



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA PLENA EM QUÍMICA**

JOCIELYS JOVELINO RODRIGUES

**ESTUDO DA REDUÇÃO DO TEMPO DE SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR
SBA-15 POR METODOS DISTINTOS DE AQUECIMENTO**

**CAMPINA GRANDE – PB
2015**

JOCIELYS JOVELINO RODRIGUES

**ESTUDO DA REDUÇÃO DO TEMPO DE SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR
SBA-15 POR METODOS DISTINTOS DE AQUECIMENTO**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)
apresentado a Universidade Estadual da
Paraíba em cumprimento à exigência para
obtenção do título de Licenciatura em
Química

Orientadora: Prof(a) Rochélia Silva Souza Cunha

**CAMPINA GRANDE – PB
2015**

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

R696e Rodrigues, Jocielys Jovelino.
Estudo da redução do tempo de síntese da peneira molecular SBA-15 por métodos distintos de aquecimento [manuscrito] / Jocielys Jovelino Rodrigues. - 2015.
54 p. : il. color.

Digitado.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.
"Orientação: Profa. Ma. Rochélia Silva Souza Cunha, Departamento de Química".

1. SBA-15. 2. Síntese. 3. Aquecimento convencional. 4. Aquecimento com micro-ondas. I. Título.

21. ed. CDD 542.8

JOCIELYS JOVELINO RODRIGUES

ESTUDO DA REDUÇÃO DO TEMPO DE SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR
SBA-15 POR METODOS DISTINTOS DE AQUECIMENTO

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)
apresentado a Universidade Estadual da
Paraíba em cumprimento à exigência para
obtenção do título de Licenciatura em
Química.

Avaliada em 09/06/2015

BANCA EXAMINADORA

Rochelia Silva Souza Cunha

Prof(a) Msc. Rochelia Silva Souza Cunha UEPB-CCT-DQ
Orientadora

José Etimógenes Duarte Vieira Segundo

Prof. Msc. José Etimógenes Duarte Vieira Segundo UFCG-CCTA-UATA
Examinador

Gilberlândio Nunes da Silva

Prof. Msc. Gilberlândio Nunes da Silva UEPB-CCT-DQ
Examinador

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me proporcionar forças para enfrentar todas as etapas.

A meus pais Joaquim Jovelino e Josefa Rodrigues e minha irmã Vânia por todo apoio e incentivo.

A Prof^a. Ms^a. Rochélia Sousa pela orientação, compreensão e presença em todas as etapas do trabalho.

Aos Professores do Departamento de Química pelos ensinamentos.

A meus amigos Leandra Kelly, Wanessa Karla, Joseane Mota e Hermes Machado, por tantos anos de amizade, e por todos os momentos compartilhados.

A todos que compõem o Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Moléculas lineares são adsorvidas pela PMs.....	16
Figura 2	Exemplo de materiais micro, meso e macroporosos mostrando domínio de distribuição de tamanho de poros típicos.....	17
Figura 3	Principais Classes da Família das peneiras moleculares.....	17
Figura 4	Representação geral dos tipos de surfactantes.....	18
Figura 5	Algumas organizações dos surfactantes.....	19
Figura 6	Mecanismo de Formação da sílica mesoporosa.....	19
Figura 7	Esquema representativo das estruturas dos materiais a) MCM-41, b) MCM-48 e c) MCM-50.....	20
Figura 8	Mesoestruturas de sílica a partir de fases líquido-cristalinas de modeladores.....	21
Figura 9	Esquema ilustrativo da espessura dos poros da SBA-15.....	22
Figura 10	Formula estrutural do P123.....	24
Figura 11	Representação esquemática dos diferentes tipos de interfaces surfactante-sílica.....	27
Figura 12	a) Aquecimento condutivo: corrente de convecção e b) aquecimento por radiação micro-ondas: absorção direta da energia.....	27
Figura 13	Número de artigos publicados sobre a síntese de zeólitas e membranas pelo método micro-ondas.....	28
Figura 14	Modelo de autoclave utilizado na síntese hidrotérmica da SBA-15: a) autoclave em teflon, (b) proteção de aço inoxidável.....	30
Figura 15	Esquema para a síntese da SBA-15 pelo método de aquecimento convencional.....	31
Figura 16	Esquema para a síntese da SBA-15 pelo método de energia com micro-ondas.....	31
Figura 17	Difratograma de raios X da amostra SBA-15 sintetizada pelo método de aquecimento convencional.....	35
Figura 18	Difratograma de raios X da amostra SBA-15 sintetizada pelo método de aquecimento com energia de micro-ondas.....	36
Figura 19	Representação esquemática da estrutura dos materiais mesoporosos hexagonais.....	37

Figura 20	Difratogramas de raios X das amostras de SBA-15 sintetizada pelos métodos de aquecimento: a) convencional e b) com energia de micro-ondas.....	39
Figura 21	Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ a -196°C da amostra de SBA-15 obtida pelo método de aquecimento convencional.....	42
Figura 22	Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ a -196°C da amostra de SBA-15 obtida pelo método de aquecimento com micro-ondas para o tempo de 0,5 hora.....	42
Figura 23	Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ a -196°C da amostra de SBA-15 obtida pelo método de aquecimento com micro-ondas para o tempo de 1 hora.....	43
Figura 24	Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ a -196°C da amostra de SBA-15 obtida pelo método de aquecimento com micro-ondas para o tempo de 2 horas.....	43
Figura 25	Representação esquemática da presença de microporos nas paredes de um material mesoporoso com arranjo hexagonal.....	45
Figura 26	Análise térmica diferencial da SBA-15 calcinada: (a) aquecimento convencional e (b) aquecimento com energia de micro-ondas.....	46

LISTA TABELAS

Tabela 1	Condições de análises pelo EDX.....	33
Tabela 2	Valores dos ângulos 2θ e suas respectivas distâncias interplanares para as amostras de SBA-15.....	38
Tabela 3	Composição química da amostras de SBA-15 obtida pelos métodos de aquecimento convencional e com energia de micro-ondas.....	41
Tabela 4	Resultados de adsorção Física de N_2	44

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

a_0 - Parâmetro de cela unitária

a_H - Parâmetro do arranjo mesoporoso hexagonal

ATD - Análise Térmica Diferencial

BET - Brunnauer, Emmet e Teller – equação para o cálculo de área superficial específica de sólidos porosos

BJH - Barret, Joiner e Halenda – equações para determinação de parâmetros texturais de sólidos porosos

DRX - Difração de Raios-X

d_{100} - Distância interplanar entre os planos (100)

D_p - Diâmetro de poro

e - Espessura de parede

EDX - Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva

LCT - Liquid Crystal Templating

MCM-41 - Composição do material, nº 41 Mobil

MCM-48 - Composição do material, nº 48 Mobil

M41S - Mobil 41 Synthesis

PEO - Polioxietileno

PMs - Peneiras Moleculares Mesoporosas

PPO - Polioxipropileno

P123 - Copolímero desenvolvido pela BASF utilizado na preparação de estruturas micro/mesoporosas.

S_{BET} - Área específica do sólido calculada pela equação de BET

SBA -15 – Estrutura mesoporosa desenvolvida na Santa Barbara University, de número 15

TG - Termogravimétrica

TEOS -Tetraetilortosilicato

V_t - Volume total de poros

RESUMO

Na última década, as peneiras moleculares atraíram atenção de pesquisadores devido a seu vasto potencial de aplicação em diversas áreas tecnológicas como membrana de separação, catalisadores heterogêneos, membranas para reator catalítico, sensor químico, dispositivo eletrônico, isolante, entre outros (HWANG *et al.*, 2003). Este trabalho teve como objetivo preparar a peneira molecular SBA-15 utilizando métodos distintos de aquecimento. Assim como, realizar um estudo da redução do tempo de síntese deste material. A SBA-15 foi sintetizada utilizando-se como surfactante o copolímero tribloco Pluronic e o Tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de Sílica. As amostras foram caracterizadas por DRX, EDX, ATD e adsorção física de N₂. A obtenção da peneira molecular mesoporosa, SBA-15 pelos métodos de aquecimento convencional e por energia de micro-ondas pôde ser confirmada pelos difratogramas de raios X. Os resultados de composição química, mostram que as amostras em estudo apresentaram alto teor de sílica. As análises de adsorção física de N₂ das peneiras moleculares SBA-15 mostram isotermas com perfil do tipo IV e histerese H1, características de materiais mesoporosos. As áreas superficiais específicas aumentaram e o volume de poro varia, devido ao aumento do tempo de síntese no micro-ondas. As análises térmicas das peneiras moleculares SBA-15 indicaram a eliminação do direcionador (Pluronic) no processo de calcinação. Por fim, verificou-se que a SBA-15 preparada pelo método de energia de micro-ondas, torna o processo mais viável por apresentar uma redução no tempo de síntese e com isso diminui consideravelmente o consumo de energia elétrica na síntese deste material.

Palavras-Chave: SBA-15, síntese, aquecimento convencional, aquecimento com micro-ondas.

ABSTRACT

In the last decade, molecular sieves attracted attention of researchers due to its vast potential for application in various technological areas such as membrane separation, heterogeneous catalysts, membranes for catalytic reactor, chemical sensor, electronic device, insulation, etc. This study aimed to prepare the molecular sieve SBA-15 using different heating methods. So as to conduct a study of the reduction of the synthesis time period of this material. SBA-15 was synthesized using as surfactant the Pluronic triblock copolymer and tetraethylorthosilicate (TEOS) as silica source. The samples were characterized by XRD, EDX, ATD and physical adsorption of N₂. Obtaining the mesoporous molecular sieve SBA-15 by conventional heating methods and by microwave energy could be confirmed by X-ray diffraction patterns, highlighting the SBA-15 obtained with short times of crystallization by the method of heating with microwave energy. The results of chemical composition, report that the samples analyzed showed high content of silica, which was expected by tetraethylorthosilicate presence. The physical adsorption of N₂ analysis of SBA-15 molecular sieves, by conventional methods of heating and microwave energy show with type IV isotherm profile and hysteresis H1, mesoporous materials characteristics. The increased specific surface areas and the pore volume varies due to increased synthesis time in the microwave. However, there was almost no variation in area of the SBA-15 synthesized in the microwave 2h synthesis time and the SBA-15 synthesized by conventional oven heating, showing the efficiency of the microwave method. The thermal analysis of SBA-15 molecular sieves indicated the elimination of the driver (Pluronic) in the calcination process. Finally, it was found that the SBA-15 prepared by the method of microwave energy, makes the process viable for presenting a reduction in the time of synthesis and thus considerably reduces the energy consumption in the synthesis of SBA-15.

Keywords: SBA-15, synthesis, conventional heating, microwave heating.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Objetivos	15
1.1.1 <i>Objetivo Geral</i>	15
1.1.2 <i>Objetivos Específicos</i>	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Peneiras Moleculares	16
2.1.1 <i>Peneiras Moleculares Mesoporosas</i>	18
2.1.2 <i>SBA-15</i>	21
2.1.3 <i>Mecanismo de Formação de Mesoporos</i>	23
2.2 Aquecimento por energia de Microondas	26
2.2.1 <i>Síntese de zeólitas através do método de microondas</i>	27
3 MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 Materiais	29
3.1.1 <i>Síntese da SBA-15</i>	29
3.1.2 <i>Síntese hidrotérmica com aquecimento convencional</i>	39
3.1.3 <i>Síntese hidrotérmica com aquecimento com energia de microondas</i> ...	31
3.1.4 <i>Tratamento Térmico da Peneira Molecular SBA-15</i>	32
3.1.5 <i>Caracterização</i>	32
3.1.5.1 <i>Difração de Raios X (DRX)</i>	32
3.1.5.2 <i>Análise Química através do Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)</i>	33
3.1.5.3 <i>Adsorção Física de N₂ (BET)</i>	34
3.1.5.4 <i>Análise Térmica Diferencial (ATD)</i>	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	35

4.1 Difração de Raios X (DRX).....	35
4.2 Análise Química por Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX).....	41
4.4 Adsorção Física de N ₂	41
4.4 Análise Térmica Diferencial (ATD).....	46
5 CONCLUSÕES	48
6 REFERÊNCIAS	49

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

Materiais mesoporosos possuindo alta área superficial e ordenada distribuição de poros, tem revelado grande potencial em aplicações nos campos de adsorção e catálise (YILMAZ, M. S.; PISKIN, S. 2015). A presença de poros de tamanho uniforme juntamente com os grupos silanóis conferem a estes materiais um potencial interessante para uso como matriz para incorporar uma variedade de espécies químicas, tais como moléculas orgânicas, metais e polímeros. Com a descoberta da família M41S (HUO et al., 1996) os primeiros sólidos mesoporosos foram sintetizados, os quais mostraram um arranjo de poros ordenados e com uma distribuição de tamanho muito estreito.

