

ROTA ALTERNATIVA DE SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR MCM-41 A PARTIR DA ARGILA CHOCOLATE B

L. A. Lima¹, V. M. R. de Menezes¹, M. G. F. Rodrigues¹.

¹Universidade Federal de Campina Grande Av. Aprígio Veloso, 882 -
Bodocongó, CEP 58.109-970, Campina Grande- Brasil

Email: liliandradelima@yahoo.com.br

RESUMO

Neste trabalho será apresentado um método para sintetizar peneira molecular MCM-41 a partir da argila chocolate B como fonte de sílica. A peneira molecular MCM-41 foi sintetizado utilizando como direcionador da estrutura brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr), com composição molar: 1,0 CTMABr:4,0 SiO₂:1 Na₂O:200 H₂O. Os materiais obtidos foram caracterizados através das técnicas de Difração de Raios X (DRX), Análise Química por Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) e Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Através do DRX e IV verificou-se a formação da peneira molecular mesoporosa MCM-41, com o EDX observou-se alto teor de sílica na argila chocolate B.

Palavras-chave: MCM-41, fonte de sílica, argila chocolate.

INTRODUÇÃO

Várias pesquisas que lidam com sílica mesoporosa tem crescido nessa última década ⁽¹⁾. O procedimento usual é utilizar um simples organossilicato como fonte de sílica, tal como tetrametilortossilicato ou tetraetilortossilicato. As considerações econômicas e ambientais recentemente despertaram o interesse na utilização de silicato inorgânico barato como material de partida. Minerais naturais com elevada porcentagem de SiO₂ e Al₂O₃ podem ser

considerados como fontes alternativa de sílica para a síntese de peneira molecular MCM-41⁽²⁾.

Na preparação da MCM-41 são utilizados basicamente três precursores principais: um solvente, geralmente uma base; uma fonte de sílica, onde também podem ser utilizadas fontes alternativas de silício; e o agente direcionador da estrutura, o surfactante, que é um componente fundamental para a formação da estrutura característica⁽³⁾. Este material possui área superficial específica acima de 700 m²/g e tamanho de poros de 2 a 10nm⁽⁴⁾.

Este estudo foi realizado para sintetizar e caracterizar a peneira molecular MCM-41 utilizando argila chocolate B como fonte alternativa de sílica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Ativação ácida da argila chocolate B

A argila chocolate B utilizada na síntese da MCM-41 como fonte de sílica foi submetida à um tratamento ácido baseado em Pereira⁽⁵⁾, preparou uma solução de HCl 6M e adicionou a Argila com razão de 1:6 sob agitação, o material foi mantido sob agitação à 100 °C por 2 h em seguida o material foi levado para estufa por 24 h. O sólido final foi lavado e filtrado até pH 7, e seco.

Síntese da Peneira Molecular MCM-41

A síntese da peneira molecular MCM-41 seguiu o procedimento baseado em Melo et al.⁽⁶⁾, utilizando uma mistura reacional com composição molar: 1,0 CTMABr:4,0 SiO₂:1 Na₂O:200 H₂O. Preparou uma solução aquosa, contendo a fonte de sílica (argila chocolate B) e de sódio (silicato de sódio), com agitação constante e temperatura compreendida entre 55 e 60 °C. A mistura foi agitada por um período de 2 h. Após este período adicionou-se uma solução contendo o agente direcionador de estrutura brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr), a temperatura ambiente e sob agitação por 1 h. O gel obtido foi levado à estufa para síntese hidrotérmica a 100 °C durante 7

dias. O sólido final foi filtrado, lavado e seco em estufa. O material obtido foi calcinado, em mufla, com taxa de aquecimento de 10°C/min por 7h, 550°C, e denominado de MCM-41 (ACB).

Caracterização

Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) - Para esta finalidade foi utilizado um espectrômetro de raios X por energia Dispersiva – EDX-720 Shimadzu.

Difração de Raios X (DRX) - Foi utilizado o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK α , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2 θ e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de 2°(2 θ)/min, com ângulo 2 θ percorrido de 1,5° a 10°.

Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) - Na obtenção do infravermelho foi utilizado o Equipamento Spectrum 400 da Perkin Elmer.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado de análise química que apresenta a composição química da fonte alternativa de sílica (argila chocolate B) é mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química da argila chocolate B “in natura” e argila chocolate B ativada.

Amostra	Percentual (%)						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Outros
Argila Chocolate B “in natura”	69,4	14,9	1,6	9,1	2,0	1,7	1,3
Argila Chocolate B ativada quimicamente	95,7	1,4	2,1	1,0	-	-	0,6

Analisando os resultados da Tabela 1, observa-se que a argila Chocolate B “in natura” apresenta uma maior quantidade de óxido de silício (SiO_2) e de óxido de alumínio (Al_2O_3) totalizando um percentual de 83,3%. A argila também tem um teor apreciável de óxido de ferro (9,1%). Os óxidos de silício, alumínio e ferro são provenientes da presença dos argilominerais quartzo, caulinita e esmectita⁽⁷⁾, após a ativação ácida foi eliminada uma alta quantidade de alumínio e ferro, alcançado o objetivo de obter elevada quantidade de sílica na amostra.

