



SÍNTESE DE MCM-41 UTILIZANDO DIFERENTES METODOLOGIAS E ANÁLISE DA EXPANSÃO DE POROS COM A UTILIZAÇÃO DE AMINA

Sílvio Miguel Parmegiani Marcucci¹; Elciane Regina Zanatta²; Lidiane Sabino da Silva³; Rodrigo Zunta Raia⁴; Gisella Maria Zanin⁵; Pedro Augusto Arroyo⁶

RESUMO: A peneira molecular MCM-41 tem despertado grande interesse por apresentar mesoporos ordenados com diâmetro superiores aos das zeólitas, permitindo assim, a difusão interna de moléculas de tamanho maiores, tendo uma grande contribuição na catálise heterogênea, adsorção e em outros campos. Outro grande interesse reside no fato da expansão dos poros desta peneira molecular para que moléculas com diâmetros cinéticos ainda maiores tenham acesso ao seu interior. O presente trabalho avalia características estruturais através de análise de difração de Raios-x da MCM-41 sintetizada com três diferentes metodologias já reportadas na literatura, bem como com a utilização da DMDA (N,N-dimetil-decil-amina) como agente expensor de poros.

PALAVRAS-CHAVE: Peneira Molecular; MCM-41; Síntese; Expansão de poros.

1. INTRODUÇÃO

Beck e colaboradores, pesquisadores da Mobil Oil Co., no ano de 1992 divulgaram a síntese, caracterização e proposta de mecanismo de formação de uma nova família de peneiras moleculares denominadas M41S. Dentro desta família, teve destaque a MCM-41 (Mobil Catalytic Material Number 41) a qual possui um arranjo hexagonal de poros com uma estreita faixa de distribuição de tamanhos, com área superficial em torno de $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e dependendo das condições de síntese o diâmetro médio de poros pode variar entre 1,5 nm e 10 nm (BECK et al., 1992).

A síntese da MCM-41 com poros maiores que 4 nm foi desenvolvida no mesmo trabalho publicado em 1992 por Beck e colaboradores através do uso do auxiliar orgânico mesitileno. Kruk et al. (2000) com a utilização de Dimetil-decil-amina para tratamento pós-síntese na expansão de poros, obtiveram diâmetros médios de poros de até 13,5 nm. Outros métodos como o uso de alcanos, tratamento hidrotérmico de reestruturação e a utilização de síntese por meio de cetrimida e amônia também foram relatados na literatura como rotas para obtenção da MCM-41 com poros expandidos (BECK et al., 1992; KRUK et al., 2000; BLIN e SU, 2002; KRUK et al., 1999; LOGANATHAN et al., 2013).

¹ Discente da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Campus Maringá, Maringá, PR-Brasil. silviomarcucci@gmail.com;

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

³ Discente da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Campus Maringá, Maringá, PR-Brasil. lidiane_eq@hotmail.com;

⁴ Discente da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Campus Maringá, Maringá, PR-Brasil. rodrigoraia@gmail.com;

⁵ Orientadora, Professora Doutora do Curso de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Campus Maringá, Maringá, PR-Brasil. gisella@deq.uem.br;

⁶ Co Orientador, Professor Doutor do Curso de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Campus Maringá, Maringá, PR-Brasil. arroyo@deq.uem.br.

Diversos métodos de análise são utilizados para a caracterização dentre os quais podem ser citados a análise de Difração de Raio-X, Adsorção/Dessorção de Nitrogênio, Análise Termogravimétrica, Ressonância Magnética Nuclear, Transmissão Eletrônica de Varredura, entre outros. O primeiro permite identificar a estrutura da peneira molecular, a qual não apresenta cristalinidade, que apresenta somente reflexões à baixo ângulo devido ao seu arranjo hexagonal de poros e suas paredes de sílica amorfa (SCHWANKE e PERGHER, 2012).

2. MATERIAL E MÉTODOS

Para a síntese da MCM-41 foram utilizados os seguintes reagentes: Sílica Aerosil 200 (SiO₂, Degusa), Brometo-de-cetil-trimetil-amônio (CTMABr, Vetec), Hidróxido de Tetra-metil-amônio (TMAOH solução 25%, SIGMA) e N,N-Dimetil-decil-amina (DMDA, SIGMA) e água deionizada (H₂O).

