

OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE SÍNTESE DA SBA-15 NA PRESENÇA DE CO-SOLVENTE

C. G. A. MISAEL¹, J. S. B. SANTOS¹, COSTA, F. O.¹ e B. V. SOUSA¹

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Química
E-mail: carla.misael94@gmail.com, bianca@deq.ufcg.edu.br

RESUMO – A catálise heterogênea tem sido buscada como alternativa econômica em diversos processos químicos. Junto à seu desenvolvido, a peneira molecular SBA-15 tem sido alvo de estudos devido a sua aplicabilidade como suporte catalítico e adsorvente, dentre outros. A peneira molecular SBA-15 é um material mesoporoso, com estabilidade hidrotérmica e estrutura hexagonal organizada. O objetivo desse trabalho é estudar a otimização dessa peneira, reduzindo seu tempo de síntese em comparação ao método tradicional, e aumentando seu poro através da utilização de um co-solvente, analisando o efeito da concentração do mesmo. Para a síntese da SBA-15 utilizou-se água deionizada, Pluronic P123, ácido clorídrico (HCl), etanol e ortossilicato de tetraetila (TEOS). Para comprovação da formação da estrutura típica do material após a redução no tempo de síntese, algumas técnicas de caracterização foram realizadas, como os difratogramas de raio X e o MEV, proporcionando solidez ao trabalho.

Palavras-chave: SBA-15; Etanol; Redução no tempo de síntese.

1. INTRODUÇÃO

Criado em 1923 por McBain, o conceito de peneira molecular se aplica aos sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas, cujo diâmetro cinético seja compatível com a entrada de seus canais e cavidades (LUNA e SCHUCHARDT, 2001). Incluso nesta denominação, alguns materiais mesoporos, que aliam porosidade à sua elevada área superficial, o que pode resultar em alta atividade catalítica e adsortiva, são amplamente utilizados como catalisadores e adsorventes em diversas aplicações industriais. Estes materiais possuem tipicamente estrutura amorfa e seus poros apresentam geralmente organização irregular com tamanhos aleatoriamente distribuídos (BECK *et al.*, 1992).

Em 1998, surgiu a família SBA, composta de materiais a base de sílica com mesoporos altamente ordenados, sintetizada em meio ácido, utilizando-se copolímeros triblocos não iônicos comercialmente disponíveis (EOnPOmEOn, onde n e m são os números de monômeros) (ZHAO *et al.*, 1998 a). Dentre estes materiais, encontra-se a SBA-15, sintetizado na Universidade de Santa Bárbara – Califórnia, com características diferenciadas, sendo vastamente utilizada como suporte para vários tipos de metal. A SBA-15 possui uma estrutura altamente ordenada, com rede hexagonal de mesoporos de aproximadamente 6 nm de diâmetro e elevada área superficial (>800 m²g⁻¹). Devido

sua maior espessura das paredes de poros, apresenta elevada estabilidade térmica e hidrotérmica, quando comparada a materiais similares (ZHAO *et al.*, 1998 b).

Para melhor compreensão da obtenção do material, Zholobenko *et al.* (2008) e Mesa *et al.* (2008) descreveram o processo de síntese da SBA-15 em 3 etapas. Inicialmente, por até 5 minutos do processo de formação da SBA-15, não se tem nenhuma alteração. No período entre 5 e 10 minutos de reação, há uma contínua formação de micelas cilíndricas, que consistem de um híbrido com estrutura periódica de micelas de surfactante cercadas por uma rede de sílica policondensada. Após o período de 20-25 minutos de síntese, as micelas cilíndricas, constituídas de híbridos orgânico-inorgânicos, são acomodadas de modo a formar a estrutura mesoporosa hexagonal, como mostra a Figura 1. Na formação dos poros cilíndricos da SBA-15, as micelas devem sofrer uma transição desde a forma esférica à forma cilíndrica. Durante a síntese, esta transição ocorre após a adição do precursor de sílica, o TEOS (JOHANSSON, 2010).

