

"SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE PENEIRAS MOLECULARES MESOPOROSAS DO TIPO SI-MCM-48"

Eduardo Girotte Martins¹, Prof. Rodrigo Condotta²

^{1,2} Engenharia Química, Centro Universitário da FEI

¹eduardo.girottemartins@gmail.com, ²rcondotta@fei.edu.br

Resumo: Este trabalho teve como objetivo viabilizar a rota de síntese hidrotérmica da peneira molecular do tipo Si-MCM-48, através do emprego de reagentes de baixo custo, promovendo o aumento da espessura de suas paredes, por conseguinte, favorecendo a resistência mecânica do material para panoramas industriais. Suas principais características, como diâmetro dos poros e espessura das paredes, foram analisadas a partir da combinação das técnicas de DRX e fisissorção de Nitrogênio.

1. Introdução

As peneiras moleculares são sólidos porosos capazes de adsorver de forma seletiva moléculas de tamanho corresponde aos poros do material. Assim, proporcionam uma seletividade em relação à disposição espacial molecular, como também em relação às suas diversas formas moleculares, enaltecendo seu elevado interesse industrial [1]. Pesquisadores da empresa Mobil Oil Co. desenvolveram uma nova família desses materiais – família M41S – que apresentavam uma rede de poros mais organizada. As estruturas mais relevantes desta família foram as do tipo: MCM-41 (hexagonal), MCM-48 (cúbica) e MCM-50 (lamelar) [2].

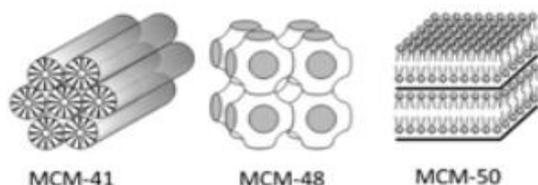


Figura 1. Estruturas típicas da família M41S.

A diferenciação entre as espécies citadas deve-se basicamente à proporção surfactante/fonte de sílica, como também temperatura e tempo de síntese, apontados como coadjuvantes na diferenciação desses compostos [3].

2. Metodologia

A síntese dessa peneira molecular baseou-se na metodologia de Beck et al. (1992) In Fabiano (2010) e Kim et al. (1998) [2,4]. Todavia, efetuou-se uma correção na proporção molar apresentada, uma vez que se excluiu o TMAOH – reagente de maior custo agregado – e alterou-se a fonte de sílica, empregando-se sílica pirolisada (Aerosil).

A relação molar proposta para a síntese possui a seguinte composição: 1,0 Aerosil (SiO₂): 0,50 NaOH: 0,27 CTABr: 100 H₂O: 3,57 C₂H₅OH. Correlacionou-se diferentes temperaturas de síntese (120 e 140°C) com diferentes tempos de síntese (24, 48 e 72h).

Em seguida, as amostras foram calcinadas durante 8h sob uma temperatura de 540°C, para remoção do surfactante presente nos poros [4].

A caracterização das amostras sintetizadas foi realizada mediante análises de difração de raios-x (DRX) e fisissorção de N₂, para posterior determinação do tipo de estrutura formada, diâmetro dos poros e espessura das paredes destes compostos mesoporosos, conforme descrito em literatura [2,5].

3. Resultados

Através da difração de raios-X, identificou-se o tipo de estrutura formada, segundo a relação entre os picos característicos das peneiras moleculares da família M41S (tabela 2). Desta forma, constatou-se que todas as estruturas organizadas provenientes da síntese proposta se tratavam da MCM-48.

Tabela 1. Picos característicos e relação entre as distâncias dos picos para as estruturas do tipo M41S.

Estrutura	Picos Característicos	Relação entre picos
MCM-41	(100),(110),(200)	2/3√3; √3
MCM-48	(211), (220), (332)	2/√3; 4/3 √2
MCM-50	(100), (200), (300)	1; 2; 3

Também foi possível obter a distância interplanar (d_{hkl}) por meio da lei de Bragg, (equação 1), considerando a fonte geradora de cobre, com um comprimento de onda dado por λ= 0, 1541 nm.

$$d_{hkl} = \frac{0,1541}{2 \text{sen}(\theta)} \quad (1)$$

De posse da distância interplanar, foi possível calcular-se o parâmetro de rede (equação 2), responsável por identificar a distância média entre duas paredes paralelas que compreende um poro em seu interior. Numericamente, esta distância é idêntica a distância entre os centros de dois poros na estrutura.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right) \rightarrow a_{211} = \sqrt{6} * d_{211} \quad (2)$$

Considerando que os termos "h", "k" e "l" representam os planos de coordenadas, d₂₁₁ é a distância interplanar e é a₂₁₁ o parâmetro de rede para a MCM-48.

A Figura 2 ilustra dois difratogramas de estruturas formadas sob diferentes condições de síntese. Observa-se que apesar de se tratar do mesmo material sintetizado, as características apresentadas são distintas,

uma vez que ocorrerá um deslocamento dos picos característicos da peneira molecular do tipo MCM-48.

