

Controle das propriedades morfológicas e estrutural do SAPO-11 mediante variação de precursores de Al e Si

Emerson B. Mogollón^{1*}, Jully M. Rios¹, Vitor A. Duarte¹, Pedro A. Arroyo¹,

ILaboratorio de catalise Heterogênea e Biocombustível (LCHBio) / Departamento de Engenharia Química / Universidade Estadual de Maringá, Paraná, Brasil.

**E-mail:pg54684@uem.br*

Resumo/Abstract

RESUMO - O hidrotratamento catalítico da biomassa sob pressão de hidrogênio pode ser considerado uma alternativa sustentável para a produção de biocombustíveis. Dentre os suportes catalíticos empregados nessas reações, destacam-se os silicoaluminofosfatos, como o SAPO-11. Contudo, as rotas de síntese desses materiais, bem como os reagentes utilizados, apresentam divergências na literatura. Neste trabalho, as peneiras moleculares SAPO-11 foram sintetizadas via processo sol-gel, seguido de cristalização hidrotermal, com o objetivo de avaliar as propriedades estruturais e morfológicas resultantes da utilização de diferentes fontes de alumínio (isopropóxido de alumínio e Catapal) e silício (TEOS e Aerosil 200). Os materiais obtidos foram caracterizados mediante Difractometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). As análises evidenciaram a formação de uma estrutura com geometria AEL nos materiais sintetizados com as combinações (isopropóxido de alumínio–Aerosil), (Catapal–TEOS) e (isopropóxido de alumínio–TEOS), sendo observada maior cristalinidade para a amostra (Catapal–TEOS) (95,1%), com predominância de partículas de morfologia cúbica. Além disso, a mistura (Catapal–Aerosil) apresentou uma estrutura composta por aluminofosfatos na fase tridimita. Os resultados demonstram que a combinação (Catapal–TEOS) exibe as melhores propriedades texturais e morfológicas para a síntese do SAPO-11, indicando seu potencial como suporte catalítico em reações de hidrotratamento.

Palavras-chave: Silicoaluminofosfatos, SAPO-11, Sol-gel, Precursores, Morfologia.

ABSTRACT - Among the catalytic supports used in such reactions, silicoaluminophosphates (SAPOs), particularly SAPO-11, stand out. However, the synthesis routes and reagents employed for these materials remain a subject of debate in literature. In this study, SAPO-11 molecular sieves were synthesized via sol-gel process followed by hydrothermal crystallization to evaluate the structural and morphological properties resulting from different aluminum (aluminum isopropoxide and Catapal) and silicon (TEOS and Aerosil 200) sources. The synthesized materials were characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). The analyses confirmed the formation of an AEL-type structure in materials synthesized with the following combinations: aluminum isopropoxide–Aerosil, Catapal–TEOS, and aluminum isopropoxide–TEOS. The Catapal–TEOS sample exhibited the highest crystallinity (95.1%) and a predominance of cubic-shaped particles. Additionally, the Catapal–Aerosil combination resulted in a structure composed of tridymite-phase aluminophosphates. These findings demonstrate that the Catapal–TEOS mixture possesses the most favorable textural and morphological properties for SAPO-11 synthesis, highlighting its potential as a catalytic support for hydrotreatment reactions.

Keywords: SAPO-11, silicoaluminophosphates, Sol-gel, Precursors, Morphology.

Introdução

As estruturas cristalinas de aluminofosfatos (AlPO_4) constituem sólidos cristalinos de interesse recente como suportes catalíticos em reações de hidrotratamento. Esses materiais apresentam uma conformação estritamente periódica de átomos de alumínio (Al) e fósforo (P) em posições tetraédricas. Sua distribuição atômica resulta em um material eletricamente neutro, devido aos estados de oxidação característicos desses elementos. No entanto, a funcionalização de sua superfície torna-se viável por meio da incorporação de heteroátomos na rede cristalina,

ocupando sítios tetraédricos. Esses elementos devem apresentar valências distintas em relação ao alumínio e ao fósforo, com o objetivo de induzir um desequilíbrio de cargas superficiais. Em geral, estruturas com excesso de carga negativa são neutralizadas por cátions de compensação, o que confere acidez ao material.

O primeiro procedimento para a síntese de silicoaluminofosfatos foi relatado por FLANIGEN et al (1). Desde então, diversas moléculas orgânicas foram avaliadas para formação de novas estruturas. Aminas orgânicas ternárias e quaternárias, como a dipropilamina (DPA) são

consideradas as mais relevantes para a cristalização da estrutura AEL (*Aluminophosphate-Eleven*) (1,2).

