

ESTUDO DAS PROPORÇÕES MOLARES DE ETANOL NAS PROPRIEDADES DA PENEIRA MOLECULAR SBA-15

F. O. COSTA¹, C. G. A. MISAEL², A. M. da SILVA³ e B. V. de SOUSA⁴

¹Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Química.
francielecostapb@gmail.com

RESUMO – A sílica SBA-15 possui poros altamente ordenados em mesocanais dispostos na forma hexagonal e pode ser sintetizada numa larga faixa de composições. O etanol é um solvente polar prótico totalmente miscível em água. No processo de cristalização, o álcool acelera o desprendimento dos núcleos impedindo a formação do precipitado, agindo na superfície e reduzindo o tempo de síntese. O presente trabalho tem como objetivo sintetizar essa peneira molecular em diferentes proporções de co-solvente, etanol. A SBA-15 foi sintetizada utilizando como direcionador estrutural o copolímero tribloco não-iônico Pluronic P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) e como fonte de silício o tetraetilortosilicato (TEOS), em meio fortemente ácido (pH<2). Diante dos difratogramas e análise textural, verificou-se que o etanol melhorou a organização da estrutura da peneira molecular SBA-15. Assim como, proporcionou uma redução dos tamanhos dos microporos e um aumento da área superficial. Os espectros de infravermelho apresentaram bandas referentes aos grupos silanois.

Palavras-chave: Síntese, SBA-15, Etanol.

1. INTRODUÇÃO

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 e com uma estabilidade térmica maior do que os materiais mesoporosos descobertos anteriormente como a MCM-41. A forma hexagonal bidimensional obtida desse material foi desenvolvido na Universidade de Santa Bárbara, nos Estados Unidos, e denominado SBA-15 (Santa Barbara Amorphous number 15).

O pluronic P123 é formado por um bloco central de poli(óxido de propileno) – PPO e por blocos laterais de poli(óxido de etileno) – PEO, com formula molecular $(\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20})$ (ZHAO *et al.*, 1998b). Direcionadores de estrutura como o P123 são moléculas anfifílicas, pois são constituídas de uma região hidrofóbica (PPO), não polar, e uma hidrofílica (PEO), polar. Moléculas anfifílicas se auto organizam em uma variedade de estruturas. A forma mais simples dessas estruturas é a micela. Micelas são agregados moleculares possuindo ambas as regiões estruturais, hidrofílica e hidrofóbica, que dinamicamente se associam espontaneamente em solução aquosa a partir de uma certa concentração micelar crítica (CMC), formando grandes agregados moleculares de dimensões coloidais. Esses agregados coloidais podem apresentar diferentes microestruturas: esférica, cilíndrica, planar, etc (OURIQUES, 2003; SOUSA, 2009). O etanol é um solvente polar prótico de forma molecular $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, totalmente miscível em água em todas as proporções e solúvel na maior parte dos solventes orgânicos. É sem dúvida, o representante economicamente mais importante dos alcoóis alifáticos e como solvente perde apenas para a água, sendo empregado em quase todas as indústrias (SILVA e CAMPOS, 2013).

Segundo JOHANSSON, (2010), na síntese da SBA-15 num dado intervalo de temperatura o PPO é solúvel em etanol. Quando o co-solvente entra no núcleo hidrofóbico das micelas, o volume do núcleo se expande. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência do etanol como co-solvente na formação da estrutura mesoporosa da peneira molecular SBA-15 em diferentes proporções.

2. MÉTODOS

A peneira molecular SBA-15 foi sintetizada baseada na metodologia descrita por ZHAO *et al.* (1998b), utilizando o etanol como co-solvente em diferentes proporções molares: 1TEOS: 0,017 P123:5,7 HCl: 173 H_2O : X ETOH, em que X assumiu os seguintes valores 10, 20, 30 e 40. As amostras foram nomeadas segundo a Tabela 1.

Tabela 1: nomenclatura utilizada para as amostras da peneira molecular SBA-15 em diferentes proporções de co-solvente etanol.

Nomenclatura	Proporção
SBA-15_ET_10	10
SBA-15_ET_20	20
SBA-15_ET_30	30
SAB-15_Et_40	40

Inicialmente, o Pluronic[®] P-123 foi dissolvido em uma solução contendo água, etanol e ácido clorídrico com concentração 2M, sob agitação contínua e temperatura de

35 °C. Após a homogeneização do material, gotejou-se o TEOS na 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.