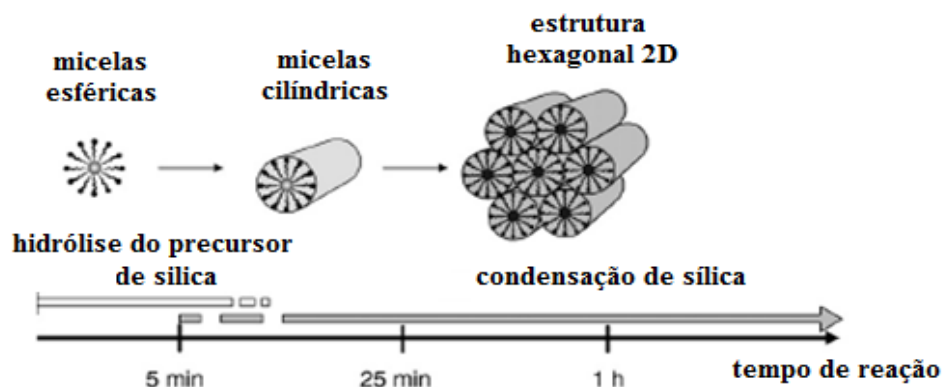


Figura 1 - Os três estágios iniciais da síntese do SBA-15

Falar sobre o etanol. O etanol na síntese é produto da decomposição do TEOS, e num dado intervalo de temperatura, o surfactante (Pluronic P123) é solúvel em etanol. Quando o mesmo entra no núcleo hidrofóbico das micelas, o volume do núcleo é expandido (JOHANSSON, 2010). Afim de aumentar a expansão realizada pelo etanol, neste trabalho utilizou-se o mesmo como co-solvente. Utilizou-se ainda, apenas 2 h de envelhecimento para obtenção da peneira molecular SBA-15, o que representa uma significativa otimização no tempo do processo quando comparado ao processo convencional adotado por Zhao *et al.* (1998 b).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Síntese da SBA-15

A síntese da peneira molecular SBA-15 foi baseada na metodologia proposta por Zhao *et al.* (1998 a e b) com a adição do etanol como co-solvente. A mesma ocorreu como se segue: dissolveu-se o copolímero tribloco P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) em água deionizada, ácido clorídrico (HCl) 2 M e etanol.

A solução foi agitada até completa homogeneização, à temperatura de 35 °C. Em seguida, adicionou-se o tetraetilortosilicato (TEOS). O envelhecimento ocorreu sob as mesmas condições durante 2 h para obtenção do gel, que foi transferido para uma autoclave e submetido à 24 h de estufa. As amostras foram lavadas com água deionizada para remoção do excesso do surfactante, e o pH foi estabilizado em 6. A secagem das mesmas ocorreu em estufa à 60 °C durante 24 h. Afim de analisar a influência do etanol na síntese, variou-se a composição molar final do gel, dada por: 1 TEOS: 0,017 P123: 5,7 HCl: 173 H₂O: x EtOH, onde x corresponde à 10, 20, 30 e 40.

2.2. Caracterização

Difração de Raios-X (DRX): Devido à grande distância interplanar típica de materiais mesoporosos como a SBA-15, a difração de raios-X foi realizada a baixo ângulo. Através dos difratogramas pode-se determinar as fases cristalinas e os parâmetros de arranjo hexagonal. Para a determinação dos parâmetros cristalográficos, da distância interplanar e do parâmetro de rede, utilizou-se a lei de Bragg:

$$n \lambda = 2 d_{(hkl)} \cdot \sin \theta \quad (1)$$

Onde:

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 2:

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

Microscopia eletrônica de Varredura (MEV): As análises foram realizadas no aparelho da Shimadzu SSX-55. 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 (NEWALKAR e KOMARMENI, 2002).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Difração de Raio X (DRX)

Na Figura 2 são apresentados os difratogramas de raio X da SBA-15 obtida através do processo hidrotermal convencional em estufa com 2 h de envelhecimento, variando-se a proporção molar do etanol em 10, 20, 30 e 40.

