

SÍNTESE DE MATERIAIS À BASE DE SÍLICA COM DISTRIBUIÇÃO HIERÁRQUICA DE POROS

Natália Rufino Tavares de Moura¹, Rodrigo Cella², Rodrigo Condotta³
^{1,2,3} Engenharia química, Centro Universitário FEI
nrtmoura@gmail.com¹, rcondotta@fei.edu.br³

Resumo: No presente trabalho foi avaliado o efeito de modificações na síntese da estrutura mesoporosa da família M41S (MCM-41, MCM-48 e MCM-50). Com o objetivo de obter um material com distribuição hierárquica de poros, baseado na estrutura do tipo MCM-48, as condições do processo foram modificadas na síntese hidrotérmica ou pós-síntese, para que as estruturas obtidas possam atuar como suporte de catalisadores heterogêneos.

1. Introdução

As zeólitas são aluminossilicatos compostos por tetraedros de SiO₄ e AlO₄, conectados através dos átomos de oxigênio, além disso são sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente átomos ou moléculas no interior de seus microporos [1].

No entanto, em aplicações heterogêneas, o diâmetro dos microporos limita o tamanho e a velocidade de difusão de moléculas volumosas para o interior do sólido, onde está localizada a maior parte dos sítios ativos, assim o potencial das zeólitas microporosas acaba sendo pouco aproveitado.

As primeiras zeólitas mesoporosas foram sintetizadas pela Mobil Oil Corporation (família M41S), sendo constituídas estruturas com poros ordenados e paredes amorfas com diâmetros superiores as demais já existentes. Dentre as estruturas pertencentes a este grupo, a estrutura da peneira molecular do tipo MCM-48 apresenta a vantagem de possuir um sistema de poros interconectados, o que permite o acesso ao interior dos poros por mais de uma via o que diminui a sua desativação quando usada como catalisador [2].

Finalmente, uma porosidade hierárquica é uma propriedade que aumenta a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos, melhorando seu desempenho, uma vez que torna possível a adsorção de mais de um tamanho/tipo de moléculas da reação. Assim, com esse sistema hierárquico será possível obter rotas alternativas para as moléculas [3].

Deste modo, este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento e caracterização de um material mesoporoso com distribuição hierárquica de poros, baseando-se na estrutura mesoporosa do tipo MCM-48, modificando condições do seu processo de síntese ou pós-síntese, propiciando as condições necessárias para que possam atuar, como catalisador heterogêneo.

Posteriormente, as estruturas sintetizadas, foram impregnadas com metais, conferindo-as certo poder catalítico e, posteriormente, testadas em reações de acetilação da terebintina, proveniente da extração da resina de pinheiros, uma vez que o Brasil é um dos maiores produtores mundiais desta resina.

2. Metodologia

Os reagentes utilizados nas diferentes sínteses realizadas foram: sílica pirogênica (Aerosil®) e sílica coloidal (Ludox®) como fontes de silício para as estruturas; mesitileno (trimetilbenzeno - TMB), brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) e o copolímero Pluronic® 123 como surfactantes, exercendo o papel de “orientadores ou modeladores” dos poros da estrutura.

A síntese das estruturas foi baseada nos métodos referenciados por Kim *et al.* [4] e de Trota Filho *et al.* [5], ambos utilizando CTABr como surfactante, sílica pirogênica como fonte de sílica, além do etanol como co-surfactante, normalmente utilizado para obter a estrutura MCM-48. Para a síntese utilizando Pluronic e TMB, estas foram baseadas nas metodologias Kim *et al.* [4] e Galarneau *et al.*, descrito em [3].

Primeiramente, dissolveu-se a fonte de sílica em uma solução de NaOH sob agitação à 80°C durante 2 horas, até obter uma solução límpida. Paralelamente preparou-se uma solução de surfactante, misturando-se o CTABr, água e etanol sob agitação à 60°C por 2 horas. Os demais surfactantes, quando presentes na síntese, são adicionados a esta segunda solução.

Em seguida, adicionou-se a solução de sílica a solução de surfactante para se iniciar o processo de cristalização da sílica no entorno das micelas de surfactantes formadas em solução, sob agitação à 60°C por mais 1 hora. Finalmente, a solução resultante é colocada em uma autoclave revestida de teflon e submetida a tratamento térmico em estufa à 140°C por 48 horas.

