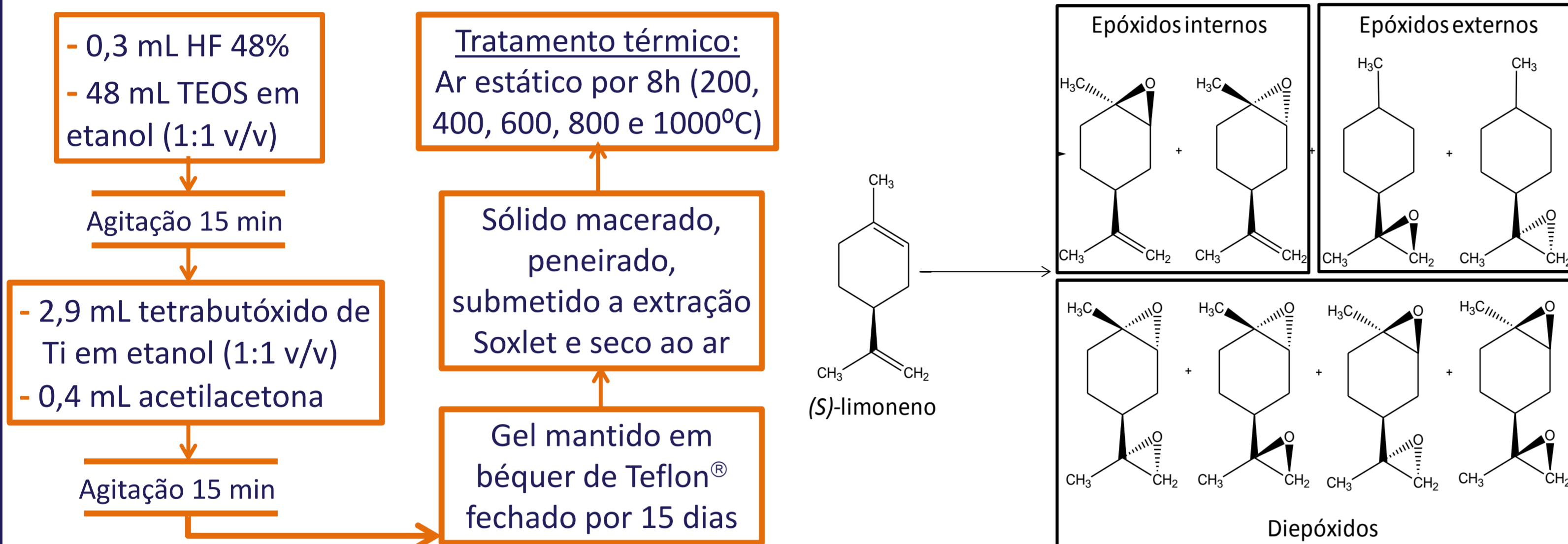


## Introdução

A possibilidade de controlar propriedades químicas, eletrônicas e óticas dos materiais pela redução de seu tamanho tem estimulado a pesquisa e aplicação dos nanomateriais em diversas áreas<sup>1</sup>. Os materiais à base de TiO<sub>2</sub> nanométrico, por exemplo, têm sido largamente utilizados em catálise<sup>2,3</sup>. Já é sabido que quando o titânio está disperso na parede de uma sílica, ele apresenta atividade catalítica na epoxidação, e quando há tratamento térmico deste material, os átomos de Ti adquirem certa mobilidade, formando nanopartículas cristalinas de TiO<sub>2</sub>, que em geral são menos ativas frente à epoxidação. Neste trabalho, o método sol-gel foi usado para sintetizar sílica mesoporosa contendo titânio na parede, de modo que os átomos de Ti substituam parte dos átomos de Si na estrutura. O material obtido foi tratado termicamente e empregado como catalisador na epoxidação do (s)-limoneno, um terpeno com duas duplas ligações.

