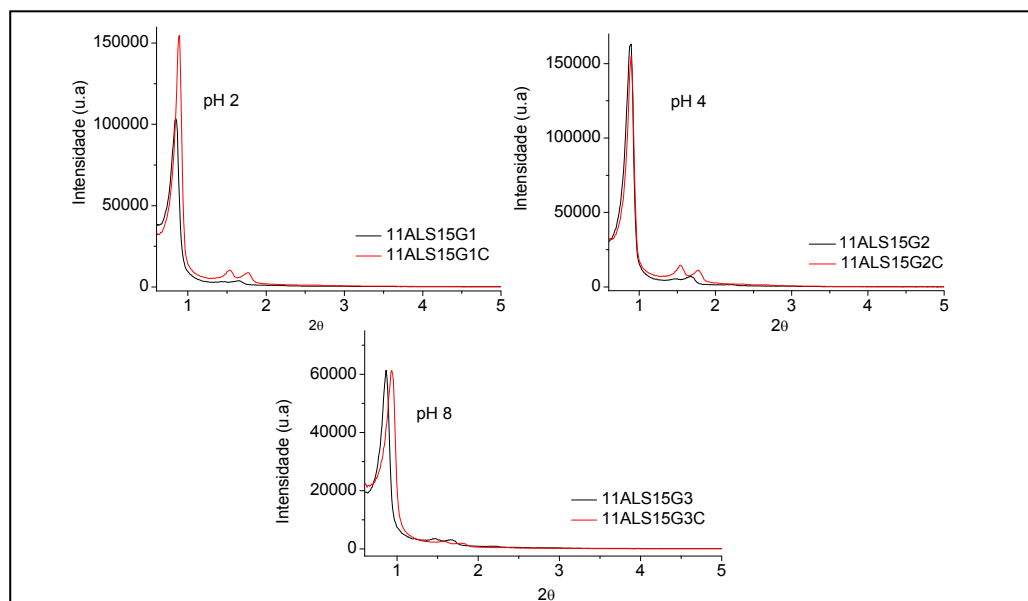
A fim de se estudar como o ajuste de pH pode influenciar na síntese da Al/SBA-15, foram realizadas diversas sínteses. As amostras aqui sintetizadas foram denominadas da seguinte maneira: 11ALS15Gx, onde o “x” significa o valor de ajuste de pH ao qual a síntese foi submetida, podendo este ser G1, G2 e G3 que correspondem a pH 2, pH 4 e pH 8, respectivamente. O índice C, significa amostra calcinada.

A Figura 1 apresenta todos os difratogramas de raios X das amostras antes e após o processo de calcinação.

Observa-se que todas as amostras apresentaram as três reflexões típicas do material mesoporoso do tipo SBA-15, indicando que, mesmo após a adição da fonte de alumínio e aumento de pH de síntese até 8, a estrutura hexagonal bidimensional e a ordenação do material foram mantidas.

Comparando-se os difratogramas, observa-se que não houve variações tão significativas com o aumento do pH, entretanto é interessante observar que a intensidade do pico correspondente a reflexão d(100) para as amostras calcinadas diminui à medida que o pH é aumentado. Isto indica que o método de ajuste de pH tem um impacto sobre a ordenação das mesoestruturas pré-

formadas. O fato de as intensidades dos picos estarem diminuindo pode ser explicado pelo alto pH de síntese em que as amostras são submetidas na segunda etapa do processo, principalmente para as com ajuste de pH para 8; já que, para a formação de uma estrutura bem organizada da SBA-15 se faz necessário um baixo pH de síntese.



**Figura 1.** Difratograma das amostras de Al/SBA-15 antes e após o processo de calcinação.

A Tabela 2 apresenta os valores das distâncias interplanares  $d$  no plano (100) e os parâmetros de rede ( $a_0$ ).

Para a determinação das distâncias interplanares  $d$  no plano (100) e os parâmetros de rede ( $a_0$ ), a metodologia consiste em se determinar a distância referente a este plano, obedecendo a lei de Bragg, como pode ser visto na Equação 1:

$$\lambda \text{ CuK}\alpha = 2 d(100) \sin \theta \quad (1)$$

Onde:

$\lambda \text{ CuK}\alpha$  – Comprimento de onda para o  $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ ;

$d(hkl)$  – Distância interplanar relativa ao plano (100).