Os resultados obtidos a partir das análises de difração de raios X da peneira molecular MCM-41 (ACB) está representado na Figura 1.

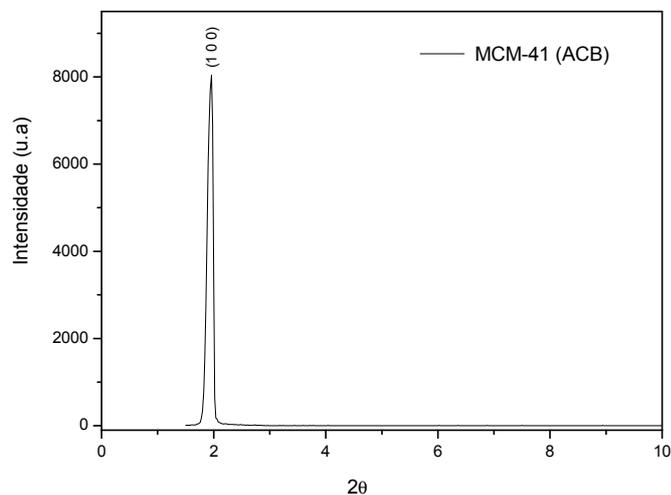


Figura 1. Difratograma da peneira molecular MCM-41 (ACB).

A obtenção da peneira molecular mesoporosa pode ser confirmada pelo difratograma de raios X, apresentado na Figura 1. O difratograma mostrou reflexão correspondente ao plano de Miller (1 0 0) que corresponde aos tubos de sílica organizados na forma hexagonal^(2, 4).

O parâmetro do arranjo hexagonal mesoporoso a_0 (parâmetro de rede) da estrutura MCM-41 é obtido através do pico de reflexão para o plano (1 0 0), sendo calculado pela equação (A)⁽⁴⁾.

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$$

Equação (A)

Em que, $d_{(1\ 0\ 0)}$ é a distância interplanar relativa ao plano (1 0 0), e a_0 é o parâmetro do arranjo hexagonal da estrutura mesoporosa

A distância interplanar para o plano (1 0 0) pode ser obtida pela equação:

$$\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 2 d_{(100)} \text{ sen } \theta \quad \text{Equação (B)}$$

Em que, $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ é o comprimento de onda para o $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$.

Os valores de 2θ , do parâmetro mesoporoso a_0 e da distância interplanar no plano (h k l) para a amostra MCM-41 sintetizada foram: $2\theta = 1,96^\circ$; $a_0 = 4,5 \text{ nm}$ e $d_{(hkl)} = 5,2 \text{ nm}$, os valores encontrados estão de acordo com a literatura^(4,6).

Os espectros das peneiras moleculares MCM-41 (ACB) sintetizada e calcinada são apresentadas na Figura 2.

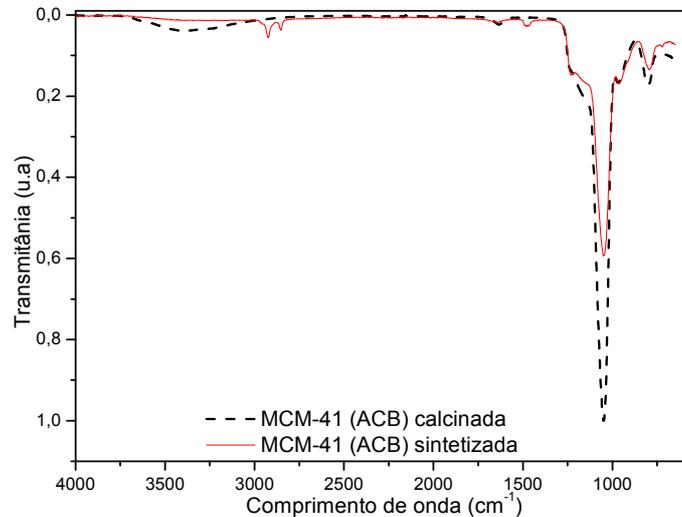


Figura 2 - Espectros das Peneiras Moleculares MCM-41 (ACB) sintetizada e calcinada.

Os espectros das Peneiras Moleculares MCM-41 (ACB) sintetizada e calcinada (Figura 2), apresentam bandas na região de $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, características das vibrações fundamentais da rede da MCM-41^(8, 9).

Na região de 1000 a 1250 cm^{-1} há uma banda larga referente ao estiramento assimétrico de Si-O-Si. Esta banda é composta em duas outras bandas, uma principal em 1062 cm^{-1} , e a outra em 1234 cm^{-1} que fica menos resolvida. A banda em torno de 797 cm^{-1} refere-se ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si na rede. O espectro apresenta ainda uma banda de baixa intensidade a 962 cm^{-1} . Neste caso específico (peneira molecular MCM-41) apresenta esta banda devido ao elevado número de grupos silanóis em sua estrutura, sendo esta banda mais intensa quando há metais incorporados. De acordo com Clambor e colaboradores⁽¹⁰⁾, esta banda deve ser atribuída ao estiramento da ligação Si-OH.