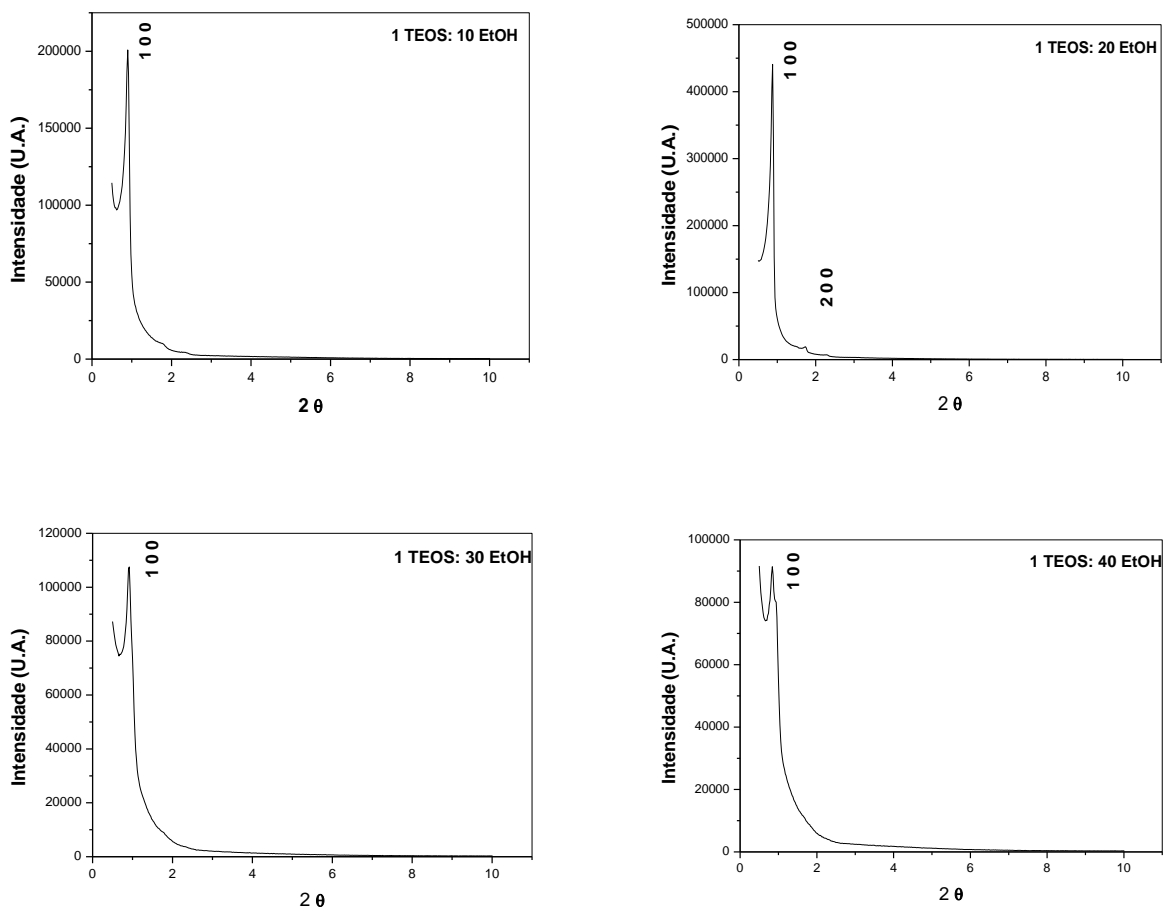


Figura 2 – Difratometria de raios-X das peneiras moleculares SBA-15 nas proporções molares de co-solvente etanol: 10, 20, 30 e 40.

Através dos difratogramas de raio X apresentados, pode-se confirmar a obtenção da peneira molecular mesoporosa SBA-15 para todas as amostras. A presença de picos característicos, entre $2\theta = 0,75$ e 1° 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 outro com menor intensidade atribuído à reflexão do plano (2 0 0), são descritos pelos pesquisadores da Universidade de Santa Barbara como característicos da estrutura hexagonal e organização da peneira molecular mesoporosa (Zhao *et al.*, 1998b). Ambos os picos foram obtidos na síntese que teve proporção molar final do gel 1 TEOS: 20 EtOH, sendo a amostra que apresentou melhor organização estrutural. Verifica-se também que a peneira molecular SBA-15 obtida com maior proporção molar de etanol apresentou maior espaçamento interplanar, consequentemente, maior parâmetro de arranjos hexagonais e maior tamanho de poro.