O estudo progressivo deste tipo de modificações abriu a possibilidade de novas estruturas com características ácidas e básicas interessantes. Recentemente, as pesquisas têm se focado no estudo dos silicoaluminofosfatos (SAPO). Estas estruturas são peneiras moleculares derivadas das estruturas AIPO e foram sintetizadas por meio da incorporação de átomos de silício (tetraivalente) na rede estrutural, formando uma distribuição de sítios ácidos comparável com a apresentada para os aluminofosfatos (2).

Entre a família SAPO(s), a SAPO-11 apresenta uma excelente atividade e seletividade para processos de hidrotratamento de parafinas. Isto é devido a suas propriedades únicas de poros unidirecionais e distribuição de acidez ajustável. Para a otimização deste tipo de reações, é importante o conhecimento dos sítios de acidez Brønsted e Lewis, que afetam diretamente a competição entre reações de hidrotratamento e o craqueamento de cadeias carbônicas. (3,4,5).

A geração de sítios ácidos na superfície do material é promovida pela substituição isomórfica de íons Si^{4+} por P^{5+} , criando um desequilíbrio de valências e, portanto, uma carga superficial negativa. Este mecanismo normalmente se denomina como SM2 (Si^{4+} para P^{5+}). Esta descompensação é superada pela incursão de íons H^+ dando lugar a um defeito estrutural com capacidade de doar prótons em uma reação de ataque nucleofílico sobre os carbocátions da molécula. Portanto, a substituição de íons é característica de um sítio de acidez Brønsted isolado. (1).

Além desse mecanismo, estudos posteriores evidenciaram que a incorporação do silício também pode acontecer por meio de substituições simultâneas de íons Al^{3+} e P^{5+} (1,2), levando a formação de ilhas de silício com características de carga neutra. Este mecanismo se denomina como SM3 (2Si^{4+} para um P^{5+} e um Al^{3+}).

Outra possibilidade seria uma substituição do Si^{4+} por Al^{3+} chamada como mecanismo SM1. Infelizmente, este processo formaria ligações Si-O-P, que são limitadas pela presença de cargas positivas superficiais. Não foram encontradas evidências da ocorrência deste tipo de mecanismo. Devido à ausência das ligações formados pela rota SM1, o entorno químico gerado pelo mecanismo SM3 deve estar acompanhado com substituições do tipo SM2, originando uma acidez de Brønsted com grupos superficiais Si-(OH)-Al. Esse tipo de conformação estrutural é formado na beira das ilhas e gera uma baixa quantidade de sítios ácidos fortes, embora seja possível obter uma distribuição ampla de sítios ácidos devido a $\text{Si}-(\text{O}-\text{Al})_n (\text{O}-\text{Si})_{4-n}$, onde n varia entre 1 e 3. (2).

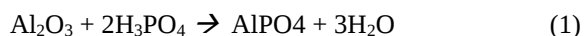
O desenvolvimento das estruturas baseadas em AIPO depende de vários fatores, entre os quais destacam-se o template orgânico, as fontes de: silício, alumínio e fósforo, o tempo de reacional, entre outros. Os parâmetros que

influenciam diretamente nas sínteses dos silicoaluminofosfatos SAPO são:

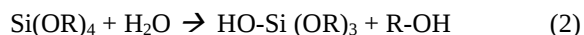
- Composição da mistura reacional;
- Ordem de mistura dos reagentes;
- pH do meio;
- Tempo de mistura dos reagentes;
- Tempo de cristalização;
- Temperatura e tempo do tratamento hidrotermal.

Estas peneiras sintetizadas mantêm o template orgânico ocluído. Assim, é necessária uma calcinação em uma corrente gasosa inerte com o objetivo de assegurar uma completa de remoção do agente orgânico via pirólise e combustão.

