

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICAS MESOPOROSAS MODIFICADAS COMO POTENCIAL SOLUÇÃO PARA PROBLEMAS DE BIOENERGÉTICA

ULLMANN, Marcius Andrei¹ (IC); PAGANOTTO, Gian F. R.² (IC); PEREIRA, Vanda
Artifon¹ (IC); MARQUES, Ricardo² (IC)
Universidade Federal de Pelotas

CARREÑO, Neftalí Lenin Villarreal² (PQ)
Universidade Federal de Pelotas

¹Departamento de Química Analítica e Inorgânica – LMC/IQG. maullmann@hotmail.com

²Engenharia de Materiais – LMC/CDTec. nlv.carreno@yahoo.com.br

1. INTRODUÇÃO

No ano de 1836 Berzelius cunhou o termo “catálise” que, em grego, significa dissolução (Luna, F. J. *et al.*). O conceito moderno de catálise envolve um agente cuja finalidade é acelerar uma reação, não sofrendo, contudo, modificação de sua estrutura química. Para tanto, o catalisador diminui a energia de ativação do processo reativo, configurando-se numa via que transpassa a etapa lenta da reação não catalisada, que determina a sua velocidade.

Catalisadores heterogêneos são, comumente, sólidos que permanecem em uma fase distinta do sistema reacional e fornecem uma superfície (Atkins, P. *et al.*) ou um intrínseco sistema de dutos e canalículos (Martins, L. *et al.*) que promovem o encontro entre reagentes e facilitam as ligações químicas, aumentando a velocidade das reações. No caso de materiais mesoporosos, ordenados ou não, os sítios ativos encontram-se no interior dos poros e a aproximação forçada entre moléculas dos reagentes, ocorrida pela influência de fortes potenciais eletrostáticos existentes na face interna de canais e cavidades, acarreta o abaixamento da energia de ativação necessária ao fenômeno da catálise (Luna, F. J. *et al.*).

Este motivo conduz estes sólidos a serem considerados como alternativa interessante para estudos de modificações estruturais e permutas iônicas ou suporte a metais alcalinos e de transição, a fim de adquirirem atividade catalítica. Com isso, estas estruturas nano-organizadas podem intermediar reações em fase gasosa, como a decomposição de metano, controlando a atmosfera de carbono carvão formada durante o processo, (Carreño, N. L. V. *et al.*).

O interesse econômico acerca dos catalisadores mesoporosos de suporte surge pelo fato do Brasil possuir uma reserva relativamente abundante de gás natural, sendo que o metano é o principal constituinte dessa mistura (80-90 %) e é fonte de hidrogênio molecular, um dos principais meios energéticos alternativos da contemporaneidade (Oliveira, R. G. *et al.*). Além do que, uma região que possui uma zona rural com criação intensiva de gado e grande volume de produção arrozeira como Pelotas, poderia aproveitar os excrementos dos animais e a palha do arroz para produção de metano em processos de fermentação biológica em biodigestores (Zhang, R. *et al.*), com posterior geração de hidrogênio combustível pela decomposição do CH₄ com os sólidos já descritos.

Portanto, com a síntese de um suporte contendo metal de transição é possível o aprimoramento de processos de decomposição de CH₄ e é objetivo do presente trabalho a síntese e caracterização de um material mesoporoso, contendo em sua conformação estrutural o metal de transição Ni e contraíon o Li, que apresentem atividade em sítios básicos para reações de transesterificação,

decomposição ou interações com moléculas sonda para sensores de gases ou de humidade (outra aplicabilidade de interesse comercial).

