



EFEITO DO TEMPO DE CRISTALIZAÇÃO DA SÍNTESE NA MORFOLOGIA DA PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA AL-SBA-15

*Lidiane Sabino da Silva*¹, *Elciane Regina Zanatta*², *Rodrigo Zunta. Raia*³,
*Silvio Miguel Parmegiani Marcucci*⁴, *Pedro Augusto Arroyo*⁵

RESUMO: Amostras da peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15 foram sintetizadas de acordo com o procedimento descrito por Yue *et al.* (1999) em três diferentes tempos de cristalização: 1, 12 e 24 horas para avaliar a alteração estrutural e a formação de grânulos esféricos uniformes. É muito importante que a Al-SBA-15 apresente pequeno tamanho de partícula e estreita distribuição de tamanho, a redução do tamanho dos grãos de micrometros para nanômetros causa mudanças substanciais nas propriedades do material. Quanto menor o grão, maior é a área específica externa por unidade de volume, além de ser menor a resistência à transferência de massa no transporte das espécies químicas que irão reagir sobre o material. Os resultados mostram que o tempo de cristalização não é um fator determinante nas características estruturais finais do sólido obtido, confirmando o que já havia sido relatado por outros autores sobre este parâmetro de síntese.

PALAVRAS-CHAVE: Tempo de cristalização; Morfologia; Al-SBA-15.

1. INTRODUÇÃO

A peneira molecular SBA-15 tem atraído muita atenção por causa de sua estrutura mesoporosa hexagonal e seu potencial para aplicação em catálise quando envolve moléculas grandes. Porém a introdução de heteroátomos como o Alumínio na estrutura, capazes de conferir as propriedades catalítica necessárias, mantendo as características estruturais ainda é um desafio, como exemplo pode-se citar a síntese da Al-SBA-15.

Os materiais porosos são conhecidos há mais de um século. A presença de vazios de dimensões controláveis em escala atômica, molecular e nanométrica os torna de grande importância científica e tecnológica (MEYNEN *et al.*, 2007).

Muitos estudos e pesquisas estão sendo realizados no campo da síntese de sólidos com pequena distribuição de tamanho de partícula. A redução no tamanho das

¹ Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PEQ) da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Campus de Maringá, Maringá, PR-Brasil. Bolsista CNPQ. lidiane_eq@hotmail.com;

² Docente da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, Campus de Medianeira, Medianeira, PR-Brasil. elciane_z@hotmail.com;

³ Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia (PPGB) da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Campus de Maringá, Maringá, PR-Brasil. Bolsista Capes. rodrigoraia@hotmail.com;

⁴ Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia (PPGB) da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Campus de Maringá, Maringá, PR-Brasil. Bolsista Capes. silviomarcucci@gmail.com;

⁵ Orientador, Professor Doutor do Curso de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Campus de Maringá, Maringá, PR-Brasil. arroyo@deq.uem.br.

partículas dos sólidos sintetizados aumenta as superfícies externas e facilita a difusão, reduzindo assim a resistência a transferência de calor e de massa nos processos de adsorção catalítica, e a eliminação de reações paralelas indesejáveis, aumentando a seletividade, bem como a reduzindo a tendência para a formação de coque em certas reações (CHARKHI *et al.*, 2012), estas informações justificam o significativo progresso na área de síntese direta de Al-SBA-15 dos últimos anos e instigam ainda mais o processo de síntese afim de tornar mais simples e viável a produção do sólido mesoporoso Al-SBA-15 em larga escala para fins catalíticos.

