

Funcionalização de óxidos para obtenção de catalisadores suportados

Thais A. Valfré¹(IC), Débora M. Meira²(PG), Daniela Zanchet¹(PQ).

¹Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13083-970, Campinas – SP

²Instituto de Química, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13565-905, São Carlos – SP

Catalisadores, funcionalização, sílica, alumina.

Introdução

Uma abordagem promissora na obtenção de catalisadores heterogêneos mais eficientes tem sido a funcionalização da superfície de óxidos^{1,2,3}. Na funcionalização, agentes sililantes contendo grupos funcionais como $-NH_2$ e $-SH$ são utilizados para ancorar o precursor metálico (ex. $AuCl_4$). Uma vantagem da funcionalização é o maior controle do tamanho, morfologia e dispersão das nanopartículas metálicas incorporadas no suporte. Os objetivos para a primeira parte do projeto foram a síntese de sílica e alumina pelo método sol-gel, sua funcionalização com moléculas orgânicas contendo grupos funcionais nitrogenados e a quantificação do grau de funcionalização, implementando métodos como o colorimétrico da ninidrina^{4,5} e análises termogravimétricas (TGA).

Resultados e Discussão

Utilizou-se o processo sol-gel em condições ácidas para a síntese dos óxidos⁶. Como precursor da sílica tem-se o tetraetilortossilicato e como precursor da alumina o trisecbutilato de alumina. Para funcionalização² utilizou-se o agente sililante 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS) e tolueno seco como solvente. Os óxidos formados apresentaram áreas de 380 m²/g para a sílica e 300 m²/g para a alumina.

Análises de TGA foram realizadas para estimar a quantidade de APTMS incorporada no óxido. Para isso foram coletados dados das amostras funcionalizadas e não funcionalizadas (branco), e a diferença entre elas considerada nos cálculos. Os experimentos foram realizados em triplicata sendo apresentado o valor médio. De maneira geral, o perfil das curvas da alumina e da sílica funcionalizadas apresentaram semelhanças, com perda de massa mais significativa até 500 °C. Considerando a perda de massa abaixo de 100°C correspondendo a presença de umidade e acima de 100°C à eliminação do C,H e N da degradação do APTMS, foram obtidas as quantidades em mol de APTMS/g de catalisador para cada amostra, apresentadas na Tabela 1. Os resultados sugerem uma maior incorporação de APTMS na alumina. Análises utilizando um espectrômetro de massas acoplado à TGA estão sendo realizadas, para confirmar com precisão a faixa de temperatura na qual o APTMS é eliminado do suporte.

Foram realizadas análises complementares pelo método da ninidrina^{4,5}, que quantifica os grupamentos amino acessíveis. Como mostrado em 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

trabalhos anteriores⁷, esta técnica tem se mostrado bastante precisa na quantificação dos grupamentos amino. Os resultados são mostrados na Tabela 1 e de uma maneira geral apontam a mesma tendência identificada por TGA, que foi um maior grau de funcionalização na alumina. Entretanto, no caso da sílica, o valor obtido pelo método da ninidrina é significativamente inferior ao obtido por TGA. É importante ressaltar que a TGA detecta todas as moléculas de APTMS incorporadas, enquanto que a ninidrina irá reagir apenas com as moléculas com grupos amino disponíveis. Estudos adicionais por análise elementar de CHN e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) estão sendo realizados para confirmar a concentração de N nas amostras.

Tabela 1. Incorporação de APTMS em óxidos de alumínio e silício.

	Análise TGA (mol APTMS/g de catal.)	Método da Ninidrina (mol APTMS/g de catal.)
Sílica	$6,1 \times 10^{-4}$	$8,2 \times 10^{-5}$
Alumina	$9,7 \times 10^{-4}$	$9,8 \times 10^{-4}$

Conclusões

Pelos dados obtidos constatou-se que o APTMS possui maior afinidade para ligar-se à superfície da alumina nas condições usadas, uma vez que a funcionalização da alumina foi superior a da sílica. Experimentos de incorporação de precursores metálicos de ouro e platina estão em andamento para confirmar o impacto da funcionalização na carga do metal e na estabilidade dos catalisadores obtidos. Os catalisadores serão testados na reação de deslocamento gás-água.

Agradecimentos

Agradecemos à Profa. Liane M. Rossi pelas sugestões e apoio financeiro do CNPq (482865/2009-1) e PAPDIC-FAEPEX-UNICAMP. T.A.V. é bolsista PIBIC-CNPq e D.M.M é bolsista FAPESP.

¹Oliveira, R. L.; Zanchet, D.; Kiyohara, P. K. e Rossi, L. M. *Chem. European J.* **2011**, 17, 4626.

²Howarter, J. A. e Youngblood, J. P. *Langmuir* **2006**, 22, 11142-11147.

³Airoldi, C. e de Farias, R. F.; *Quim. Nova* **2000**, 23, 496.

⁴Shapilov, O. D.; Kayumov, V. G e Krashemyuk, A. I. *J. Anal. Chem.* **1983**, 38, 436.

⁵Taylor, I. e Howard, A. G. *Analytica Chim. Acta* **1993**, 271, 77-82.

⁶Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science*, Academic Press: New York, **1990**.

⁷Jacinto, M. J. (2010) “Desenvolvimento de Catalisadores Magneticamente Recuperáveis para reações de hidrogenação em fase líquida” – Tese de Doutorado, IQ- Universidade de São Paulo, 2010.