2. METODOLOGIA

As preparações das microesferas de sílica mesoporosas seguiram a rota sol-gel, e o primeiro passo para a formação dos *clusters* agregados foi a dissolução do surfactante na quantidade calculada de água, levando em consideração a concentração mínima para a ocorrência de associação coloidal das micelas. Tal fenômeno ocorre na chamada concentração crítica micelar (Melo, R. A. A.) a qual é determinada para cada tipo de surfactante em função da concentração e temperatura do sistema. O Método utilizado foi uma modificação da síntese de Schumacher (Schumacher, K. *et al.*), ocorrendo a micelização do material mesoporoso (M^{n+} -SiO₂, onde M^{n+} = Li/Ni) em forma de partículas sólidas, precipitando no meio reacional líquido. A grande diferença desta síntese para aquela desenvolvida por Schumacher está no fato de haver a incorporação de níquel e lítio, numa razão SiO₂/(Li₂O+NiO) definida para as amostras de sílica num primeiro estágio de síntese (razão molar = 0; 40; 20 e 10) e uma impregnação de nitrato de lítio a 15 % (m/m) subsequente, na tentativa de aumentar a basicidade dos sólidos.

A obtenção de sólidos cerâmicos com micro ou mesoporosidade controlável, cuja modificação estrutural pode ser conseguida através de um par catiônico, incluído durante a síntese das sílicas, fornece propriedades catalíticas peculiares aos silicatos. A partir das espécies originárias do par supracitado e técnicas instrumentais tais como MEV, DRX, ICP-OES e TPR, informações sobre atividade catalítica e características físicas são investigadas, confirmadas ou refutadas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 fornece informações que confirmam a presença de Li e Ni nas amostras, quantificadas por espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado (ICP-OES). Sítios básicos são confirmados pelas quantidades quimissorvidas de CO₂ e esta capacidade depende da quantidade de metais incorporados ao suporte. O Li parece contribuir para a formação desses sítios, porém sua proporção é diretamente relacionada à quantidade de Ni.

Tabela 1. Propriedades químicas dos sólidos.

Amostra	Percentual de perda mássica* (%)	Quantidade Li (%)	Quantidade Ni (%)	Basicidade Total (μmol CO ₂ /g _{cat})
01 Li/Ni-SiO ₂	48,85	7,43 ± 0,21	--	292,97
11 Li/Ni-SiO ₂	50,36	11,93 ± 0,52	0,86 ± 0,01	472,77
21 Li/Ni-SiO ₂	48,47	11,69 ± 0,28	1,74 ± 0,02	577,34
31 Li/Ni-SiO ₂	49,40	8,68 ± 0,47	2,92 ± 0,01	564,72

* Após segunda calcinação.

A perda mássica percentual mostra que as amostras possuem porosidade, porém esta deve ser diminuta, pois esperavam-se perdas acima de 90 % para estes materiais.

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Figura 1) mostram que as esferas de sílica formaram-se e sua estabilidade depende da quantidade de níquel presente nas amostras, sendo tanto mais estáveis quanto

menor a quantidade de Ni. Existe, porém, uma tendência limítrofe (Tabela 1) para a qual a quantidade de Ni pode ser restringida sem afetar a eficiência do processo catalítico. O percentual limite, então, parece ser em torno de $1,74 \pm 0,02$ e ocorre quando a razão de $\text{SiO}_2/(\text{Li}_2\text{O}+\text{NiO})$ é ajustada em 20.

