

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

NARA ANDRÉA DE OLIVEIRA

Síntese e Caracterização de Catalisadores de Níquel
Suportados em Sílica Mesoporosa Altamente Ordenada
para Hidrogenação de Óleos Vegetais

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
11/02/2008

Dedico este trabalho

aos meus pais, Gessy e Expedito,

aos meus tios, Maria Eunice e Dito,

Aos meus irmãos, Elsa e Jarbas,

ao meu sobrinho e afilhado Ramón.

Dedico aos meus queridos padrinhos,

Reclides e Virgílio.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos pela orientação deste trabalho.

À Prof^a . Dra. Lucildes Pita Mercuri pelo apoio para que este trabalho pudesse ser realizado.

Ao Instituto de Química e a seus Professores, pela orientação nas disciplinas necessárias à elaboração deste trabalho.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela bolsa concedida.

Aos funcionários da Secretaria da Pós-Graduação do IQ-USP pela atenção e esclarecimentos prestados (Cibele, Emiliano e Milton).

À Prof^a. Dra. Márcia Carvalho de Abreu Fantini do Instituto de Física - USP pelas medidas de difração de raios X a baixo ângulo.

Ao Prof. Dr. Flávio Machado de Souza Carvalho do Instituto de Geociências-USP pelas medidas de difração de raios X.

À Oxiteno S/A Indústria e Comércio pelas análises de adsorção de nitrogênio e área BET.

Às Prof^{as} e Dras. Thaís Vitória dos Reis e Creusa Fantin pelo apoio e incentivo nos ambientes de trabalho (Faculdade Oswaldo Cruz) e estudo (USP).

Aos amigos do LATIG – USP: Raquel, Renato, Luís Cides, Marco Logli, Carol, Dulce, Floripes e Cláudia pelo incentivo e apoio para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos do IF – USP, em especial, Silvana e Tereza.

À Priscila da Físico-Química pelo apoio, incentivo, informações, alegria e sorrisos.

NARA ANDRÉA DE OLIVEIRA

**Síntese e Caracterização de Catalisadores de Níquel
Suportados em Sílica Mesoporosa Altamente Ordenada
para Hidrogenação de Óleos Vegetais**

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre em Química
Analítica.*

Orientador: Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos

São Paulo

2008

Nara Andréa de Oliveira
Síntese e Caracterização de Catalisadores de Níquel Suportados em Sílica
Mesoporosa Altamente Ordenada para a Hidrogenação de Óleos Vegetais

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre em Química
Analítica

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____ - _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Profa. Dra. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

SUMÁRIO

RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xvi
Lista de Abreviaturas e Siglas	xviii

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1. Introdução	1
1.2. Objetivos	4
1.2.1. Geral	4
1.2.2. Específicos	4
2. CONSIDERAÇÕES GERAIS	5
2.1. Hidrogenação	5
2.2. Catalisadores	10
2.2.1. O catalisador heterogêneo	10
2.2.2. Tipos e classificação	11
2.2.3. Características do catalisador	11
2.2.4. Composição do catalisador	13
2.2.5. Preparação do catalisador	16
2.2.6. Alguns catalisadores de interesse	19
2.3. Materiais mesoporosos	20
2.4. Análise Térmica	26
2.4.1. Termogravimetria (TG) / Termogravimetria Derivada (DTG)	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1. Materiais	33
3.2. Etapas da preparação dos catalisadores	34
3.2.1. Síntese dos catalisadores SBA-15(Nix)	34
3.2.2. Síntese dos catalisadores FDU-1(Nix)	35
3.2.3. Calcinação	36
3.2.4. Redução	37
3.3. Métodos de Caracterização	39
3.3.1. Termogravimetria(TG) / Termogravimetria Derivada (DTG)	39
3.3.2. Difratometria de Raios X (DRX)	39
3.3.3. Espalhamento de raios X a baixo ângulo	40