**Palavras-chave:** epoxidação – sílica mesoporosa – titânia

## Procedimento Experimental



## Resultados e Discussão

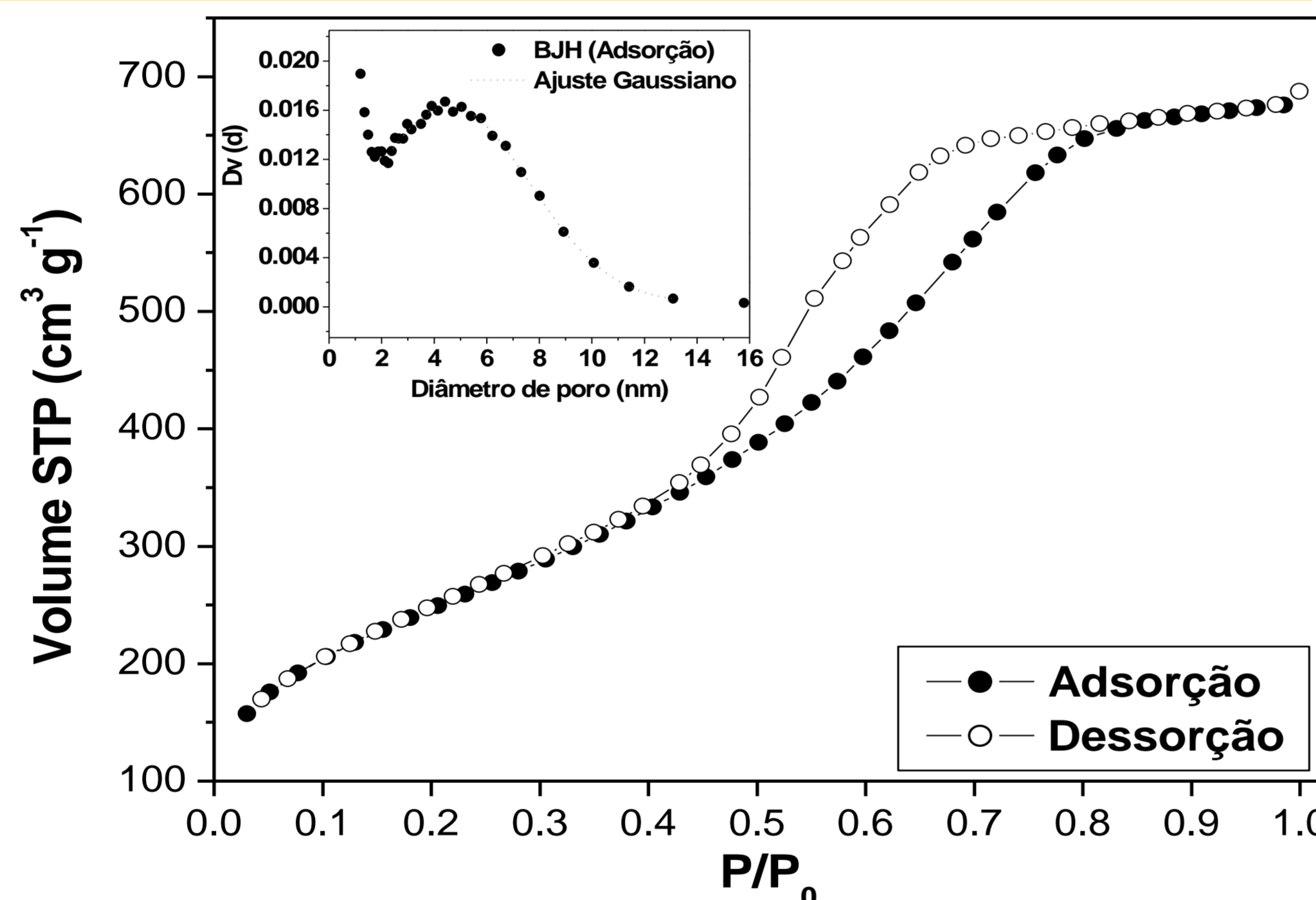
→ Perfil de histerese entre tipos H1 e H2  
→ Isoterma tipo IV