2.2 Caracterizações

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. Os valores dos espaçamentos interplanares ($d_{(hkl)}$) foram determinados a partir da lei de Bragg descrita a seguir:

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

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 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).

Infravermelho (FT-IR): A análise por espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada com o objetivo de identificar qualitativamente as frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referentes aos grupos funcionais presentes no material mesoporoso do tipo SBA-15, os espectros foram obtidos no infravermelho médio na faixa de 4000–600 cm^{-1} .

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nos difratogramas das peneiras moleculares SBA-15 para diferentes proporções de co-solvente (etanol), apresentado na Figura 1, observa-se a obtenção dos três picos principais de difração, referentes aos planos cristalinos, cujos índices de Miller são (1 0

0), (1 1 0) e (2 0 0). Esses sinais são característicos da rede hexagonal bem ordenada, conforme relatado por (Zhao et al., 1998 a e b).

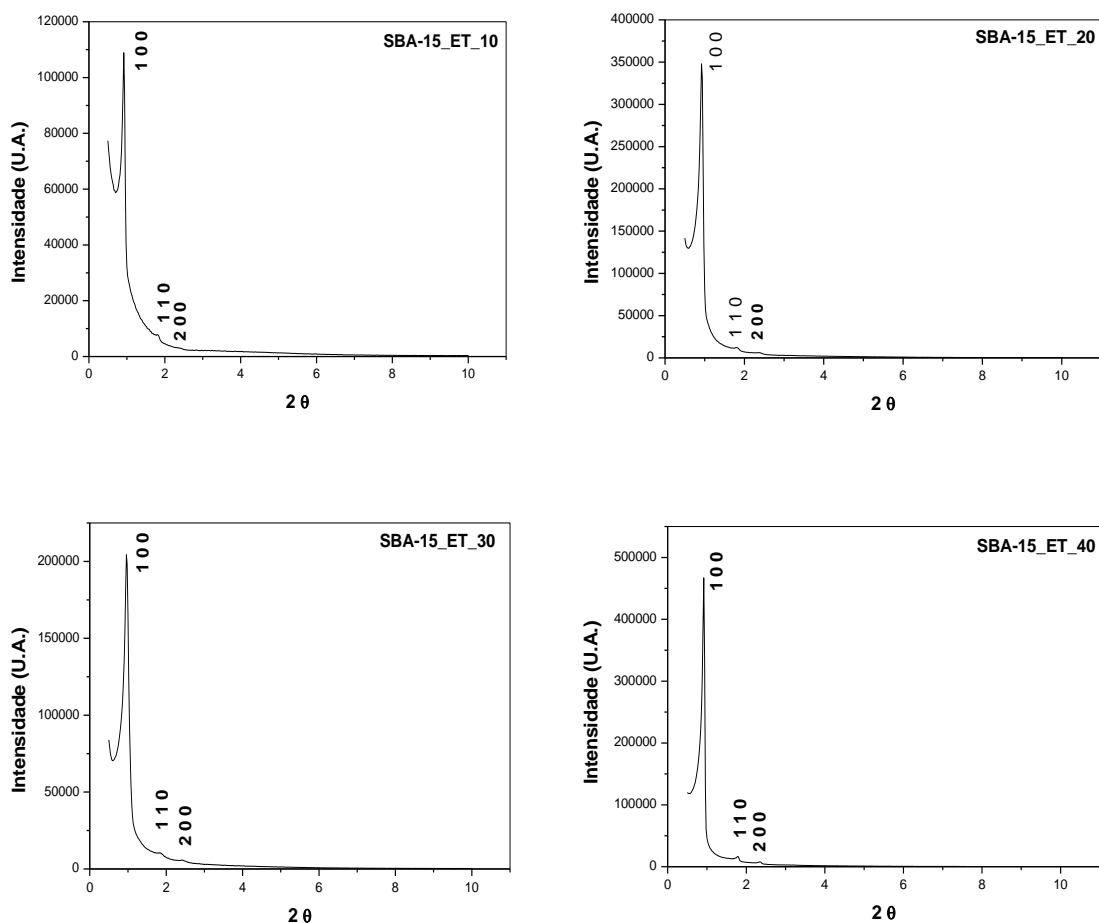


Figura 1: Difratometria de raios-X das peneiras moleculares SBA-15 em todas as proporções molares de co-solvente etanol.

