

EFEITO DO ETANOL COMO CO-SOLVENTE NA SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR MCM-41.

J. S. B. Santos¹; C. D. Medeiros, C. E. Pereira¹; B. V. Sousa¹

1- Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande
Rua Aprígio Veloso, 882 – CEP: 58429-900 – Campina Grande- SP – Brasil
Telefone: (83) 2101.1117 – Fax: (83) 2101.1118 – Email: josiele.eq@gmail.com

RESUMO: Na atualidade diversos catalisadores heterogêneos têm sido desenvolvidos para aperfeiçoar e viabilizar economicamente as reações químicas. A MCM-41 é uma peneira molecular considerada promissora, devido a suas aplicações como adsorventes, suportes ou catalisadores. Esses materiais possuem mesoporos organizados de maneira uniforme propiciando uma elevada superfície de contato. Esse trabalho tem como objetivo estudar o efeito do etanol como co-solvente nas sínteses da peneira molecular MCM-41 e comparar tal efeito com a síntese sem o etanol. Para tal finalidade, a síntese da peneira molecular MCM-41 foi realizada a partir da água deionizada, brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr), hidróxido de amônio (NH₄OH), etanol e ortossilicato de tetraetila (TEOS). Uma combinação de técnicas de caracterização demonstraram que a peneira molecular MCM-41 sintetizada utilizando o etanol como co-solvente, apresentou estrutura hexagonal e organização mesoporosa. A inserção do co-solvente facilitou a hidrólise da sílica, e conseqüentemente a polimerização da fase mesoporosa.

PALAVRAS-CHAVE: MCM-41; co-solvente; etanol.

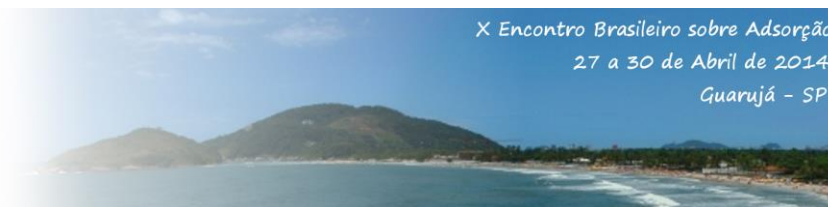
ABSTRACT: Nowadays several heterogeneous catalysts have been developed in order to improve and economically provide chemical reactions. The MCM-41 is a promising molecular sieve due to its applications as adsorbents, supports and catalysts. These materials have organized mesopores in a uniform manner, which provides high contact surface. This paper has the aim to study the effect of ethanol as co-solvent in the synthesis of MCM-41, and also compare this effect with the synthesis without ethanol. For this purpose, the molecular sieve MCM-41 was synthesized with deionized water, cetyltrimethylammonium bromide (CTABr), ammonium hydroxide (NH₄OH), ethanol and tetraethyl orthosilicate (TEOS). Through a combination of characterization techniques, the molecular sieve MCM-41 synthesized using ethanol as co-solvent has presented hexagonal structure and mesoporous organization. The inclusion of the ethanol as co-solvent has facilitated silica hydrolysis, and consequently the polymerization of the mesoporous phase.

KEYWORDS: MCM-41; co-solvent; ethanol.

1. INTRODUÇÃO

As peneiras moleculares mesoporosas, pertencentes à família M41S e descoberta pelos cientistas da Mobil Oil Research and Development Co. (Beck *et al.*, 1992), abriu uma ampla exploração em vários campos de pesquisa, proporcionando um novo potencial de aplicabilidade em catálise e adsorção.

Dentre as peneiras moleculares existentes, tem-se a MCM-41 que tem como característica a alta estabilidade térmica e hidrotérmica, além de uma elevada área superficial (Zhao *et al.*, 1998), grande acessibilidade de seus sistemas de poros e elevada capacidade de adsorção de hidrocarbonetos que são em torno de 0,77 cm³.g⁻¹ quando o material está calcinado (Cruz, 2010). A Figura 1 apresenta a estrutura da MCM-41, com



seus canais hexagonais direcionados ao longo do eixo dos canais.

