

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO SBA-15 SUPORTADO COM Nb₂O₅

Fernando Rodrigo Dantas Fernandes^{1*}, Anne Gabriella Dias Santos¹, Luiz Di Souza¹,
João Maria Soares², Adriana Paula Batista dos Santos¹, Antonio Souza de Araujo³,
Pedro Jesús Maireles Torres⁴

¹Departamento de Química, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Campus
Universitário Central, Costa e Silva, Mossoró, RN 59610-090 Brasil

²Departamento de Física, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Campus
Universitário Central, Costa e Silva, Mossoró, RN 59610-090 Brasil

³Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus Universitário
Lagoa Nova, Natal, RN 59072-970 Brasil

⁴Departamento de Química, Cristalografia e Mineralogia, Faculdade de Ciência, Universidade
de Málaga, E-29071 Málaga, Espanha

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SBA-15 SUPPORTED WITH Nb₂O₅

ABSTRACT

The work aimed to synthesize mesoporous materials supported with niobium pentoxide, for subsequent application in biodiesel production. Thus, it was performed by impregnating the oxide during the synthesis process. In this work, the materials were characterized by X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy. The materials were successfully obtained, observed three diffraction peaks relating to the planes of diffraction characteristic mesoporous structure. However, the direct use of niobium oxide during synthesis cannot be feasible.

Keywords: Molecular sieves, SBA-15, support and niobium oxide.

* E-mail: fe.rodriigo@hotmail.com

INTRODUÇÃO

Diversos grupos de pesquisas em todo mundo vem propondo o uso de catalisadores heterogêneos,¹ no intuito de substituir os catalisadores homogêneos convencionais com o objetivo de reduzir os custos da produção de biodiesel, assim como os danos gerados pela produção, tornando-o competitivo em relação ao combustível fóssil. Nesta classe de catalisadores, óxidos, hidróxidos e alcoóxidos de metais alcalinos terrosos têm tido suas atividades catalíticas avaliadas na obtenção de biodiesel por transesterificação de triglicerídeos.³

Dentre os suportes inorgânicos mais empregados na última década, se encontram as peneiras moleculares mesoporosas a base de sílica, em virtude de suas importantes características, como elevada área superficial, diâmetro de poro ajustável e alta estabilidade térmica e hidrotérmica.² A maior estabilidade térmica e hidrotérmica faz do SBA-15 um dos materiais catalíticos mais promissores,³ assim como a sua estrutura mesoporosa unidirecional e seu elevado diâmetro médio de poros. Os seus mesoporos, ordenados hexagonalmente e interligados por microporos, possibilitam o alojamento ou a difusão de grandes moléculas, o que confere a este material uma vasta aplicabilidade na área de catálise e adsorção.^{4,5} Esta é normalmente sintetizada em meio fortemente ácido, utilizando o tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de sílica e o copolímero tribloco Pluronic P123 (EO20PO70EO20) como direcionador.⁶

Devido à ausência de sítios ativos nativos, a SBA- 15 apresenta baixa atividade catalítica.⁴ Em decorrência deste fato, diferentes metais vêm sendo impregnados na forma de óxidos neste suporte como meio de elevar a sua atividade catalítica.⁷ Dentre os óxidos que vem sendo estudados, encontra-se o óxido de nióbio, sendo o Brasil o maior produtor deste óxido que demonstra um caráter fortemente ácido,⁸ podendo ser utilizado para produção de biodiesel pelo processo de esterificação ou hidroesterificação. No entanto, este óxido puro é solúvel apenas no ácido fluorídrico, sendo desta forma, necessário a utilização de um suporte, o SBA-15, pelas características apresentadas anteriormente, adequadas para este fim.

Dois métodos de incorporação são utilizados: pós-síntese e síntese direta.⁹ A impregnação pós-síntese pode causar problemas não obtidos na inserção do óxido durante a síntese, como por exemplo, o processo de lixiviação e disposição do mesmo na superfície do

material e não dentro dos poros. No entanto, as condições de síntese deste suporte possui um pH muito baixo, o que favorece a formação catiônica e suprime as interações entre Si-OH e Nb-OH, o que dificulta a inserção do óxido durante a síntese.