– Rede desordenada de poros  
– Adsorção via multicamadas seguida de condensação capilar

→ Larga distribuição de tamanho de poros

– Estrutura porosa desordenada e não uniforme

– Tamanho de poros: 2 - 12 nm  
– Tamanho médio de 4,5 nm



Isoterma de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> da amostra SiTi-TA. Curva de distribuição de tamanho de poros em destaque

Material	Área BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
SiTi-TA	847
SiTi-600	606
SiTi-800	574
SiTi-1000	143

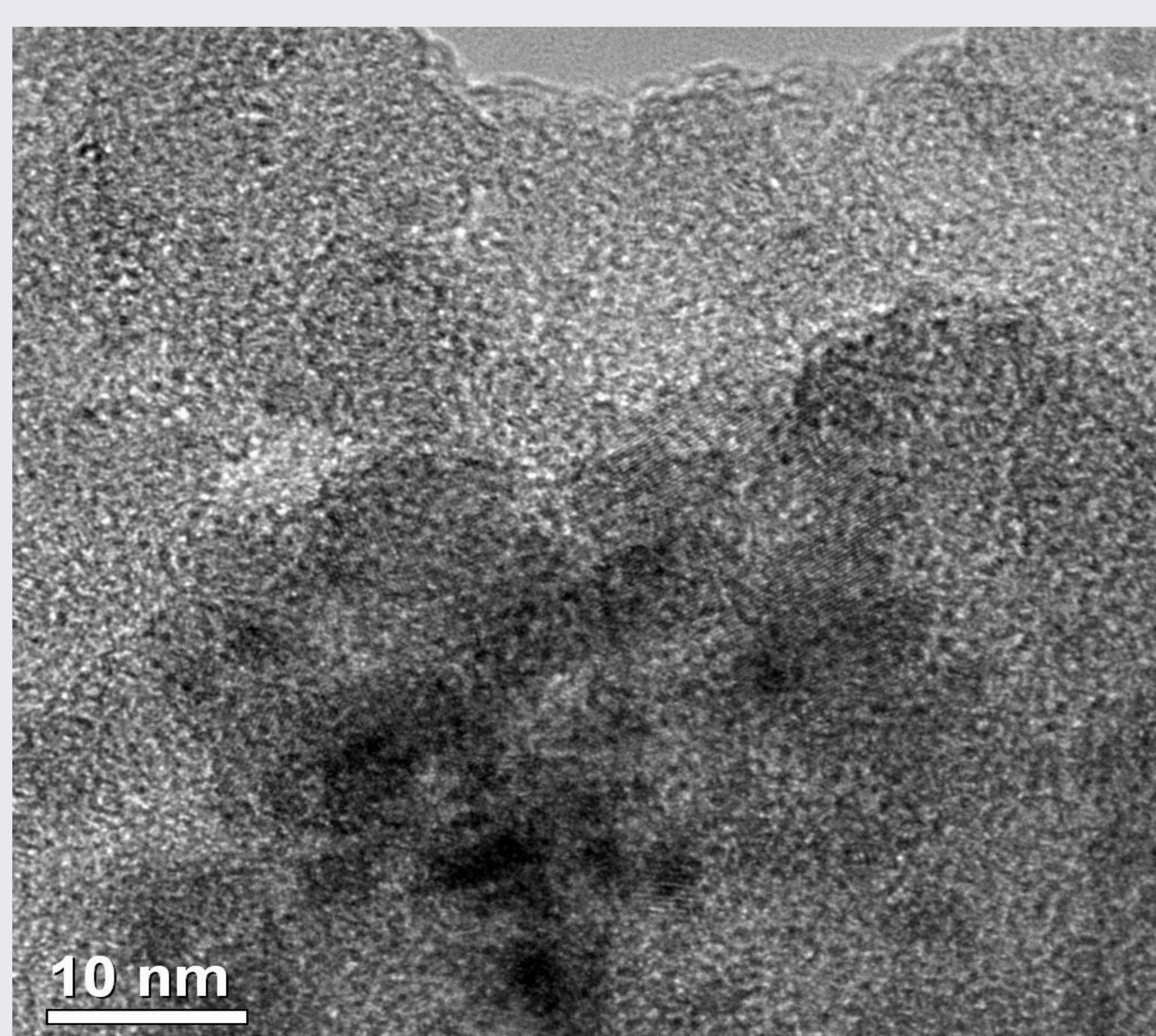
– Tendência à redução da área superficial específica com aumento da temperatura de tratamento