SBA-15 é uma nova classe de silicato mesoporoso que foi sintetizado primeiramente por STUCKY et al. (1996). Essa sílica mesoporosa com estrutura hexagonal altamente ordenada possui uma rede hexagonal de mesoporos de aproximadamente 6,0 nm de diâmetro e elevada área superficial (WANG et al., 2015; ZHOLOBENKO et al, 2008). Além disto, a SBA-15 possui a parede dos poros relativamente mais espessa que aquelas das peneiras moleculares mesoporosas sintetizadas em meio básico (MCM-41 e MCM-48), resultando em uma maior estabilidade hidrotérmica (MEYNEN et al., 2009; BLANCO et al., 2002; YILMAZ, M. S.; PISKIN, S. 2015; HUO et al., 1996).

Sendo assim, uma das grandes vantagens que a sílica mesoporosa SBA-15 apresenta é a possibilidade de adsorver compostos específicos, em virtude dessa possibilidade de adsorção em sua superfície de diferentes grupos ligantes. São muitas as estratégias de funcionalização visando diferentes aplicações, principalmente aquelas voltadas para a adsorção de íons metálicos específicos (HWANG, et al., 2005; BLANCO et al, 2002; JUNG , et al, 2004).

A SBA-15 é sintetizada usando o Tetraetilortossilicato (TEOS) como fonte de sílica e o copolímero tribloco, poli-(óxido etileno)-poli-(óxido propileno)-poli-(óxido etileno) PEO-PPO-PEO como agente direcionador de estrutura (molde) (ZHAO et al, 1998). No método convencional de síntese, a SBA-15 é submetida a tratamento hidrotérmico em estufa a 95°C durante 48 horas.

Atualmente há um aumento de interesse pela busca por métodos que minimizem o tempo de síntese de materiais. O método de síntese por energia de micro-ondas vem se destacando. Enquanto o método de síntese hidrotérmica com aquecimento convencional é feito com condução de energia da superfície do material para o seu interior, as micro-ondas possuem uma habilidade de penetração muito alta e geram calor uniformemente através da massa de materiais eletricamente não condutores (HWANG, et al., 2005; BLANCO et al, 2002).

As principais vantagens da síntese por energia de micro-ondas inclui aquecimento rápido e homogêneo através de um reator, a possibilidade de aquecimento seletivo para materiais específicos, nucleação homogênea, eventualmente curto tempo de cristalização e eficiência de energia (YAU, et al., 2008).

Este trabalho de conclusão de curso está organizado em cinco capítulos, neste primeiro capítulo está apresentada a introdução e logo em seguida os objetivos. No segundo capítulo, de Fundamentação Teórica, apresenta-se uma visão geral sobre a síntese da peneira molecular SBA-15; o terceiro capítulo descreve os procedimentos metodológicos utilizados nesta pesquisa; o quarto apresenta os resultados obtidos, com análise e discussão. Por fim, na Conclusão, tem-se a compilação de todos os resultados alcançados das caracterizações da SBA-15.

1.1 Objetivos

1.1.1 Geral

Preparar a Peneira molecular SBA-15 pelos métodos de síntese convencional e com micro-ondas e estudar a redução do tempo de síntese pela introdução de micro-ondas.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar a Peneira Molecular SBA-15 pelo método de aquecimento convencional.
- Sintetizar a Peneira Molecular SBA-15 pelo método de aquecimento com energia de micro-ondas.
- Caracterizar os materiais sintetizados por diversas técnicas físico-químicas de análises tais como: Difração de raios-X (DRX), Análise química através de raios X por energia dispersiva (EDX), Análise termogravimétrica (ATD) e Adsorção física de N₂.

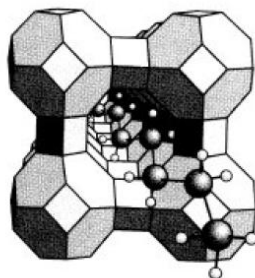
CAPITULO 2

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Peneiras Moleculares

O termo peneiras moleculares, se aplica a sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada dentro dos canais, como ilustrado na Figura 1.

FIGURA 1 - Moléculas lineares são adsorvidas pela PMs.



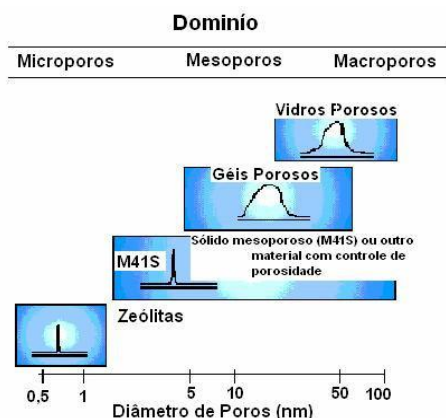
Fonte: GIANETTO, 1991

Originam uma família de materiais porosos com estrutura rígida formada por canais e cavidades de dimensões bem definidas. Em virtude de suas características estruturais, esses materiais têm como propriedades capacidade de adsorção reversível, troca iônica e difusão seletiva de moléculas em seu espaço intracristalino (GIANETTO, 1990). Na última década, as peneiras moleculares atraíram atenção de pesquisadores devido a seu vasto potencial de aplicação em diversas áreas tecnológicas como membrana da separação, catalisadores heterogêneos, membranas para reator catalítico, sensor químico, dispositivo eletrônico, isolante, entre outros (HWANG et al., 2003).

Estes materiais também podem ser incorporados em membranas poliméricas usadas nas células a combustível, devido ao potencial de operar em altas temperaturas, contribuir para o aumento da condutividade protônica e retenção da água em temperaturas mais elevadas (MEYNEN; COLL; VANSAT, 2009). As peneiras moleculares são sólidos, com porosidade definida e suas moléculas podem ser diferenciadas por suas dimensões e geometrias. De acordo com a IUPAC, as

peneiras moleculares são classificadas pelo diâmetro dos poros (DP) como: (1) microporosas (DP < 20 nm); (2) mesoporosas (20 nm < DP < 50 nm) e, (3) peneiras macroporosas (DP > 50 nm). Alguns exemplos são dados na Figura 2.

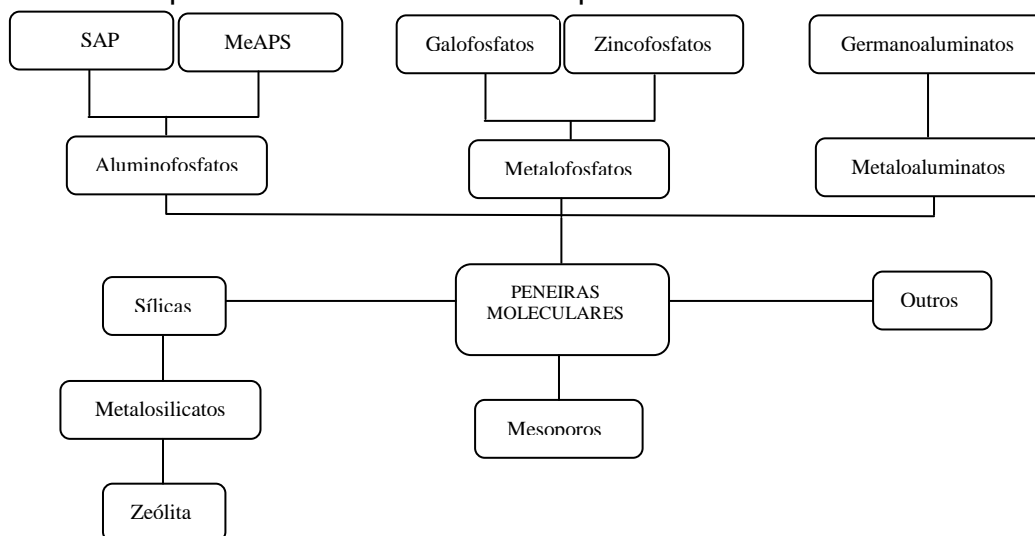
FIGURA 2 - Exemplo de materiais micro, meso e macroporosos mostrando domínio de distribuição de tamanho de poros típicos.



Fonte: adaptada de SOLER-ILLIA et al., 2002.

Nos últimos anos com o avanço nas pesquisas realizadas pela comunidade científica, foram sintetizados vários tipos de peneira moleculares micro e mesoporosas, com composições químicas e estruturais variadas. Na Figura 3 estão apresentadas as principais classes da família das peneiras moleculares.

Figura 3 - Principais Classes da Família das peneiras moleculares.



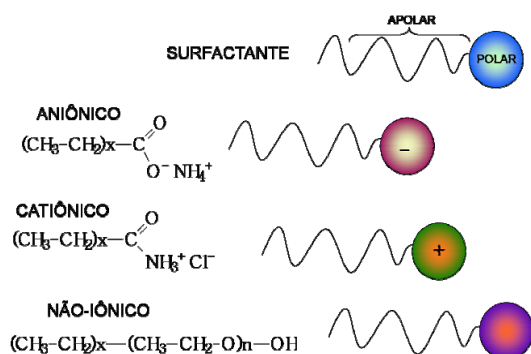
Fonte: PASTORE, 1998.

2.1.1 Peneiras Moleculares Mesoporosas

Sólidos inorgânicos porosos têm grande utilidade como adsorventes e catalisadores para muitas aplicações industriais. A presença de porosidade permite que as moléculas tenham acesso a elevadas áreas superficiais, aos quais estão associadas altas atividades catalíticas e adsortivas. Os materiais porosos em uso atualmente podem ser classificados com base nos detalhes de sua microestrutura em três grandes grupos, quais sejam: os suportes amorfos ou paracristalinos, as peneiras moleculares cristalinas e os materiais lamelares modificados (KRESGE et al., 1992).

Em 1992, pesquisadores da Mobil Corporation descobriram a família M41S de peneiras moleculares mesoporosas silicato/aluminosilicato com estruturas de poros uniformes excepcionalmente largos (MEYNEN; COLL; VANSAT, 2009). Os materiais mesoporosos são preparados através do processo sol-gel (CHANDRASEKAR et al., 2008), com um diferencial que é a utilização de agentes direcionadores, que são responsáveis pela arquitetura do esqueleto inorgânico, podem ser surfactantes moleculares, copolímeros em bloco anfifílicos, dendrímeros ou biomoléculas, esses agentes são, em geral, moléculas volumosas contendo cabeças polares e caudas apolares, como apresentado na Figura 4.

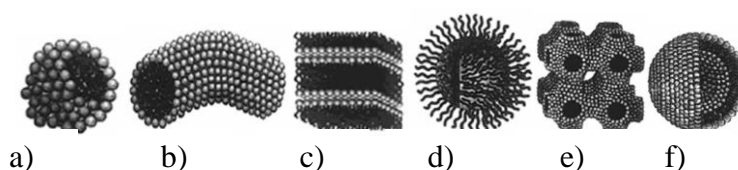
FIGURA 4 - Representação geral dos tipos de surfactantes.



Fonte: HOFFMANN et al., 2006.

Em concentrações determinadas, os surfactantes organizam-se em micelas quando estão em solução. Fatores muito importantes, como a razão entre a cabeça e a cauda do surfactante, a carga, o pH e a temperatura fazem com que essas micelas tenham formas diferenciadas. A família M41S, por exemplo, possui materiais com diversas estruturas. Como apresentado na Figura 5.

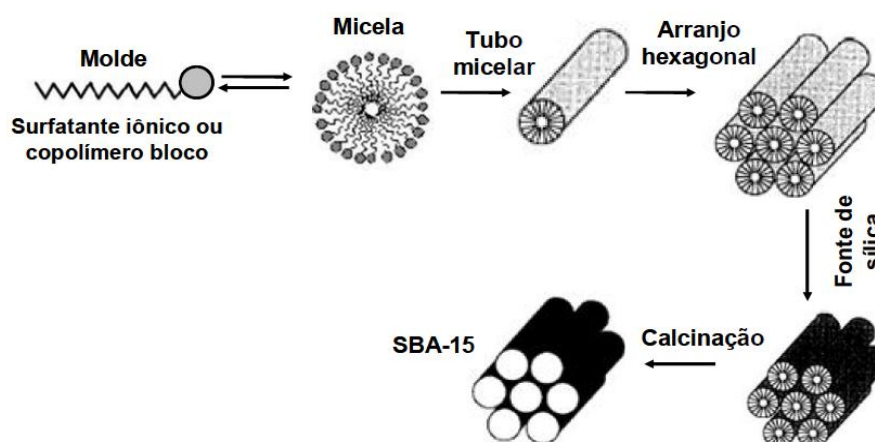
FIGURA 5 - Algumas organizações dos surfactantes: a) esfera; b) cilindro; c) bicamada planar; d) micela invertida; e) fase bicontínua e f) lipossom.