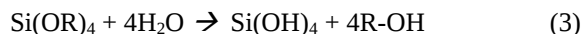
A Equação 1 apresenta o mecanismo de condensação do alumínio e do fósforo e a posterior cristalização para a formação do AIPO_4 :



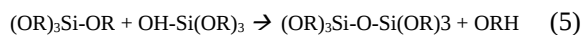
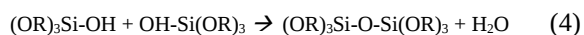
A formação das estruturas em solução aquosa é determinada pelo processo sol-gel. Neste mecanismo de síntese utilizam-se alcóxidos como fonte de silício para preparação de um coloide (6). O referido alcóxido é hidrolisado formando intermediários alcóxi- e hidroxí-, para posterior condensação e obtenção do óxido como produto, conforme é mostrado na Equação 2:



Quando a hidrólise está completa, todos os grupos -OR são substituídos por grupos -OH e o ácido ortossilícico é formado, de acordo com a Equação 3:



Finalmente, as Equações 4 e 5 apresentam a união de moléculas parcialmente hidrolisadas (reação de condensação):



A água e o álcool correspondente são subprodutos da reação de condensação. Nesta reação, diversas moléculas podem unir-se em um processo de polimerização produzindo oligômeros, que são moléculas de tamanho intermediário (maiores que um monômero, porém menores que uma macromolécula).

O efeito das fontes de silício e alumínio para a síntese do suporte SAPO-11 ainda não foi completamente elucidado e são encontradas divergências na literatura. Existe uma

mudança significativa de propriedades morfológicas e estruturais do material ao comparar-se trabalhos de diversos autores (7,8,9,10,11). É importante ressaltar que a presença de fases amorfas limita a formação de sítios ácidos estáveis para serem utilizados em reações de hidrotratamento.

Portanto, o objetivo deste trabalho é avaliar a influência de diferentes fontes de silício (TEOS e Aerosil 200) e alumínio (isopropóxido de alumínio e catapal a) na síntese do suporte SAPO-11 por meio do procedimento de cristalização e tratamento hidrotermal a pressão autógena, a fim de identificar a estruturas cristalina e as propriedades morfológicas mais estáveis para serem usadas como suporte de catalisadores em reações de hidrodesoxigenação.

Experimental

Síntese do suporte SAPO-11

O suporte silicoaluminofosfato (SAPO-11) foi sintetizado por meio da cristalização hidrotermal. O material foi preparado de acordo com o procedimento apresentado por FLANIGEN et al (1). A fórmula (6) apresenta a composição molar com uma razão Si/Al=0.05.

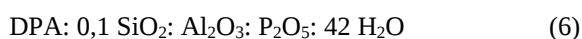


Tabela 1. Reagentes e composição molar estequiométrica na síntese de peneira molecular SAPO-11

Composto	Fonte do Reagente	Composição molar ^a
Alumínio	Isopropóxido de alumínio Catapal a	0,02
Silício	Aerosil 200 Tetraetilortosilicato (TEOS)	0,49
Fósforo	Ácido orto-fosfórico (H ₃ PO ₄)	0,49
Template	n-Dipropilamina	0,24
Água	Deionizada	10,2

^a: As composições foram calculadas tomando como base a somatória do número de moles de Al, P e Si, onde $X_{\text{Al}} + X_{\text{Si}} + X_{\text{P}} = 1$

Os materiais reagentes tanto de silício quanto de alumínio na síntese são apresentados na Tabela 1. Em um processo convencional de síntese, dissolve-se 5,09 g de ácido fosfórico (Dinâmica Química Contemporânea; 95%) em 15,9 mL de água deionizada. Posteriormente, adiciona-se a fonte de alumínio - Catapal ou Isopropóxido de alumínio (Acros Organics; 98%) sob agitação mecânica moderada (20 rpm) por 1 hora. A seguir, acrescenta-se o composto orgânico dipropilamina (Aldrich; 99%), seguido da fonte de silício - Aerosil ou TEOS (Aldrich; 98%), com um intervalo de 2 horas entre cada composto para assegurar uma boa dissolução. Todos os passos anteriores foram realizados sob uma temperatura constante de 20 °C.

A mistura homogênea foi transferida para uma autoclave de inox revestida internamente com teflon para realização do processo hidrotermal (com pressão autógena) a 200 °C durante 24 horas. Finalmente o material foi lavado com água deionizada e secado a 120 °C por 12 horas. Com o intuito de eliminar o composto template (DPA), o material foi calcinado a 600 °C por 4 horas e com uma velocidade de aquecimento de 2 °C/min.

Os suportes SAPO-11 sintetizados foram nomeados como (Catapal – TEOS); (Catapal – Aerosil); (Isopropóxido – TEOS) e (Isopropóxido – Aerosil), onde o primeiro reagente corresponde a fonte de alumínio e o segundo a fonte de silício, respectivamente.