Os valores de parâmetro de rede ( $a_0$ ) foram calculados utilizando a Equação 2:

$$a_0 = 2d(100)/\sqrt{3} \quad (2)$$

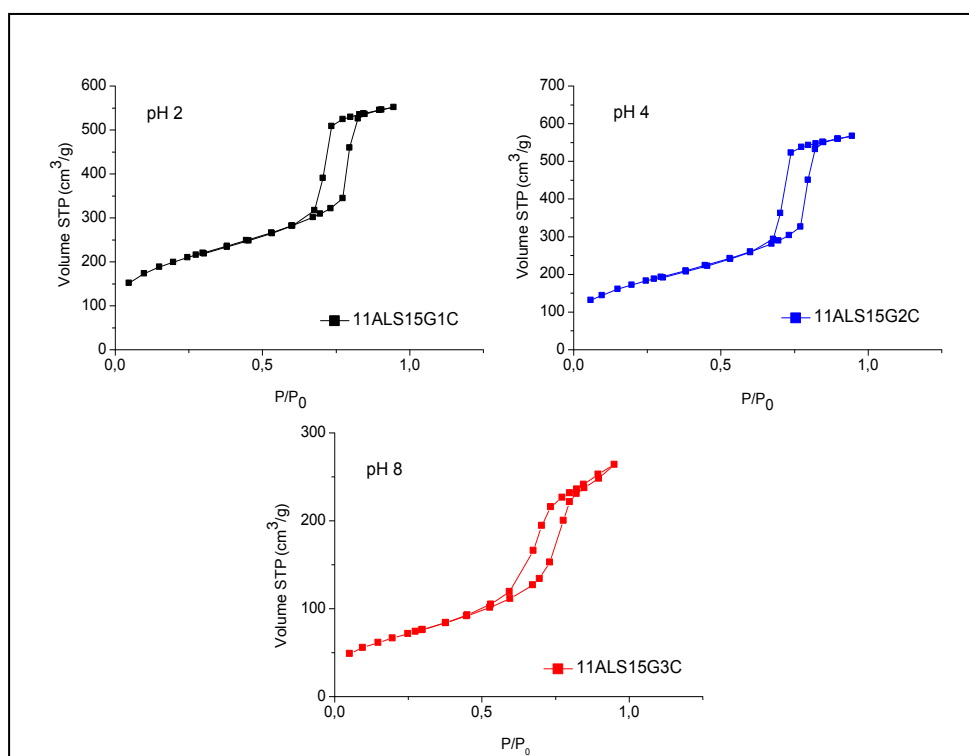
**Tabela 2.** Distâncias interplanares  $d$  no plano (100) e parâmetros de rede  $A_0$  das amostras de Al/SBA-15.

Amostra	$d_{100}(\text{\AA})$	$A_0(\text{\AA})$
11ALS15G1	104,17	120,29
11ALS15G1C	99,70	115,12
11ALS15G2	100,15	115,64
11ALS15G2C	98,69	113,96
11ALS15G3	101,88	117,65
11ALS15G3C	93,76	108,27

De uma maneira geral, após o processo de calcinação, todos os difratogramas mostraram um deslocamento do pico correspondente a reflexão d(100) para ângulos de  $2\theta$  maiores, isso se deve justamente a contração da estrutura do material, devido a condensação dos silanóis.

A Figura 2 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  das amostras de Al/SBA-15 calcinadas. Os valores de área e volumes de poros estão apresentados na Tabela 3.

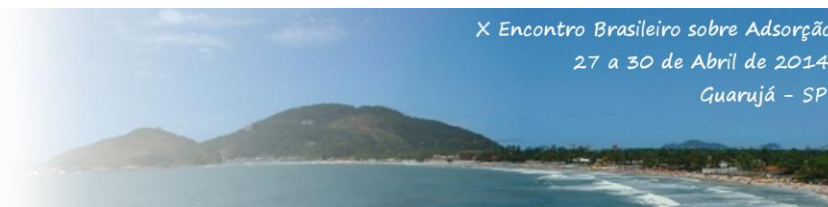
Observa-se que todas as isotermas apresentadas são características de materiais mesoporosos, sendo estas, isotermas do tipo IV com histerese do tipo H1. Também é observado que a medida que o pH de síntese é aumentado há um pequeno decréscimo nos valores de área BET do material.



