

INFLUENCIA DO CO-SOLVENTE NA SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR SBA-15

F. O. COSTA⁽¹⁾; A.M. da SILVA⁽²⁾; C. G. A. MISAEL⁽²⁾; B. V. SOUSA⁽²⁾

Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Avenida Aprígio Veloso, 882 –
Bairro Universitário - CEP: 58429-900 - Campina Grande – PB,
franciele-qi@hotmail.com

RESUMO

Pertencente a uma categoria de materiais mesoporosos, a SBA-15 é constituída basicamente por sílica e possui poros altamente ordenados em mesocanais o que lhe confere uma estrutura hexagonal, com paredes espessas e estabilidade térmica e hidrotérmica elevada quando comparada a outras sílicas mesoporosas. O presente trabalho tem por objetivo sintetizar essa peneira molecular na presença do co-solvente etanol. A SBA-15 foi sintetizada utilizando direcionador estrutural o copolímero tribloco não-iônico Pluronic P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) e como fonte de silício o tetraetilortosilicato, em meio fortemente ácido (pH<2). Por meio dos difratogramas observou-se a formação cristalina da estrutura SBA-15. Diante das micrografias verificaram-se aglomerados em forma de bastões para a amostra de SBA-15 convencional, e aglomerados de partículas esféricas bem definidas para a amostra contendo etanol.

Palavras-chaves: Síntese, SBA-15, co-solvente.

INTRODUÇÃO

Peneiras moleculares são sólidos com porosidade definida e com capacidade de distinção de moléculas por suas dimensões e geometrias⁽¹⁾.

Os minerais porosos formam-se em altas temperaturas e pressões. Entretanto, é preciso estabilizar os canais e cavidades desses minerais, pois, de outra forma, a pressão acabaria por destruir a rede porosa em formação. Essa estabilização

também é efetuada pela água, que se incorpora aos sólidos e preenche os canais, na maioria das vezes na forma de soluções salinas ou alcalinas ⁽²⁾.

Em 1998, um novo material foi sintetizado em condições fortemente ácidas (pH<2) utilizando copolímeros triblocos (Pluronic P123) como agentes direcionadores de estrutura. Esse material sintetizado tinha uma estrutura mesoporosa com um diâmetro de poros entre 46 e 300Å, com alta área superficial, paredes com largas espessuras (entre 31 e 64 Å) e com uma estabilidade térmica maior do que os materiais mesoporosos descobertos anteriormente como a MCM-41. A forma hexagonal bidimensional (Figura 1) obtida desse material foi desenvolvido na Universidade de Santa Bárbara, nos Estados Unidos, e denominado SBA-15 (Santa Barbara Amorphous number 15) ^(3,4).

O tamanho dos poros e a espessura da parede podem ser ajustados variando a temperatura (35 a 140°C) e o tempo de síntese (11 a 72 horas) conforme descrito na literatura de ZHAO⁽³⁾. A Figura 1 esquematiza o processo de formação da SBA-15 seguindo o processo de formação de materiais inorgânicos na presença de um direcionador.

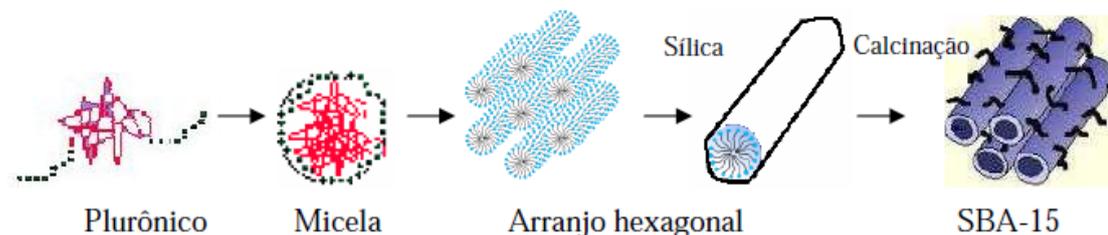


Figura1: Mecanismo de formação da peneira molecular SBA-15⁽⁵⁾.

Inicialmente ocorre a diluição do surfactante (plurônico), em baixa concentração, ocorrendo a formação da micela. Em seguida a fonte de sílica (TEOS) é adicionada e o ácido presente no meio irá desencadear a polimerização da sílica. Como resultado da reação de precipitação proveniente da interação entre a sílica polimerizada e a micela tem-se a mesoestrutura, com comportamento binário água-tensoativo. O tensoativo pode ser removido por processo de calcinação, extração com solvente adequado ou tratamento com ozônio-UV ⁽⁶⁾.

Estes materiais possuem uma grande variedade de aplicações nas áreas de catálise, separação, adsorção, entre outras. O presente trabalho tem por objetivo sintetizar essa peneira molecular na presença do co-solvente etanol.