Neste trabalho o método descrito por YUE *et al.* (1999) foi reproduzido em três diferentes condições experimentais com o objetivo de produzir uma peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15 com melhores características estruturais e possível aplicação em catálise.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento de síntese foi realizado em quintuplicata, conforme descrito:

Adaptado do trabalho de YUE et al. (1999):

Em um recipiente de teflon foram misturados 0,85 gramas isopropóxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$) e 8,5 gramas de tetraetilortosilicato (TEOS). A mistura permaneceu sob agitação por 5 h a temperatura ambiente em agitador magnético, sendo depois adicionada gota a gota a outra solução contendo 4 g de Pluronic P123 (agente direcionador da estrutura copolímero tribloco não iônico Sigma Aldrich com fórmula estrutural $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) e 100 mL de solução de ácido clorídrico (2 mol.L^{-1}) previamente agitada por 5 horas a temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$. A suspensão permaneceu sob agitação por 1, 12 e 24 horas (tempo de cristalização). No final da agitação a mistura foi transferida para autoclaves de teflon revestidas de inox, por 48 horas a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. O sólido obtido foi filtrado, lavado e seco. Foi então triturada em pistilo e calcinada em ar a $550 \text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$ por 4 horas.

Caracterização:

As amostras foram caracterizadas no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM) por difratometria de raios X em um equipamento da Bruker D8-Advance, radiação Cu-K α , varredura 2θ de $0,5$ a 5° com *step* de $0,01^\circ$ e velocidade de $2\text{s}/\text{step}$ e por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio Shimadzu SuperScan SS-550, as amostras foram previamente recobertas por um filme de ouro através de um processo de pulverização catódica com objetivo de propiciar condutividade elétrica ao material.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras foram inicialmente caracterizadas por difração de raios X, para identificação da fase cristalina formada e determinação da cristalinidade relativa do sólido obtido, os resultados para os três diferentes tempos de cristalização na síntese são apresentados na Figura 01 no intervalo de $0,5^\circ < 2\theta < 3^\circ$ e pode-se observar que todos apresentam três picos distintos, correspondente aos planos cristalográficos (100), (110) e (200) reflexões de Bragg hexagonais de simetria $p6mm$, indicando que mesoestruturas ordenadas foram obtidas, e que a estrutura cristalina de longo alcance hexagonal não foi mantida conforme relatada por YUE *et al.* (1999) quanto ao tamanho do cristalito formado.

Constatou-se também que o aumento no tempo de cristalização de 1 para 24 horas não favoreceu uma melhora significativa na ordenação estrutural da Al-SBA-15. Alguns picos apresentarem se levemente mais intenso em algumas sínteses, os quais podem ser justificados devido a um aumento da espessura da parede a uma carga mais elevada de Al na composição (BHANGE et al., 2011).

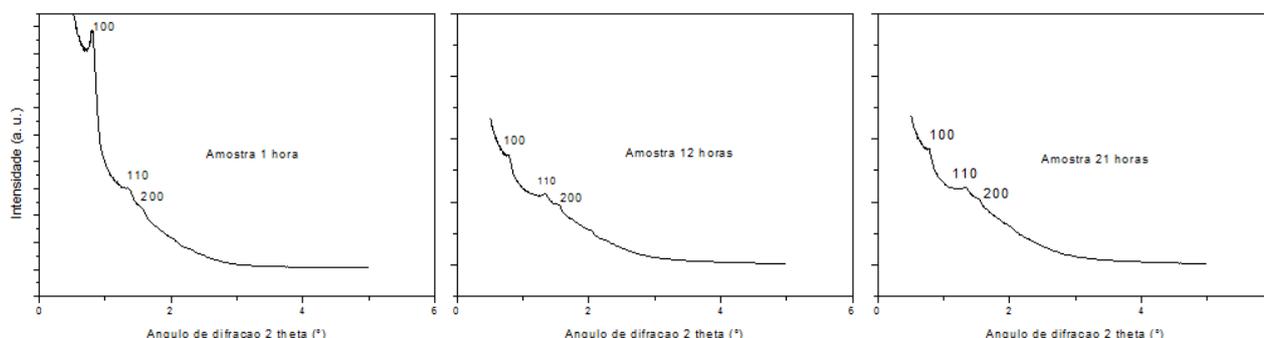


Figura 01: Difratomogramas de Raios X para amostras de Al-SBA-15 sintetizadas com 1, 12 e 24 horas de cristalização.