Desta forma, estudos vêm sendo desenvolvidos, no intuito de se sintetizar um catalisador que tenha a inserção do pentóxido de nióbio, na estrutura do SBA-15,⁹⁻¹¹ pela modificação do pH de síntese e tempo de reação, dentre outras variáveis. Nesses estudos, foi constatado que a síntese está diretamente relacionada com o pH do gel da síntese.

Por haver muito que ser estudado, este trabalho tem como objetivo estudar a incorporação do Nb₂O₅ na SBA-15 durante a síntese, com o intuito de encontrar melhores condições de síntese para se obter um melhor catalisador e com maior percentual do pentóxido de nióbio, para então ser posteriormente utilizado no processo de produção de biodiesel.

MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra de SBA-15 foi sintetizada pelo método hidrotérmico. O procedimento de síntese foi seguido pelo método proposto por Zhao *et. al.*,¹² usando o copolímero tribloco P123 (EO20PO70EO20), ácido clorídrico 37 %, água destilada e o tetraetilortosilicato (TEOS), seguindo a seguinte proporção molar: 1,000 TEOS: 0,015 P123: 2,750 HCl: 166,0 H₂O. O processo de síntese começa com a dissolução do P123 na água destilada e no ácido clorídrico sob agitação e com temperatura entre 35 e 40 °C por 2 h. Após esse tempo, a fonte de sílica e o TEOS foram adicionados. O resultado da mistura foi mantido sob agitação e com a mesma temperatura por 24 h. Assim o gel obtido foi transferido para um autoclave de teflon revestida de ácido inoxidável, o qual foi colocado na estufa a 100°C e mantido a mesma temperatura por 48 h. Após esse tempo o material foi resfriado a temperatura ambiente, filtrado a vácuo e lavado com 50 ml de etanol PA. O material foi seco a temperatura ambiente por 48 h. A síntese do Nb₅₀SBA-15 foi realizada seguindo o mesmo procedimento acima, sendo a fonte de nióbio inserida juntamente com a fonte de sílica e a razão molar usada foi Si/Nb = 50. A técnica de calcinação foi empregada para remoção total do direcionador dos poros das peneiras moleculares mesoporosas. Para tanto, os suportes foram calcinados em atmosfera ambiente com aquecimento de 0,01 °C/min e temperatura ambiente a 550 °C, temperatura na qual foi mantida por 6 h.

As curvas termogravimétricas foram obtidas em um equipamento modelo TGA 50 da Shimadzu. Nas análises foram utilizadas aproximadamente 5 mg de material em um cadinho de platina, sendo as amostras submetidas a um aquecimento de 25 a 900 °C, com uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio com fluxo de 25 mL min⁻¹. Para verificar a obtenção da estrutura hexagonal típica da peneira molecular do tipo SBA-15, foi utilizada a técnica de difração de raios-X. Foi empregado o método do pó, sendo a amostra previamente pesada para então ser analisada.

Os difratogramas foram obtidos em um equipamento Rigaku modelo Mini Flex II utilizando radiações de CuK α , em uma voltagem de 30 k/V e corrente de tubo de 30 mA. A abertura da fenda foi de 0,15° e o feixe foi defasado em relação a amostra com velocidade de 2° min⁻¹ e passo de 0,02°, sendo os dados coletados em baixo ângulo em uma faixa de 2 θ de 0,5 a 5° e em alto ângulo de 10 a 80°.

As micrografias foram obtidas com o objetivo de observar morfologicamente a agregação do material sintetizado e a forma das partículas. Para tanto, foi utilizado o equipamento Philipps modelo XL30-ESEM. Para a realização da análise, a amostra foi depositada sobre uma fita adesiva de carbono fixada em um porta-amostra. Foram utilizadas ampliações de 1000, 5000 e 15000x para a obtenção das imagens.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises termogravimétricas foram realizadas nas amostras não calcinadas, com o intuito de encontrar as condições ideais para a calcinação dos materiais, de forma que todo o direcionador fosse removido da estrutura do material.