Fonte: SOLER-ILLIA et al.,2002.

Após a formação das micelas, reações de hidrólise e condensação dos precursores inorgânicos ocorrem sobre esses moldes, originando então a sílica mesoestruturada. A interação das micelas com a sílica é relativamente fraca e a retirada do molde pode ser feita com certa facilidade através de tratamento térmico, obtendo-se então a sílica mesoporosa (SOLER-ILLIA et al.,2002). Como ilustrado na Figura 6.

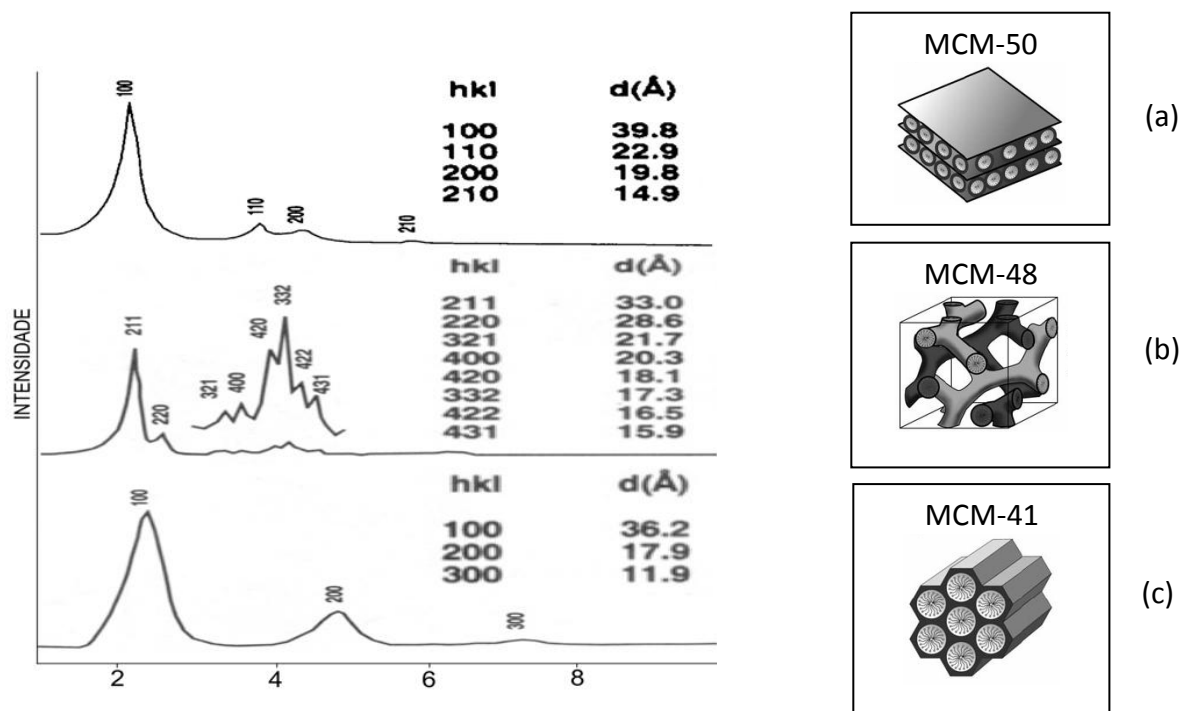
FIGURA 6 - Mecanismo de formação da sílica mesoporosa.



Fonte: HOFFMANN et al., 2006.

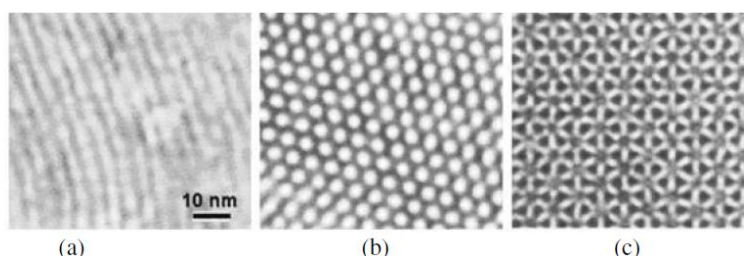
Três diferentes mesofases na família M41S foram identificadas: a MCM-41 que apresenta poros cilíndricos com arranjo espacial hexagonal; a MCM-48 que apresenta poros cilíndricos com arranjo espacial tridimensional com simetria cúbica e a MCM-50 que é uma fase lamelar, com as paredes de sílica sendo separadas pelas moléculas de um tensoativo presente. Nas Figura 7 e 8 estão apresentados esquemas representativo das estruturas desses materiais. A MCM-50 sofre colapso quando calcinada para a remoção do tensoativo entre as camadas de sílica. A MCM-48 apresenta maior potencial de uso em catálise, pois seu sistema de poros tridimensional a torna menos sensível a bloqueios. No entanto, sua síntese ocorre em condições mais limitadas que a MCM-41, daí existirem relativamente poucos trabalhos na literatura sobre a MCM-48 quando comparada com a MCM-41. (BECK et al., 1992; KRESGE et al., 1992).

FIGURA 7 - Esquema representativo das estruturas dos materiais a) MCM-41, b) MCM-48 e c) MCM-50



Fonte: PRADO; AIROLDI, 2002.

FIGURA 8 - Mesoestruturas de sílica a partir de fases líquido-cristalinas de modeladores (a) lamelar, (b) hexagonal e (c) cúbico formadas por surfactantes orgânicos em solução. A escala é a mesma para todas as imagens.



Fonte: Adaptada de SOUSA, 2006.

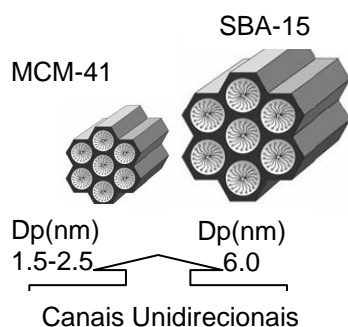
Os poros desses novos materiais são aproximadamente regulares e consideravelmente maiores que os presentes nos materiais cristalinos tais como zeólitas, oferecendo então novas oportunidades para aplicação em catálise (MEYNEN; COLL; VANSAT, 2009), separação química, materiais compósitos avançados (LEWELLYN et al., 1995; FEUSTON; HIGGINS, 1994).

A partir da descoberta dos materiais mesoporosos chamados de família M41S, novos sólidos mesoporosos têm sido sintetizados, expandindo significativamente seus potenciais de aplicação nos mais diversos campos. Entre eles, a sílica mesoporosa com estrutura hexagonal altamente ordenada, SBA (Santa Barbara Amorphous - JUNG et al., 2004). Um exemplo típico desses mesoporosos é a SBA-15.

2.1.2 SBA-15

SBA-15 é uma nova classe de silicato mesoporoso que foi sintetizado primeiramente por STUCKY et al. (1996). Essa sílica mesoporosa com estrutura hexagonal altamente ordenada, possui uma rede hexagonal de mesoporos de aproximadamente 6,0 nm de diâmetro e elevada área superficial, em torno de 800 m²/g (ZHOLOBENKO et al., 2008). Esse material apresenta uma elevada estabilidade térmica e hidrotérmica quando comparado aos materiais pertencentes à família M41S, devido à maior espessura das paredes de seus poros. Na Figura 9 está apresentado um esquema da espessura dos poros do MCM-41 e SBA-15.

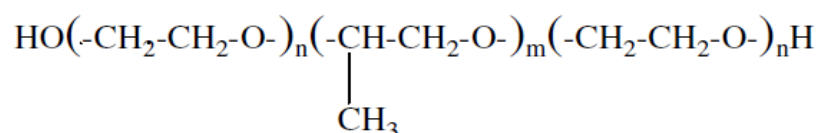
FIGURA 9 - Esquema ilustrativo da espessura dos poros do MCM-41 e SBA-15.



Fonte: (ZHOLOBENKO et al, 2008)

O material mesoporoso denominado SBA-15 é sintetizado utilizando-se como surfactante o copolímero tribloco Pluronic PEO-PPO-PEO (P123–Aldrich) e o Tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de Sílica. Os copolímeros triblocos consistem de um bloco central de polioxipropileno (PPO) e blocos laterais de polioxietileno (PEO). A fórmula molecular deste copolímero é apresentada na Figura 10. Este copolímero tribloco, consiste de um bloco central de polioxipropileno (PPO), em que $m = 70$ e blocos laterais de polioxietileno (PEO), em que $n = 20$. (ZHOLOBENKO et al., 2008; ZHAO et al., 1998).

FIGURA 10 - Fórmula estrutural do P123.



Fonte: Sousa, 2006.

A razão EO/PO dos copolímeros tem um grande efeito na formação da mesofase da sílica. O uso de copolímeros tribloco com razões pequenas ($< 0,07$), tais como EO5PO70EO5, favorece a formação de sílica mesoestruturada lamelar, por exemplo, com um espaçamento $d(100)$ de 11,6 nm. Maiores razões de EO/PO ($>$

1,5), tais como EO106PO70EO106, EO100PO39EO100, ou EO80PO30EO80 tende a favorecer a formação da estrutura da sílica mesoporosa cúbica (ZHAO et al., 1998). Além da razão EO/PO, sua concentração no meio reacional também influencia a formação da mesofase: por exemplo, o uso de Pluronic L121 (EO5PO70EO5) a baixas concentrações (0,5 a 1 % p/p), na ausência de espécies co-solventes leva ao SBA-15 hexagonal, enquanto que maiores concentrações (2 a 5 % p/p) leva à mesoestrutura lamelar. Sílica mesoporosa hexagonal pode também ser sintetizada usando arquiteturas reversas PPO-PEO-PPO, por exemplo, PO19EO33PO19. (SOUSA, 2006).

Os copolímeros em bloco apresentam a habilidade de formar estruturas líquido-cristalinas e podem ser usados para sintetizar uma variedade de diferentes materiais mesoporosos ordenados com tamanhos de poros maiores, sob condições fortemente ácidas, onde as unidades PEO e as espécies catiônicas de sílica interagem para formar as mesoestruturas organizadas. (ZHOLOBENKO et al, 2008).

2.1.3 Mecanismo de formação de Mesoporos

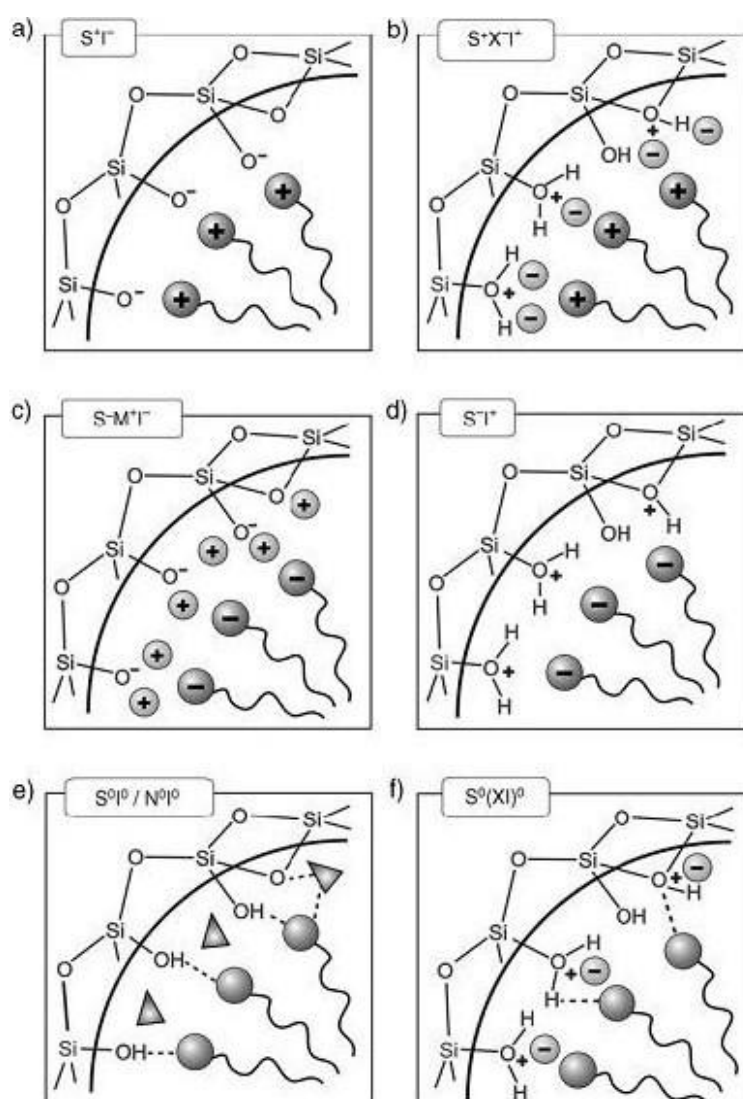
As várias mesofases dos materiais mesoporosos são originadas por duas rotas: a rota básica e a rota ácida (MEYNEN; COLL; VANSAT, 2009). Os materiais pertencentes à família M41S quando sintetizados em meio básico apresentam três mesoestruturas: MCM-41, MCM-48 e MCM-50. O SBA-15 possui uma estrutura semelhante à do MCM-41 e pode ser sintetizado por meio da rota ácida (PASTORE, 1998).