– Pouca variação para materiais tratados até 800°C

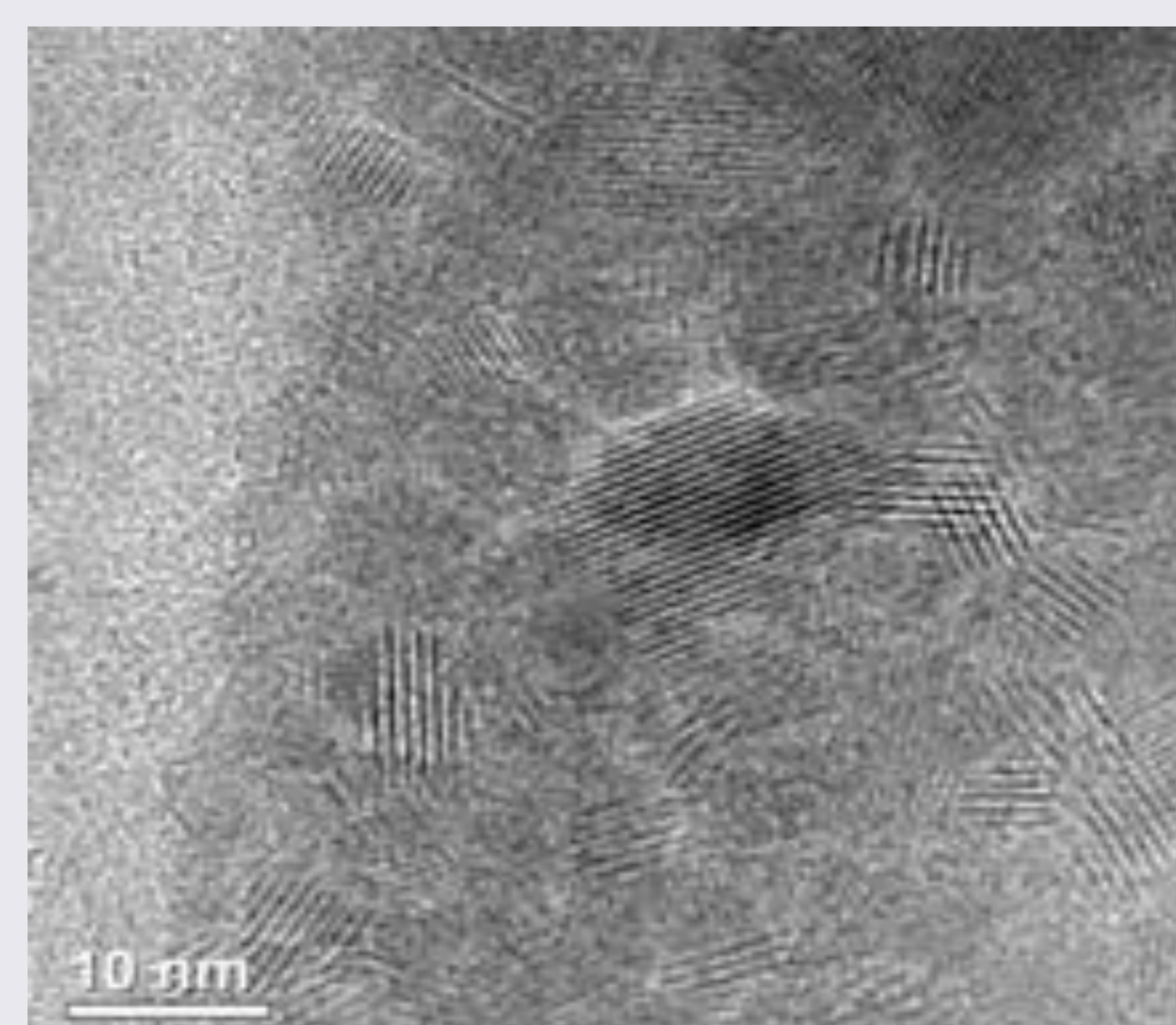
– Redução drástica na área específica para material tratado a 1000°C