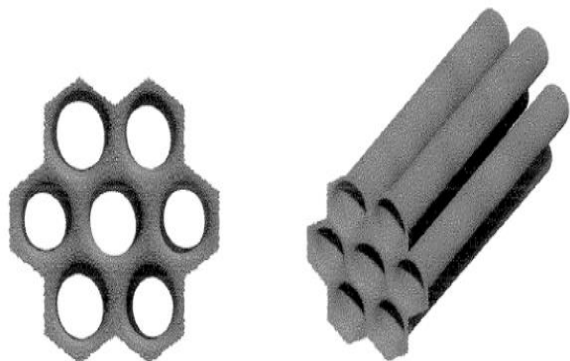


Figura 1. Esquema estrutural dos poros da MCM-41 (Schuth, 1995).

Geralmente, as peneiras moleculares MCM-41, têm sido sintetizada pelo método hidrotérmico. Entretanto, esse método tem algumas limitações, tais como, temperaturas elevadas (60-150 °C), tempo de reação longo (1-6 dias) e fenômenos de cristalização. Por outro lado, existem metodologias que utilizam a temperatura ambiente, apresentando vantagens em relação a boa reprodutibilidade, economia de energia e ausência de longas reações (Ortiz *et al.*, 2012).

Para que se tenha uma maior atividade catalítica, é necessária uma peneira molecular com uma estrutura hexagonal organizada (Cruz, 2010). Para isso, devem-se levar em consideração todos os fatores que influenciam a síntese como, por exemplo, a razão surfactante/silício, reagentes, temperatura, pH, tempo e agitação. Dentre os reagentes há uma preocupação com a sílica, visto que é necessário que ocorra a sua absoluta solubilização, pois a construção da mesofase depende da disponibilidade das espécies monoméricas ou oligoméricas da fonte de sílica, determinando o grau de organização do material final, o tempo e a temperatura de síntese (Gomes, 2005).

Na literatura, frequentemente, encontra-se que para o procedimento de síntese da MCM-41, a solubilização do silício é feita pela água, que segundo Detoni e Pergher (2006) é responsável por diminuir a viscosidade do meio reacional, aumentar a mobilidade das espécies, diluir os componentes sólidos e quebrar as ligações Si-O-Si. Entretanto, a utilização de outros solventes, principalmente orgânicos, vem sanar a necessidade de valores específico de viscosidade,

condutividade elétrica e constante dielétrica, bem como inércia química e baixo ponto de ebulição (Marcos *et al.*, 2011). Além disso, observa-se que na estrutura da sílica, Figura 2, há a distribuição irregular dos grupos silanóis, que são encontrados na forma livre, vicinal e geminal (Scott *et al.*, 2003). O aumento dos grupos Si-OH a partir do etanol, aumenta a condensação dos grupos silanóis aos siloxanos.

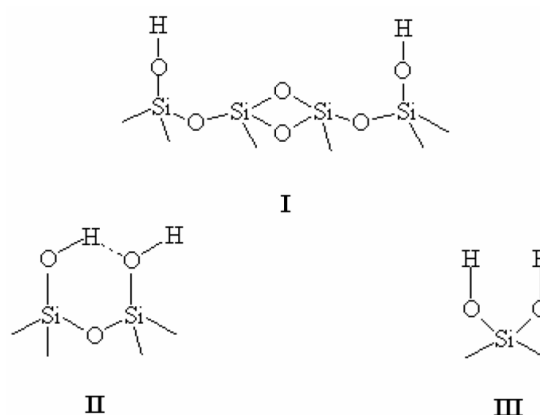


Figura 2. Estrutura da sílica: (I) silanol isolado, (II) silanóis vicinais e (III) silanóis geminados (Vansant e Van der voort, 1995).

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar a peneira molecular MCM-41 de forma ordenada e termicamente estável, investigando sistematicamente o efeito do etanol como co-solvente para o desenvolvimento de um método simples rápido e reprodutível.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação da Peneira Molecular MCM-41

A peneira molecular MCM-41 foi sintetizada baseada na metodologia de Gomes (2005) e Cai e colaboradores (1999). A síntese foi realizada utilizando duas composições molares, sem e com etanol. As composições molares do gel de mistura obtidas foram:

- (1) 1 TEOS: 0,15 CTABr: 19,4 NH₃: 82,5 H₂O (sem etanol).
- (2) 1 TEOS: 0,30 CTABr: 11,0 NH₃: 28,0 C₂H₅OH: 144,0 H₂O (com etanol).