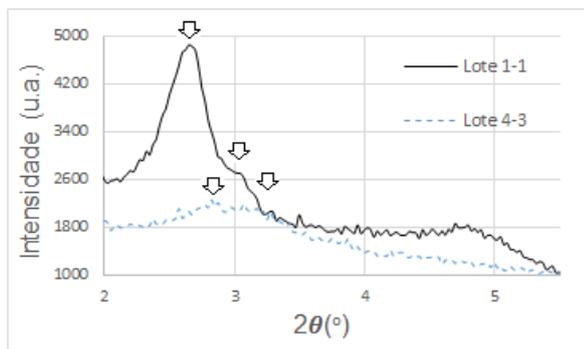


Figura 2. Difratoograma para as amostras do lote 1-1 (24h/120°C) e lote 4-3 (72h/140°C), com indicação dos picos característicos designados à MCM-48.

Finalmente, através da técnica de fissorção de N_2 , obteve-se os valores de área superficial pelo ajuste dos resultados segundo modelo B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller) e o diâmetro dos poros (D_p) segundo modelo B.J.H (Barret-Joyner-Halenda), resultando em uma faixa de diâmetros definida entre 2,9176 e 4,8097 nm.

A Figura 3 apresenta a curva de sorção e desorção de N_2 da amostra do lote 1-1, onde é possível identificar uma isoterma do tipo II, comum em materiais mesoporos, e uma histerese do tipo H4, representativa de materiais com poros ordenados e uniformes.

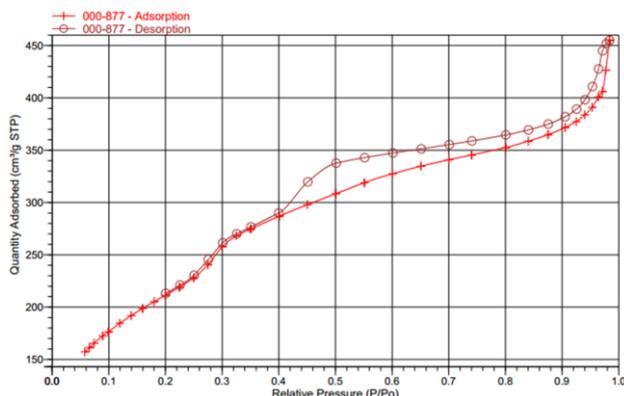


Figura 3. Isotherma de adsorção da amostra do lote 1-1 (24h/120°C): tipo II.

A espessura das paredes estimada a partir da diferença entre o parâmetro de rede e o diâmetro dos poros, como estabelecido na equação 3 a seguir:

$$t = a_{hkl} - D_p \quad (3)$$

A partir dos valores calculados, observou-se uma variação na espessura das paredes de 2,6635 a 3,3970 nanômetros.

Na tabela 2 a seguir, estão contempladas todas as sínteses realizadas com sucesso, bem como os parâmetros adquiridos através das técnicas de difração de raios-X e fissorção de N_2 .

Tabela 2. Valores correspondentes as amostras sintetizadas com sucesso, considerando “Temp.” como temperatura de síntese, “d” distância interplanar, “a” parâmetro de rede e “t” a espessura das paredes do material mesoporoso.

Lote	Tempo (h)	Temp.(°C)	Área (m²)	D. poros (nm)	d (nm)	a (nm)	t (nm)
1-1	24	120	776,8	4,00	3,40	8,32	4,32
2-2	48	140	990,6	3,06	2,84	6,95	3,89
3-1	48	140	712,0	3,38	2,75	6,73	3,36
4-1	72	120	1994,5	2,83	2,88	7,06	4,23
4-2	72	120	620,6	3,24	2,79	6,84	3,60
4-3	72	140	620,5	3,58	3,13	7,67	4,09
5-1	24	120	1341,4	2,78	2,78	6,81	4,02
5-2	48	120	1264,3	2,81	2,80	6,85	4,04
6-1	24	120	1487,0	2,79	3,10	7,60	4,81
6-2	24	120	1368,3	3,12	2,92	7,16	4,40
6-3	72	140	592,4	3,92	2,79	6,84	2,92
7-1	72	120	1283,5	2,89	2,73	6,68	3,79
7-3	72	120	1514,3	2,75	2,66	6,52	3,78

4. Conclusões

Foi possível realizar a síntese da peneira molecular do tipo MCM-48 através de uma rota alternativa, utilizando reagentes de baixo custo agregado, como também em menor proporção (surfactante).

Uma variação na espessura das paredes do material formado foi observado em função das condições de síntese empregadas. Tal fato poderá proporcionar uma maior resistência mecânica no mesmo, tornando viável sua utilização em processos industriais.

Testes de compressão para determinação da resistência mecânica destes materiais serão realizados na segunda etapa deste trabalho.

5. Referências Bibliográficas

- [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] FABIANO, D. P., Síntese e avaliação de sílica tipo M41s contendo cátions CTA em transesterificação catalítica. (Tese), UFSCar, São Carlos, 2010.
- [3] KOYANO, K. A.; TATSUMI, T. Synthesis of titanium-containing MCM-41. Microporous Materials, v. 10, 1997.
- [4] KIM et al. Synthesis of MCM 48 singles crystals. Chemical Communications, v. 2, 1998.
- [5] NEIMARK, V. A.; SING, W. S. K.; THOMMES, M. Handbook of heterogeneous catalysis – Characterization of solid catalysts: Surface area and porosity - vol. 2, Wiley, 2008.

Agradecimentos

Ao Centro Universitário da FEI pela oportunidade de aprendizado e ao meu orientador por todo o suporte e ajuda.

¹ Aluno de IC do Centro Universitário FEI – PIBIC 152/16. Projeto com vigência de 10/16 a 09/17.