Caracterizações dos suportes SAPO-11

Os suportes foram caracterizados por Difractometria de raios X utilizando um difratômetro (Shimadzu, modelo XRD 6000). com um tubo de cobre e filtro de níquel, radiação Cu-K α (1,54Å), velocidade de varredura de 0,5 ° min⁻¹ de 5° a 35° 2 θ , 40 kV e 30 mA. As fendas utilizadas foram de 0,5 ° (divergência), 0,5° (espalhamento) e de 0,30 mm (recepção). O análise foi realizado no laboratório LATI do departamento de engenharia química da UEM.

A porcentagem de cristalinidade foi determinada por meio da soma das áreas dos picos característicos, dividido pela soma das áreas dos mesmos picos da amostra padrão, conforme apresentado na equação (7). Este padrão se considera como uma cristalinidade de 100%.

$$\% \text{ Cristalinidade} = \frac{\sum \text{Área dos picos (amostra sintetizada)}}{\sum \text{Área dos picos (amostra padrão AEL)}} \quad (7)$$

A morfologia foi determinada por imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Para tal fim foi usado microscópio (JEOL modelo JEM-1400). Inicialmente, uma pequena quantidade de suporte foi suspensa em álcool isopropílico. Posteriormente a suspensão foi deixada por uma hora em ultrassom. Além disso foram analisadas imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens foram obtidas utilizando um microscópio Shimadzu SuperScan SS-550.

As amostras foram previamente aderidas em porta-amostra de alumínio utilizando uma fita adesiva dupla-face condutora. Ambas as análises são feitas no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM).

Resultados e Discussão

Na figura 1, são apresentados os difratogramas normalizados dos suportes sintetizados junto com o padrão para estruturas AlPO-11. É possível observar que o material (Isopropóxido - Aerosil) e (Catapal - TEOS) apresenta a mesma distribuição de picos característicos do padrão. Sua

estrutura cristalográfica é representada por uma estrutura 1-Dimensional AEL com uma simetria ortorrômbica e grupo espacial Imma (#74). Essas características são próprias de materiais $[Al_{20}P_{20}O_{80}]$ (11,12,). Por conseguinte, o mecanismo de condensação da fonte de alumínio na estrutura $AlPO_4$ e a posterior incorporação dos átomos de alumínio na estrutura cristalina foi eficiente para os parâmetros de sínteses estabelecidos.

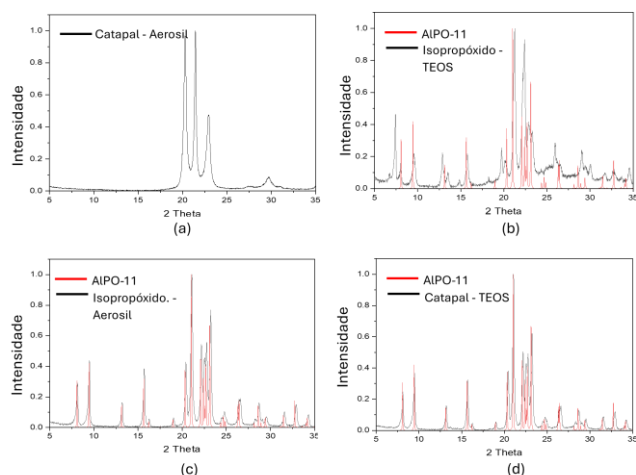


Figura 1. Difratometria de raios X: a) Catapal - Aerosil; b) Isopropóxido - TEOS; c) Isopropóxido - Aerosil; d) Catapal - TEOS

Além disso, na Tabela 3 são exibidas as porcentagens de cristalinidade relativa. Observa-se que o maior valor se obtém com o suporte Catapal – TEOS (95,1%) seguido do suporte Isopropoxi – Aerosil (93,5 %).

Tabela 2. Cristalinidade relativa com estrutura AEL

Suporte	Porcentagem %
Catapal - Aerosil	-
Isopropóxido - TEOS	72,1
Isopropóxido – Aerosil	93,5
Catapal – TEOS	95,1

O difratograma do suporte Isopropóxido – TEOS também evidenciou a presença de picos característicos. Contudo, houve um proeminente deslocamento para menores ângulos 2 theta, gerando um aumento na distância média das ligações T-O-T e, portanto, uma diminuição no parâmetro de célula (13). Essa modificação estrutural gerou uma cristalinidade relativa de 72,1%. Este comportamento pode ser atribuído a uma hidrólise incompleta do TEOS, limitando a quantidade de átomos de silício incorporados na estrutura cristalina $AlPO_{11}$.