2.1.1 Metodologia:

Método 1 - Inicialmente adicionou o direcionador estrutural (CTABr) em parte da água deionizada a 60 °C sob agitação, mantendo-se esta condição por 30 minutos. Em seguida, deixou-se



esfriar a solução a aproximadamente 25 °C e adicionou o agente mineralizante (NH₃) e restante da água deionizada, agitando-se a mistura por mais 10 minutos. Posteriormente, adicionou-se lentamente a fonte de sílica (TEOS) ao meio reacional, agitando-se a solução por mais 2 horas e em seguida deixado em envelhecimento estático a temperatura ambiente por 24 horas. O gel formado seguiu para tratamento térmico em autoclaves na estufa, por 48 horas a 100 °C.

Método 2 - Inicialmente adicionou o direcionador estrutural (CTABr) em água deionizada a 50 °C sob agitação, mantendo-se esta condição por 30 minutos. Em seguida, deixou-se esfriar a solução a aproximadamente 25 °C e adicionou o agente mineralizante (NH₃) e o co-solvente (etanol), agitando-se a mistura por mais 15 minutos. Posteriormente, adicionou-se lentamente a fonte de sílica (TEOS) ao meio reacional, agitando-se a solução por mais 2 horas. O gel formado seguiu para tratamento térmico em autoclaves na estufa, por 24 horas a 30 °C. O material obtido foi lavado com água deionizada, controlando-se o pH para 11. Posteriormente, realizou-se a secagem das amostras em estufa a 60°C por 24 horas.

2.2. Caracterizações

2.2.1. Difratomia de Raio X (DRX): Os dados foram obtidos através do método do pó, realizado em um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK α , operando em um tensão de 40 kV, corrente 30 mA, tempo por passo de 0,6 s e amostras varridas de 2 θ de 2 a 10°.

2.2.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR): Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Bruker FT-IR Vertex 70 em pastilhas de KBr e espectros registrados entre 4000 e 400 cm⁻¹.

2.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): Foi empregada com a finalidade de ter uma melhor visualização dos detalhes apreciáveis dos aspectos microestruturais, além de observar a morfologia do material obtido. As análises foram realizadas no equipamento Shimadzu SSX-55, acoplado ao Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Difratomia de Raios X (DRX)

Na Figura 3 e 4 são apresentados os resultados das curvas de difração de raios X respectivos para as sínteses da MCM-41 sem etanol e com etanol.

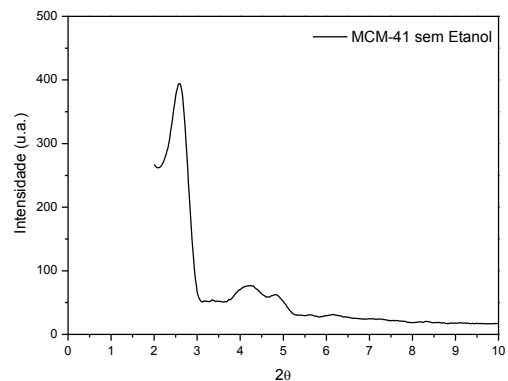


Figura 3. Difrátograma da peneira molecular MCM-41 sintetizada sem etanol.

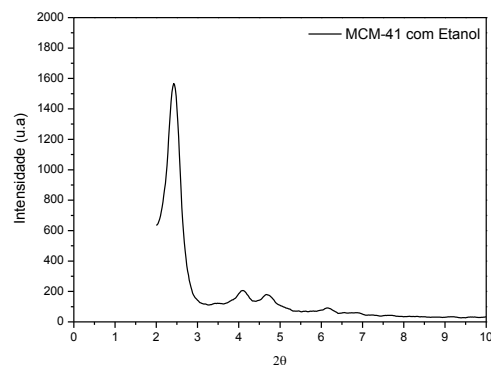


Figura 4. Difrátograma da peneira molecular MCM-41 sintetizada com etanol.

Através dos difratogramas de raio X apresentados, pode-se confirmar a obtenção da peneira molecular mesoporosa MCM-41 para ambos os métodos de síntese. A presença de picos característicos, entre 2 e 7°, é uma peculiaridade de um material com estrutura bem definida. O pico com elevada intensidade, atribuída à linha de reflexão do plano (1 0 0) e outros com menos intensidade atribuídos às reflexões dos planos (1 1 0) e (2 0 0) e (2 1 0), são descritos pelos pesquisadores da Mobil Oil Research and Development Co. como característicos da estrutura hexagonal e organização da peneira molecular



mesoporosa (Beck et al, 1992). Verifica-se que a peneira molecular formada com a adição do etanol deslocou o pico (1 0 0) para ângulos (2θ) menores, o que indica maiores espaçamentos interplanares, conseqüentemente a maiores parâmetros de arranjos hexagonais, além de apresentar maior grau de organização.

