



INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO NO MÉTODO HIDROTÉRMICO DA PENEIRA MOLECULAR MCM-41

Josiele Souza Batista Santos¹; Carlos Eduardo Pereira²; Bianca Viana de Sousa³

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química – josiele.eq@gmail.com

² Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química – dudaduda5@gmail.com

³ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química – bianca@deq.ufcg.edu.br

RESUMO

A peneira molecular MCM-41 é um material inorgânico constituído de silício ligado a oxigênio, no qual é considerado promissor devido a elevada área superficial. A agitação realizada durante a síntese favorece a homogeneização da mistura reacional e a solubilização da sílica. Esse trabalho teve como objetivo estudar o efeito da agitação na peneira molecular MCM-41 durante o tratamento térmico. Para tal finalidade, a síntese da MCM-41 seguiu a composição molar da mistura reacional: 1 TEOS: 0,30 CTABr: 11 NH₃: 144 H₂O. O gel obtido foi sintetizado através de dois tratamentos hidrotérmicos distintos, dinâmico e estático, utilizando um reator PAAR modelo 4848 de alta pressão do tipo batelada a 30 °C por 24 horas. As combinações de técnicas de caracterização demonstraram que as peneiras moleculares MCM-41 mostraram que independentemente do tipo de tratamento hidrotérmico utilizado, as características apresentaram-se similares. Entretanto, apresentaram diferenças quanto à morfologia das partículas formadas, devido ao tipo de tratamento hidrotérmico utilizado. A agitação favoreceu a colisão efetiva entre as moléculas, gerando um material desejável.

Palavras Chave: MCM-41, dinâmico, estático.

1. INTRODUÇÃO

Com a decorrência dos tempos, tornou-se notório a extrema dependência dos derivados do petróleo, que por ser uma fonte não renovável, gera uma preocupação com o seu esgotamento. Os combustíveis fósseis que são originados do petróleo, apresentam um alto índice de prejuízo ao meio ambiente, devido a liberação de gases poluentes que contribui para o aumento do efeito estufa. Diante desta perspectiva, muitas pesquisas foram realizadas para tentar amenizar estes impactos ambientais e sociais, apostando no desenvolvimento de novos combustíveis.

Os biocombustíveis se enquadram como uma alternativa eficaz que se destaca como fonte renovável de energia oriunda de produtos vegetais e animais [SABOYA, 2012]. Nos dias de hoje, o Brasil é uma das possíveis potências em desenvolvimento dessa energia, na qual a principal produção é o biodiesel, um combustível alternativo, biodegradável, não tóxico e renovável [CANAKCI e GERPEN, 2001].

Uma das possíveis obtenções do biodiesel é através do óleo vegetal, que por ser altamente viscoso, torna-se a sua produção um desafio [SCHUCHARDT e LOPES, 1988]. Com isso é necessário a reação de transesterificação que utiliza a



presença de catalisadores eficazes e reutilizáveis.

Diversos catalisadores têm sido desenvolvidos para aperfeiçoar e viabilizar economicamente as reações químicas. Os materiais inorgânicos constituídos de silício ligado a oxigênio formam um imenso grupo de compostos considerados promissores, devido a suas aplicações como adsorventes, suportes, catalisadores, e em aplicações da eletrônica e nanotecnologia.

Dentre os catalisadores heterogêneos existentes, tem-se a peneira molecular MCM-41 que é uma peneira molecular mesoporosa com tamanhos de poros entre 2 nm e 50 nm, segundo a classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC). Esses materiais, constituídos de geometria tetraédrica dos átomos de silício e oxigênio, possuem mesoporos uniformes e hexagonais, como representado na Figura 1, o que resultam uma distribuição estreita de poros [MEYNEN *et al.*, 2009], elevada área superficial, alta estabilidade térmica e hidrotérmica [ZHAO *et al.*, 1998], grande acessibilidade de seus sistemas de poros e elevada capacidade de adsorção de hidrocarbonetos que são em torno de $0,77 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ quando o material está calcinado [CRUZ, 2010].