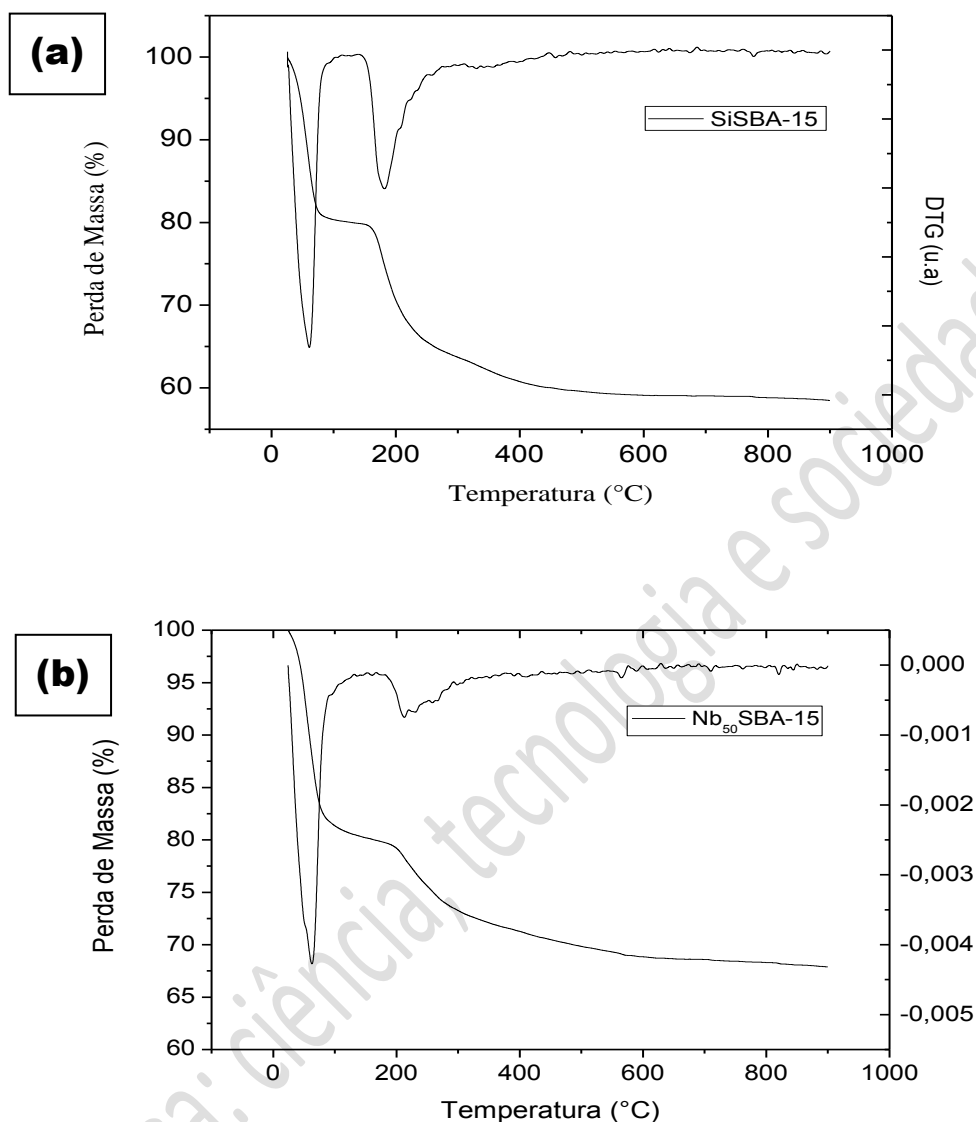


Figura 1. Curvas da TG e DTG das amostras (a) SBA-15 pura não calcinada e (b) Nb₅₀SBA-15 não calcinada.