**Figura 2.** Isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  das amostras de Al/SBA-15 calcinadas.

**Tabela 3.** Valores de Área Específica e Volume de Poros das amostras de Al/SBA-15.

Amostra	$A_{BET}(m^2/g)$	$A_{Externa}(m^2/g)$	$A_{Micro}(m^2/g)$	$V_{Micro}(cm^3/g)$
11ALS15G1C	694	399	295	0,084
11ALS15G2C	619	437	182	0,018
11ALS15G3C	242	224	18	-



O intuito em se estudar a influência do pH na síntese da Al/SBA-15 foi encontrar uma maneira eficiente de inserir o alumínio no material, proporcionando desta maneira, acidez, e, fazer com que este possa ser, posteriormente, aplicado como catalisador ácido em processamento de grandes moléculas. A Tabela 4 apresenta os resultados de EDX das amostras de Al/SBA-15, a partir do qual pode-se verificar a influência do aumento do pH de síntese na obtenção de um material com elevada eficiência, ou seja, com uma grande quantidade de alumínio em sua rede, e a relação Si/Al no produto final.

**Tabela 4.** Porcentagens dos elementos nas amostras de Al/SBA-15.

Amostra	Si (%)	Al(%)	Si/Al <i>Sólido</i>
11ALS15G1C	98,396	-	-
11ALS15G2C	89,552	9,180	9
11ALS15G3C	82,663	16,660	4

Pode-se observar que uma segunda etapa de envelhecimento com o aumento do pH é bastante favorável a incorporação de alumínio. Pelos resultados apresentados, observa-se que valores de pH abaixo de 4 não produzem materiais com alumínio.

## 4. CONCLUSÃO

Peneiras moleculares mesoporosas do tipo Al/SBA-15 com uma boa ordenação e organização estrutural foram sintetizadas. Mesmo após a inserção do alumínio a estrutura da SBA-15, todos os materiais de Al/SBA-15 mantiveram sua estrutura bem organizada. Os materiais mostraram uma contração da estrutura após passarem pelo processo de calcinação para remoção do direcionador orgânico.

Através do método de ajuste de pH foi possível sintetizar a Al/SBA-15 com uma boa quantidade de alumínio, sem que a área específica dos materiais apresentasse um elevado decréscimo; além disso, o fator pH apresentou-se como essencial para a incorporação do alumínio.

## 5. REFERÊNCIAS

CORMA, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 97, n. 6, p. 2373-2419, 1997.

GALLO, J. M.; BISIO, C.; GATTI, G.; MARCHESE, L.; PASTORE, H. O. Physicochemical Characterization and Surface Acid Properties of Mesoporous [Al]-SBA-15 Obtained by Direct Synthesis. **Langmuir**, v. 26(8), p. 5791-5800, 2010.

IUPAC manual of symbols and terminology, Pure Appl. Chem. 31 (1978).

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W.; VARTULI, J. C.; BECK J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v. 359, p. 710-712, 1992.

MA, J.; QIANG, L. -S.; WANG, J. -F.; TANG, X. -B.; TANG, D. -Y Effect of different synthesis methods on the structural and catalytic performance of SBA-15 modified by aluminum. **Journal of Porous Materials**, v. 18(5), p. 607-614, 2010.

RUTHSTEIN, S.; FRYDMAN, V.; KABABYA, S.; LANDAU, M.; GOLDFARB, D. Study of the Formation of the Mesoporous Material SBA-15 by EPR Spectroscopy. **J. Phys. Chem. B**, v. 107, p. 1739-1748, 2003.

LIN, S.; SHI, L.; CARROTT, M. M. L. R.; CARROTT, P. J. M.; ROCHA, J.; Li, M. R.; ZOU, X. D. Direct synthesis without addition of acid of Al-SBA-15 with controllable porosity and high hydrothermal stability. **Microp. And Mesop. Mat.**, 142, 562, 2011.

SELVAM, P.; KRISHNA, N. V.; VISWANATHAN, N. Architecting mesoporous AISBA-15: An overview on the synthetic strategy. **Journal of the Indian Institute of Science**, v. 90, 2, 2010.



UNGUREANU, A.; DRAGOI, B.; HUELA, V.; CACCIAGUERRA, T.; MELONI, T.; SOLINAS, V.; DUMITRIU, E. Effect of aluminium incorporation by the “pH-adjusting” method on the structural, acidic and catalytic properties of mesoporous SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 163, p. 51-64, 2012.

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. **Chemical Materials**, v. 16, p. 486-492, 2004.