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de sílicas mesoporosas suportadas com níquel para atuarem como catalisadores na hidrogenação de óleos vegetais. Foram escolhidas as sílicas mesoporosas ordenadas do tipo SBA-15 e FDU-1, sintetizadas a partir de TEOS como fonte de sílica e copolímeros triblocos como agentes direcionadores de estrutura em meio HCl. O $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi utilizado como fonte de metal, cuja solução aquosa com a concentração de níquel desejada foi adicionada à sílica antes da remoção do molde polimérico, originando os precursores dos catalisadores. Após a impregnação, as amostras foram submetidas à calcinação sob atmosfera de ar, gerando o precursor na forma de óxido que ao ser tratado com H_2 é reduzido Ni^0 , forma ativa do catalisador. As técnicas de termogravimetria, termogravimetria derivada, difração de raios X a alto e baixo ângulo, isothermas de adsorção de nitrogênio e absorção atômica foram empregadas para a caracterização destes materiais. A TG/DTG foi utilizada para a simulação das melhores condições de calcinação/redução. As amostras foram calcinadas em um forno tubular com controlador de temperatura. Os ensaios de DRX confirmaram a fase NiO após calcinação e a fase Ni^0 na redução, por termogravimetria. A difração por raios X, confirmou a presença da fase Ni^0 . Os resultados dos ensaios de difração de raios X a baixo ângulo indicaram que com teores de Ni de até 10%, não há modificação na estrutura dos materiais SBA-15 e FDU-1. As isothermas de adsorção de nitrogênio são do tipo IV, características de materiais mesoporosos. Os teores de níquel foram medidos por absorção atômica. Os valores de áreas superficiais dos materiais com 10% de Ni foram superiores a $300 \text{ m}^2/\text{g}$, sugerindo que tais materiais são promissores para prosseguir com os estudos e efetivamente testá-los como catalisadores na hidrogenação de óleos vegetais.

Palavras-chave: síntese de catalisadores, níquel, sílica mesoporosa, hidrogenação, óleos vegetais.

ABSTRACT

This work aimed at the synthesis and characterization of mesoporous silica supported with nickel to act as catalysts in the hydrogenation of vegetable oils. The SBA-15 and FDU-1 were chosen as mesoporous ordered silica types, synthesized from TEOS as a source of silica and triblock copolymers as molding agents of the structure in the presence of HCl. The $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was used as a source of metal, whose aqueous solution with the desired concentration of nickel has been added to the silica before the removal of mold polymer, forming the catalytic precursors. After impregnation, the samples were subjected to calcination under air atmosphere, creating the precursor in the oxidized form which being treated with H_2 is reduced to Ni^0 , active form of the catalyst. The TG techniques, thermogravimetric derived, X-ray diffraction at high and low angles, nitrogen adsorption isotherms, and atomic absorption spectrometry were used to characterize these materials. The TG / DTG were used for the simulation of best calcination / reduction conditions. The samples were calcined in a tubular oven with temperature controller. The DRX tests confirmed the NiO phase after calcination and Ni^0 phase in the reduction by TG. The SAXS results indicated that Ni levels up to 10% do not change the material structures such as SBA-15 and FDU-1. The nitrogen adsorption isotherms are the IV type, characteristics of mesoporous materials. The nickel levels were measured by atomic absorption spectrometry. Surface area values for materials with Ni10% were greater than $300 \text{ m}^2 / \text{g}$, suggesting that such materials are promising to proceed with the studies and test them effectively as catalysts in the hydrogenation of vegetable oils.

Keywords: catalytic synthesis, nickel, mesoporous silica, hydrogenation, edible oils.