Muitos modelos foram propostos para explicar a formação de materiais mesoporosos e fornecer uma base reacional para as várias rotas de síntese existentes. Estes modelos se baseiam na presença de arranjos supramoleculares de surfactantes para guiar a formação da mesoestrutura inorgânica a partir de precursores inorgânicos solubilizados no meio. Embora ainda um tema de discussão, estes modelos são em princípio, compreendidos, e a morfologia macroscópica bem como a orientação dos poros podem ser controladas na maioria dos casos. (TIMOFEEVA et al., 2007; CONNER et al., 2004; TEH et al., 2009).

Os pesquisadores da Mobil propuseram um mecanismo, conhecido como mecanismo de direcionamento por cristal líquido (LCT - Liquid Crystal Templating)

(KRESGE et al., 1992), baseados nas semelhanças entre os resultados experimentais obtidos para a formação da estrutura hexagonal dos materiais mesoporosos e as estruturas das fases líquido cristalinas (mesofases) apresentadas por sistemas constituídos de surfactante puro em água (MEYNEN; COLL; VANSAT, 2009). Os diferentes tipos de interfaces híbridas orgânico-inorgânico são esquematizados na Figura 11 (SOLER-ILLIA et al., 2002).

FIGURA 11 - Representação esquemática dos diferentes tipos de interfaces surfactante-sílica.



Fonte: Adaptada de SOLER-ILLIA et al., 2002.

O mecanismo de direcionamento por cristal líquido é dividido em duas principais rotas, na primeira a fase líquido-cristalina está intacta antes da adição das

espécies de sílica. De acordo com essa rota, monômeros de surfactantes se agrupam em um arranjo hexagonal (fase líquido-cristalina). As espécies de silicato sofrem polimerização na superfície dos agregados de surfactantes, criando então as paredes inorgânicas do material (SOUSA, 2006). Após a remoção do agente direcionador (surfactante), o material mesoporo é obtido. Na segunda rota a adição das espécies de sílica produz o ordenamento das micelas de surfactantes diluídas (10^{-2} a 10^{-3} mol. L⁻¹), a interação dos ânions silicato com a micela de surfactante ocasiona à formação dos cilindros e ao arranjo silicato/micela para formar a fase hexagonal. Esse caminho é denominado de rota cooperativa. Antes da adição dos precursores inorgânicos, moléculas do surfactante estão em equilíbrio dinâmico com seus agregados micelares cilíndricos e/ou esféricos. Após a adição da sílica, ânions silicato deslocam os contra-íons originais do surfactante, como uma consequência direta da diminuição da área ocupada pelas cabeças polares catiônicas do surfactante, em virtude da diminuição da repulsão entre as mesmas. Assim, estruturas orgânico-inorgânicas são geradas e se organizam numa mesofase, a qual antecede a polimerização e formação da sílica mesoporosa (ZHOLOBENKO et al., 2008).

FIROUZI e colaboradores (1997) realizaram os estudos mais extensivos sobre mecanismo de formação das estruturas mesoporosas. Eles sugeriram que a densidade de cargas das espécies inorgânicas determina como o surfactante se associa a cada entidade inorgânica. Devido a estes efeitos, os pares íon-molécula se organiza num arranjo líquido cristalino preferencial. A partir deste modelo, HUO e colaboradores (HUO; MARGOLESE; STUCKY, 1996) identificaram que, dependendo do tipo de tensoativo, se aniônico ou catiônico, das espécies inorgânicas, e com base no mecanismo exposto por FIROUZI et al., poderiam ocorrer quatro rotas para a formação de fases mesoporosas:

- 1) Rota S⁺I⁻ : Os surfactantes catiônicos (S⁺) são usados como agentes direcionadores de estrutura para as espécies inorgânicas aniônicas (I⁻). Esta é a rota síntese dos materiais pertencentes à família M41S, como a MCM-41.
- 2) Rota S⁻I⁺: esta rota envolve um tensoativo aniônico e um precursor inorgânico catiônico.

3) Rota $S^+X^-I^+$: nesta rota tanto o tensoativo como a espécie inorgânica são cátions e interagem com ânions Cl^- ou Br^- . Este mecanismo ocorre na síntese da fase hexagonal SBA-1 e da fase cúbica SBA-3 em meio fortemente ácido.

4) Rota $S^-M^+I^-$: neste caso o tensoativo e a espécie inorgânica são ânions com cátions alcalinos Na^+ ou K^+ atuando como mediadores, presentes no meio de síntese.

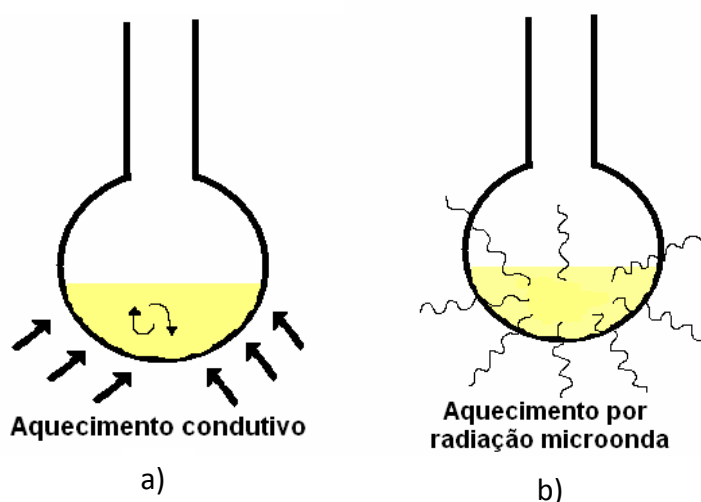
Além destas, existem rotas de síntese que dependem de surfactantes não-iônicos, em que as principais interações entre o modelador e a espécie inorgânica são do tipo ligações de hidrogênio ou dipolares, chamadas de rota neutra: S^0I^0 , N^0I^0 e $N^0FI^+ N^0 = S^0 =$ neutro).

2.2 Aquecimento com energia de Micro-ondas

A utilização da energia de micro-ondas na Química teve início em 1969 com um processo de polimerização. É uma técnica que apresenta solução para alguns dos problemas enfrentados nos processos de aquecimento convencional. Enquanto este é feito com condução de energia da superfície do material para o seu interior, as micro-ondas possuem uma habilidade de penetração muito alta e geram calor uniformemente através da massa de materiais eletricamente não condutores. Portanto, neste caso, o material que está sendo aquecido tem gradiente de calor menos acentuado e temperatura mais uniforme através de todo material (HWANG *et al.*, 2005).

No aquecimento por micro-ondas uma importante característica é a absorção direta da energia pelo material a ser aquecido, sendo necessário à utilização de recipientes transparentes às micro-ondas. O contrário ocorre no aquecimento convencional (chapa aquecedora, chama e fornos convencionais), onde a energia é transferida para a solução através de correntes de convecção, condução e radiação de calor da superfície do material (HWANG *et al.*, 2005). Na Figura 12 está ilustrado o esquema dos processos de aquecimento convencional e com micro-ondas.

FIGURA 12 - a) Aquecimento condutivo: corrente de convecção e b) aquecimento por radiação micro-ondas: absorção direta da energia.



Fonte: Adaptado de BLANCO; AUERBACH, 2002.

Como principais características do aquecimento por energia de micro-ondas, têm-se (JANG; PARK; AHN, 2006):

- Aquecimento diretamente no núcleo do substrato;
- Aquecimento na ausência de contato, havendo transferência de energia com rapidez;
- Aplicação homogênea de calor na amostra;
- Aplicação em diversos tipos de amostras com diferentes objetivos (secagem, digestão total e parcial, síntese dentre outras), dependendo dos reagentes utilizados, temperatura, potência, e tipo de forno micro-ondas.

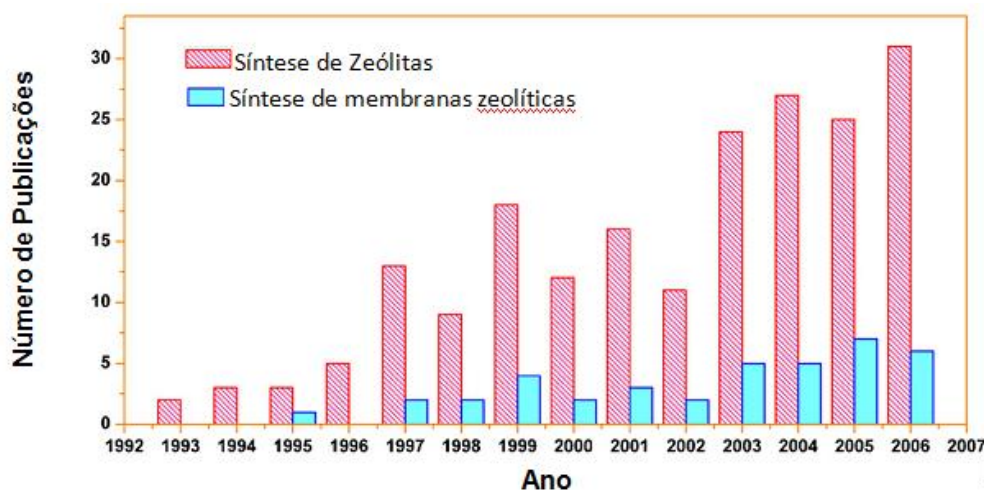
2.2.1 Síntese de zeólitas pelo método de aquecimento com energia de micro-ondas

Desde meados da década de 1990, as peneiras moleculares têm sido estudadas devido a sua elevada estabilidade química e térmica. Nos últimos anos o aquecimento e a realização de reações químicas por energia de micro-ondas tem sido um tema cada vez mais estudado pela comunidade científica (YANSHUO;

WEISHEN, 2008; JINLOU *et al.*, 2008; JANG; PARK; AHN, 2006). O trabalho pioneiro sobre a síntese de zeólitas em micro-ondas foi realizado em 1988 por pesquisadores da Mobil, em uma patente sobre a síntese de zeólitas em micro-ondas (SMITH; ARSENAULT, 1996; THOSTENSON, 1999).

Em 1995, CARO *et al.* relataram a síntese de grandes monocristais de AIPO por energia de micro-ondas. Em 1998, CUNDY produziu uma revisão sobre a síntese e modificação de zeólitas em micro-ondas. TOMPSETT *et al.*, (2006) realizaram uma ampla revisão sobre a síntese de materiais nanoporosos e resumiram a preparação das zeólitas, óxidos e peneiras moleculares empregando energia de micro-ondas. Desde então, o número de publicações evoluíram a cada ano, como mostrado na Figura 13.

FIGURA 13 - Número de artigos publicados sobre a síntese de zeólitas e membranas pelo método microondas.



Fonte: YANSHUO; WEISHEN, 2008

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve os materiais e métodos utilizados para obtenção da peneira molecular (SBA-15).