Após tratamento térmico, as amostras foram lavadas, filtradas e secas em estufa à 120°C por 12 horas para a secagem. Finalmente as amostras passam por um processo de calcinação em uma mufla, em uma temperatura de 550°C por 8 horas.

As amostras foram então caracterizadas por técnicas de microscopia eletrônica (MEV) difração de raios X (DRX) e fisissorção de nitrogênio (BET) para identificar o tipo de estrutura formada e para se estimar a área superficial, o volume e a distribuição do tamanho de poros das amostras, respectivamente.

3. Resultados

As concentrações dos surfactantes empregados nas diferentes condições de sínteses são apresentadas na Tabela I. As concentrações dos reagentes e o tempo de tratamento térmico foram modificados para avaliar os seus efeitos nas propriedades das estruturas obtidas, as quais também se encontram na Tabela I.

A Figura 1 apresenta duas micrografias para estruturas obtidas à 140°C e 48h, sendo que uma contém CTABr e TMB e a outra CTABr e Pluronic 123.

Tabela I – Condições de Sínteses e Parâmetros Físicos das estruturas.

| # | Fonte de sílica | Tempo (h) | Temp. (°C) | BET | | Concentração dos reagentes | | | | DRX |
|----|-----------------|-----------|------------|---------------------------|---------------|----------------------------|-------|--------|--------------------|----------------------|
| | | | | Área (cm ² /g) | D. Poros (nm) | [CTABR] | [TMB] | [P123] | [H ₂ O] | Fase |
| 1 | Aerosil | 48 | 140 | 336,6 | 4,55 | 0,27 | 0,27 | 0,017 | 150 | MCM-50 |
| 2 | Aerosil | 72 | 140 | 328,6 | 4,78 | 0,27 | 0,27 | 0,017 | 150 | MCM-50 |
| 3 | Aerosil | 48 | 140 | 761,0 | 3,88 | 0,27 | 0,27 | - | 150 | MCM-50 |
| 4 | Aerosil | 72 | 140 | 500,6 | 4,69 | 0,27 | 0,27 | - | 150 | MCM-50 |
| 5 | Aerosil | 48 | 140 | 301,6 | 4,60 | 0,27 | - | 0,017 | 150 | MCM-50 |
| 6 | Aerosil | 72 | 140 | 385,1 | 4,60 | 0,27 | - | 0,017 | 150 | MCM-50 |
| 7 | Aerosil | 48 | 140 | 468,5 | 4,42 | 0,15 | - | 0,010 | 150 | MCM-50 |
| 8 | Aerosil | 72 | 140 | 342,5 | 4,44 | 0,15 | - | 0,010 | 150 | Estrutura organizada |
| 9 | Aerosil | 48 | 140 | 386,8 | 5,80 | 0,15 | 0,15 | - | 150 | MCM-50 |
| 10 | Ludox | 48 | 140 | 449,7 | 5,06 | 0,50 | 0,27 | 0,017 | 150 | MCM-50 |
| 11 | Ludox | 72 | 140 | 416,4 | 4,58 | 0,50 | 0,27 | 0,017 | 150 | MCM-50 |
| 12 | Ludox | 48 | 140 | 365,7 | 6,69 | 0,50 | 0,27 | - | 150 | MCM-50 |
| 13 | Ludox | 72 | 140 | 394,7 | 6,60 | 0,50 | 0,27 | - | 150 | MCM-50 |
| 14 | Ludox | 48 | 140 | 441,6 | 4,64 | 0,50 | - | 0,017 | 150 | MCM-50 |
| 15 | Ludox | 72 | 140 | 366,8 | 4,61 | 0,50 | - | 0,017 | 150 | MCM-50 |

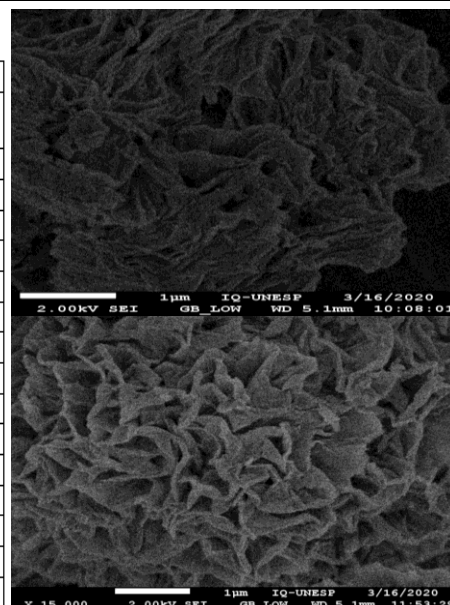


Figura 1 – MEV: #2 (acima) e #3.