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1: Tamanho relativo dos componentes de reação (BALAKOS;HERNANDEZ, 1997).	3
Figura 2.1: Catalisadores mássicos e suportados (TOPSOE, 2004).	10
Figura 2.2: DRX de amostra de SBA-15.	24
Figura 2.3: Imagens de TEM da amostra de SBA-15.	24
Figura 2.4: a) Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ e b) Distribuição de tamanhos de poros das amostras de SBA-15, submetidas a diferentes temperaturas de calcinação.	24
Figura 2.5: a) Imagem de TEM e b) Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ de uma amostra de FDU-1, obtida após tratamento hidrotérmico de 6h a 100°C em estufa.	25
Figura 2.6:Esquema representativo de um analisador térmico atual.	28
Figura 2.7:Demonstração dos perfis das curvas TG: a) TG isotérmica; b) TG quase isotérmica; c) TG dinâmica ou convencional (MATOS, 2004).	30
Figura 2.8:Curva TG (tracejada) e DTG (linha sólida) de uma reação de decomposição térmica que ocorre numa única etapa.	32
Figura 3.1:Síntese do Catalisador SBA-15(Nix), onde x = 3, 5, 10, 30 e 90%.	35
Figura 3.2: Síntese do Catalisador FDU-1(Nix), onde x = 3, 5, 10, 30 e 90%.	36
Figura 3.3: Tratamentos térmicos executados para os materiais SBA-15(Nix) e FDU-1(Nix).	38
Figura 3.4: Fluxograma das técnicas utilizadas na caracterização dos catalisadores sintetizados.	39
Figura 4.1: Fotos das amostras de SBA-15 e SBA-15(Nix).	43
Figura 4.2: Fotos das amostras de FDU-1 e FDU-1(Nix).	43
Figura 4.3: Foto das amostras dos catalisadores comerciais CatA, CatB, CatC e CatD.	43
Figura 4.4: Curvas TG / DTG do nitrato de níquel obtidas sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL/min), razão de aquecimento de 10°C/min, cadinho de Pt e massa de amostra de 20,13 mg.	45

Figura 4.5:	Sobreposição das curvas TG dos catalisadores A, B, C e D obtidas sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50mL/min), $\beta = 10^\circ \text{ C/min}$ até 1200°C, cadinho de Pt e massa de amostra de 80 a 100 mg de catalisador.	46
Figura 4.6:	Curvas TG / DTG simulação calcinação / redução da amostra SBA-15(Ni3%) - massa = 30,38 mg.	48
Figura 4.7:	Curvas TG / DTG simulação calcinação / redução da amostra SBA-15(Ni5%) - massa = 30,59 mg.	48
Figura 4.8:	Curvas TG / DTG simulação calcinação / redução da amostra SBA-15(Ni10%) - massa = 30,03 mg.	49
Figura 4.9:	Curvas TG / DTG simulação calcinação / redução da amostra SBA-15(Ni30%) - massa = 30,00 mg.	49
Figura 4.10:	Curvas TG / DTG simulação calcinação / redução da amostra SBA-15(Ni90%) - massa = 30,04 mg.	50
Figura 4.11:	Curvas TG / DTG simulação calcinação / redução da amostra FDU-1(Ni3%) - massa = 30,93 mg.	51
Figura 4.12:	Curvas TG / DTG simulação calcinação / redução da amostra FDU-1(Ni5%) - massa = 30,50 mg.	51
Figura 4.13:	Curvas TG / DTG simulação calcinação / redução da amostra FDU-1(Ni10%) - massa = 30,61 mg.	52
Figura 4.14:	Curvas TG / DTG simulação calcinação / redução da amostra FDU-1(Ni30%) - massa = 30,31 mg.	52
Figura 4.15:	Curvas TG / DTG simulação calcinação / redução da amostra FDU-1(Ni90%) - massa = 30,13 mg.	53
Figura 4.16:	Curvas TG / DTG – Redução 1 da amostra SBA-15(Ni3%) - m = 25,73 mg.	55
Figura 4.17:	Curvas TG / DTG – Redução 1 da amostra SBA-15(Ni5%) - m = 24,99 mg.	55
Figura 4.18:	Curvas TG / DTG – Redução 1 da amostra SBA-15(Ni10%) - m = 25,09 mg.	56
Figura 4.19:	Curvas TG / DTG – Redução 1 da amostra SBA-15(Ni30%) - m = 25,19 mg.	56
Figura 4.20:	Curvas TG / DTG – Redução 1 da amostra SBA-15(Ni90%) - m = 25,45 mg.	57