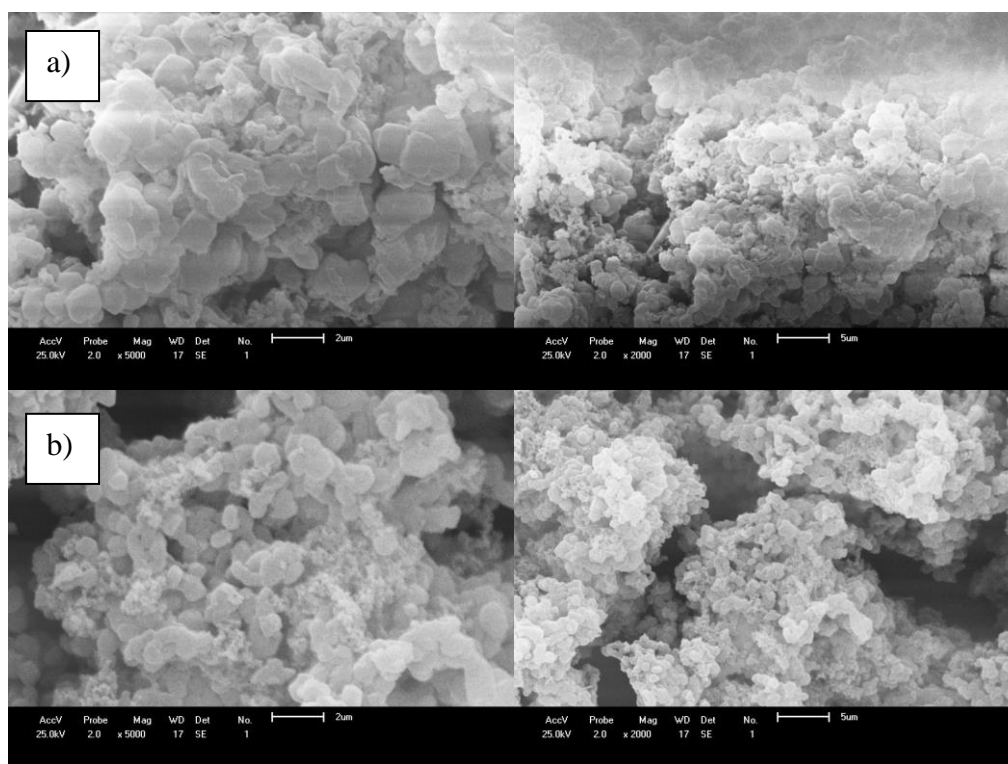
Os parâmetros cristalográficos calculados das amostras estão descritos na Tabela 1, em coerência com os dados encontrados na literatura.

Tabela 1. Resultados de parâmetros cristalográficos obtidos através da difratometria de raios-X das amostras das peneiras moleculares SBA-15.

PROPORÇÃO DE ETANOL NA AMOSTRA DE SBA-15	2 θ	$d_{(1\ 0\ 0)}$ (Å)	A_H (Å)
1 TEOS: 10 EtOH	0,90	98,69	113,96
1 TEOS: 20 EtOH	0,87	101,01	116,63
1 TEOS: 30 EtOH	0,91	97,19	112,23
1 TEOS: 40 EtOH	0,84	105,53	121,86

3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 3 mostra as micrografias de varredura das peneiras moleculares SBA-15 sintetizadas em processo hidrotérmico na presença de co-solvente.