MÉTODO

A peneira molecular SBA-15 sem o co-solvente foi sintetizada segundo a metodologia descrita por ZHAO^(3,4). Inicialmente 4g de Pluronic[®] P-123 foram dissolvidos em uma solução contendo 30g de H₂O e 120g de HCl 2M, sob agitação contínua e temperatura de 35 °C. Após a homogeneização do material, foram gotejados 8,5g de TEOS à solução, e manteve-se sob agitação a 35°C durante 20h. Em seguida a amostra foi transferida para autoclaves, que permaneceram na estufa durante 24h a uma temperatura de 80 °C. Posteriormente foram realizadas lavagens com água deionizada para remoção do excesso do surfactante e logo após foi feita a secagem em estufa a 60°C durante 24h.

Para a síntese da peneira molecular SBA-15 utilizando o co-solvente etanol adaptou-se a metodologia descrita por ZHAO^(3,4). Inicialmente 3,93g de Pluronic[®] P-123 foram dissolvidos em uma solução contendo 17,69g de H₂O, 8,59 ETOH e 113,68g de HCl 2M, sob agitação contínua e temperatura de 35°C. Após a homogeneização do material, foram gotejados 8,91g de TEOS à solução, e manteve-se sob agitação a 35°C durante 20h. Em seguida a amostra foi transferida para autoclaves, que permaneceram na estufa durante 24h a uma temperatura de 80 °C. Posteriormente foram realizadas lavagens com água deionizada para remoção do excesso do surfactante e logo após foi feita a secagem em estufa a 60°C durante 24h.

Caracterização

- Difração de raios-X (DRX)

Para a determinação das fases cristalinas e dos parâmetros de arranjo hexagonal dos materiais sintetizados foi utilizada a difração de raios-X a baixo ângulo devido à grande distância interplanar típica de materiais mesoporosos como a SBA-15. Os parâmetros cristalográficos, distância interplanar e parâmetro de rede, foram determinados a partir da lei de Bragg descrita a seguir:

$$n \lambda = 2 d_{(hkl)} \cdot \text{sen } \theta \quad (A)$$

em que:

Comprimento de onda (λ) = 1,5418 Å;

$D_{(hkl)}$: distância entre o índice de planos (hkl);

hkl: índice de Miller;

O parâmetro de rede, a_0 , foi calculado usando a equação:

$$a_0 = \frac{2 d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (B)$$

Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos materiais foi estudada mediante a microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizada em equipamento PHILIPS XL30FEG (Fonte Field Emission), com um espectrofotômetro de energia dispersiva acoplada. Nesta técnica faz-se passar um feixe de elétrons através das lentes condensadoras e objetivas, executando uma varredura ao longo da amostra, enquanto um detector conta o número de elétrons secundários de baixa energia emitidos por cada ponto da superfície⁽⁷⁾.

Duas grandes vantagens desta técnica são a gama de aplicações e a profundidade do campo da imagem. A profundidade do campo da imagem é a propriedade pela qual as imagens de MEV podem enfocar superfícies que se encontram a diferentes alturas⁽⁸⁾.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os difratogramas obtidos através da síntese da peneira molecular SBA-15 com e sem co-solventes são apresentados na Figura 2, podemos observar a formação de picos da simetria hexagonal $p6mm$, característicos de materiais mesoporosos do tipo SBA-15⁽⁹⁾.