– Matriz porosa: caráter rígido e alta estabilidade térmica

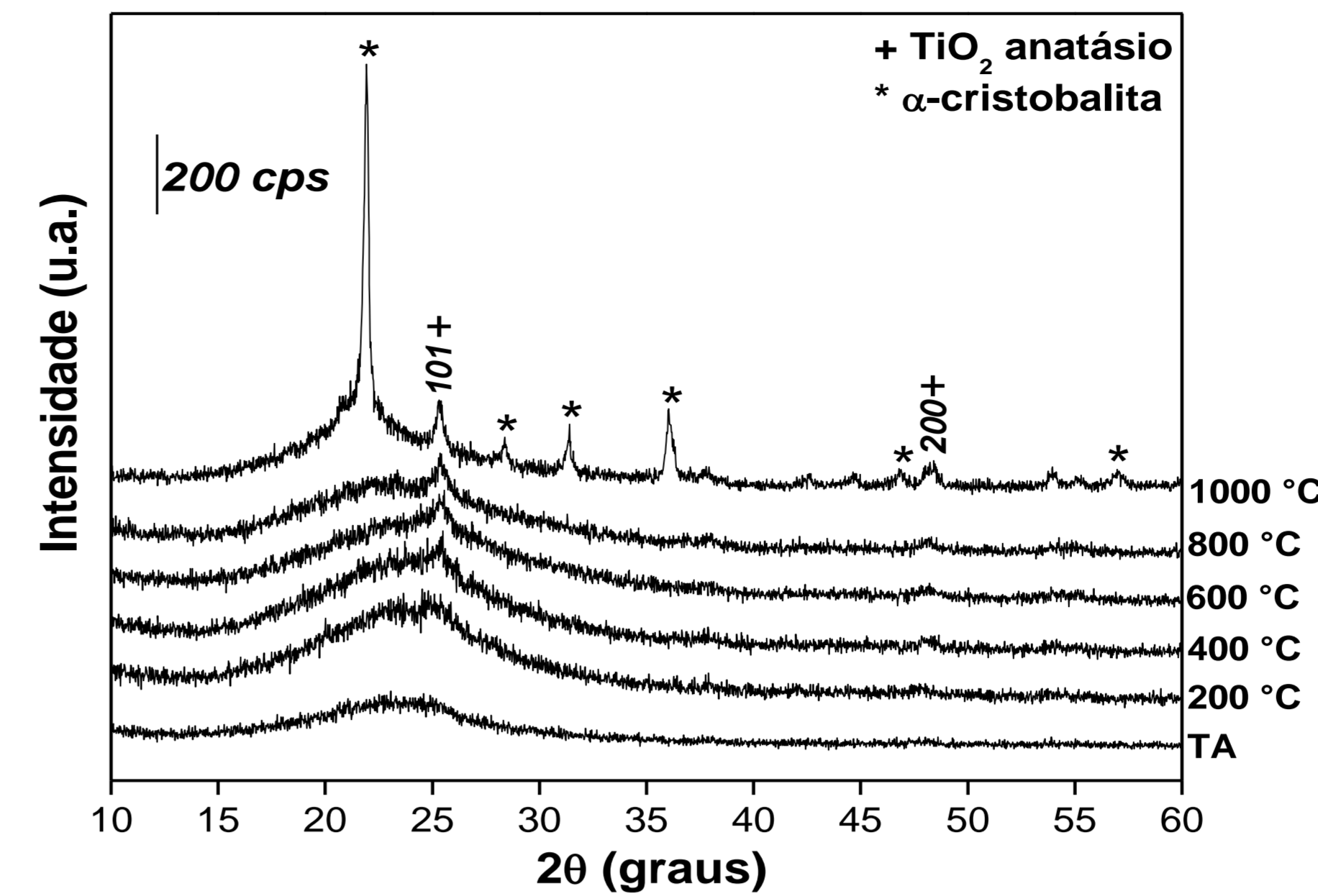
– Colapso parcial da estrutura após tratamento a 1000°C