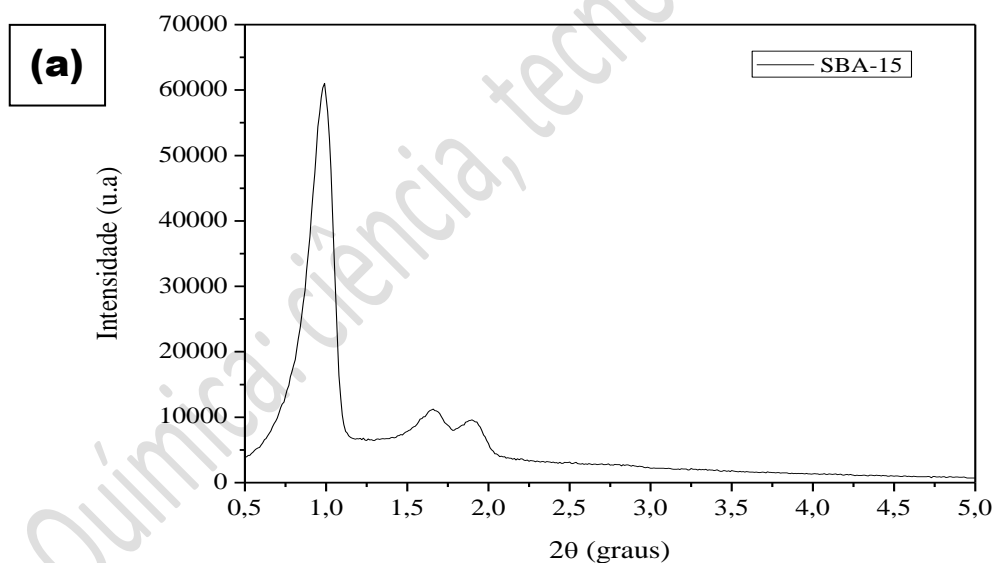
Pode-se observar na Figura 1, os gráficos das curvas da TG e DTG para as amostras de SiSBA-15 e Nb₅₀SBA-15, ambas não calcinadas. As curvas das amostras de SiSBA-15 e Nb₅₀SBA-15 apresentam três faixas de temperatura onde ocorrem perdas de massa, de acordo com o disposto na Tabela 1. As três perdas correspondem à saída de água fisissorvida do material, a decomposição do direcionador orgânico e a condensação de grupos silanóis, respectivamente.

Tabela 1. Dados Termogravimétricos do Nb₅₀SBA-15 e SiSBA-15.

Amostras	Faixa de temperatura (°C)			Perda de massa (%)		
	I	II	III	I	II	III
Nb ₅₀ SBA-15	25 - 126	126 - 326	326 - 604	19,2	8,0	3,75
SiSBA-15	25 - 116	116 - 251	251 - 600	19,9	14,6	5,4

Foram feitas medidas de DRX nas amostras calcinadas, a fim de identificar as estruturas dos materiais sintetizados.

Na Figura 2, podemos observar os difratogramas de raios-X, em baixo ângulo ($2\theta = 0,5$ a 5°) para as amostras SiSBA-15 e Nb₅₀SBA-15. Pode-se observar que as duas amostras apresentam os três picos de difração referentes aos planos de difração (100), (110) e (200), característicos de estrutura mesoporosa bidimensional com simetria P6mm, que representam a estrutura hexagonal de materiais do tipo SBA-15, o que demonstra que a estrutura foi preservada mesmo na impregnação realizada durante a síntese.



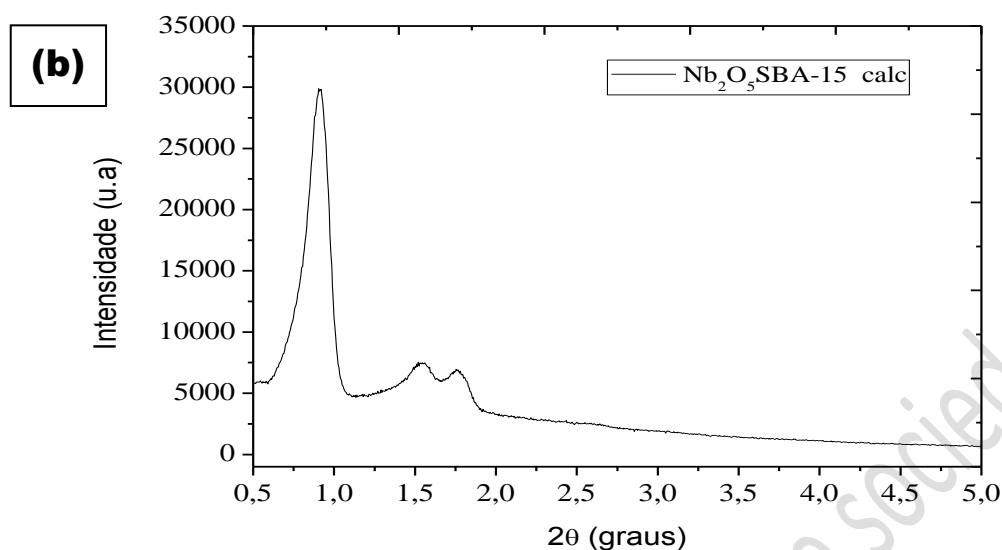


Figura 2. Gráfico do DRX em baixo ângulo das amostras (a) SiSBA-15 e (b) Nb₅₀SBA-15 calcinadas.

