

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS MESOPOROSOS DO TIPO MCM-48

Jessica T. Speranza¹, Rodrigo Condotta²

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

¹jessi.speranza@gmail.com, ²rcondotta@fei.edu.br

Resumo: Este trabalho teve como objetivo realizar rotas de síntese variando aspectos procedimentais para a obtenção de estruturas porosas semelhantes às peneiras moleculares MCM-48, visando aplicação em reações heterogêneas. Dentre as principais modificações aportadas, ressalta-se o emprego de diferentes sais metálicos como fonte de heteroátomos às estruturas, uma vez que as MCMs são constituídas essencialmente de Si e Al. Para as caracterizações das estruturas sintetizadas, foram empregadas as técnicas de difração de raio X e fisissorção de nitrogênio, determinando a fase formada e as características de seus poros.

1. Introdução

Peneiras moleculares foram definidas por McBain, em 1932, como sólidos com poros que permitem selecionar moléculas com base em suas dimensões [1]. Por conta disso, são extremamente utilizadas em processos que utilizam catálise heterogênea e adsorção.

Materiais porosos de origem natural, chamados zeólitas, possuem microporos limitando o tamanho máximo das moléculas utilizadas, por isso a empresa Mobil Oil Co sintetizou uma família de peneiras moleculares denominada M41S. Dentro dela, destacavam-se as seguintes classes: MCM-41 (mesoporos unidimensionais com arranjo hexagonal), MCM-48 (organização cúbica e mesoporos interconectados) e MCM-50 (organização lamelar e camada dupla de surfactante intercalada com sílica) [2].

Para suas sínteses, os reagentes necessários são: fonte de silício para construir as paredes da peneira, fonte de OH⁻ para ajustar o pH da solução e determinar a solubilização da fonte de silício, surfactante para controlar o tamanho dos poros e heteroátomos para ativar os sítios dos poros das peneiras.

Alguns fatores podem impactar o produto final obtido como a proporção surfactante/silício, o tipo de surfactante, a fonte de silício, presença de outras substâncias como co-surfactantes, entre outros.

2. Metodologia

As sínteses de peneiras moleculares MCM-48 deste trabalho foram baseadas nos seguintes métodos clássicos:

- Kim *et al.* (1998) [3]: Fonte de Sílica: Sílica Vaporizada (Aerosil®): 1 SiO₂ : 0,71 Surfactante (Brometo de CetilTrimetilAmônio - CTABr): 0,25 Na₂O : 3,57 Etanol : 100 H₂O

- Trota Filho & Fernandes (2001) [4]: Fonte de Sílica: Aerosil: 1 SiO₂ : 0,27 Surfactante (CTABr) : 0,25 Na₂O : 3,57 Etanol : 100 H₂O

As modificações no método de síntese consistiram:

(1) fontes de sílica utilizadas foram tanto Aerosil®

quanto Ludox® (solução de Sílica Sol); (2) a relação entre Si/Al foi variada em 16 e 32; (3) fontes de metais foram diversificadas (NaAlO₂, ZnAl₂O₄, Al(NO₃)₃, Zn(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃, ZrO(NO₃)₂, Cu(NO₃)₃ e Nb₂O₅).

Utilizou-se no procedimento o mecanismo de direcionamento via cristal líquido. No início, há a formação de um molde hexagonal de cristal líquido através da organização espacial das micelas do surfactante e só depois adiciona-se o silicato e o metal, que envolvem o molde e compõem a estrutura física do sólido. Após a calcinação, o surfactante é eliminado restando cilindros vazios num arranjo hexagonal.

A análise das amostras foi feita por difração de raios X, à baixo ângulos (1 a 10°), utilizando o Difratômetro de Raio-X, modelo XRD-7000, marca Shimadzu. A análise por fisissorção com nitrogênio foi feita com o auxílio do analisador de porosidade e área superficial (Porosity and Surface Area Analyser), da marca Micromeritics. Para que este último procedimento ocorresse, realizou-se a calcinação das amostras para eliminar o surfactante em mufla, por 8 horas e à 550°C.

3. Resultados

Após a realização das sínteses, as amostras foram submetidas as técnicas de caracterização. A difração de raios X teve como objetivo identificar a fase mesoporosa formada. Para isso, foi observada a relação entre os picos característicos de cada fase, demonstradas na tabela I, e comparando com os resultados obtidos nos difratogramas experimentais das amostras.

Tabela I - Relação entre os picos teóricos cada fase

Estrutura	Picos característicos: hkl	Relação entre picos
MCM-41	(100), (110), (200)	$\sqrt{3}; 2$
MCM-48	(211), (220), (332)	$\frac{2}{\sqrt{3}}, \frac{4}{3}, \sqrt{3}$
MCM-50	(100), (200), (300)	1; 2; 3

Quando definida a fase formada daqueles materiais que apresentaram gráficos com picos característicos, pode-se calcular a distância interplanar (d_{hkl}) utilizando a Lei de Bragg e considerando $\lambda = 0,15418$ nm.

$$d_{hkl} = \frac{0,15418}{2 \cdot \sin(\theta)} \quad (1)$$

Na figura 1, pode-se observar que os picos característicos da estrutura Si-MCM-48 estão presentes. Esse formato é apresentado na amostra não calcinada e é acentuado quando houve a calcinação, por conta da remoção do surfactante. Além disso, a relação entre os picos também apresentou resultados próximos ao esperado, comparando com os valores teóricos.

Nesta síntese, não foram adicionadas fontes de metais durante o procedimento.