A medida que a proporção do co-solvente aumenta os picos correspondentes aos índices de 1 0 0 e 2 0 0 tornam-se mais intensos e bem definidos, indicando um aumento no ordenamento estrutural da amostra. Os parâmetros cristalográficos das amostras estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros cristalográficos das peneiras moleculares SBA-15 obtidas com diferentes proporções molares de etanol.

Amostras	2θ	h k l	$d_{(100)}(\text{Å})$	$a_0(\text{Å})$
SBA-15_ET_10	0,93	1 0 0	94,99	109,68
	—	1 1 0		
	2,31	2 0 0		
SBA-15_ET_20	0,93	1 0 0	94,99	109,68
	1,80	1 1 0		

	2,36	2 0 0		
	0,96	1 0 0	92,02	106,26
SBA-15_ET_30	1,86	1 1 0		
	2,51	2 0 0		
	0,92	1 0 0	96,02	110,88
SBA-15_ET_40	1,76	1 1 0		
	2,34	2 0 0		

De acordo com a Tabela 1 verificou-se para todas as amostras o pico 1 0 0 refletiu espaçamentos $d_{(1\ 0\ 0)}$ no intervalo 94,99 – 96,02Å, correspondendo a um parâmetro de unidade de célula a_0 no intervalo 109,68 – 110,88Å, estes valores encontram-se em conformidade com a literatura descrita por (ZHAO,1998b).

Analizando as micrografias apresentadas na Figura 2 é possível identificarmos aglomerados de partículas esféricas com diâmetro de aproximadamente 1,92; 1,96 , 3,0 e 3,18 μm , separadas por espaços vazios.

Com o aumento da proporção do co-solvente etanol os aglomerados de esferas tornam-se mais definidos e apresentam diâmetros maiores.

Pode-se observar que a adição do co-solvente etanol favorece a formação de partículas esféricas, pois o etanol diminui a taxa de hidrólise de TEOS e reduz a polaridade da solução aquosa , fazendo com que seja possível sintetizar esta morfologia (KOSUGE e SINGH, 2001). Esta morfologia é de interesse para aplicações como sistemas de entrega de medicamentos ou armazenamento de gás (JOHANSSON, 2010).