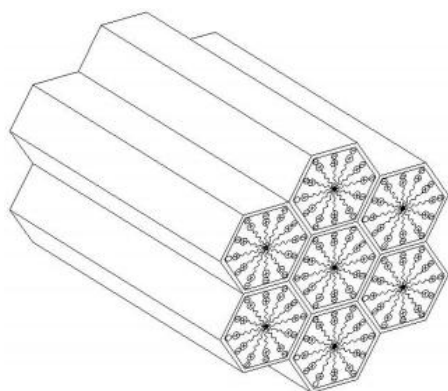


Figura 1: Estrutura uniforme e hexagonal da peneira molecular MCM-41. [SILVA, 2009]

Geralmente, a peneira molecular MCM-41, têm sido sintetizada pelo método hidrotérmico. Esse método favorece a concentração da sílica no centro da micela e com o decorrer da síntese, essa concentração de sílica irá migrar para a coroa, na qual se condensará formando a fase desejada [ARAÚJO, 2013].

Com o intuito de desenvolver novas rotas de síntese para obter um material mais organizado estruturalmente é necessário variar condições que modificam a síntese como, por exemplo, razão surfactante/silício, reagentes, temperatura, pH, tempo, agitação, etc. Dentre esses parâmetros, a agitação é responsável pela homogeneização da mistura reacional, além de aumentar a colisão entre as moléculas, gerando um produto desejável. Portanto, esse parâmetro é de extrema importância visto que para se ter um determinado grau de organização do material final é necessário que ocorra a absoluta solubilização da sílica, pois a construção da mesofase depende da disponibilidade das espécies monoméricas ou oligoméricas da fonte de sílica [GOMES, 2005].

Nesse contexto, o objetivo desse trabalho foi preparar e caracterizar a peneira molecular MCM-41, investigando a influência da agitação no método hidrotérmico e verificando a obtenção de um material com uma maior estrutura organizacional.

2. METODOLOGIA

2.1. Preparação da peneira molecular MCM-41

A peneira molecular MCM-41 foi sintetizada baseada na Metodologia de Gomes (2005). A composição molar do gel de mistura obtido foi:

1 TEOS: 0,30 CTABr: 11,0 NH_3 :
144,0 H_2O



2.1.1. Metodologia

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 obtido foi sintetizado através de dois tratamentos hidrotérmicos distintos, dinâmico e estático, utilizando um reator PAAR modelo 4848, Figura 2, de alta pressão do tipo batelada a 30 °C por 24 horas. Os materiais obtidos foram lavados com água deionizada, controlando-se o pH para 11. Posteriormente, realizou-se a secagem.



Figura 2: Reator PAAR modelo 4848.

2.2. Caracterizações

2.2.1. Difratometria 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, operando em um tensão de 40 kV, corrente 30 mA, tempo por passo de 0,6 s e amostras varridas de 2° de 2 a 10°.

2.2.2. 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.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Difratometria 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 agitação (estático) e com agitação (dinâmico).

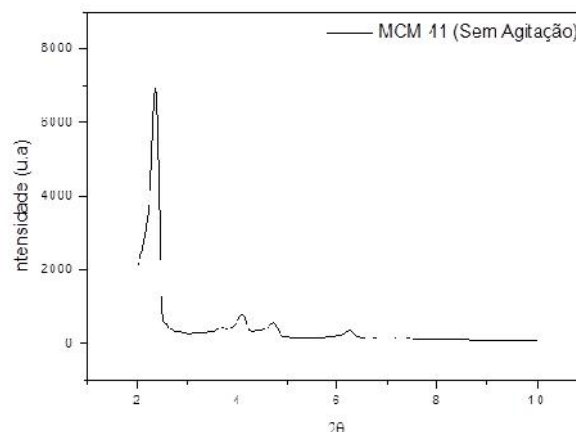


Figura 3: Difrátograma da peneira molecular MCM-41 sem agitação no método hidrotérmico (estático).