Os parâmetros cristalográficos calculados das amostras sem e com etanol descritos na Tabela 1, estando coerente com os dados encontrados na literatura.

Tabela 1. Resultados de parâmetros cristalográficos obtidos através da difratometria de raios-X da amostra de MCM-41 sem e com etanol.

Amostras	2θ	d_{100} (Å)	a_H (Å)
MCM-41 sem etanol	2,65	33,34	38,50
MCM-41 com etanol	2,43	36,33	41,95

3.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

Na Figura 5 e 6 estão apresentados os resultados de Espectroscopia na Região do Infravermelho para a síntese da MCM-41 sem e com etanol. Esta técnica foi conduzida na região espectral entre 4000 a 400 cm^{-1} .

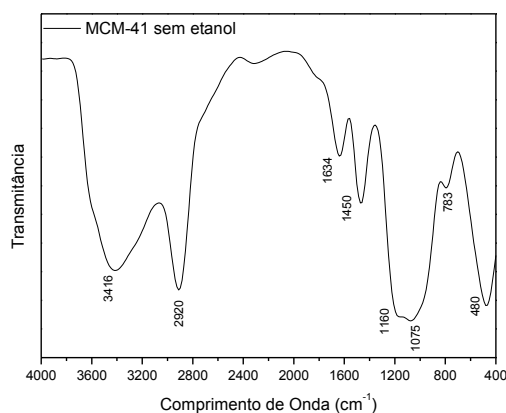


Figura 5. Espectroscopia na Região do Infravermelho da MCM-41 sintetizada sem etanol.

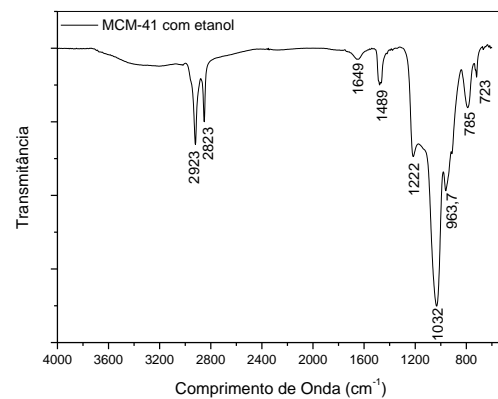


Figura 6. Espectroscopia na Região do Infravermelho da MCM-41 sintetizada com etanol.

Na região entre 3416 a 2950 cm^{-1} , apresentam bandas de absorção, que são atribuídas aos estiramentos entre C-H dos grupos CH_2 e CH_3 relacionadas às moléculas do surfactante. A presença do brometo de cetiltrimetilamônio, direcionador estrutural, pode ser verificada pelas bandas na região de 2850-2920 cm^{-1} referentes aos estiramentos CH. Observaram-se bandas de deformação da ligação HOH da água e da ligação C-H de grupos CH_2 do direcionador de estrutura, entre 1630-1655 cm^{-1} e entre 1450-1470 cm^{-1} , respectivamente. A região entre 1440 e 1040 cm^{-1} , está relacionada com os estiramentos assimétricos da ligação Si-O. O espectro ainda apresenta algumas bandas de baixa intensidade, 968,9 cm^{-1} na com etanol e 783 cm^{-1} na sem etanol, sendo que essas bandas na MCM-41 é referido ao elevado número de grupos silanóis em sua estrutura e em torno de 800 cm^{-1} refere-se ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si. Em regiões próximas a 450 cm^{-1} , observa-se as vibrações das ligações Si-O tetraedral.

3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 7 e 8 estão apresentados a micrografia eletrônicas de varredura para a síntese da MCM-41 sem e com etanol.

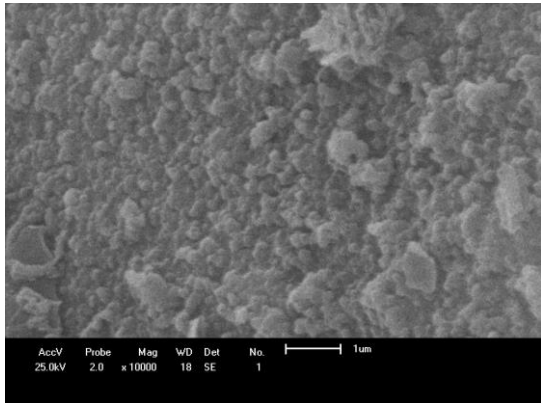


Figura 7. Micrografia eletrônica da peneira molecular MCM-41 sintetizada sem etanol. Ampliação 10000x.