Na Figura 02 é apresentada a microscopia eletrônica de varredura das amostras de Al-SBA-15 que foram sintetizadas em três diferentes tempos de cristalização. Pode-se observar que o aumento no tempo de cristalização aparentemente não influenciou a morfologia ou o tamanho das partículas da Al-SBA-15 que foram obtidas, confirmando o que já havia sido relatado na literatura (CHAO et al., 2002). Outros fatores podem ser determinantes nas propriedades morfológicas finas do sólido obtido, como por exemplo a temperatura (COOL et al., 2002).

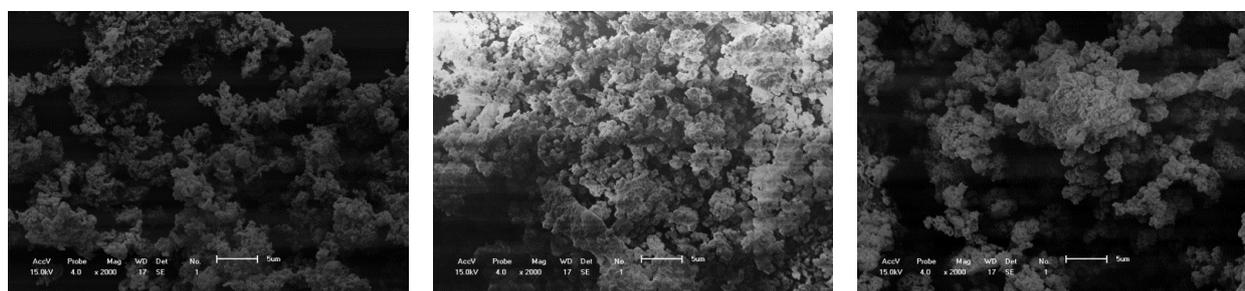


Figura 02: Microscopias eletrônicas de varredura para amostras de Al-SBA-15 sintetizadas com 1 hora (figura da esquerda), 12 horas (figura central) e 24 horas (figura da direita) de cristalização.

4. CONCLUSÃO

As amostras de Al-SBA-15 sintetizada de acordo com o procedimento citado por YUE et al.(1999), com alteração no tempo de cristalização de 1 para 12 e 24 horas não apresentaram mudança significativa nas características morfológicas finais dos sólidos obtidos.

5. AGRADECIMENTOS

A Capes e ao CNPQ pelo auxílio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

BHANGEA, P.; BHANGEA, D. S.; PRADHANA, S.; RAMASWAMYD, V. Direct synthesis of well-ordered mesoporous Al-SBA-15 and its correlation with the catalytic activity. **Applied Catalysis A: General**. v. 400, p. 176–184, 2011.

CHAO, M. C.; LIN, H. P.; SHEU, H. S.; MOU, C. Y. A study of morphology of mesoporous silica SBA- 15. **Studies in Surface Science and Catalysis**. v. 141, p. 387 394, 2002.

CHARKHI, A; KAZEMEINI, M.; AHMADI, S. J.; KAZEMIAN, H. Fabrication of granulated NaY zeolite nanoparticles using a new method and study the adsorption properties. **Powder Technology**. v. 231, p. 1–6, 2012.

COOL, P.; LINSSEN, T.; CASSIERS, K.; VANSANT, E. F. Recent Res. Devel. **Mat. Sci.** v. 3, p. 871, 2002.

LIN, S.; SHI, L.; CARROT RIBEIRO, M.M.L.; ROCHA, P.J.M.; LI, M.R.; ZOU, X.D., **Micropor. Mesopor. Mater.** v. 142, p. 526-534, 2011.

MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Synthesis of siliceous materials with micro – and mesoporosity. **Microporous and Mesoporous**. v. 104, p. 26 -38, 2007.

YUE, Y.; GÉDÉON, A.; BORNADET, J.; MELOSH, N.; D'ESPINOSE, J.; FRAISSARD. J. Direct synthesis of AISBA-15 mesoporous molecular sieves: characterization and catalytic activities. **Chem. Comm.**, p. 1967-1968, 1999.