3.1 Materiais

A peneira molecular do tipo SBA-15 foi sintetizada utilizando os seguintes reagentes:

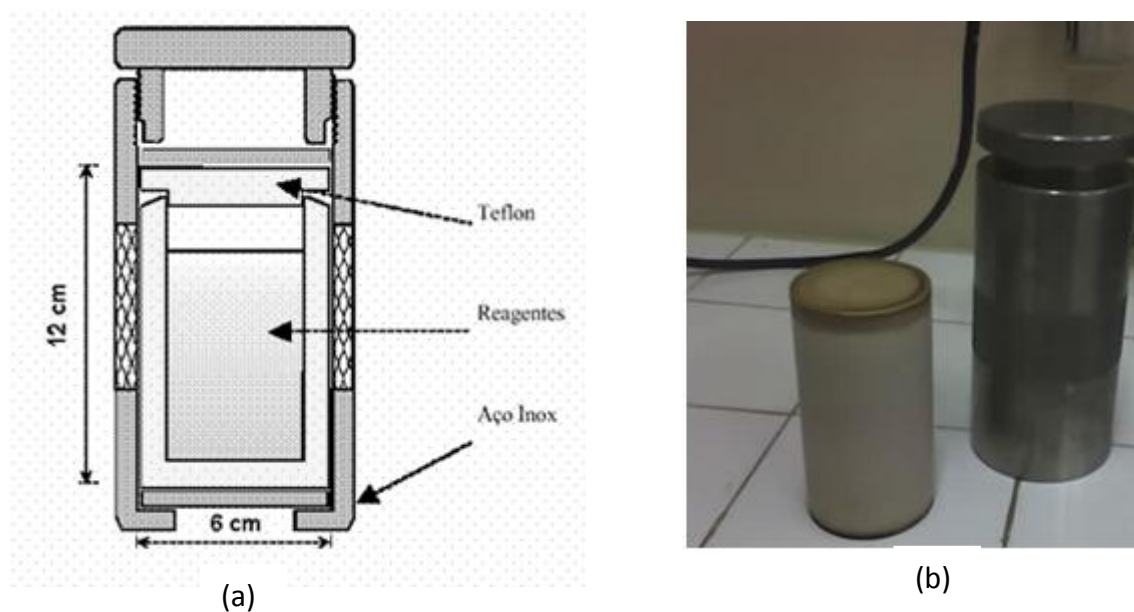
- a) Tetraetilortosilicato (TEOS) – SIGMA (Fonte de silício)
- b) Ácido clorídrico (HCl) – SIGMA (Meio Ácido)
- c) Pluronic 123 (P123) – SIGMA (Direcionador)
- d) Água deionizada (Solvente)
- e) Etanol – MERCK

3.1.1 Síntese da SBA-15 pelo método hidrotérmico com aquecimento convencional

A peneira molecular do tipo SBA-15 foi sintetizada seguindo o procedimento descrito por ZHAO *et al.*, 1998. Primeiramente, dissolveu-se o direcionador P123 em água destilada e HCl, com agitação e aquecimento até 35°C. Atingida a temperatura, adicionou-se a fonte de sílica, tetraetilortosilicato (TEOS). A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento a 35°C por 24 horas. Após a adição dos reagentes obteve-se uma mistura reacional com pH próximo a 1. Em seguida o material foi levado à estufa para tratamento hidrotérmico à 100°C durante 48 horas. A síntese hidrotérmica

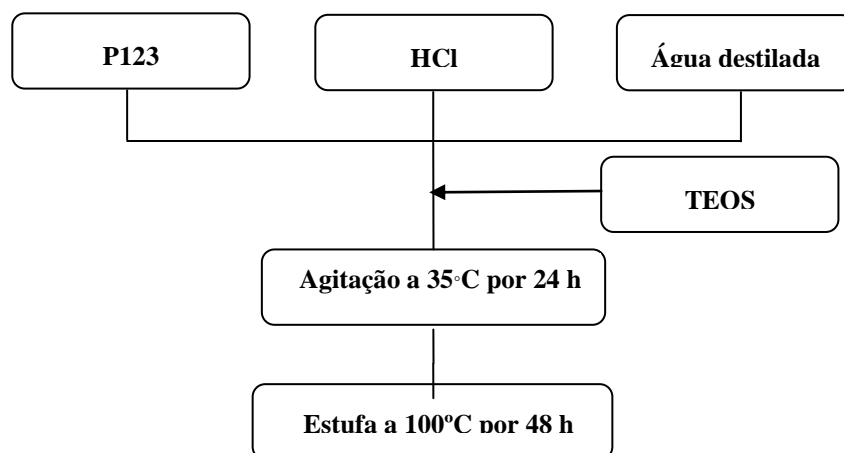
foi realizada utilizando-se autoclave de aço inoxidável com cadinho de teflon. Na Figura 14 é apresentado o modelo de uma autoclave.

FIGURA 14 - À esquerda: modelo de autoclave utilizado na síntese hidrotérmica da SBA-15: a) autoclave em teflon, (b) proteção de aço inoxidável.



Para a preparação de 100 gramas de gel (1,0 g de SBA-15 em base seca) foram necessárias as seguintes quantidades de reagentes: TEOS: 5,3358g; P123: 2,4535g; 11.86034 mL e água destilada: 79,7080g. O material foi retirado da estufa e lavado com uma solução de lavagem de 2% HCl/ETOH e seco a 60°C por 24 horas. Na Figura 15 é apresentado um esquema para a síntese da SBA-15.

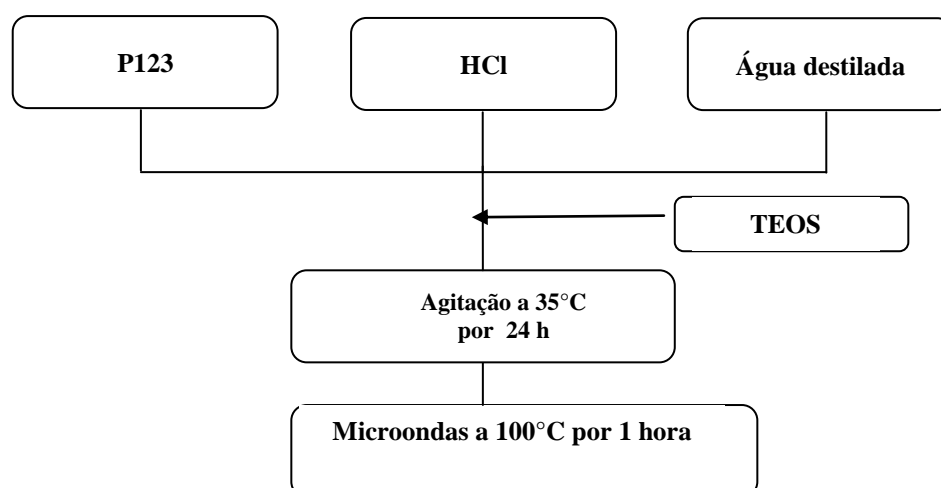
FIGURA 15 - Esquema para a síntese da SBA-15 pelo método de aquecimento convencional.



3.1.2 Síntese da SBA-15 pelo método hidrotérmico com aquecimento por energia de microondas

A metodologia utilizada para este método foi semelhante ao método de aquecimento convencional, porém a síntese da peneira molecular do tipo SBA-15 foi realizada no microondas, a uma temperatura de 100°C durante uma hora. Na Figura 16 é apresentado um esquema para a síntese da SBA-15 no microondas (MEYNEN; COLL; VANSAT, 2009).

FIGURA 16 - Esquema para a síntese da SBA-15 pelo método de energia com microondas.



3.1.3 Tratamento Térmico da Peneira Molecular SBA-15

Para a total remoção do direcionador, P123 dos poros das peneiras moleculares mesoporosas foi utilizada a técnica de calcinação. O material foi calcinado em mufla da temperatura ambiente até 550°C com rampa de aquecimento de 2°C/min permanecendo nesta temperatura durante 24 horas.

3.1.4 Caracterização

3.1.4.1 Difração de raios X (DRX)

As análises de difração de raios X pelo método do pó das amostras não calcinadas foram realizadas em um equipamento da Shimadzu modelo XRD-6000. Os ensaios foram conduzidos utilizando radiações de $\text{CuK}\alpha$, com velocidade de varredura de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de 0,5 a 10° .

O método de DRX é descrito pela relação entre a radiação utilizada com comprimento de onda λ e o material composto de átomos com distribuição própria, cujos planos cristalinos com distância d funcionam como rede de difração produzindo máximos de interferência de ordem n para os ângulos de Bragg que satisfaçam a Lei de Bragg: $\lambda = 2 d(hkl) \sin\theta$

Para uma estrutura hexagonal ($\alpha = \beta = 90^\circ$; $\lambda = 120^\circ$) o valor do espaçamento $d(h,k,l)$ é expresso da seguinte forma (Equação 1):

$$\frac{1}{d_{(h,k,l)}^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

onde a é o parâmetro de cela unitária; h , k e l são os índices de Miller de uma dada reflexão e d é a distância correspondente. Portanto, conhecendo-se o espaçamento e as reflexões a partir dos difratogramas, pode-se determinar o parâmetro de cela

unitária a_0 (FENELONOV, 1999). No caso particular da reflexão (100) a equação anterior é reduzida a seguinte forma (Equação 2):

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

A análise de Difração de raios X foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.1.4.2 Análise Química por meio de Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Esse ensaio consiste em determinar a composição química do material em termos qualitativo e semiquantitativo. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva - EDX-700 Shimadzu. Os elementos com número atômico abaixo de 11 (Na) não podem ser detectados por limitação do método. Os parâmetros de análise estão apresentados na Tabela 1. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

TABELA 1 - Condições de análises pelo EDX.

<i>Método</i>	<i>Qual-Semi Quant.</i>
Atmosfera	He
Canais	Na-Sc, Ti-U
Amostra	Pó
Forma do Resultado	Elemento

3.1.4.3 Adsorção Física de N₂ (método BET)

A Adsorção Física de N₂ (método BET) a -196°C representa a técnica mais utilizada para determinar área superficial de catalisadores e para caracterizar as texturas porosas. Consiste na medida da fisisorção (adsorção física) de um gás inerte, podem ser utilizados diversos adsorbatos, entretanto, o mais utilizado é o nitrogênio a temperatura de nitrogênio líquido. Na obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196°C utilizou-se um aparelho ASAP 2020 da Micromeritics. A análise foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.1.4.4 Análise Térmica Diferencial (ATD)

A Análise Térmica Diferencial (ATD) foi realizada para verificar a estabilidade térmica das amostras de SBA-15. Esta análise foi realizada em um equipamento TA Instruments. Utilizou-se uma vazão de 100 mL/min e razão de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 1000°C. Utilizou-se Alfa alumina como material de referência. A análise foi realizada no Laboratório de Solidificação Rápida DEMAT/CT/UFPB.

CAPÍTULO 4

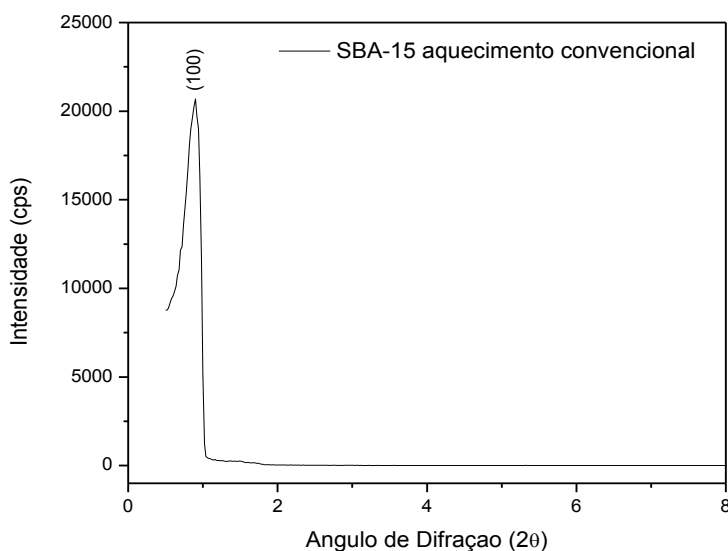
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Difração de Raios X (DRX)

Foram obtidos os difratogramas da peneira molecular mesoporosa SBA-15 a fim de se verificar as fases formadas nas amostras sintetizadas. Como pode ser visto nas Figuras 17 e 18, os DRXs apresentam os picos característicos da peneira molecular mesoporosa SBA-15 com intensidade bem definidos.

Na Figura 17 é apresentado o difratograma de raios X da amostra SBA-15 sintetizada pelo método de aquecimento convencional.

FIGURA 17 - Difratograma de raios X da amostra SBA-15 sintetizada pelo método de aquecimento convencional.

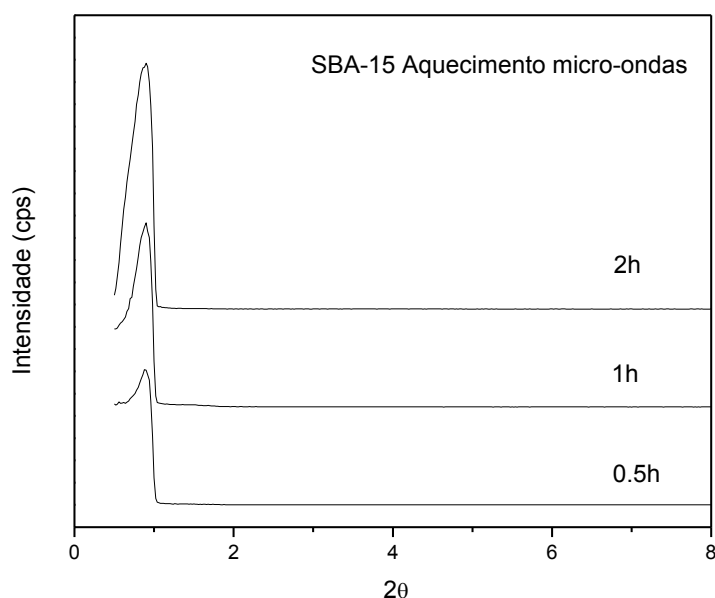


Neste difratograma foi possível a visualização do pico de difração formado aproximadamente em 2θ igual a $0,87^\circ$, referente aos plano cristalinos, cujos índices de Miller são (100), segundo a literatura, são característicos de uma simetria hexagonal bidimensional $p6mm$, comum a materiais do tipo SBA-15 (ZHAO *et al*,

1998; GHAMPSON *et al.*, 2010; CHEN *et al.*, 2011; KOLLAR *et al.*, 2010; ZHOLOBENKO *et al.*, 2008; MEYNEN; COLL; VANSAT, 2009).