Por se tratar de um material higroscópico (peneira molecular MCM-41), devido ao elevado número de grupamentos silanóis, os espectros no infravermelho de todas as amostras apresentam uma banda larga acima de 3000 cm^{-1} , região onde ocorre a absorção relativa ao grupo OH da água. A banda em aproximadamente 1636 cm^{-1} também pode ser causada pela presença de alguma umidade nas amostras.

A presença do direcionador, brometo de cetiltrimetilamônio, pode ser confirmada pelas bandas na região de 2850-2920 referentes aos estiramentos CH, e vibrações CH₂ e CH₃ na região de 1490-1480 cm^{-1} , no espectro das amostras não calcinadas⁽¹¹⁾. Nos materiais calcinados estas bandas desaparecem, indicando que o direcionador foi completamente removido.

CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos pelo EDX, conclui-se que a fonte alternativa de sílica (Argila Chocolate B) possui elevado teor de sílica, sendo assim possível utilizá-la como fonte alternativa de sílica na preparação da peneira molecular MCM-41.

De acordo com os resultados de DRX verificou-se que amostra sintetizada com argila chocolate B resultou na formação da peneira molecular MCM-41.

A partir do resultado obtido neste estudo, por espectroscopia na região do Infravermelho, a peneira molecular MCM-41 ACB sintetizada apresentou

grupos CH₂ e CH₃ na sua estrutura e que estes grupos desaparecem após o processo de calcinação, evidenciando a remoção do direcionador.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro prestado pelas agências de fomento ANP/PRH-25 e a PETROBRAS pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) BERGGREN, A., PALMQVIST, A.E.C., HOLMBERG, K. Surfactant-templated mesostructured materials from inorganic silica. *Soft Matter*, 1, 219–226, 2005.
- (2) YANG, H., DENG, Y.; DU, C.; JIN, S. Novel synthesis of ordered mesoporous materials Al-MCM-41 from bentonite. *Appl. Clay Sci.*, v. 47, 351–355, 2010.
- (3) SCHWANKE, A. J.; WITTEE, C.; BERTELLA, F.; PERGHER, S. Preparação e caracterização de materiais mesoporosos tipo Si-MCM-41 e Al-MCM-41 *Perspectiva. Erechim*, v. 34, n.127, p. 99-104, 2010.
- (4) BECK, J. S.; VARLUTI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHIMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; McCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 114, p. 10834-10843, 1992.
- (5) PEREIRA, K. R. O. Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas. 2008, 139f. Tese (doutorado em Engenharia Metalúrgica e Materiais) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- (6) MELO, D. M. A.; BARROS, J. M. F.; SOUSA, K. S. M. G.; MELO, M. A. F.; SILVA, M. L. P. Síntese de materiais mesoporosos do tipo MCM-41, a partir de fontes alternativas de sílica. Patent PI0901183-8 A2, 2010.
- (7) SOUZA SANTOS P. Ciência e Tecnologia de Argilas. 2ª ed., Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 1-3, 1992.

- (8) FLANIGEN, E. M.; KHATAMI, H.; SZYMANSKI, H. A. Infrared structural studies of zeolite frameworks. *Adv. Chem.*, v. 101, p. 201–229, 1971.
- (9) KOH, C. A.; NOONEY R.; TAHIR S.; Characterisation and catalytic properties of MCM-41 and Pd/MCM-41 materials. *Catal. Lett.*, v. 47, p. 199 - 205, 1997.
- (10) CAMBLOR, M. A.; CORMA, A; PEREZPARIENTE, J. Infrared Spectroscopic Investigation of Titanium In Zeolites – A New Assignment of The 960 cm⁽⁻¹⁾ Band. *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.*, v. 6, p.557-559, 1993.
- (11) MONTES, A.; COSENZA, E.; GIANNETTO, G.; URQUIETA, E.; MELO, R. A. DE; GNEP, N. S.; GUISET, M. Thermal decomposition of surfactant occluded in mesoporous MCM-41 type solids. *Studies Surf. Sci. Catal.*, v. 117, p.237 - 242, 1998.

ALTERNATIVE ROUTE SYNTHESIS OF MOLECULAR SIEVE MCM-41 FROM CHOCOLATE CLAY B

ABSTRACT

In this work will be presented a method for synthesizing molecular sieve MCM-41 from chocolate clay B as a source of silica. The molecular sieve MCM-41 was synthesized using the structure as a director cetyltrimethylammonium bromide (CTMABr) with molar composition: 1.0 CTMABr: 4.0 SiO₂: 1 Na₂O: 200 H₂O. The materials were characterized by the techniques of X Ray Diffraction (XRD), Chemical Analysis by X Ray Spectrometry Energy Dispersive (EDX) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). By XRD and FTIR it was found the formation of mesoporous molecular sieve MCM-41, with EDX was observed high silica content in the chocolate Clay B.

Key-words: MCM-41, source of silica, chocolate clay