Entretanto, ao observarmos o pico principal, podemos verificar uma diferença considerável na intensidade (100%) entre as amostras, que pode ser atribuída à imobilização do óxido de nióbio que acontece através de um reação de condensação entre grupos OH de superfície do óxido de nióbio e grupos silanol na parede dos poros.⁹ Os parâmetros de rede do SiSBA-15 e Nb₅₀SBA-15 calcinados podem ser vistos na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades texturais das amostras sintetizadas.

Sólidos	d(100) (nm)	a ₀ (nm)
SiSBA-15	8,92	10,30
Nb ₅₀ SBA-15	9,60	11,08

Na figura 3, temos os difratogramas de raios-X para o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) e Nb₅₀SBA-15 calcinados. Podemos observar picos atribuíveis à fase hexagonal e monoclinica do Nb₂O₅ cristalino, sendo estas fases a TT, M e H. Para o gráfico do Nb₅₀SBA-15 calcinada, essas fases não foram observadas, no qual é visto uma estrutura amorfa, que pode estar relacionada com o tipo de interação existente entre a fonte de nióbio (oxalato de nióbio) e a estrutura do SBA-15.

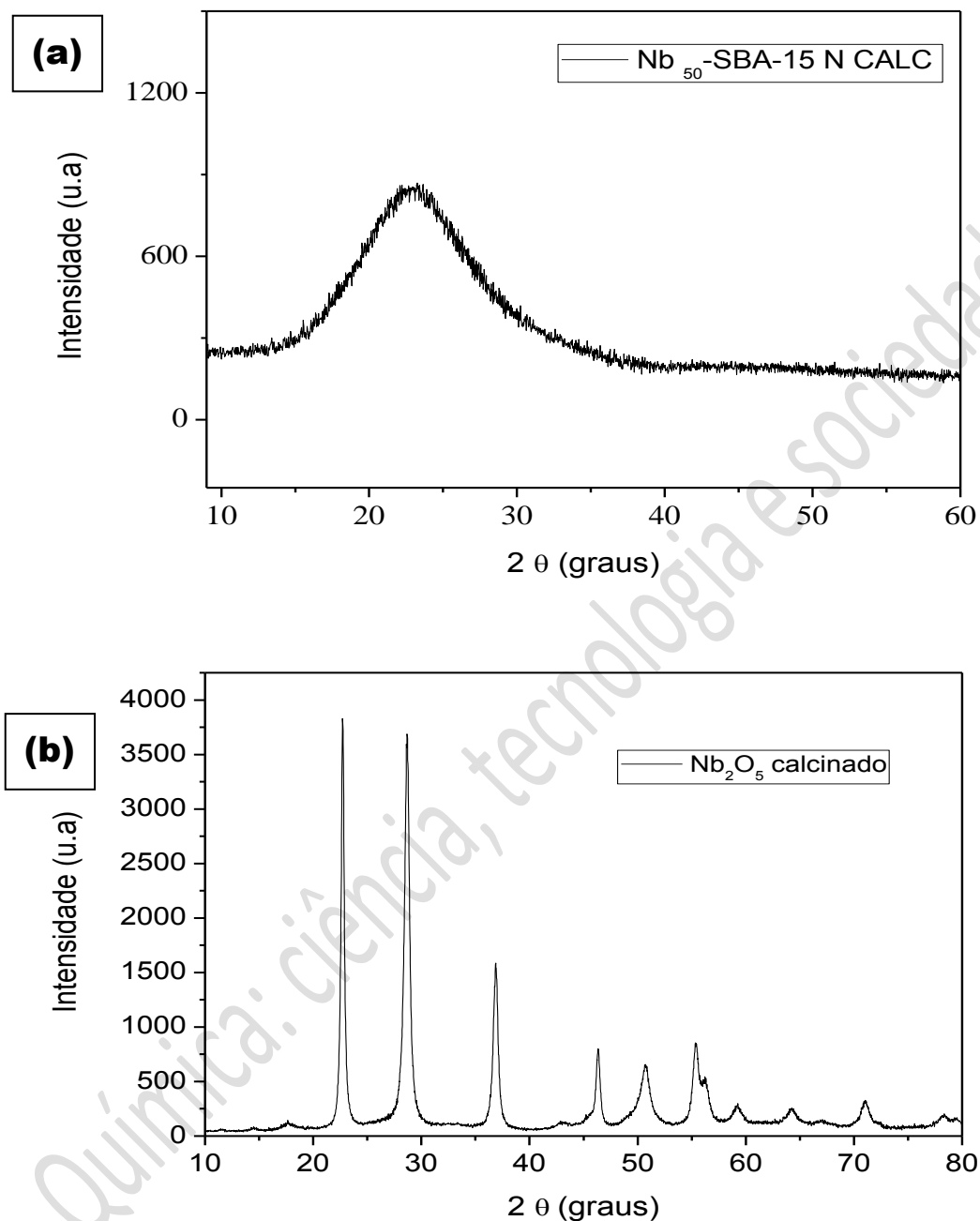


Figura 3. Gráfico do DRX em alto ângulo das amostras (a) $\text{Nb}_{50}\text{SBA-15}$ não calcinada e (b) Nb_2O_5 calcinadas.