A obtenção da peneira molecular mesoporosa, SBA-15, pelo método de aquecimento com energia de microondas pode ser confirmada pelos difratogramas de raios X apresentados na Figura 18.

FIGURA 18 - Difratograma de raios X da amostra SBA-15 sintetizada pelo método de aquecimento com energia de micro-ondas.



Neste difratograma também foi possível a visualização do pico de difração formados aproximadamente em 2θ igual a $0,88^\circ$ referente aos planos cristalinos, cujos índices de Miller são (100), porém tendo intensidade diferente, indicando a obtenção de amostras de SBA-15 apresentando distintos graus de ordenamento (YOU, 2007; MEYNEN; COLL; VANSAT, 2009).

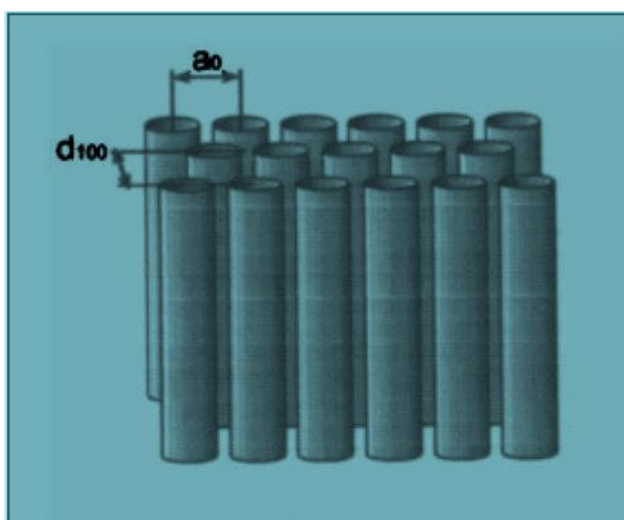
Isto mostra que em ambos os métodos de aquecimento, ao dissolver o direcionador Pluronic P123 em água e ácido clorídrico sob agitação e aquecimento (35°C) são formadas as interações copolímero/solvente. Após a adição da fonte de sílica originam-se interações sílica/solvente para em seguida formar as interações sílica/copolímero. O gel obtido quando submetido ao processo de envelhecimento

por 24 h, sob agitação, pode resultar dependendo das condições da solução (temperatura, pH) em uma fase siloxana pela condensação das espécies de sílica sobre as micelas direcionadoras do copolímero, e assim, o gel pode ser submetido a um tratamento hidrotérmico, para que aumente a espessura da parede de sílica, formando a peneira molecular SBA-15 como verificado pela Figura 20 (GONZALEZ, et al., 2009; RODRIGUES, et al., 2013, CAI E LI, 2008).

Verifica-se também que não houve diferenças significativas no difratograma da peneira molecular SBA-15 com aquecimento convencional em relação a peneira molecular SBA-15 obtida com aquecimento de micro-ondas.

Na Figura 19 é mostrada a estrutura dos materiais mesoporosos, a estrutura interna dos blocos mesoporosos é constituída por um arranjo hexagonal de cilindros mesoporosos e é caracterizada por valores de espaçamento interplanar d_{100} e parâmetro de célula unitária hexagonal a_0 . Equações analíticas simples para avaliar o parâmetro de cela a_0 desses materiais usando o espaçamento interplanar d_{100} (pico mais definido) do difratograma de raios X foram propostas baseado em considerações geométricas do arranjo hexagonal infinito de poros uniformes (FENELONOV, 1999).

FIGURA 19 - Representação esquemática da estrutura dos materiais mesoporosos hexagonais.



Fonte: Adaptado de FENELONOV, 1999.

Valores de espaçamento interplanar (d_{100}) podem ser obtidos a partir da equação (2):

$$d_{100} = \frac{\lambda}{\text{sen}2\theta} \quad (1)$$

Os parâmetros de cela unitária para a rede hexagonal (a_0) podem ser obtidos a partir da equação (2). Este parâmetro é representado pela distância entre dois centros mais próximos dos mesoporos cilíndricos e reflete a periodicidade do sistema.

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

O parâmetro a_0 também pode ser escrito como:

$$a_0 = d_p + a_H$$

Onde: d_p é o diâmetro dos poros.

a_H é o parâmetro do arranjo mesoporoso hexagonal.

A partir dos difratogramas da Figura 23, foi calculado o parâmetro de rede a_0 para a SBA-15 como apresentado na Tabela 2:

TABELA 2 - Valores dos ângulos 2θ e suas respectivas distâncias interplanares para as amostras de SBA-15.

<i>Amostras</i>	<i>2θ</i>	<i>hkl</i>	<i>d(hkl)</i> (Å°)	<i>*a₀</i> (nm)
SBA-15 Convencional	0,87	100	100,8	11,7
SBA-15 Micro-ondas 0.5h	0,89	100	98,16	11,4
SBA-15 Micro-ondas 1h	0,88	100	100,4	11,6
SBA-15 Micro-ondas 2h	0,88	100	100,5	11,6

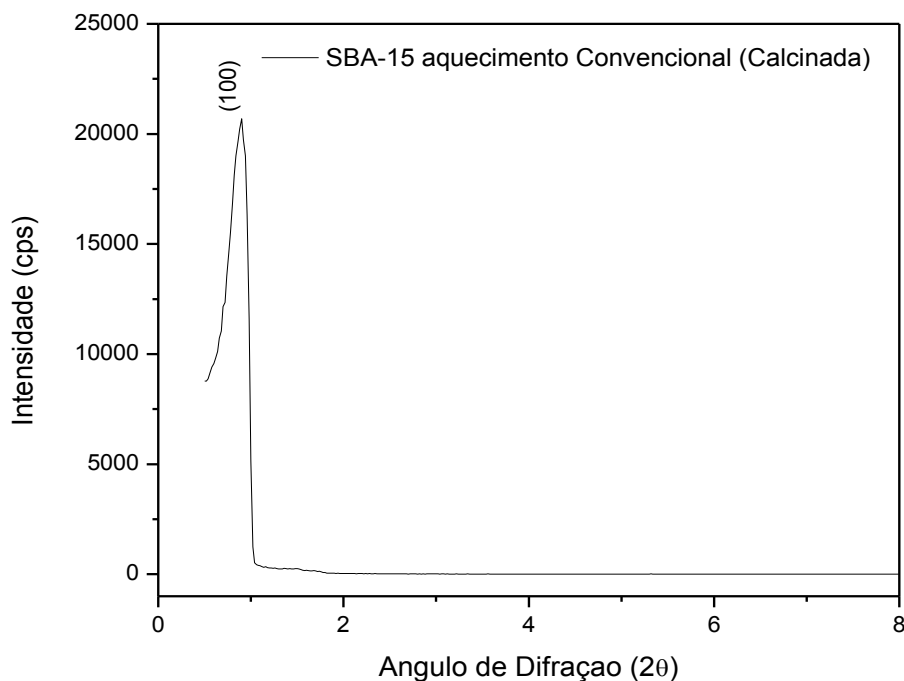
*Parâmetro de cela unitária a_0

Para a SBA-15 sintetizada pelo método de aquecimento convencional foi obtido um parâmetro de cela unitária a_0 de aproximadamente 11,7 nm e para a SBA-15 sintetizada pelo método com energia de micro-ondas o valor obtido para o parâmetro de rede foi praticamente o mesmo 11,4-11,6 nm. Observa-se um pequeno aumento no valor do parâmetro a_0 para a amostra proveniente do aquecimento convencional. De acordo com ZHAO e colaboradores (1998), Os parâmetros de célula unitária aumentam com a temperatura de envelhecimento e com o tempo de síntese. Este fato está associado a uma possível contração da rede durante o envelhecimento e esta variação ocorre como consequência do aumento do diâmetro de poros (SOUSA, 2006; YOU, 2007; MEYNEN; COLL; VANSAT, 2009).

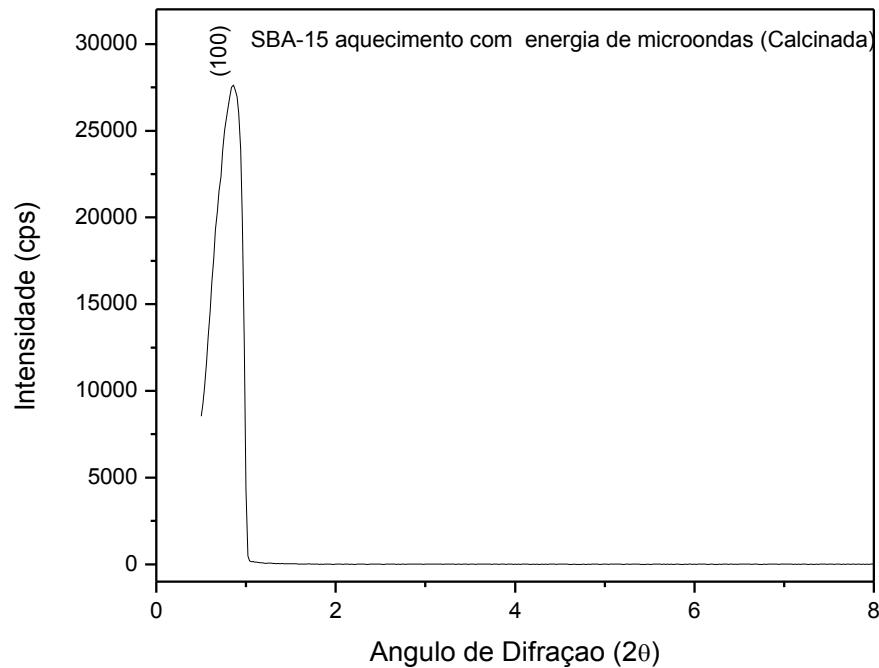
Na Figura 20 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras SBA-15 calcinadas pelos métodos de aquecimento convencional e com energia de micro-ondas.

FIGURA 20 - Difratogramas de raios X das amostras de SBA-15 calcinada, obtida pelos métodos de aquecimento: a) convencional e b) com energia de micro-ondas.

(a)



(b)



Verifica-se que o procedimento para retirada do direcionador (calcinação), não afetou a estrutura da SBA-15 sintetizada, os picos correspondentes à fase hexagonal foram mantidos. Entretanto, observa-se que para as amostras calcinadas ocorre um aumento na intensidade dos picos de difração e seu deslocamento para maiores ângulos. Isso ocorre pela retirada do direcionador que ocasiona uma instabilidade estrutural e química no sistema poroso. Com a ausência do preenchimento orgânico que funcionava como um pilar para estrutura ocorre um desequilíbrio na tensão superficial da parede interna dos poros, que favorece o sistema a contrair-se fisicamente (YOU, 2007; ZHOLOBENKO *et al.*, 2008).

De acordo com ZHAO e colaboradores (1998), as micelas possuem cabeças carregadas positivamente que funcionam como contra-íons para os grupos Si-O^- da estrutura. Após sua remoção, os grupos Si-O^- se reorganizam formando novas ligações entre siloxanas com isso ocorrem à condensação dos grupos Si-OH , restabelecendo o equilíbrio. Dessa forma, há um aumento no ordenamento do sistema poroso, que favorece o aumento na intensidade dos picos, bem como a contração do parâmetro de rede hexagonal, deslocando o ângulo dos picos para valores maiores.

4.2 Espectrometria de raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados da análise química das amostras de SBA-15 obtidas pelos dois procedimentos. De acordo com os resultados de composição química, verificou-se que as amostras em estudo apresentaram alto teor de sílica (SiO_2), visto que a peneira molecular possui em sua estrutura apenas sílica (ZHAO *et al.*, 1998; ZHOLOBENKO *et al.*, 2008).

TABELA 3. Composição química das amostras de SBA-15 obtida pelos métodos de aquecimento convencional e com energia de micro-ondas.