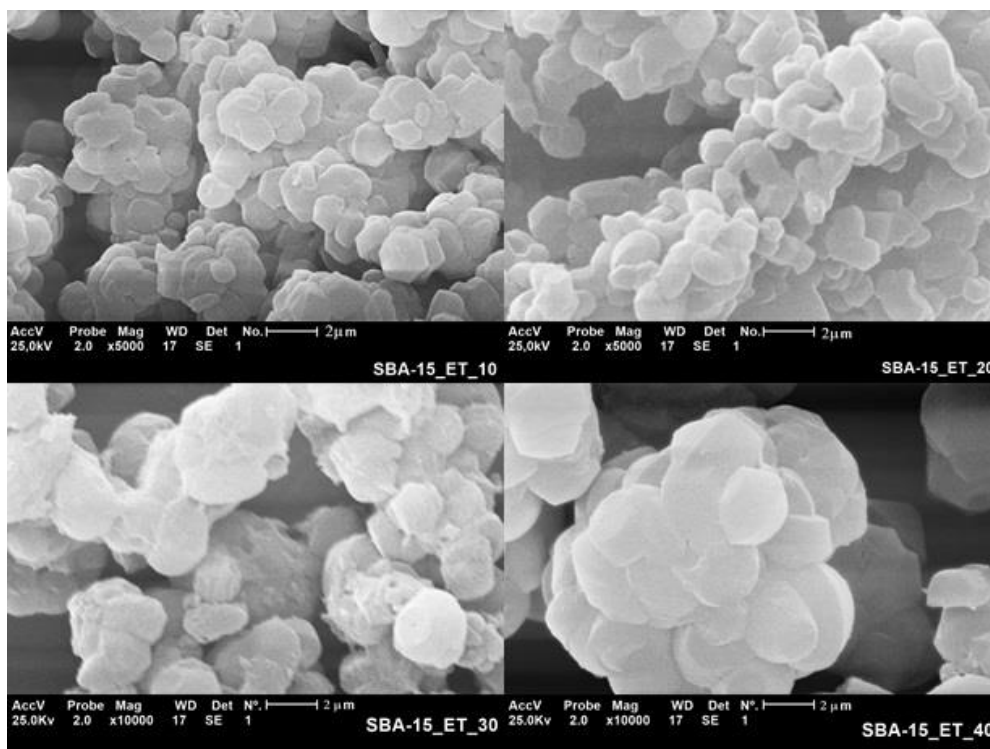


Figura 2: Micrografias das peneiras moleculares SBA-15 obtidas em diferentes proporções molares do co-solvente etanol.

Os espectros de absorção na região do infravermelho na faixa de 600 a 4000 cm^{-1} , da peneira molecular SBA-15 para diferentes proporções molares de co-solvente etanol encontra-se na Figura 3. Os espectros de infravermelho para todas as proporções de co-solvente apresentam as mesmas bandas com variações de absorbância mínimas. Observa-se bandas típicas referentes a estiramentos assimétricos da ligação Si–O–Si em torno de 1051,64 cm^{-1} , e em 796,99 cm^{-1} devido a estiramentos simétricos das ligações Si–O, fato bastante comum em silicatos e aluminosilicatos (WANG et al., 2005). O pico em torno de 940 cm^{-1} pode ser atribuído a vibrações Si–OH geradas pela presença de sítios defeituosos na estrutura.