Sabendo que a área superficial é inversamente proporcional ao diâmetro de poros, o presente trabalho buscou um bom equilíbrio entre estas características.

Observando-se os valores dos diâmetros dos poros das amostras sintetizadas com Ludox®, verifica-se que, para as mesmas condições de síntese, as áreas superficiais são similares, mas o diâmetro dos poros é maior nos tempos de síntese de 48 horas. Para as amostras de Aerosil®, obteve-se a mesma conclusão do Ludox®, referente ao tempo. As diferenças de área e diâmetro obtidos nas amostras de 72 horas, que foram maiores quando relacionadas as amostras de 48 horas, não foram significativas, indicando que não há efeito das concentrações dos surfactantes neste tempo de síntese.

Comparando as amostras 2 e 3, verifica-se que a amostra 3 foi sintetizada na ausência de Pluronic. A área nesta amostra foi maior, porém o diâmetro de poro diminuiu, como mostrado na Figura 1, então a amostra 2 mostra-se mais vantajosa.

As amostras 5 e 7 foram sintetizadas na ausência TMB, sendo que a amostra 5 apresentou uma maior concentração dos reagentes. Comparando-se os valores de área superficial e do diâmetro dos poros, conclui-se que a amostra 7, com menor concentração de reagentes, é mais vantajosa. Apesar desta apresentar um menor diâmetro de poros, a diferença não é significativa quando comparada a variação no valor da área superficial da amostra 5.

Comparando a amostra 1 com as amostras 3 e 9, sendo as duas últimas sintetizadas na ausência de Pluronic®, a amostra 9 apresentou maiores áreas superficiais e diâmetro de poros em relação a amostra 1. Conclui-se então que não se faz necessário o uso de três reagentes na síntese. Já a amostra 3 apresentou uma área maior, porém seu diâmetro é menor, sendo, portanto, a amostra 9 mais vantajosa.

4. Conclusão

Os resultados obtidos pela difração de raios X, apontou que as estruturas formadas são do tipo MCM-50 e quando são submetidas ao processo de calcinação, se tornam um material amorfo. Contudo, os resultados de fisissorção com nitrogênio sugerem que o material possui uma estrutura mais complexa de poros, preservando o uso como catalisador.

Pela busca da formação da estrutura MCM-48, foram realizadas mais sínteses com menores concentrações, porém a estrutura obtida continuou sendo a MCM-50, mas a influência do tipo de surfactante utilizado pode ser avaliada nestes experimentos.

Conclui-se então que o tempo de tratamento térmico de 48 horas apresentou estruturas com propriedades mais interessantes, dispensando assim 24 horas de tratamento extra, poupando tempo e energia.

5. Referências

- [1] LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Laboratório de Ciências Químicas, Química Nova*, v. 24, n. 6, 2001.
- [2] SILVA, M. L. P. Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e Al-MCM-41 a partir de fontes alternativas de silício e de alumínio; (Tese) – UFRN, 2009.
- [3] ALKIMIM, I. P. Influência de álcoois na síntese e propriedades das sílicas mesoporosas; (Dissertação) – UFSCAR, 2015.
- [4] KIM, J.M.; KIM, S.K.; RYOO, R. Synthesis of MCM-48 single crystals. *Chemical Communications*, v. 2, 1998.
- [5] TROTA FILHO, J.; FERNANDES, L. D. Estudo da síntese de peneiras moleculares mesoporosas MCM-48 contendo alumínio; XI Congresso Brasileiro de Catálise (Anais), 2001.

¹ Aluno de IC do Centro Universitário FEI (CNPq). Projeto com vigência de 08/19 a 07/20.