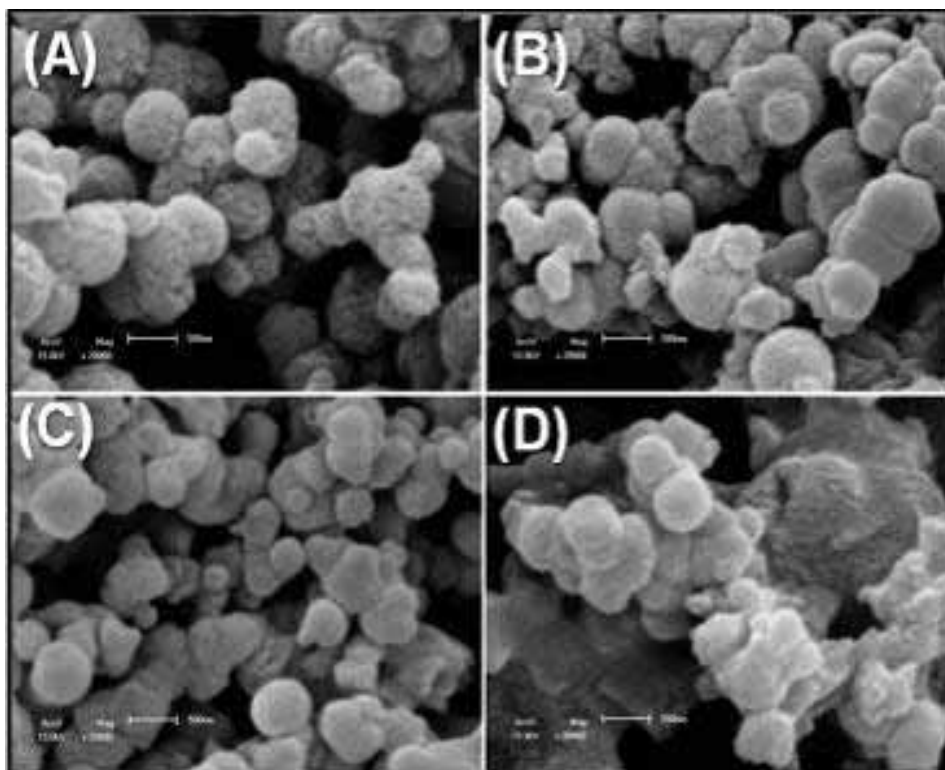


Figura 1. Amostras com magnificação de 500 nm de (A) 0l Li/Ni-SiO₂, (B) 1l Li/Ni-SiO₂, (C) 2l Li/Ni-SiO₂ e (D) 3l Li/Ni-SiO₂.

A atividade redutora das amostras é apresentada em termogramas e, além de confirmar o incremento na redução do material com a inclusão de maior quantidade de Ni, mostra que já antes da impregnação espécies de NiO ou Ni₂O₃ se reduzem. Algo do Li introduzido na primeira etapa também parece sofrer o processo descrito, sugerindo que há formação de óxidos mistos de lítio e níquel.

Suposições confirmadas pelos difratogramas de raios-X (DRX), realizados após as medida de TPR.

4. CONCLUSÕES

As evidências mostram que houve a formação das microesferas de sílica contendo os metais Li e Ni, conferindo basicidade aos sólidos e capacidade redutiva através das propriedades do níquel. As partículas possuem diâmetros entre 600 e 800 nm e porosidade nanométrica, possibilitando o controle das características químicas do arranjo através da razão molar entre o suporte e os metais introduzidos no sistema. Verifica-se uma tendência limite para a basicidade regida pela quantidade de níquel introduzida no sistema logo no início da síntese inorgânica dos sólidos.

Dessa forma prova-se que é possível a formação de sólidos básicos com potencial para produção de biocombustíveis e/ou como sensores para gases com propriedades antagônicas às dos sólidos, portanto, ácidos.

5. REFERÊNCIAS

- ATKINS, P.; PAULA, J. **Atkins: Físico-química**. Rio de Janeiro: LTC, 2004.
- CARREÑO, N. L. V.; NUNES, M. R.; GARCIA, I. T. S. et. al. Carbon-coated SnO₂ nanobelts and nanoparticles by single catalytic step. **Journal of Nanoparticles Research**, New York, v. 11, n. ?, p. 955-963, 2009.
- LUNA, F. J.; SCHUCHART, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.
- MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 2, p. 358-364, 2006.
- MELO, R. A. A. **Síntese e propriedades da peneira molecular mesoporosa MCM-41**. 2000. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, UFSCar, São Carlos, 2000.
- OLIVEIRA, R. G.; MARRECO, J. M. Natural gas power generation in Brazil: New window of opportunity? **Energy and Policy**, New York, v. 34, n. ?, p. 2371-2372, 2006.
- SHUMACHER, K.; GRÜN, M.; UNGER, K. K. Novel synthesis of spherical MCM-48. **Microporous and Mesoporous Materials**, New York, v. 27, n. ?, p. 202-203, 1999.
- ZHANG, R.; ZHANG, Z. Biogasification of rice straw with an anaerobic-phased solids digester system. **Bioresource Technology**, New York, v. 68, n. ?, p. 236-245, 1999.

6. AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro fornecido pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Rio Grande do Sul (FAPERGS) e ao Laboratório de Espectrometria Atômica da Universidade Federal de Santa Maria pelas análises por ICP-OES.