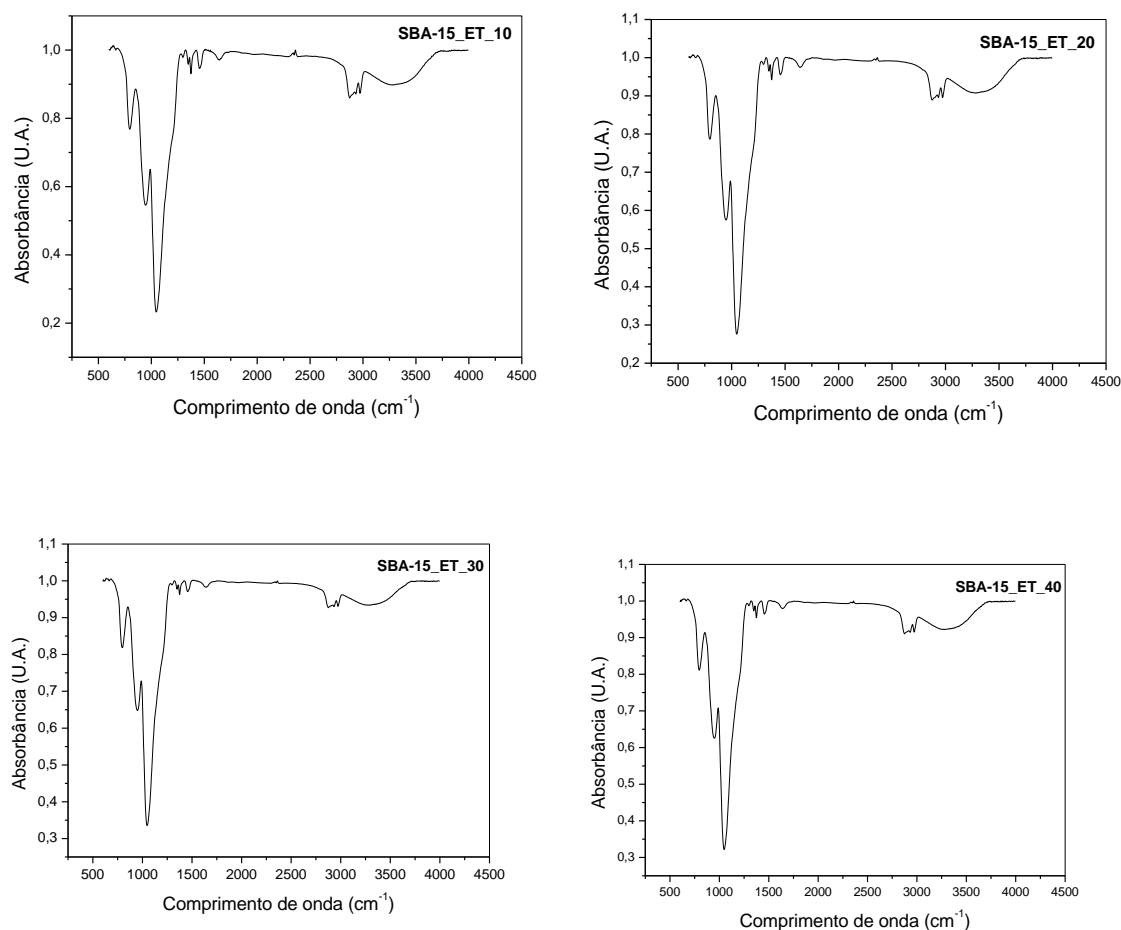


Figura 3: Espectros de infravermelho das amostras da peneira molecular SBA-15 para todas proporções molares do co-solvente etanol.

A Tabela 2 mostra um resumo dos dados relativos as frequências vibracionais observadas e suas respectivas atribuições para o espectro de infravermelho da peneira molecular SBA-15 para todas as proporções de co-solvente etanol.

Tabela 2: Resumo das atribuições para os espectros na região do infravermelho para a peneira molecular SBA-15 em todas as proporções de co-solvente etanol.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3013,46 – 3314,90	Estiramento dos grupos hidroxilas internos e externos na estrutura mesoporosa.
1640,00	Água adsorvida na superfície do material
1458,90	Deformação da ligação $-(CH_2)_n$ da cadeia do direcionador P123
1374,32	Deformação da ligação C–O–C do direcionador P123
1051,64	Estiramentos assimétricos das ligações Si–O–Si
949,60	Vibrações Si–OH de sítios defeituosos na estrutura
796,99	Estiramentos simétricos das ligações Si–O

6. CONCLUSÃO

Diante dos difratogramas obtidos verificou-se que na síntese da SBA-15 a medida que a proporção de co-solvente etanol aumentou ocorreu a formação de um material mais organizado estruturalmente devido a um aumento na intensidade dos picos característicos dos planos (1 1 0) e (2 0 0). As micrografias mostraram que a medida que a proporção do co-solvente etanol aumentou os aglomerados de esferas tornaram-se mais definidos e apresentaram diâmetro de partículas esféricas aglomeradas maiores. Os espectros de infravermelho para todas as proporções de co-solvente detectaram bandas características de material mesoporoso do tipo SBA-15.

REFERÊNCIAS

- JOHANSSON, E. M. Controlling the Pore Size and Morphology of Mesoporous Silica. Nanostructured Materials Division - Department of Physics, Chemistry and Biology (IFM). Linköping University, 2010. Tese, 97p.
- KOSUGE, K.; SINGH, P.S. Mesoporous Silica Spheres Via L-Alkylamine Templating Route. *Chem. of M.* 13 (2001) 2476-2482.
- NEWALKAR, B. L.; KOMARNENI, S., Simplified synthesis of micropore-free mesoporous silica, SBA-15, under microwave-hydrothermal conditions. *Chem. Com. (Cambridge, United Kingdom)* 2002, (16), 1774-1775.

OURIQUES, G. R. Estudo da Interação entre Moléculas Anfifílicas e Água no Sistema Binário APFO/H₂O por Métodos Computacionais. In: 3ª Semana de Ensino, Pesquisa e Extensão – UFSC, 2003.

SOUSA, A. Híbridos de Gel Polimérico em Sílica Mesoporosa Estruturalmente Ordenada para Liberação Controlada de Fármacos. Belo Horizonte–MG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. UFMG, 2009. Tese de Doutorado, 159 p.

SILVA, W. A. da e CAMPOS, V. R. Métodos de Preparação Industrial de Solventes e Reagentes Químicos: Etanol. Revista Virtual de Química. v.5, n. 5, 2013. Disponível em: < <http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/viewFile/457/376> >. Acesso em: 20 de abril de 2014.

WANG, X. et al. Characterization and catalytic properties of tin containing mesoporous silicas prepared by different methods. *Jour. of Mol. Cat. A: Chemical*, 238, 185 – 191, 2005.

ZHAO, 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 sílica structures. In: *Jour. of the American Chem. Soc.*, v. 120, p. 6024–6036, 1998a.

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.