O suporte Catapal- Aerosil não apresentou os picos característicos da estrutura AEL. Porém, sua estrutura foi identificada como $AlPO_4$ em fase tridimita, sendo similar a estrutura apresentada pelo óxido de silício (SiO_2) (14). Essa fase tem uma simetria hexagonal com grupo espacial

$P6_3/mmc$ (#194) (15). O comportamento anterior é justificado devido os aluminofosfatos apresentarem as mesmas transformações polimórficas que o óxido de silício. Assim, a estrutura $AlPO_4$ existe em forma quartzo (como berlinita), tridimita e cristobalita (16). Cada uma dessas formas pode ser preparada por vários métodos. A fase tridimita é gerada por aquecimento a uma temperatura menor que 300 °C do aluminofosfato formado após reação entre a fonte de alumínio (catapal) e o ácido fosfórico.

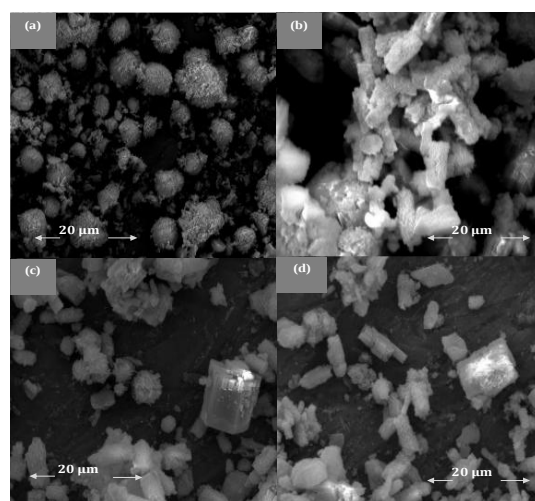


Figura 2. Microscopia eletrônica de Varredura: a) Catapal - Aerosil; b) Isopropóxido - TEOS; c) Isopropóxido - Aerosil; d) Catapal - TEOS

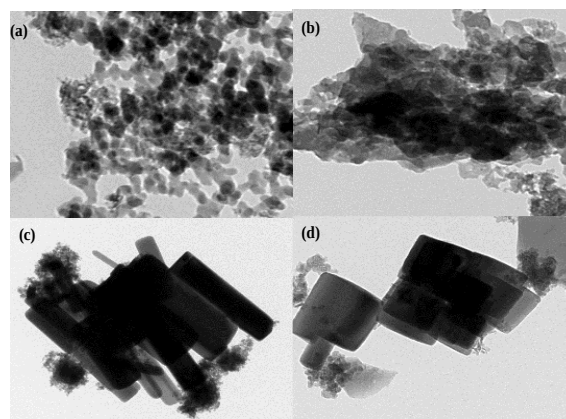


Figura 3. Microscopia eletrônica de transmissão: a) Catapal - Aerosil; b) Isopropóxido - TEOS; c) Isopropóxido - Aerosil; d) Catapal - TEOS

Na figura 2 são apresentadas as imagens tomadas pela microscopia eletrônica de varredura. Os suportes (Isopropóxido-Aerosil) e (Catapal-TEOS) evidenciaram a formação de estruturas cristalinas cúbicas de tamanhos regulares, com tamanhos que variam entre 0,5-5 µm. Esses resultados são similares aos reportados em estudos recentes (17,18). Por outra parte o suporte (catapal-aerosil) apresentou partículas pseudoesféricas representativas da estrutura $AlPO_4$ tridimita (15). Em relação ao suporte

(Isopropóxido-aerosil), evidenciou-se uma alta quantidade de material amorfo de aluminofosfatos, conforme foi evidenciado previamente nas análises de Difractometria de raios X.