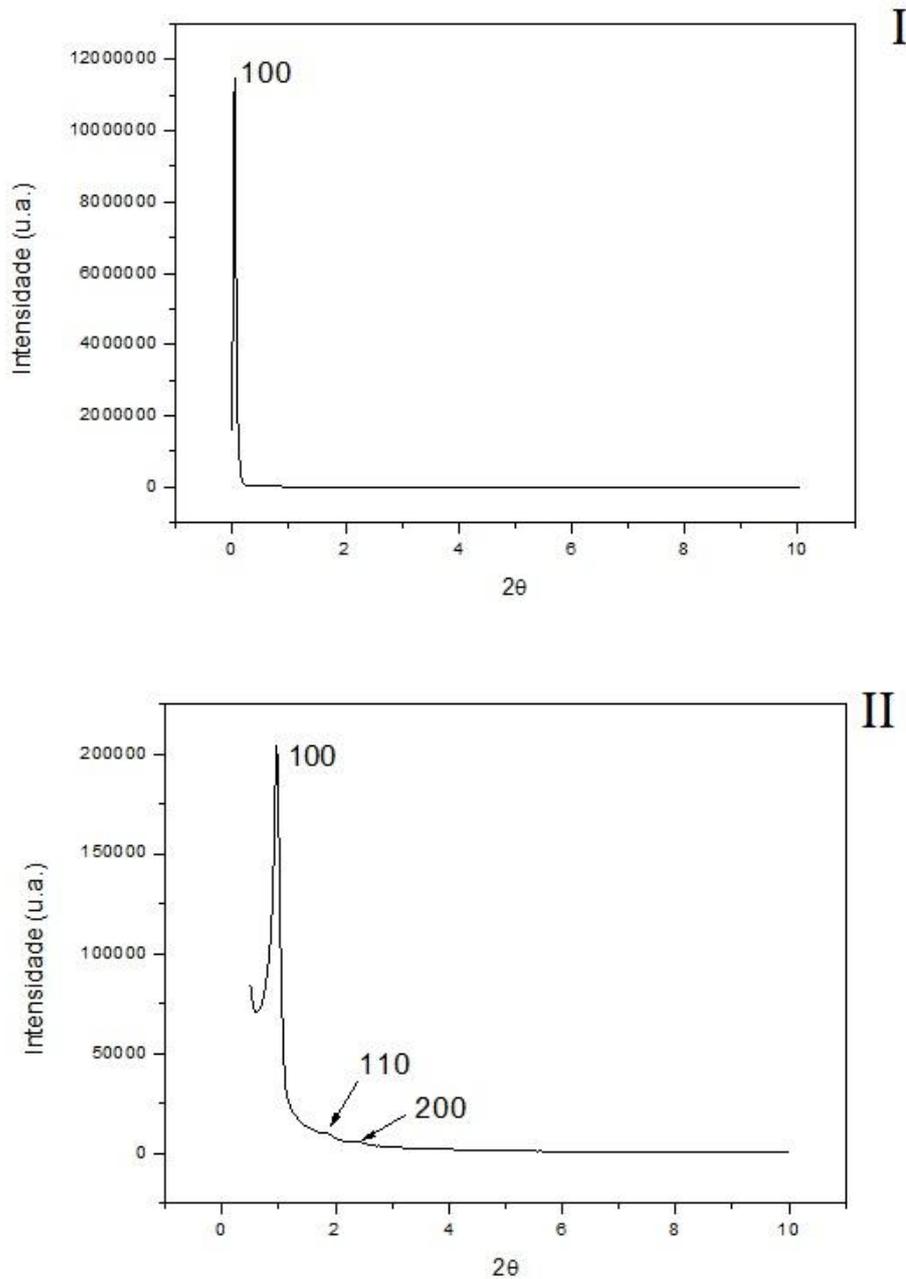


Figura 2: Difractometria de raios-X das amostras (I) SBA-15 sem co-solvente e (II) SBA-15 com co-solvente etanol.

Para amostra (II) observa-se a formação de três picos de reflexões na faixa 2θ de 0,5 a 3º correspondentes aos índices de Miller (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0). Entretanto o difratograma da amostra (I) não apresenta picos bem definidos característicos dos planos (1 1 0) e (2 0 0), a ausência destas reflexões indica que essa amostra apresenta um ordenamento estrutural inferior ao da amostra (II) que apresenta esses picos.

Tabela 1: Valores dos ângulos 2θ com suas respectivas distâncias interplanares ($d_{(hkl)}$) e o parâmetro mesoporoso a_0 para o plano (100) para as amostras (I) e (II).

Amostras	2θ	hkl	$d_{(100)}(\text{Å})$	$a_0(\text{Å})$
SBA-15 Convencional (I)	0,047	100	16,41	18,95
		110		
		200		
SBA-15 com Etanol (II)	0,96	100	92,00	108,20
	1,86	110		
	2,51	200		

De acordo com a Tabela 1 verificou-se que o pico (1 0 0) reflete um espaçamento de 16,41 Å para amostra I e 92 para amostra II, com um parâmetro de unidade de célula 6 vezes maior para a amostra II ($a_0 = 108,2 \text{ Å}$), o que indica um aumento no tamanho de poro conforme descrito na literatura⁽¹⁰⁾.

Analisando as micrografias apresentadas na Figura 3 é possível identificarmos na micrografia da amostra sem o co-solvente (I) uma morfologia em forma de bastão com diâmetro aproximado de 0,74 µm, enquanto a mostra com co-solvente (II) apresenta aglomerados de partículas esféricas com diâmetro de aproximadamente 3,26µm separadas por espaços vazios.