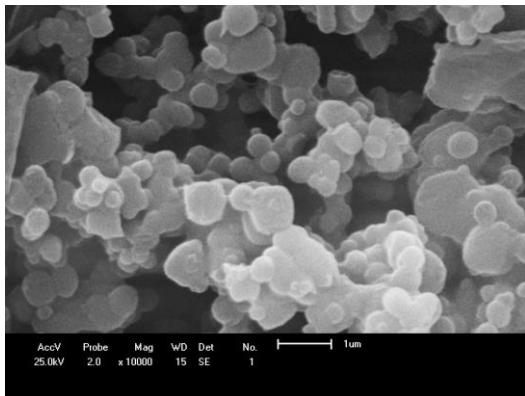


Figura 8. Micrografia eletrônica da peneira molecular MCM-41 sintetizada com etanol. Ampliação 10000x.

A partir da micrografia da peneira molecular MCM-41 sintetizada sem etanol, Figura 7, é possível perceber um aglomerado de partículas sem morfologia definida. Já para a micrografia da peneira molecular MCM-41 com etanol, Figura 8, foi possível perceber que o etanol modificou a morfologia de tal forma que apresentou partículas esféricas bem definidas. Esse fato é atribuído ao processo final de crescimento, na qual a solução torna-se mais diluída, diminuído a supersaturação e permitindo a formação posterior de partículas com crescimento mais ordenado (Gomes, 2005). De acordo com Grün e colaboradores (1999), o etanol penetra na interface das partículas modificando sua morfologia de tal forma que adquire a forma esférica.

4. CONCLUSÕES

A preparação para a temperatura ambiente da peneira molecular MCM-41 utilizando o etanol como co-solvente nas condições em que foram utilizadas neste trabalho foi rápido e altamente reprodutível. Através dos difratogramas, observou-se que a peneira molecular MCM-41 sintetizada com etanol apresentou um material mais organizado em comparação ao método sem etanol. O co-solvente facilitou a hidrólise da sílica, e conseqüentemente a polimerização da fase mesoporosa. A inserção do etanol modificou a morfologia de tal forma que apresentou partículas esféricas bem definidas.

5. REFERÊNCIAS

- BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B. and SCHLENKER, J. L., Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 114, p. 10834-10840, 1992.
- CAI, Q.; LIN, W. Y; XIAO, F. S; PANG, W. Q; CHEN, X. H; ZOU, B., The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration. **Microporous Mesoporous Mater.**, v.32, p.1-15, 1999.
- CRUZ, T. F., Efeito das condições de preparação da [CTA+] – SiMCM-41 na atividade da transesterificação. Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- DETONI, C.; PERGHER, S. B. C., Estudo da influência do template no processo de cristalização das zeólitas MCM-22 e ZSM-5. **Revista Eletrônica de Extensão da URI**, v. 1, ano 1, n°2, p.74-90, 2006.
- GOMES, E. L., Síntese de Peneiras Moleculares Contendo Nióbio ou Titânio e Aplicação em Epoxidação Catalítica. Tese de Doutorado apresentada à Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.
- GRÜN, M.; UNGER, K. K.; MATSUMOTO, A.; TSUTSUMI, K., Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials

control of porosity and morphology. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 27, p. 207-216, 1999.

MARCOS, P. J. B., CASTRO, R. H. R., GOUVÊA, D., Estudo de suspensões de zircônia e magnésia em etanol, *Ceram.*, v.47, p. 187-192, 2001.

ORTIZ, H. I. M., CERDA, L. A. G., MALDONADO, Y. O., CASTRUITA, G., SILVA, J. A. M., MERCADO, Y. A. P., Preparation of spherical MCM-41 molecular sieve at room temperature: Influence of synthesis conditions in the structural properties, **Ceram. Int.**, v. 38, p. 6353-6358, 2012.

SCHUTH, F., Propriedades de superfície e desempenho catalítico de Novos Mesostrucured Óxidos, **Ber. Bunsenges. Phys. Chem.**, 99, p. 1306,1995.

SCOTT, S. L.; CRUDDEN, C. M.; JONES, C. W., *Nanostructured Catalysts*. 1ª ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.

VANSANT, E. F.; VAN DER VOORT, P. V. C., Characterization and chemical modification of the silica surface. **Elsevier**, Amsterdam, 1995.

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, 1998.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem ao FNDE/ UFCG / DEQ /PET /.