Micrografia de transmissão da amostra SiTi-TA



Micrografia de transmissão da amostra SiTi-600



Difratogramas de raios X das amostras de SiTi tratadas em diferentes temperaturas

→ Ajuste gaussiano dos picos 101 e 200 do TiO<sub>2</sub> anatásio

– estimativa da largura a meia altura (β)

→ Cálculo do tamanho de cristalito pela Lei de Scherrer

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

→ Não há crescimento significativo dos cristalitos com aumento da temperatura de tratamento, mas sim aumento da cristalinidade

– Partículas estabilizadas e dispersas na matriz de sílica com crescente cristalinidade em função do aumento da temperatura

→ picos referentes à sílica cristalina a partir de 1000 °C

→ aumento da intensidade dos picos referentes aos planos cristalinos do TiO<sub>2</sub> anatásio nos materiais tratados termicamente

– Aumento da intensidade do sinal em 23,3° 2θ com aumento da temperatura



Aumento na cristalinidade dos domínios de TiO<sub>2</sub> anatásio

Material	D <sub>101</sub> (nm)	D <sub>200</sub> (nm)
SiTi-TA	22,4	22,2
SiTi-200	22,0	20,8
SiTi-400	20,0	20,1
SiTi-600	22,5	19,8
SiTi-800	24,8	21,9

Catalisador	Conversão (7h) (%)	Seletividade para epóxidos - 7h (%)		
		Internos	Externos	Diepóxidos
SiTi - TA	13	56	44	0
SiTi - 600	27	49	38	13
SiTi - 800	5	100	0	0
SiTi - 1000	-	-	-	-

Catalisador	Conversão (24h) (%)	Seletividade para epóxidos -24h (%)		
		Internos	Externos	Diepóxidos
SiTi - TA	90	42	45	13
SiTi - 600	57	62	28	10
SiTi - 800	78	75	25	0
SiTi - 1000	-	-	-	-

→ Maior atividade catalítica para SiTi-TA: conversão de 90 % em 24h

→ SiTi-800 apresenta baixa atividade catalítica, mas altíssima seletividade: 100 % de obtenção de epóxidos internos em 7h

→ SiTi-600 apresenta as mais baixas atividade catalítica e seletividade observadas

## Conclusão

→ Sílica preparada pelo método sol-gel contendo Ti disperso na parede;

→ Formação de nanopartículas cristalinas de TiO<sub>2</sub> após tratamento térmico com cristalinidade proporcional ao aumento de temperatura;

→ Ti disperso e/ou pouco cristalino favorece a conversão do limoneno a produtos de epoxidação;

→ Os diferentes graus de cristalinidade dos materiais resultam em maior seletividade para epóxidos internos.

## Referências

- M. P. Pileni, J. Phys.: Condens. Matter 23 (2011) 503102.
- W. Choi, J.Y. Ko, H. Park, J.S. Chung, Appl Catal B 31 (2001) 604.
- Y. Gao, H. Liu, Mater Chem Phys 92 (2005) 604.

## Agradecimentos