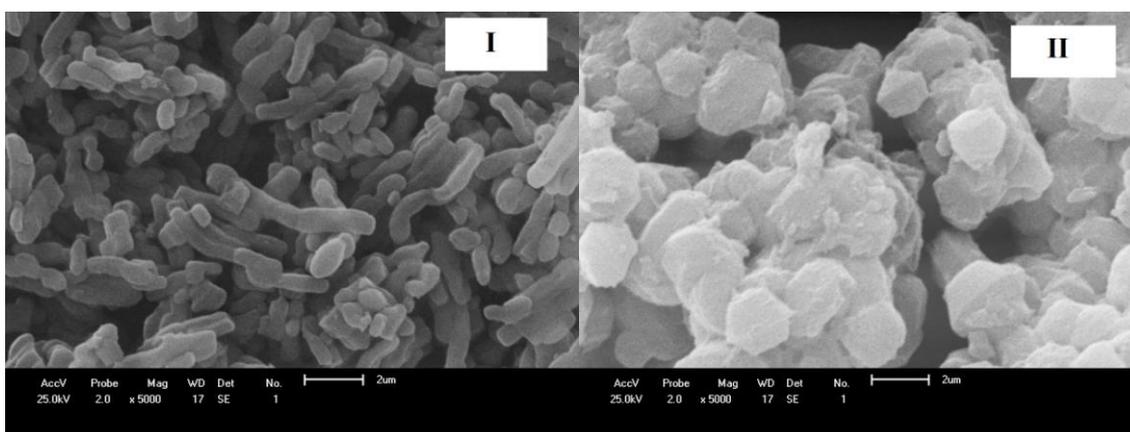


Figura 3: Micrografias Eletrônicas de Varredura das amostras SBA-15 sem o co-solvente (I) e SBA-15 com o co-solvente etanol (II).

. Pode-se observar que a adição do co-solvente etanol favorece a formação de partículas esféricas. Este fato pode ser atribuído a adição do co-solvente que é adsorvido na interface das partículas modificando sua morfologia.

CONCLUSÕES

Diante dos difratogramas obtidos verificou-se que na síntese da SBA-15 utilizando etanol como co-solvente ocorreu a formação de um material mais organizado estruturalmente devido a presença de picos característicos dos planos (1 1 0) e (2 0 0). As micrografias mostraram que a adição do etanol utilizado como co-solvente provocou uma mudança na morfologia das partículas, que passaram de forma de bastão (síntese sem o co-solvente) para aglomerados de partículas esféricas (síntese utilizando o co-solvente).

REFERÊNCIAS

- (1) MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras moleculares mesoporosas - Selecionando as moléculas por seu tamanho. *Química Nova*. Maio, p. 25-34, 2001.
- (2) BARRER, R.M. *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*. Londres: Academic Press, 1982.
- (3) ZHAO, D.; FENG, J.; HOU, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, v.279. n.5350, p.548 - 552, 1998b.
- (4) ZHAO, D.; HOU, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society*, v.120, p.6024-6036, 1998a.
- (5) ALBUQUERQUE, M. C. G. Síntese, Caracterização e Aplicação de Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Biocombustíveis. Fortaleza-CE. Programa de Pós-Graduação em Química. UFC, 2008. Tese de Doutorado, 129 p.
- (6) AUGUSTO FILHA, V. L. S., Sílicas Mesoporosas SBA-15 Modificadas com Aminas Cíclicas – Síntese, Caracterização e Adsorção de Cátions Metálicos, Tese de Doutorado, UFPB, João Pessoa, 2011.
- (7) Newalkar, B. L.; Komarneni, S., Simplified synthesis of micropore-free mesoporous silica, SBA-15, under microwave-hydrothermal conditions. *Chemical communications (Cambridge, United Kingdom)* 2002, (16), 1774-1775.

- (8) GUIMARÃES, M.C.A. Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores heterogêneos para a produção de biocombustíveis. 2008, 147p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.
- (9) DHAR, G. M.; KUMARAN, G. M.; KUMAR, M.; RAWAT, K.S.; SHARMA, L. D.; RAJU, B. D.; RAO, K. S. R. Physico-chemical characterization and catalysis on SBA-15 supported molybdenum hydrotreating catalysts. *Catalysis Today*, v.99, p.309-314, 2005.
- (10) SOUZA, A. Materiais mesoporos ordenados aplicados como sistemas para liberação controlada de drogas. 2006, 95p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais – Materiais) – Comissão Nacional de Energia Nuclear: Centro de Desenvolvimento da tecnologia Nuclear, Minas Gerais.

ABSTRACT

INFLUENCE OF CO-SOLVENT IN MOLECULAR SIEVE SYNTHESIS OF SBA-15

Belonging to a category of mesoporous materials, SBA-15 consists primarily of silica and has highly ordered pores in mesocanais giving it a hexagonal structure with thick walls and high hydrothermal and thermal stability compared to other mesoporous silicas. The present work aims to synthesize this molecular sieve in the presence of co-solvent ethanol. SBA-15 was synthesized using the structural driver nonionic triblock copolymer Pluronic P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) as a silicon source and a tetraethylorthosilicate in strongly acidic medium (pH <2). Through the XRD patterns was observed the formation of the crystalline structure of SBA-15. Given the micrographs there were agglomerated in the form of sticks for the sample of conventional SBA-15, and clusters of spherical particles well defined for the sample containing ethanol.

Key-words: Synthesis, SBA-15, co-solvent, ethanol