Seguindo o método de Fasolo et al. (2006) com gel de síntese de composição molar: 1,0 SiO₂: 0,12 CTMABr: 0,28 TMAOH: 100 H₂O. Esta MCM-41 foi classificada como MCM/F

Aerosil 200 (0,63g) foi dissolvida em 6,32g de TMAOH. Uma solução de 2,72g de CTMABr em 107,22g de H₂O foi preparada e mantida por agitação durante 15 minutos. Em seguida, a solução de SiO₂ e TMAOH foi adicionada e a agitação permaneceu por mais 30 min. Ao final deste período, o restante da sílica foi adicionada (2,72g) e a agitação foi mantida por mais 30 minutos. O produto final foi transferido para autoclaves de aço revestidas de Teflon que foram levadas para estufa a 70 °C por 72 horas. Logo depois, as autoclaves foram deixadas em banho de gelo até esfriar e então o produto formado foi filtrado a vácuo, lavado com água deionizada e seco a 60 °C em estufa durante 24 horas.

De acordo com o procedimento de Serna-Guerrero e Sayari (2007) modificado, 3,13g de TMAOH foram dissolvidos em 102,51g de H₂O e então foram adicionados 14,94 g de CTMABr e esta mistura foi mantida sob agitação magnética durante 15 minutos, posteriormente sendo adicionados 6,01g de SiO₂ e agitação mantida por mais 30 minutos. O gel foi transferido para autoclaves mantidas a 100 °C por 48 horas. O restante do procedimento foi seguido conforme descrito anteriormente. A mistura continha a composição molar do gel de síntese como segue: 1,0 SiO₂: 0,41 CTMABr: 0,28 TMAOH: 57 H₂O. Esta MCM-41 foi classificada como MCM/S

Para a expansão de poros, a MCM-41 sintetizada pelo método de Serna-Guerrero e Sayari (2007) passou por um tratamento pós-síntese baseado no procedimento descrito por Kruk et al. (2000). A MCM/S (0,8g) não calcinada foi adicionada em emulsão de DMDA com H₂O. As seguintes emulsões foram preparadas: 0,3g DMDA/30g H₂O e 1,5g DMDA/30g H₂O.

3. 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 2 θ de 1 a 11° com *step* de 0,01° e velocidade de 2s/*step*.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de Raios-X para os dois métodos de síntese da MCM-41 estão representados abaixo.

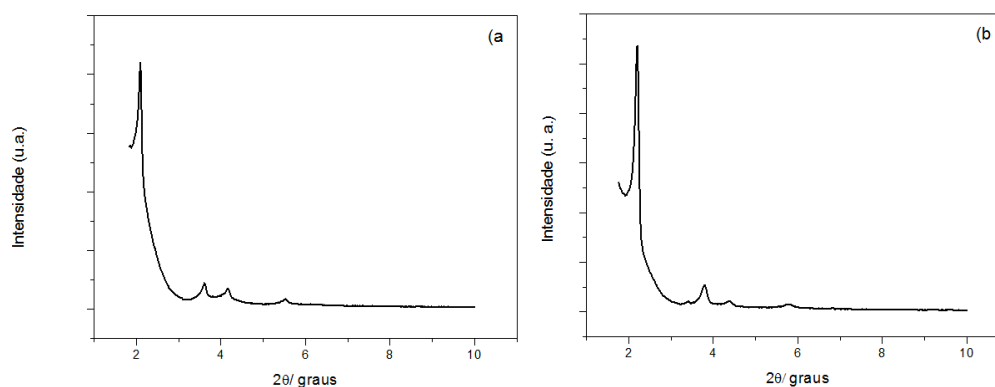


Figura 1: Diferentes rotas para síntese da MCM-41. a) MCM/F b) MCM/S.

De acordo com a figura 1 os difratogramas apresentam os quatro picos característicos da MCM-41 para índices de Miller (100), (110), (200) e (210) conforme reportado pelo trabalho de Beck et al., (1992).

A figura 2 ilustra o difratograma quando se utiliza a DMDA para a expansão de poros.