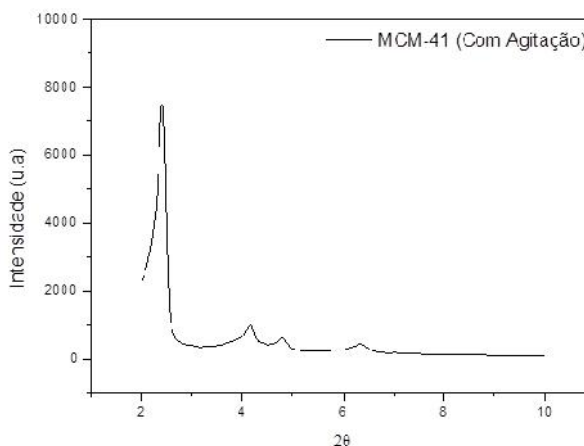


Figura 4: Difrátograma da peneira Molecular MCM-41 com agitação no método hidrotérmico (dinâmico).



Através dos difratogramas de raios X apresentados, pode-se confirmar a obtenção da peneira molecular mesoporosa MCM-41 para os dois métodos de síntese. A presença de picos característicos, entre 2 e 7°, sendo o primeiro com elevada intensidade e outros com menos intensidade, são descritos pelos pesquisadores da Mobil Oil Research and Development Co. como peculiares de uma material com estrutura bem definida [BECK *et al*, 1992].

Observou-se que o primeiro pico referente à estrutura hexagonal mesoporosa, apresentou uma maior intensidade na síntese com agitação no método hidrotérmico, consequentemente esse método de síntese, tem uma estrutura bem mais definida.

Os parâmetros cristalográficos calculados das amostras sem e com agitação estão descritos na Tabela 1, e estão coerentes 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 agitação.

Amostra	2	d_{100} (Å)	a_H (Å)
(Sem Agitação)	2,38	37,09	42,83
(Com Agitação)	2,40	36,78	42,47

3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 7 e 8 estão apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura respectivos para as sínteses da MCM-41 sem agitação (estático) e com agitação (dinâmico).

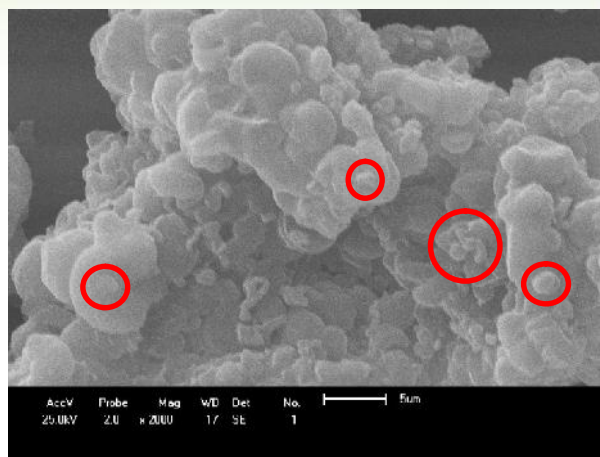


Figura 7: Micrografia eletrônica da peneira molecular MCM-41 sem agitação no método hidrotérmico (estático). Ampliação 2000x.

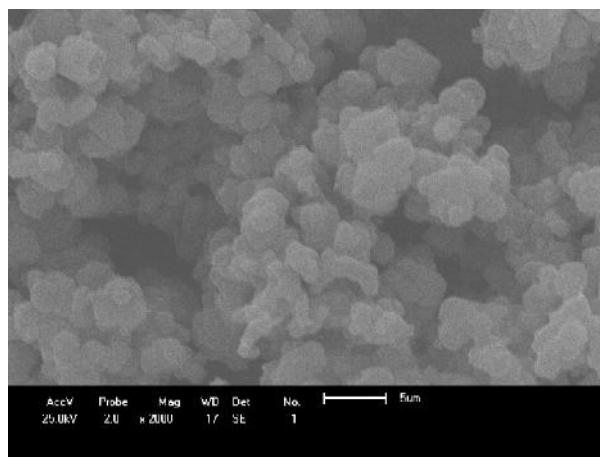


Figura 8: Micrografia eletrônica da peneira molecular MCM-41 com agitação no método hidrotérmico (dinâmico). Ampliação 2000x.