Na Figura 3, apresentam-se as microscopias eletrônicas de transmissão (MET). As imagens revelam características em escala nanométrica, incluindo a estrutura cristalina, porosidade e organização atômica (13). Os materiais sintetizados via (Catapal-Aerosil) e (Isopropóxido-TEOS) exibem fases secundárias, consistentes com a formação de AlPO_4 amorfo e cristais de SiO_2 . Tais defeitos estão diretamente associados à incorporação heterogênea de silício na rede de aluminofosfato, resultando em domínios amorfos que degradam a ordenação cristalina, um fenômeno amplamente documentado na literatura (19). Em contraste, as amostras (Isopropóxido-Aerosil) e (Catapal-TEOS) demonstram morfologia cristalina homogênea, com contornos bem definidos e ausência de impurezas. Essa diferença é quantificada pelos perfis de DRX, que registram intensidade 40% superior nos picos característicos da fase AEL, confirmando a superioridade desses métodos de síntese. Implicações catalíticas: A formação de SiO_2 amorfo nos sistemas [Catapal-Aerosil] reduz a acessibilidade aos sítios ativos, enquanto a alta cristalinidade dos materiais [Isopropóxido-Aerosil] correlaciona-se com uma vida útil 2,3 vezes maior em testes de hidrotratamento (20).

Conclusões

A síntese das peneiras moleculares SAPO-11 foi realizada por processo sol-gel e posterior tratamento hidrotermal. As misturas (Isopropóxido – Aerosil) e (Catapal – TEOS) geraram partículas cristalinas regulares. A mistura (catapal-Aerosil) gerou estruturas AlPO_4 em fase tridimita. Os resultados evidenciam que a mistura (Catapal – TEOS) tem potencial como suporte para catalisadores em reações de hidrotratamento devido à alta porcentagem de cristalinidade. Esses resultados são de vital importância para seu uso posterior como suportes catalíticos em processos de hidrotratamento de ácidos graxos visando a produção de biocombustíveis.

Agradecimentos

Agradecimento a fundação araucária e ao programa NAPI.

Referências

As referências bibliográficas devem ser inseridas no texto em números arábicos e entre parêntesis e o mais próximo possível da citação. Devem ser citadas e listadas em ordem crescente. O modelo a ser empregado é dado a seguir.

1. M. Flanigen; R. Patton; S. Wilson, *Studies in surface science and catalysis*. **1986**, 28, 103-102
2. M. Flanigen; R. Patton; S. Wilson, *Studies in surface science and catalysis*. **1988**, 37, 13-27

3. T. Hower; A. Souza; K. Roseno; P. Moreira; R. Bonfim, *Renewable Energy*. **2018**, 119, 615-624
4. L. Yang; W. Wang; X. Song; X. Bai; Z. Feng, *Fuel Processing Technology*. **2019**, 190, 13-20
5. N. Sheng; H. Xua; X. Liub; Y. Chub; S. Hana; X. Menga, *Catalysis Today*. **2019**, 331, 1-6.
6. J. Rodriguez-Paz; C. Villaquirán; J. Cobo, *Materials Research*. **2001**, 4, 255-264.
7. I. Tiuliukova; N. Rudina; A. Lysikov; S. Cherepanova; E. Parkhomchuk, *Materials Letters*. **2018**, 228, 61-64.
8. X. Wang; W. Zhang; S. Guo; L. Zhao; H. Xiang, *Journal of the Brazilian Chemical Society*. **2019**, 24, 1180-1187.
9. Y. Lyu; Y. Yliu; X. He; L. Xu, *Applied Surface Science*. **2018**, 453, 350-357.
10. Y. Ishiia; S. Kawaguchib; K. Asaia; S. Moria, *Journal of solid-state chemistry*. **2018**, 265, 314-318.
11. P. Zhanga; H. Liua; Y. Yueb; H. Zhub; X. Bao, *Fuel Processing Technology*. **2018**, 179, 72-85.
12. J. Bennett; J. Richardson; J. Pluth, *Zeolites*. **1987**, 7, 160-162.
13. G. Giannetto; A. Montes; F. Rodriguez, *Zeolitas: características, propiedades y Aplicaciones Industriales*. **2000**, 106-10.
14. S. Xu; Z. Zhao; B. Han; H. Zhi, *Microporous and mesoporous materials*. **2016**, 223, 241-246.
15. N. Greenwood; A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*. **1997**, 526-530.
16. J. Morris; J. Pluth; J. Smith, *Chemical Society Reviews*. **2007**, 190, 393-396.
17. W. Praikawe; J. Chuseang; V. Itthibenchapong; S. Ratchalat, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2025**, 190, 1-14.
18. Y. Che; P. Lu; J. Zhang; X. Wang; Y. Liu; H. Yu, *Fuel*. **2025**, 388, 134-143.
19. D. Zheng; L. Li; S. Yu, *Molecular catalysis*. **2025**, 579, 55-65.