

Aluminato de ferro preparado pelo método sol-gel não-hidrolítico com utilização de um direcionador estrutural (CTAB).

Gustavo P. Ricci (PG)^{1*}, Émerson H. de Faria (PG)¹, Liziane Marçal (PG)¹, Shirley Nakagaki (PQ)², Zênis N. Rocha (PQ)³, Paulo S. Calefi (PQ)¹, Eduardo J. Nassar (PQ)¹, Katia J. Ciuffi (PQ)¹. e-mail: guricci@gmail.com

¹ Universidade de Franca, Av. Dr. Armando Salles Oliveira, 201 – Franca / SP – CEP 14404-600;

² Universidade Federal do Paraná, Laboratório de Bioinorgânica e Catálise – Curitiba / PR.

³ Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química – Salvador / BA.

Palavras-chave: Aluminatos, sol-gel não-hidrolítico, catálise heterogênea, oxidação catalítica.

Introdução

Novos catalisadores têm sido preparados eficientemente pelo processo sol-gel, e, no caso do nosso grupo de pesquisa, a rota não-hidrolítica tem destacado-se¹. Entretanto, por meio desta, muitos catalisadores obtidos têm apresentado baixa área superficial ($S_{\text{BET}} < 50 \text{ m}^2/\text{g}$); por isso, pretendemos aprimorá-la com a utilização de um surfactante (direcionador estrutural). Para tanto, utilizou-se o surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) na síntese de um aluminato de ferro (anteriormente, já havíamos preparado matrizes de alumina contendo íons metálicos suportados, mas sem a utilização de um direcionador estrutural²). O xerogel obtido por meio da secagem do gel à 100 °C (FeAlO-CTAB-100) foi tratado termicamente à 500 °C (FeAlO-CTAB-500) e caracterizado por análises térmicas (TG/DTA), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), medidas de fisissorção de N_2 (área superficial e diâmetro médio de poros) e quantificação de sítios ácidos de Brønsted (método da cicloexilamina). A atividade catalítica dos materiais foi avaliada em reações de epoxidação do *cis*-cicloocteno (utilizando H_2O_2 como oxidante).

Resultados e Discussão

O resultado das análises térmicas (TG/DTA) do FeAlO-CTAB-100 demonstrou uma perda inicial de massa (~ 25%) até 200 °C, a qual, provavelmente, envolveu a liberação de moléculas residuais de solvente, subproduto(s) da reação e/ou, também, de moléculas de água fracamente adsorvidas após a sua síntese (visto que ele é visualmente higroscópico). De 200 °C a 300 °C, uma perda de massa maior foi observada (~ 35%), a qual pode ser atribuída à eliminação do surfactante CTAB. O material perdeu massa até 650 °C, temperatura na qual se acredita que a pirólise e a oxidação de grupos residuais foram finalizadas.

Por meio dos espectros de absorção de IV, foi possível comprovar que o tratamento térmico à 500 °C possibilita a total eliminação do CTAB (ausência de bandas características do surfactante observadas no espectro do FeAlO-CTAB-100, tais como: 2918,

2850, 1470, 963 e 910 cm^{-1}). Além disso, foram observadas bandas características de vibrações da ligação Al–O nos espectros de ambos os materiais (região de 1200 cm^{-1} a 600 cm^{-1}), bem como bandas referentes à presença de moléculas de água (~ 3430 cm^{-1} e 1620 cm^{-1}), tal como era esperado devido ao caráter higroscópico dos materiais.

A área superficial (S_{BET}) apresentada pelo FeAlO-CTAB-500 foi de $284 \text{ m}^2/\text{g}$, consideravelmente superior à do mesmo material preparado sem CTAB ($S_{\text{BET}} = 38 \text{ m}^2/\text{g}$). O FeAlO-CTAB-500 também apresentou diâmetro médio de poros de 9 nm, o que indica que o material é mesoporoso, caráter igualmente observado em sua isoterma de adsorção, caracterizada como tipo IV (IUPAC).

Embora a área superficial do FeAlO-CTAB-500 seja significativamente superior à dos materiais preparados anteriormente sem surfactante, o resultado catalítico de epoxidação do cicloocteno apresentado por ele foi inferior: 6% após 24 horas, de forma que já obtivemos valores próximos a 75% sob as mesmas condições (proporção em mol Fe^{III} :cicloocteno: H_2O_2 de 1:100:500, temperatura de 50-55 °C). Tal fato é, provavelmente, explicado pela alta concentração de sítios ácidos de Brønsted na superfície do FeAlO-CTAB-500 (superior à dos anteriores), os quais podem levar à decomposição não-produtiva do H_2O_2 (observada visualmente devido à excessiva formação de bolhas no sistema reacional) quando são de caráter forte.

Conclusões

A utilização do surfactante aniônico CTAB aumentou, consideravelmente, a área superficial do aluminato de ferro preparado pela metodologia sol-gel não-hidrolítica. Todavia, pôde-se concluir que características morfológicas não influenciam nosso sistema catalítico tão diretamente. Assim, estudos mais aprofundados acerca da concentração de sítios ácidos de Brønsted e dos resultados catalíticos serão apresentados, focando o desenvolvimento do sistema catalítico em estudo.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, CAPES.

¹ Mutin, P. H; Vioux, A. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 582.

² Lima, O. J. de; Papacídoro, A. T.; Rocha, L. A.; Sacco, H. C.; Nassar, E. J.; Ciuffi, K. J.; Bueno, L. A.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. J. L. *Mater. Charact.* **2003**, 50, 101.