<i>Amostras</i>	<i>SiO₂(%)</i>	<i>Impurezas (%)</i>
SBA-15 Convencional	99,8	2,2
SBA-15 Micro-ondas 0.5h	96.9	3.1
SBA-15 Micro-ondas 1h	98.0	1.2
SBA-15 Micro-ondas 2h	96.8	3.2

4.3 Adsorção Física de N₂ (método BET)

As isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras de SBA-15 calcinada e dos catalisadores obtidos preparados pelos métodos de aquecimento convencional e com micro-ondas são mostradas nas Figuras 21 a 24. Segundo definição da IUPAC as isotermas obtidas são do tipo IV, característico de materiais mesoporosos. Observando a típica ocorrência de condensação capilar a pressões relativas entre 0,5 e 0,8. Em consequência das diferentes pressões de saturação para a condensação (adsorção) e a evaporação (dessorção), ocorre o fenômeno de histerese, isto é, as isotermas de adsorção e de dessorção não são coincidentes. É observado o fenômeno de histerese tipo H1, caracterizada por dois ramos de isotermas quase verticais e paralelos durante uma extensa gama de valores do eixo das ordenadas (quantidade adsorvida) (YOU, 2007). Essas características são relacionadas aos materiais com poros de seção transversal constante (cilíndrico ou

hexagonal). A posição P/P_0 de inflexão entre 0,60 a 0,80 confirma esta característica estrutural de poros.

FIGURA 21 -. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a $-196^\circ C$ da amostra de SBA-15 obtida pelo método de aquecimento convencional.

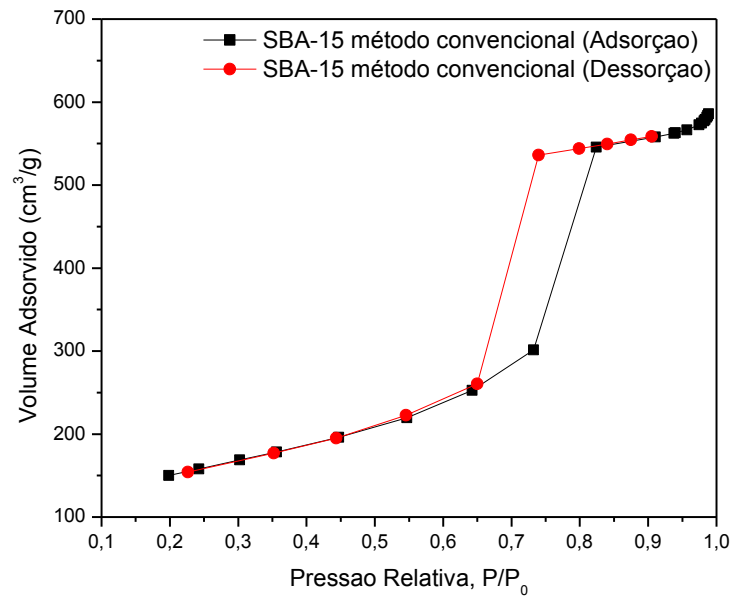


FIGURA 22 - Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a $-196^\circ C$ da amostra de SBA-15 obtida pelo método de aquecimento com micro-ondas para o tempo de 0,5 hora.

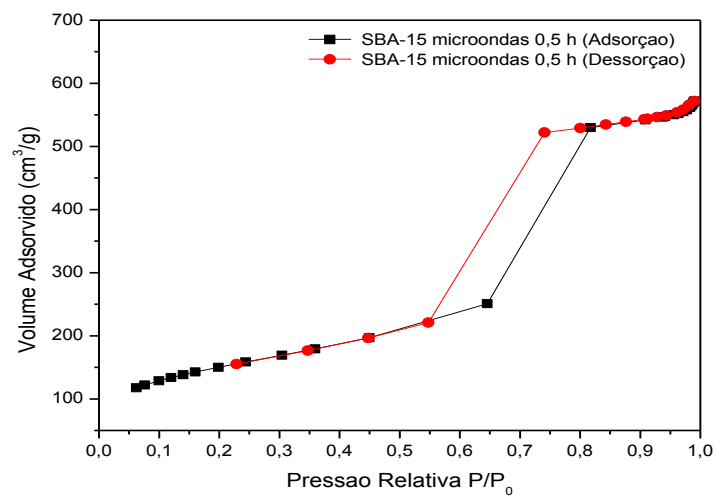


FIGURA 23 - Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196°C da amostra de SBA-15 obtida pelo método de aquecimento com micro-ondas para o tempo de 1 hora.

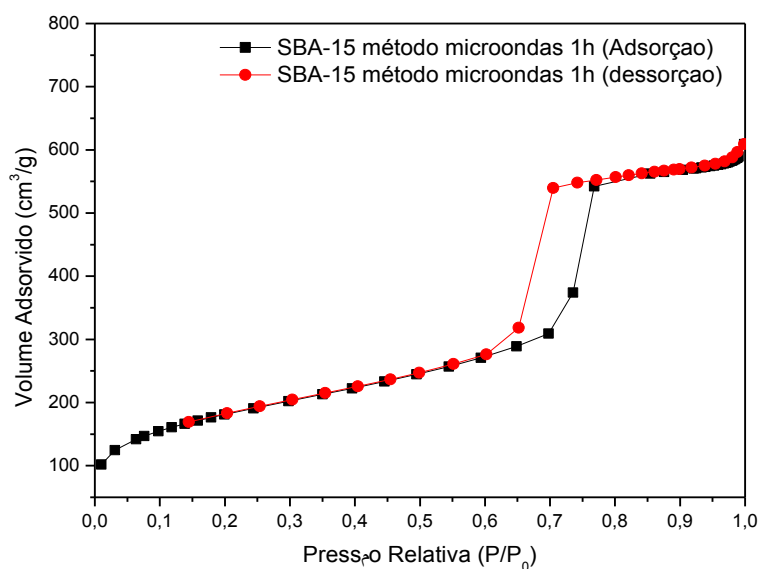
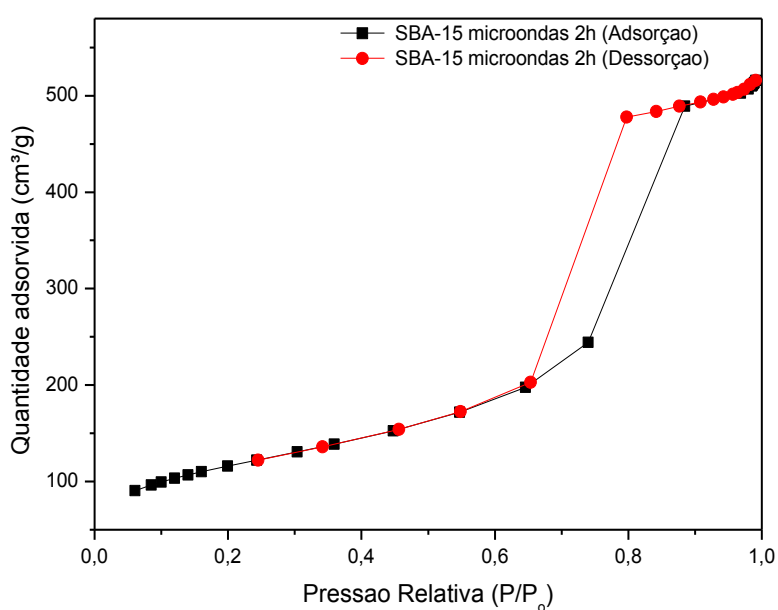


FIGURA 24 - Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196°C da amostra de SBA-15 obtida pelo método de aquecimento com micro-ondas para o tempo de 2 horas.



Três regiões bem distintas da isoterma de adsorção da SBA-15 são observadas: adsorção da monocamada-multicamada, condensação capilar e adsorção de multicamadas na superfície externa. A primeira dada a baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,4$) corresponde à adsorção de nitrogênio na monocamada; a segunda inflexão dada entre $P/P_0 = 0,5 - 0,8$ ocorre a condensação capilar característico de materiais mesoporosos e a terceira ($P/P_0 > 0,9$), pode ser atribuída a adsorção das multicamadas da superfície externa (ZHAO *et al.*, 1998; YOU, 2007; ZHOLOBENKO *et al.*, 2008; GONZALEZ *et al.*, 2009).

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados obtidos das medidas de adsorção de N_2 , calculados a partir das isotermas, volume de poros (V_p usando o método de BJH; e a área específica, usando o método de BET (S_{BET}), das amostras SBA-15 sintetizadas por métodos de aquecimento distintos. Por meio da combinação das técnicas (DRX e Adsorção de BET) pode-se calcular a espessura da parede (BECK, *et al.*, 1992).

TABELA 4 - Resultados de adsorção Física de N_2

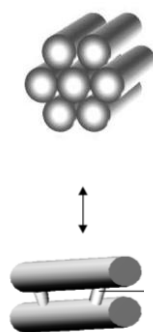
<i>Amostra</i>	^a S_{BET} (m^2/g)	^b D_p (nm)	^c V_p (cm^3/g)	^d e (nm)
SBA-15 Convencional	641	7,10	0,89	4,6
SBA-15 Micro-ondas (0,5 h)	427	5,80	0,62	4,4
SBA-15 Micro-ondas (1 h)	543	6,43	0,87	4,5
SBA-15 Microondas (2 h)	655	6,58	0,90	4,9

^a S_{BET} : área calculada pelo método de BET; ^b D_p : Diâmetro de poro; ^c V_p : Volume total de poros; ^d e : espessura da parede.

Observou-se um leve aumento no volume de poros à medida que se eleva o tempo de aquecimento, conforme descrito na literatura (MEYNEN; COLL; VANSAT, 2009). Isto pode ser explicado pela existência de microporosidade em suas paredes. Essa microporosidade representa a conexão entre os mesoporos, conforme apresentado na Figura 25. IMPEROR-CLERC *et al.*, (2000), mostraram que as paredes têm uma região de coroa microporosa resultante do encaixe preliminar da

parte PEO do surfactante. Os autores sugeriram que após a calcinação esta coroa é convertida a microporos (SOUSA, 2006).

FIGURA 25 - Representação esquemática da presença de microporos nas paredes de um material mesoporoso com arranjo hexagonal.



Fonte: (SOUSA, 2006).

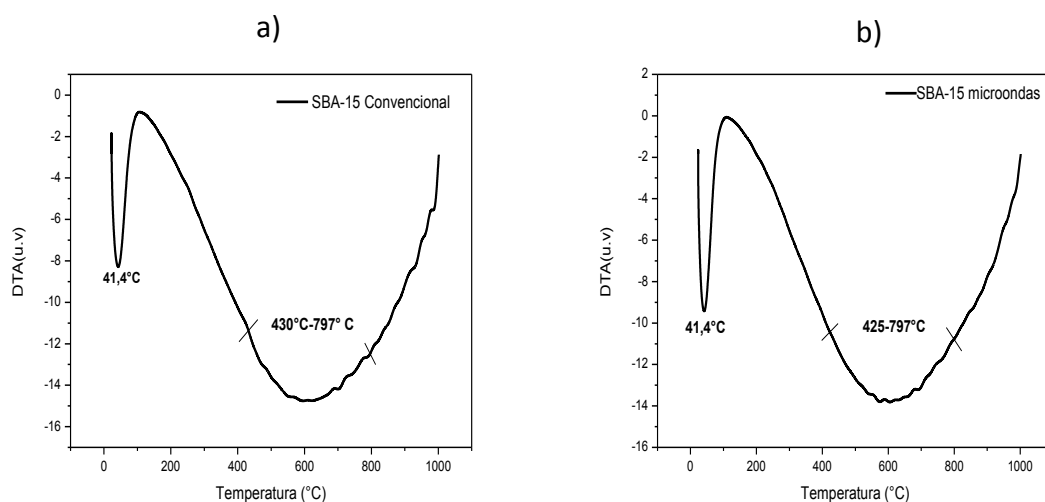
Os blocos hidrofílicos do surfactante exercem influência no diâmetro do mesoporo da sílica resultante, bem como na microporosidade. De acordo com ZHAO e colaboradores, maiores tempos de aquecimento das amostras ou temperaturas de aquecimento mais elevadas resultam em tamanhos de poros maiores e paredes de poros mais finas.

Este fenômeno pode ser causado pelo comportamento dos blocos hidrofílicos do copolímero. Em solução ácida, os blocos hidrofílicos EO (óxido de etileno) interagem com a sílica protonada e, dessa forma, estão associadas com as paredes inorgânicas. Aumentando o tempo de aquecimento ou a temperatura, ocorre um aumento da hidrofobicidade do bloco EO e diminui, em média, o comprimento desses segmentos que são associados com a parede de sílica. Isso tende a aumentar o volume hidrofóbico dos agregados de surfactante, e pode explicar o aumento do diâmetro de poros observado para a SBA-15 preparado com maiores tempos de aquecimento (KHODACOV *et al.*, 2005, YOU, 2007).

4.4 Análise Térmica Diferencial (ATD)

Os resultados de análise térmica diferencial das amostras SBA-15 calcinada estão apresentados na Figura 26:

FIGURA 26 - Análise térmica diferencial da SBA-15 calcinada: (a) aquecimento convencional e (b) aquecimento com energia de micro-ondas.