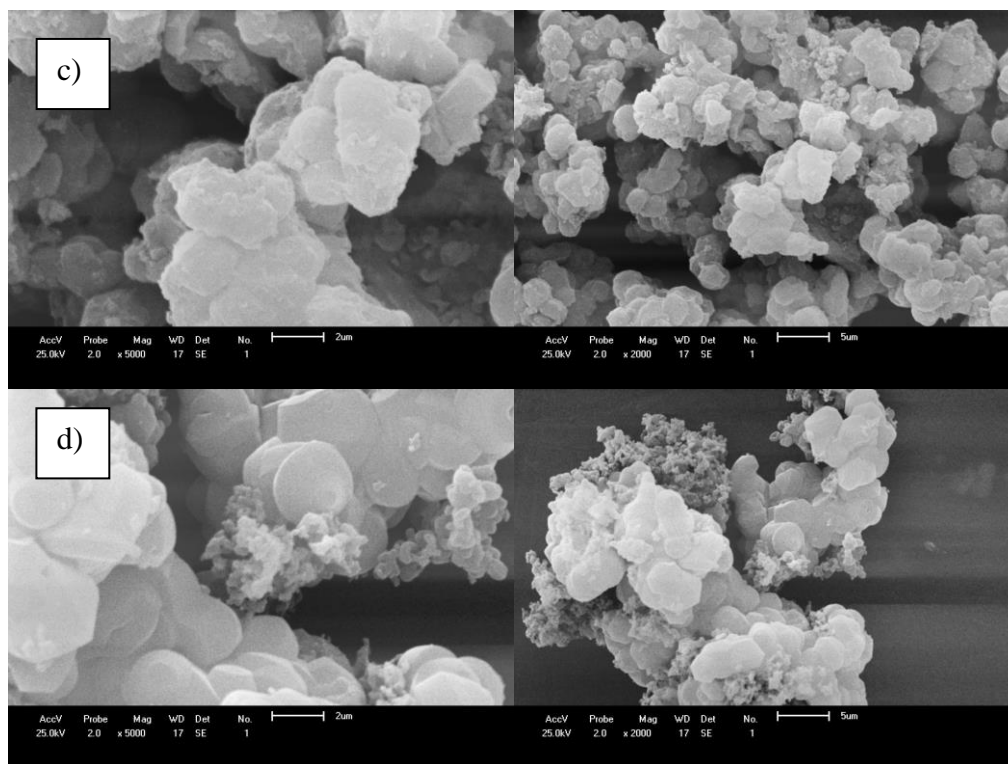


Figura 3 – Micrografias das peneiras moleculares SBA-15 obtidas em diferentes proporções molares do co-solvente etanol: 10 (a), 20 (b), 30 (c) e 40 (d).

Através das micrografias apresentadas na Figura 3 é possível identificarmos aglomerados de partículas esféricas com diâmetro de aproximadamente 3,2; 3,6; 4,2; 5,1 μm , separadas por espaços vazios. Percebe-se que os aglomerados de esferas tornam-se mais definidos e apresentam diâmetros maiores a medida que ocorre o aumento na proporção molar de etanol no gel.

O etanol proporciona uma diminuição na taxa de hidrólise do TEOS, reduzindo a polaridade da solução aquosa e ocasionando uma formação de partículas esféricas, como é observado na Figura 3 (KOSUGE e SINGH, 2001). Benamor *et al.* (2012) também cita essa morfologia esférica, justificando-a através do tempo de síntese utilizado.

4. CONCLUSÕES

A obtenção da peneira molecular SBA-15 com redução do tempo de envelhecimento para 2 h e em presença do co-solvente etanol mostrou-se favorável, visto que, a otimização não comprometeu a organização estrutural do material. A partir dos difratogramas, verificou-se que a amostra com proporção molar 1 TEOS: 20 EtOH apresentou uma melhor organização estrutural quando comparada às demais amostras. O MEV apresentou aglomerados de partículas esféricas para todas as amostras, morfologia esta ocasionada pela utilização do etanol como co-solvente.

5. AGRADECIMENTOS

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

6. REFERÊNCIAS

BENAMOR, T.; VIDAL, L.; LEBEAU, B.; MARICHAL, C. Influence of synthesis parameters on the physico-chemical characteristics of SBA-15 type ordered mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials*. v.153, p. 100-114, 2012.

JOHANSSON, E. M. Controlling the Pore Size and Morphology of Mesoporous Silica. Nanostructured Materials Division - Department of Physics, Chemistry and Biology (IFM). Linköping University. Tese, p.97, 2010.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de Zeólitas para Uso em Catálise. *Quim. Nova*, v. 24, n. 6, p. 885–892, 2001.

MESA, M; SIERRA, L.; GUTH, J-L. Contribution to the study of the formation mechanism of mesoporous SBA-15 and SBA-16 type silica particles in aqueous acid solutions. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 112, p. 338–350, 2008.

ZHOLOBENKO, V. L.; KHODAKOV, A. Y.; IMPÉRO-CLERC, M.; DURAND, D.; GRILLO, I. Initial stages of SBA-15 synthesis: An overview. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 142, p. 67–74, 2008.

^aZHAO, D.; HUO, 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, 1998.

^bZHAO, D. Y.; YANG, P. D.; MELOSH, N.; FENG, Y. L.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. Continuous mesoporous silicafilms with highly ordered large pore structures. *Adv. Mater.*, v. 10, p. 1380, 1998.