Figura 4.21: Curvas TG / DTG – Redução 1 da amostra FDU-1(Ni3%) - m = 25,48 mg.	57
Figura 4.22: Curvas TG / DTG – Redução 1 da amostra FDU-1(Ni5%) - m = 25,29 mg.	58
Figura 4.23: Curvas TG / DTG – Redução 1 da amostra FDU-1(Ni10%) - m = 25,21 mg.	58
Figura 4.24: Curvas TG / DTG – Redução 1 da amostra FDU-1(Ni30%) - m = 25,23 mg.	59
Figura 4.25: Curvas TG / DTG – Redução 1 da amostra FDU-1(Ni90%) – m = 25,20 mg.	59
Figura 4.26: Curvas TG / DTG – Redução 2 da amostra SBA-15(Ni3%) - m = 20,18 mg.	60
Figura 4.27: Curvas TG / DTG – Redução 2 da amostra SBA-15(Ni5%) - m = 21,61 mg.	61
Figura 4.28: Curvas TG / DTG – Redução 2 da amostra SBA-15(Ni10%) - m = 21,13 mg.	61
Figura 4.29: Curvas TG / DTG – Redução 2 da amostra SBA-15(Ni30%) - m = 22,14 mg.	62
Figura 4.30: Curvas TG / DTG – Redução 2 da amostra SBA-15(Ni90%) - m = 21,72 mg.	62
Figura 4.31: Curvas TG / DTG – Redução 2 da amostra FDU-1(Ni3%) - m = 21,17 mg.	63
Figura 4.32: Curvas TG / DTG – Redução 2 da amostra FDU-1(Ni5%) - m = 21,17 mg.	63
Figura 4.33: Curvas TG / DTG – Redução 2 da amostra FDU-1(Ni10%) - m = 20,49 mg.	64
Figura 4.34: Curvas TG / DTG – Redução 2 da amostra FDU-1(Ni30%) - m = 20,54 mg.	64
Figura 4.35: Curvas TG / DTG – Redução 2 da amostra FDU-1(Ni90%) - m = 20,95 mg.	65
Figura 4.36: Curvas TG / DTG – Redução 2 - CatA - m = 20,53 mg.:	66
Figura 4.37: Curvas TG / DTG – Redução 2 - CatB - m = 20,82 mg.:	66
Figura 4.38: Curvas TG / DTG – Redução 2 - CatC - m = 20,53 mg.:	67
Figura 4.39: Curvas TG / DTG – Redução 2 - CatD - m = 21,02 mg.:	67