As análises térmicas referentes à termogravimetria geram curvas de perda de massa em função do aumento da temperatura (TGA), bem como sua derivada também com relação a este parâmetro (DTA). Dessa forma, é possível obter informações sobre a temperatura de degradação dos grupos pendentes à superfície dos materiais. Através desses resultados são observadas perdas de massa em regiões características para cada tipo de material.

Essas perdas de massas para materiais mesoporosos do tipo SBA-15 estão relacionadas a dessorção da água fisicamente adsorvida, a remoção dos surfactantes e a remoção do resíduo de surfactantes, proveniente do processo de condensação secundária dos grupos silanóis (MIRJI, 2006).

A partir da curva de ATD mostrada na Figura 26, verifica-se um pico endotérmico em 41,4°C, correspondente à dessorção de água fisissorvida nos poros do material (evaporação de moléculas fisicamente adsorvidas, ou seja, grupos hidroxilas fracamente ligados às partículas). Uma banda entre 425°C e 797°C pode ser atribuída a remoção do direcionador P123 e liberação da água intersticial, proveniente do processo de condensação secundária dos grupos silanóis, em concordância com a literatura (PASTORE, 1998, ZHOLOBENKO *et al.*, 2008).

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÃO

- As análises de difração de raios X indicaram que os métodos de sínteses hidrotérmicas empregados com distintos aquecimentos (convencional e por energia de micro-ondas), foram eficientes na obtenção da peneira molecular SBA-15 pela presença de reflexões características de um arranjo hexagonal de poros. Com destaque para a síntese hidrotérmica com aquecimento por energia de micro-ondas promove a formação da peneira molecular SBA-15 com curtos tempos de cristalização.
- A peneira molecular SBA-15 (sínteses hidrotérmicas com aquecimento convencional e com aquecimento por energia de micro-ondas) apresentam alto teor de sílica (SiO_2) .
- As análises térmicas da peneira molecular SBA-15 (convencional e por energia de micro-ondas) indicaram que o processo de calcinação nas condições empregadas, eliminou totalmente o direcionador (Pluronic) presente na estrutura mesoporosa.
- As análises de adsorção física de N_2 das peneiras moleculares SBA-15 mostram isotermas com perfil do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC, as quais são características de materiais mesoporosos.
- Por fim, pode-se concluir que houve uma redução significativa no tempo de síntese da peneira molecular SBA-15 através de micro-ondas, possibilitando economia de energia e obtenção de um material com características similares ao material sintetizado com aquecimento convencional. Isto favorece ainda mais a utilização desse material em diversas aplicações, principalmente como suporte para catalisadores, nas áreas de refino, reforma e craqueamento.

6. REFERÊNCIAS

BECK, J. S., SOCHA, R. F., SHIHABI, D. S. & VARTULI, J. C., U.S. **Patent** Nº 5,143,707, 1992.

BLANCO, C.; AUERBACH, S. M.; Microwave-driven zeolite-guest systems show athermal effects from nonequilibrium molecular dynamics, **J. Am. Chem. Soc.** Vol.124 p. 6250–6251, 2002.

CAI, Q.; LI, J. Catalytic properties of the Ru promoted Co/SBA-15 catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 2003-2006, 2008.

CARO, J.; VAN STEEN, E. ; CALLANAN, L.H.; Recent Advances in the Science and Technology of Zeolites and Related Materials, **Studies in Surface Science and Catalysis**, Elsevier , Part A–C, vol. 154, p. 80, 2004.

CHANDRASEKAR, G; YOU, K. S; AHN, J. W.; AHN, W. S. Synthesis of hexagonal and cubic mesoporous silica using power plant bottom ash. **Microporous Mesoporous Mater.**, v.111, p 455-462, 2008.

CHEN, G.;GUO, C.; HUANG, Z.; YUAN, G. Synthesis of ethanol from syngas over iron-promoted Rh immobilized on modified SBA-15 molecular sieve: Effect of iron loading. **Chemical engineering research and design** vol. 89 p 249–253. 2011.

CONNER, W.C.; TOMPSETT, LE, K.H.; YNGVESSON, K.S. Microwave synthesis of zeolites. **Reactor engineering, J. Phys. Chem. B** vol.108, p. 13913–13920, 2004.

CUNDY, C.S. Microwave techniques in the synthesis and modification of zeolite catalysts. A review, *Collect. Czech. Chem. Commun.* Vol.63, p.1699-1723, 1998.

FEUSTON, B. P.; HIGGINS, J. B. Physical sorption of argon, nitrogen and oxygen by MCM-41, a model mesoporous adsorbent. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, p. 4459-4462, 1994.

FENELONOV, V. B., ROMANNIKOV, V. N., DEREVYANKIV, A. Y. Mesopore size and surface area calculations for hexagonal mesophases using low-angle XRD and adsorption data. **Microporous Materials**, v. 28, p. 57-72, 1999.

FIROUZI, A.; ATEF, F.; OERTLI, A. G.; STUCKY, G. D.; CHMELKA, B. F. Alkaline lyotropic silicate-surfactant liquid crystals, **Journal of American Chemistry Society**, v.119, p. 3596-3610, 1997.

GHAMPSON, I.T.; KONG, N. L.; PIER, E.; HURLEY, K.D.; POLLOCK, B.R.; GOUNDIE, B.; WRIGHT, J.; WHEELER, M.C.; MEULENBERG, R.W.; DESISTO, W.J.; FREDERICK, B.G.; AUSTIN, R.N. Effects of pore diameter on particle size, phase, and turnover frequency in mesoporous silica supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts. **Applied Catalysis A: General** v.388 p. 57–67, 2010.

GIANNETTO, G.P. Zeolitos :características propiedade y aplicaciones industriales.Caracas: **Innovación Tecnología**, 1990.

GONZALEZ, O.; PEREZ, H.; NAVARRO, P.; ALMEIDA, L.C.; PACHECO, J.G.; MONTES, M. Use of different mesostructured materials based on silica as cobalt supports for the Fischer-Tropsch synthesis **Catalysis Today** vol. 148 p. 140–147, 2009.

HOFFMANN, F.; CORNELIUS, M.; MORELL, J.; FRÖBA, M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. **Angewandte Chemie-international, Weinheim**, v. 45, n 20, p. 3216-3251, 2006.

HUO, Q.; MARGOLESE, D. I.; STUCKY, G. D. **Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials**, **Chem. Mater.**, vol.8: p.1147-1160, 1996.

HWANG, Y.K.; CHANG, J.S.; KWON, Y.U.; PARK, S.E.; Nanotechnology in Mesoporous Materials, **Studies in Surface Science and Catalysis**, vol. 146, p. 101, 2003.

HWANG, Y.K.; LEE, U.H.; CHANG, J.S.; KWON, Y.U.; PARK, S.E.; Microwave induced fabrication of MFI zeolite crystal films onto various metal oxide substrates, **Chem. Lett.** Vol. 34, p. 1596–1597, 2005.

IMPEROR-CLERC, M.; DAVIDSON, P.; DAVIDSON, A. Existence of a microporous corona around the mesopores of silica based SBA-15 materials templated by triblock copolymers, **Journal of the American chemical society**, V. 122, p.11925-11933, 2000.

JANG, H.; PARK, D. W.; AHN, W.S. Synthesis of Microporous and Mesoporous Molecular Sieves using microwave heating. **Resources Processing** v. 53, p. 12-17, 2006.

JINLOU, G.; WEI, F.; ATSUSHI, S.; TODSUYA, O. Microwave-induced synthesis of highly dispersed nanoparticles within the pore channels of mesoporous silica. **Journal of Solid State Chemistry**. V.181, p. 957-963. 2006.

JUNG, J-S.; CHOI, K-H.; JUNG, Y-K.; LEE, S. H.; GOLUB, V. O.; MALKINSKI L.; O'CONNOR, C. J. Preparation and characterization of Fe₂O₃ nanoparticles in SBA-15 host material. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 272, p.1157-1159, 2004.

KHODAKOV, A. Y., ZHOLOBENKO, V. L., BECHARA, R., DOMINIQUE, D. Impact of aqueous impregnation on the long-range ordering mesoporous structure of cobalt containing MCM-41 and SBA-15 materials. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 79, p. 29-39, 2005.

KOLLAR, M.; STEFANIS, A.; SOLT, H. E.; MIHALYI, M.R.; VALYON, J.; TOMLINSON, A. G. The mechanism of the Fischer–Tropsch reaction over supported

cobalt catalysts, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 333, p. 37–45, 2010.

KRESGE, C. T., LEONOWICZ, M. E., MICHAEL, E., ROTH, W. J. & VARTULI, J.C. Composition of Synthetic Porous Crystalline Material, Its Synthesis, **US Pat.5102643**, 1992.

LEWELLYN, P. C.; SCHÜTH, F.; GRILLET, Y.; ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; UNGER, K. K. Water sorption on mesoporous aluminosilicate MCM-41. **Langmuir**, v.11, p.574-577, 1995.

MEYNEN, V.; COLL, P.; VANSAT, E.F.; Verified syntheses of mesoporous materials, **Microporous and Mesoporous Materials** vol.125, p.170–223, 2009.

MIRJI, S. A.; HALLIGUDI, S. B.; SAWANT, D. P.; JACOB, N. E.; PATIL, K. R.; GAIKWARD, A. D., PRADHAN, S. D. Adsorption of octadecyltrichlorosilane on mesoporous SBA-15. **Applied Surface Science**, vol. 252, p.4097-4103, 2006.

PASTORE, H. O. **Contribuição para o estudo da formação de peneiras moleculares mesoporosas**. Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1998.

PRADO, A.G.S., AIROLDI, A., Different neutral surfactant template extraction routes for synthetic hexagonal mesoporous sílicas, **J. Mater. Chem.**, vol.12, p.3823, 2002.

RODRIGUES, J. J.; FERNANDES, F.A.N.; RODRIGUES, M. G. F. Study of Co/SBA-15 catalysts prepared by microwave and conventional heating methods and application in Fischer–Tropsch synthesis. **Appl. Catal. A**. v.468, p.32-37, 2013.

SOLER-ILLIA. G. J. A. A.; SANCHEZ. C.; LEBEAU, B.; PATARIN. J. Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. **Chemical Reviews**, v.102. p.4093-4138, 2002.

SMITH, F. E & ARSENAULT, E. A. Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry. **Talanta**, v. 43, p.1207, 1996.

SOUSA, A. **Materiais Mesoporosos Ordenados aplicados como sistemas para liberação controlada de drogas**. Dissertação de mestrado. CDTN, Belo Horizonte, 2006.

STUCKY, G. D; MARGOLESE, D. I.; HUO, Q.; Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials, **Chem. Mater.**, vol.8: p.1147-1160, 1996.

TEH, L.L.; YOUN, Y.S.; YA, C.L.; WAN, N.C. Rapid removal of organic template from SBA-15 with microwave assisted extraction. **Material Letters**. V. 63, p.1693-1695. 2009.

THOSTENSON, E. T & CHOU, T. W. Microwave processing: Fundamentals and applications. **Composites: Part A**, v. 30, p. 1055, 1999.

TIMOFEEVA, M. N.; JHUNG, S. H.; HWANG, Y. K.; KIM, D. K.; PANCHENKO, V. N.; MELGUNOV, M. S.; CHESALOV, YU. A.; CHANG, J. S. Ce-silica mesoporous SBA-15-type materials for oxidative catalysis: synthesis, characterization, and catalytic application. **Applied Catalysis A: General**, v.317, p. 1-10, 2007.

TOMPSETT, G. A.; CONNER, W.C.; YNGVESSON, K.S.; Microwave synthesis of nanoporous materials, **Chemphyschem** vol.7 p. 296-319, 2006.

WANG, J.; GE, H.; BAO, W. Synthesis and characteristics of SBA-15 with thick pore wall and high hydrothermal stability. **Materials Letters**. v. 145, p. 312, 2015.

YANSHUO. L.; WEISHEN Y.; Microwave Synthesis of zeolite membranes: a review. **Journal of Membrane Science**. v. 316, p. 3-17, 2008.

YAU, J.K.F.; KWONG, T.F.L.; **United States Patent, N° 6.713.738B2**. 2008.

YILMAZ, M. S.; PISKIN, S. Evaluation of novel synthesis of ordered SBA-15 mesoporous silica from gold mine tailings slurry by experimental design. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v.46, p. 176, 2015.

YOU, E. Synthesis and Adsorption Studies of the Micro-Mesoporous Material SBA-15. **Tese de Doutorado** UNIVERSITY OF MASSACHUSETTS AMHERST. 2007.

ZHAO, E., FENG, J., HUO, Q, FENG, J..G.H., CHMELKA, B.F., STUCKY, G.D. Nonionic triblock copolymer and oligameric surfactant syntheses of highly ordered hydrothermally stable, mesoporous sílica structures. **J. Am. Chem. Soc.** v.120, p. 6024-6036, 1998.

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