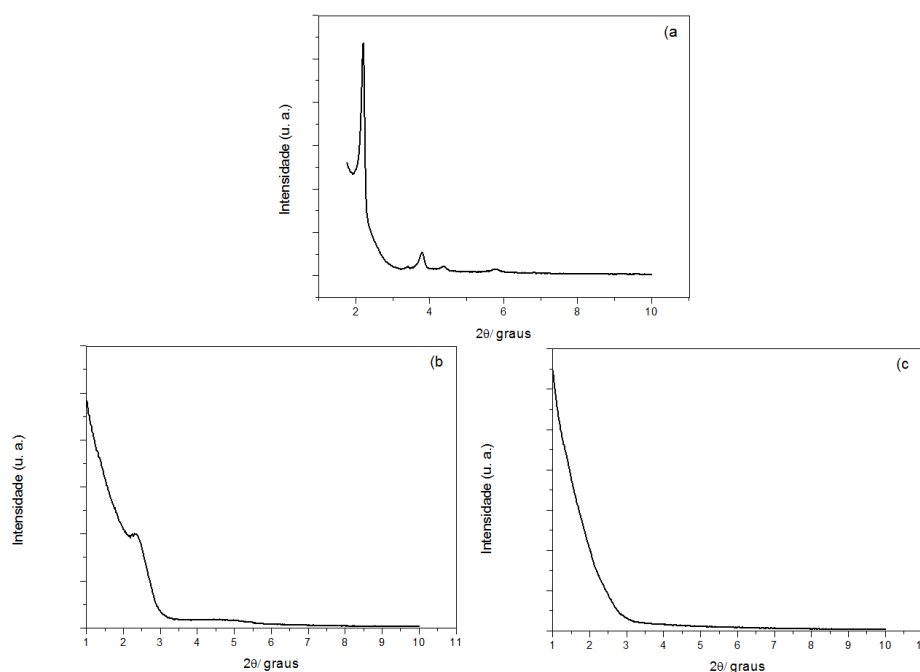


Figura 2: Difratogramas da MCM/S e para MCM/S com expansão de poros a) MCM/S b) 0,3g DMDA/30g H₂O c) 1,5g DMDA/30g H₂O.

Como se pode observar na figura 2, a expansão de poros provocou uma desorganização na estrutura hexagonal da MCM/S, pois os difratogramas (b e c) apresentam características de uma estrutura amorfa. De acordo com de Kruk et al. (2000) a expansão usando a aminas de cadeia longa gera sílicas mesoporosas desordenadas com estreita distribuição de tamanhos variando entre 6 nm e 13,5 nm.

No mesmo trabalho, os diâmetros médios de poros alcançados para as emulsões 0,3g DMDA/30g H₂O e 1,5g DMDA/30g H₂O foram de 6,5 nm e 13,5 nm respectivamente.

5. CONCLUSÃO

As duas rotas de síntese utilizadas foram capazes de gerar a estrutura da MCM-41 de acordo com o que foi citado na literatura.

O uso da amina de cadeia longa provoca a desestruturação na forma geométrica da MCM-41 conforme citado anteriormente. Quanto à expansão de poros, análises para características texturais devem ser realizadas para comprovar se houve efetivamente um aumento no tamanho médio de poros desta peneira molecular.

6. REFERÊNCIAS

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; 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. L.. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 114, p. 10834-10843, 1992.

BLIN, J. L.; SU, B. L. Tailoring Pore Size of Ordered mesoporous Silicas Using One or Two Organic Auxiliaries as Expanders. **Langmuir**, vol. 18, p. 53303-5308, 2002.

FASOLO, W. V.; BASTOS, F. S.; FERNANDES, L. D.. Síntese de MCM-41 Apresentando Diferentes Tamanhos de Poros e Propriedades Ácidas. Univ. Rural, Sér. Ci. Exatas e da Terra, **Seropédia**, v. 25, p. 1-8, 2006.

KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAYARI, A. New Insights into Pore-Size of Mesoporous Silicate Using Long-Chain Amines. **Microporous and Mesoporous Materials** vol. 35-36, p. 545-553, 2000.

LOGANATHAN, S.; TIKMANI, M. GHOSHAL, A. K.. Novel Pore-Expanded MCM-41 for CO₂ capture: Synthesis an Characterization. **Langmuir**, Vol. 29, p. 3491-3499, 2013.

SCHWANKE, A. J.; PERGHER, S. B. C.. Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-41: Uma Perspectiva Histórica. O Papel de Cada Reagente na Síntese e sua Caracterização Básica. **PERSPECTIVA**, Erechin, vol. 36, p. 113-125, 2012.