A partir da micrografia da peneira molecular MCM-41 obtida sem agitação (estático) e com agitação (dinâmico), verificou-se que as partículas estão constituídas em forma de aglomerados.

Na Figura 7, os cristalitos apresentaram-se em aglomerados, com nítido intercrescimento que é consequência da síntese sem agitação, a qual permite a formação de aglomerados pela nucleação heterogênea de cristalinos sobre aqueles previamente formados [GOMES, 2005]. Durante o processo de solubilização, provavelmente, a



supersaturação relativa estava alta, favorecendo a formação de grandes aglomerados de partículas. Segundo Santos et al. [2012], partículas de pequenas dimensões sobre os grãos são originadas devido inexistência da completa solubilização da sílica, o que comprovou a presença de partículas inteiras de sílica

Para a peneira molecular obtida com agitação foi possível perceber que as partículas, mesmo que estejam aglomeradas, tendem a morfologia esférica com características bem definidas. Este fato pode ser atribuído a completa solubilização da sílica durante a supersaturação.

4. CONCLUSÕES

A partir dos difratogramas de raios X, observou-se que as peneiras moleculares MCM-41, com agitação e sem agitação, apresentaram-se similares, entretanto devido ao pico de maior intensidade, o método dinâmico tem estrutura bem mais definida. As micrografias demonstraram a presença de sílica sem se solubilizar na síntese sem agitação. Na síntese dinâmica, perceberam-se partículas bem definidas tendendo a forma esférica. Com isso, conclui-se que a agitação favoreceu a colisão efetiva entre as moléculas, gerando um material desejável.

5. AGRADECIMENTOS

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

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, N. F. *Estudo das variáveis operacionais na síntese da peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15*. 2013. Dissertação de mestrado.

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Seropédica-RJ.

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.

CANAKCI, M.; GERPEN, J.V. **Biodiesel production from oil and fats with high free fattyacids**. Transactions of the ASAE, v.44, p.1429-1436, 2001.

CRUZ, T. F. **Efeito das condições de preparação da [CTA⁺] – SiMCM-41 na atividade da transesterificação**. 2010. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. São Carlos-SP.

GOMES, E. L. **Síntese de Peneiras Moleculares Contendo Nióbio ou Titânio e Aplicação em Epoxidação Catalítica**. 2005. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. São Carlos-SP.

MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. **Verified syntheses of mesoporous materials, microporous and mesoporous materials**. Microporous Mesoporous Mater. V. 125, p. 125-170, 2009.

SABOYA, R. M. A., **Produção de biodiesel empregando catalisadores nanoestruturados do tipo SBA-15 modificada com lantânio**. 2012. Tese de Mestrado. Universidade Federal do



Ceará, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Fortaleza-CE.

SANTOS, J. O. P. N.; MIRANDA, R. P.; FIGUEIROA, D. S.; PEREIRA, CARLOS. E.; SOUSA, B. V. **Molecular Sieves (MCM-41, AI-MCM-41) Characterization Using Different Silica Sources.** Materials Science Forum, v. 727-728, p. 1228-1232, 2012.

SCHUCHARDT, U.; LOPES, O. C. **Catalisadores orgânicos para obtenção de ésteres metílicos e etílicos de óleos vegetais, sua ancoragem em polímeros e testes em reator contínuo.** Simpósio Nacional sobre fontes novas e renováveis de energia. Brasília, 1988.

SILVA, J. C. M. **Preparação e caracterização de catalisadores mesoporosos modificados do tipo MCM-41.** 2009. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Programa de Pós Graduação em Química. Brasília.

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, p.548-552, 1998.