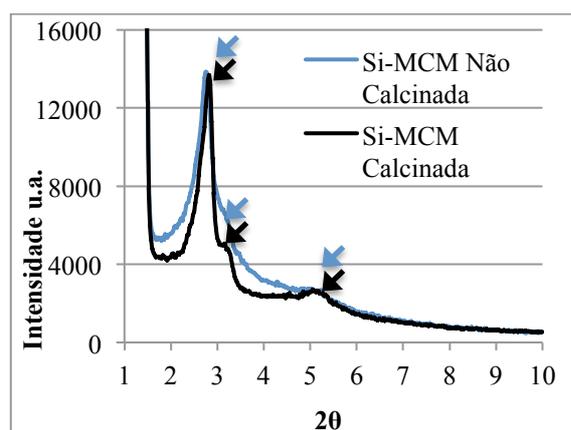


Figura 1 – Difratograma da amostra de Si-MCM calcinada e não calcinada e seus picos característicos.

Na figura 2, há o difratograma de uma amostra em que alumínio foi adicionado em sua síntese. Nota-se que quando não calcinado, apresenta picos pronunciados, porém ao passar pela calcinação ocorre a degradação da estrutura.

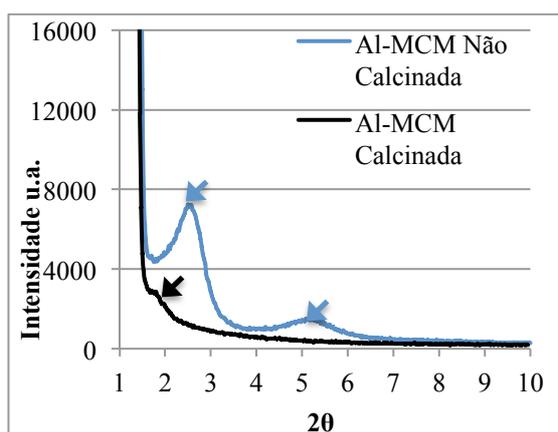


Figura 2 – Difratograma da amostra de Al-MCM calcinada e não calcinada e seus picos característicos.

Na tabela II, encontram-se as amostras que de fato formaram a estrutura MCM-48 e seus valores de distância interplanar em relação ao pico (100).

Tabela II – Amostras que formaram estrutura MCM-48.

Estrutura formada	Lote	Calcina	d_{100} (nm)
Si-MCM-48	(1-2) A	Não	2,83
	(1-1) L	Não	3,53
Al-MCM-48	(4-1)	Não	3,47
Si-MCM-48	(5-1)	Sim	3,47
	(5-2)	Não	3,47
Fe-Al-MCM-48	(7-1)	Não	4,16
Zn-Al-MCM-48	(7-1)	Não	4,36
Al-MCM-48	(8-2)	Não	3,13
Cu-Al-MCM-48	(8-3)	Não	3,61
		Sim	3,84

Nos procedimentos em que materiais metálicos foram incorporados às sínteses, as estruturas obtidas apresentaram maiores graus de desorganização do sistema de poros e, por este motivo, não resistiram ao processo de calcinação, sofrendo um colapso estrutural, indicando que a estabilidade da estrutura era garantida pelo surfactante presente no interior dos poros.

Através da caracterização por fisissorção de nitrogênio também foi possível analisar os produtos sintetizados. Com o modelo B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller) pode-se encontrar o resultado da faixa de valores da área superficial para todas as amostras, sendo que o encontrado foi de 50,5 m²/g a 1394,4 m²/g. Com o modelo B.J.H (Barret-Joyner-Halenda), foram obtidos diâmetros de poros de 2,6 nm a 8,5 nm. Apesar da amostra representada na figura 1 não demonstrar picos característicos em seu difratograma de raios X quando calcinada, ela demonstrou um valor de área superficial de 690,7 m²/g e diâmetro de poro de 5,2 nm. Mesmo não podendo caracterizar sua estrutura num primeiro momento, tem características de um material poroso semelhante de diversos outros tipos de catalisadores.

4. Conclusões

Foi possível realizar a síntese da peneira molecular MCM-48, observando que quando o material é calcinado as condições de procedimento e a fase formada influenciam se ocorrerá o colapso da estrutura ou se será possível remover o surfactante. Ao adicionar materiais metálicos na síntese, também há uma maior probabilidade do material poroso degradar nesta etapa.

As amostras apresentaram alta e variada área superficial, ocorrendo o mesmo para o diâmetro de poro, ainda que não tenha sido sempre possível determinar a estrutura formada.

Nas próximas fases do trabalho serão analisadas outras rotas de síntese para inserir metais nas peneiras moleculares MCM-48 (impregnação/deposição superficial).

5. Referências

- [1] FABIANO, D. P. Síntese e avaliação de sílica tipo M41S contendo cátions CTA em transesterificação catalítica. São Carlos : UFSCar, 2010. 128 f.
- [2] GRECCO, S. T. F.; RANGEL, M. C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas Hierarquicamente Estruturadas. Química Nova, vol. 26, p. 131-142, 2012.
- [3] KIM, J. M.; KIM, S. K.; RYOO, R. Synthesis of MCM-48 single crystals. Chem. Commun. p. 259- 260, 1998.
- [4] TROTA FILHO, J.; FERNANDES, L. D. Estudo da Síntese de Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-48 Contendo Alumínio. Anais da XI Jornada de Iniciação Científica da UFRRJ, v. 11, n. 2, p. 269-272, 2001.

Agradecimentos

Ao Centro Universitário da FEI pela oportunidade e ao orientador por seu suporte.

¹ Aluna de IC do Centro Universitário FEI. Projeto com vigência de 03/19 a 02/20.