As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas com o objetivo de observar a morfologia dos materiais sintetizados. Nas figuras 4 e 5 são mostradas as imagens do MEV com aproximações de 1000, 5000 e 15000 x para as amostras de SiSBA-

15 e Nb₅₀SBA-15, respectivamente. Podemos observar que as fibras de sílica com dimensões micrométricas são formadas a partir da adesão linear de nódulos de partículas sub-micrométricas, assim formando fibras não uniformes, dando o aspecto de “colares de contas entrelaçados”. Essas estruturas condizem com as encontradas na literatura,¹³ indicando ser provavelmente essa a fase correspondente à SBA-15. Se observarmos as imagens com aproximações de 15000 x para o SBA-15, pode-se notar uma estrutura similar a estrutura hexagonal do material, que corrobora com os resultados obtidos nas medidas de raios-X. Ao comparar o material com nióbio e o SBA-15 puro, pode-se observar que houve uma diminuição significativa no tamanho do cristalito deste, a qual pode ser atribuída a alguma interação química do pentóxido de nióbio com a estrutura do SBA-15, que resulta numa diminuição da organização estrutural da SBA-15.

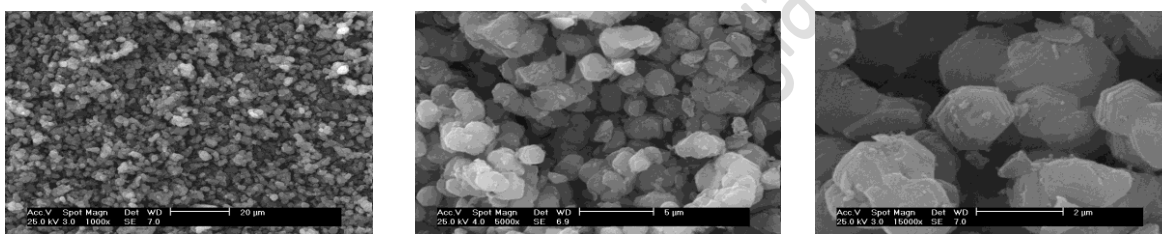


Figura 4. Imagens do MEV com aproximações de (a) 1000x, (b) 5000x e (c) 15000 x para o SiSBA-15.

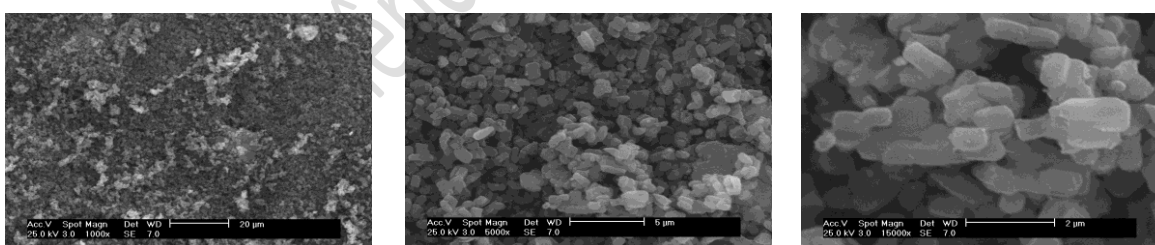


Figura 5. Imagens do MEV com aproximações de (a) 1000 x, (b) 5000 x e (c) 15000 x para o Nb₅₀SBA-15.