Figura 4.40:	Difratogramas de raios x de amostras de SBA-15(Nix) calcinadas.	71
Figura 4.41:	Difratogramas de raios X de amostras de FDU-1(Nix) calcinadas.	71
Figura 4.42:	Difratogramas de raios X de amostras de SBA-15(Nix) reduzidas.	72
Figura 4.43:	Difratogramas de raios X de amostras de FDU-1(Nix) reduzidas.	72
Figura 4.44:	Difratograma a baixo ângulo da amostra SBA-15(Ni3%) sem calcinar.	76
Figura 4.45:	Difratograma a baixo ângulo da amostra SBA-15(Ni3%) calcinada.	76
Figura 4.46:	Difratograma a baixo ângulo da amostra SBA-15(Ni5%) sem calcinar	77
Figura 4.47:	Difratograma a baixo ângulo da amostra SBA-15(Ni5%) calcinada.	77
Figura 4.48:	Difratograma a baixo ângulo da amostra SBA-15(Ni10%) sem calcinar.	78
Figura 4.49:	Difratograma a baixo ângulo da amostra SBA-15(Ni10%) calcinada.	78
Figura 4.50:	Difratograma a baixo ângulo da amostra SBA-15(Ni30%) sem calcinar.	79
Figura 4.51:	Difratograma a baixo ângulo da amostra SBA-15(Ni30%) calcinada.	79
Figura 4.52:	Difratograma a baixo ângulo da amostra SBA-15 sem calcinar.	80
Figura 4.53:	Difratograma a baixo ângulo da amostra SBA-15 calcinada.	80
Figura 4.54:	Difratograma a baixo ângulo da amostra FDU-1(Ni3%) sem calcinar.	81
Figura 4.55:	Difratograma a baixo ângulo da amostra FDU-1(Ni3%) calcinada.	81
Figura 4.56:	Difratograma a baixo ângulo da amostra FDU-1(Ni5%) sem calcinar.	82
Figura 4.57:	Difratograma a baixo ângulo da amostra FDU-1(Ni5%) calcinada.	82
Figura 4.58:	Difratograma a baixo ângulo da amostra FDU-1(Ni10%) sem calcinar.	83
Figura 4.59:	Difratograma a baixo ângulo da amostra FDU-1(Ni10%) calcinada.	83
Figura 4.60:	Difratograma a baixo ângulo da amostra FDU-1(Ni30%) sem calcinar.	84
Figura 4.61:	Difratograma a baixo ângulo da amostra FDU-1(Ni30%) calcinada.	84
Figura 4.62:	Difratograma a baixo ângulo da amostra de FDU-1 sem calcinar.	85
Figura 4.63:	Difratograma a baixo ângulo da amostra de FDU-1 calcinada.	85
Figura 4.64:	Tipos de Isotermas de Adsorção (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).	87
Figura 4.65:	Tipos de Histerese (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).	88
Figura 4.66:	Isotermas de adsorção / dessorção de N ₂ de SBA-15 calcinado.	91
Figura 4.67:	Isotermas de adsorção / dessorção de N ₂ SBA-15(Ni3%) calcinado.	91
Figura 4.68:	Isotermas de adsorção / dessorção de N ₂ SBA-15(Ni5%) calcinado.	91
Figura 4.69:	Isotermas de adsorção / dessorção de N ₂ SBA-15(Ni10%) calcinado.	92
Figura 4.70:	Isotermas de adsorção / dessorção de N ₂ SBA-15(Ni30%) calcinado.	92
Figura 4.71:	Isotermas de adsorção / dessorção de N ₂ SBA-15(Ni90%) calcinado.	92
Figura 4.72:	Isotermas de adsorção / dessorção de N ₂ da amostra de sílica FDU-1 calcinada.	93

Figura 4.73: Isotermas de adsorção / dessorção de N ₂ da amostra FDU-1 (Ni3%) calcinada.	93
Figura 4.74: Isotermas de adsorção / dessorção de N ₂ da amostra FDU-1 (Ni5%) calcinada.	93
Figura 4.75: Isotermas de adsorção / dessorção de N ₂ da amostra FDU-1 (Ni10%) calcinada.	94
Figura 4.76: Isotermas de adsorção / dessorção de N ₂ da amostra FDU-1 (Ni30%).	94
Figura 4.77: Isotermas de adsorção / dessorção de N ₂ da amostra FDU-1(Ni90%)	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SMAO	Sílica mesoporosa altamente ordenada
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
TH	Tratamento Hidrotérmico
TEOS	tetraetilortosilicato
Φ_p	diâmetro de poro
m	massa (mg)
mL	mililitros
β	Razão de aquecimento
T	temperatura (°C)
T_f	temperatura final
T_{endset}	Temperatura final extrapolada
T_i	temperatura inicial
T_{onset}	Temperatura inicial extrapolada
TG/DTG	termogravimetria/ termogravimetria derivada