Estes resultados são coerentes com a diminuição do pico de maior intensidade e com a diminuição do tamanho de cristalito visto no MEV. Estes fatos mostram que a utilização direta do pentóxido do nióbio na síntese altera sensivelmente a estrutura final e a morfologia do catalisador, o que demonstra que a utilização direta do pentóxido do nióbio na síntese pode

não ser aplicável, sendo necessário outros tipos de fontes, que após calcinadas, resultem no pentóxido de nióbio.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- Através da análise térmica foi possível determinar a temperatura ideal para a calcinação dos materiais;
- Os materiais sintetizados apresentaram planos de difração (100), (110) e (200), característicos da estrutura mesoporosa bidimensional com simetria P6mm, sendo estas estruturas também confirmadas nas medidas de MEV;
- O material impregnado via síntese direta, apresentou resultados satisfatórios, apresentando medidas de DRX e MEV característicos destes materiais, porém, a utilização direta do pentóxido de nióbio na síntese pode não ser aplicável, o que implica na utilização de outros tipos de fontes de nióbio.

Agradecimentos

Os autores agradecem a ANP, PETROBRÁS E CNPQ pelo auxílio financeiro, ao laboratório de catálise e petroquímica da UFRN, ao laboratório de análises magnéticas e ópticas da UERN e a Universidade de Málaga pelas análises realizadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ONO, Y. *Journal of Catalysis*, 216, 406, 2003.
- [2] SONG, H.; ROUX, R. M.; HOEFELMEYER, J. D.; KOMOR, R.; NIESZ, K.; GRASS, M.; YANG, P.; SOMORJA, G. A. J., *Am. Chem. Soc.* 128, 3037, 2006.
- [3] LI, Y.; ZHANG, W.; ZHANG, L.; YANG, Q.; WEI, Z.; FENG, Z.; LI, C., *J. Phys. Chem. B* 108, 9739, 2004.
- [4] BACA, M.; ROCHEFOUCAULD, E.; AMBROISE, E.; KRAFFT, J.; HAJJAR, R.; MAN, P. P.; DAO, L.; GUOPING, C.; XINGYI, W., *J. Rare Earth* 26, 717, 2008.
- [5] HIYOSHI, N.; YOGO, K.; YASHIMA, T, *Micropor. Mesopor. Mat.* 84, 357, 2005.

- [6] ZHAO, D.; YANG, P.; HUO, Q.; CHMELKA, B.; STUEKY, G, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 3, 111, 1998.
- [7] TIMOFEEVA, M. N.; JHUNG, S. H.; HWANG, Y. K.; KIM, D. K.; PANCHENKO, V. N.; MELGUNOV, M. S.; CHESALOV, Y. A.; CHANG, J. S, Applied Catalysis A: General, 317, 1, 2007.
- [8] TANABE, K.; Catal. Today 8, 1, 1990.
- [9] SRINIVASU, P. C.; ANAND, S.A.; ARIGA, K., HALLIGUDI, S. B.; BALASUBRAMANIAN, V. V.; VINU, A. A. J. Phys. Chem. C,112,10130,2009.
- [10] SADANOBU, S.; YASUNORI, O. A.; MASAHIRO, S. A.; TSUNEJI, S. Applied Catalysis A: General, 365,261, 2009.
- [11] TREJDA, M.; TUEL, A. B.; KUJAWA, J. A, B.; KILOS, C.; ZIOLEK. M, Microporous and Mesoporous Materials, 110, 271, 2008.
- [12] ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; KIM, J.; HAN, Y.; STUCKY, G. D, Journal of American Chemical Society, 120, 6024, 1998.
- [13] KATIYAR, A.; YADAV, S.; SMIRNIOTIS, P.; PINTO, N. G., J. Chromatography A 1, 2006.