

REMOÇÃO DO SURFACTANTE DAS AMOSTRAS DE MATERIAL MESOPOROSO MCM-48

DÖRR, Doris S.¹; DOS SANTOS, José Augusto²; Wallau, Wilhelm Martin³

¹Universidade Federal de Pelotas – Química Industrial; ²Universidade Federal de Pelotas – PPGQ;

³Universidade Federal de Pelotas - CCQFA

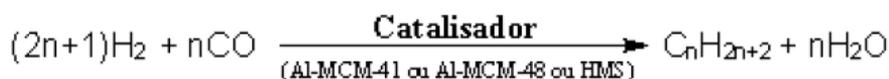
doris.sdorr@gmail.com

1 INTRODUÇÃO

Há três décadas as zeólitas, peneiras moleculares com canais de dimensões mesoporosas, estão sendo estudadas e empregadas como precursores catalíticos para as mais variadas reações químicas (BRECK, 1974). Um dos processos mais empregados nesta área é a síntese de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese (CO/H₂) (GUINET, 2004).

O termo peneira molecular foi criado em 1932 e se aplica a sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada nos canais da estrutura porosa (FLANIGEN, 1991). Na década de 90, pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* (BECK et al., 1992) sintetizaram materiais com estrutura mesoporosa ordenada (família de sólidos denominada como M41S). A partir disto, foram sintetizados diversos materiais mesoporosos com sistemas de poros em arranjo hexagonal (MCM-41) ou cúbico (MCM-48), possuindo diâmetro de poros entre 2 e 30 nm (BECK et al., 1992 e ZHAO et al., 1998). A porosidade regular destes materiais é conferida por surfactantes, que atuam como *templates* das estruturas mesoporosas e são removidos do sólido ao final da síntese.

A peneira molecular mesoporosa MCM-48 vem sendo utilizada em processos de adsorção e catálise. Estes processos requerem materiais versáteis, com estruturas definidas e capazes de produzir alta dispersão de um metal, ou de compostos de tal metal, em sua superfície a fim de aumentar ao máximo a área de contato entre metal e substrato (LI, et al., 2006). Assim, estes sólidos são aplicados no processo de Fischer-Tropsch (FTS) para aperfeiçoá-lo. O processo FTS consiste na conversão do gás de síntese (CO/H₂) em hidrocarbonetos, sendo representado pela Eq. 1.



Esquema 1: Processo de Fischer-Tropsch.

O uso de materiais mesoporosos no processo de FTS, tais como MCM-41 e MCM-48, os quais possuem elevada superfície específica e volume de poros, permitiria uma síntese mais veloz dos hidrocarbonetos. O tamanho dos poros limita o tamanho da cadeia de hidrocarboneto formada e a sua regularidade permite a síntese de hidrocarbonetos sintéticos com estreita distribuição de tamanho de cadeia.

O objetivo deste trabalho é acompanhar a remoção dos componentes orgânicos da estrutura mesoporosa MCM-48 enquanto a temperatura é elevada linearmente com o tempo, a fim de identificar a saída do *template* da amostra.

2 METODOLOGIA

A síntese das estruturas mesoporosas foi realizada sob condições hidrotérmicas, seguindo uma rota conhecida como sol-gel. (FERREIRA, 2004). O surfactante brometo de alquiltrimetilamônio ($C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3Br$) – onde $n = 12$ e 16 para a cadeia hidrocarbônica – é dissolvido em água destilada e amônia concentrada. Após a dissolução, adiciona-se etanol absoluto e esta solução permanece sob agitação magnética durante 15 minutos. Então, adiciona-se tetraetilortossilicato (TEOS) por escoamento simples e sob agitação constante. Esta etapa foi realizada em um sistema que consiste de um balão de vidro dotado de um condensador de refluxo e um agitador magnético. Após 2 h de reação, filtra-se à vácuo o produto da reação e lava-se com água destilada em abundância. O sólido é seco a $90^\circ C$ durante a noite.

A Tab. 1 apresenta as quantidades estequiométricas de cada reagente utilizado na síntese do material mesoporoso MCM-48 (FERREIRA, 2004; WALLAU et al, 2006; MAGALHÃES, 2006; HUA et al, 2006).

Tabela 1: Reagentes utilizados na síntese do material mesoporoso MCM-48.

REAGENTE	FÓRMULA	PROPORÇÃO DOS REAGENTES (mols)
Água	H_2O	386
Etanol	EtOH	49
Tetraetilortossilicato	TEOS	1
Brometo de Alquiltrimetilamônio	C_nTMABr^*	C_{12} C_{16} 0,4
Amônia (29%)	NH_3	49

* C_n = número de átomos de carbono no brometo de alquiltrimetil-amônio.

O material mesoporoso sintetizado foi caracterizado por análise termogravimétrica (TGA), técnica na qual a massa perdida de uma amostra é medida em função de um aumento de temperatura. O resultado é expresso em um termograma, onde cada degrau representa uma perda de massa por vaporização ou decomposição da amostra. Neste trabalho, as análises de TGA foram realizadas de 30 a $950^\circ C$ (amostra K) e de 40 a $950^\circ C$ (amostra M), a uma taxa de aquecimento de $15^\circ C/min$ e um fluxo de N_2 de $50 mL/min$. As amostras foram caracterizadas utilizando o equipamento *DTG-60 SIMULTANEOS DTA-TG APPARATUS* da SHIMADZU.

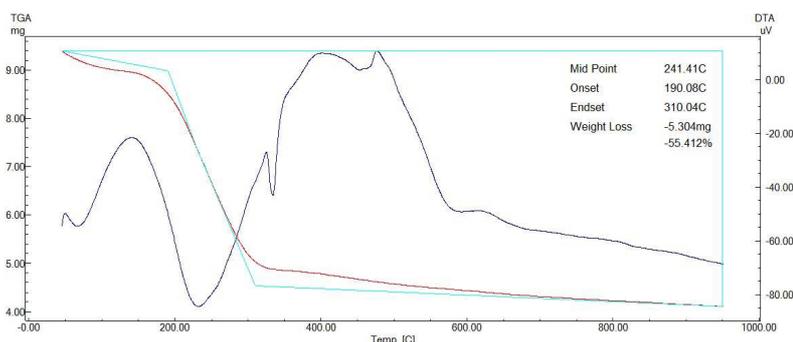
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizadas sínteses de duas diferentes amostras de MCM-48: amostras M e K. As proporções molares de cada reagente (água, álcool, amônia, surfactante e TEOS) foram constantes para as duas amostras, conforme a Tab. 1. A variação da massa do surfactante (C_nTMABr) aplicada nas amostras ocorre em função de

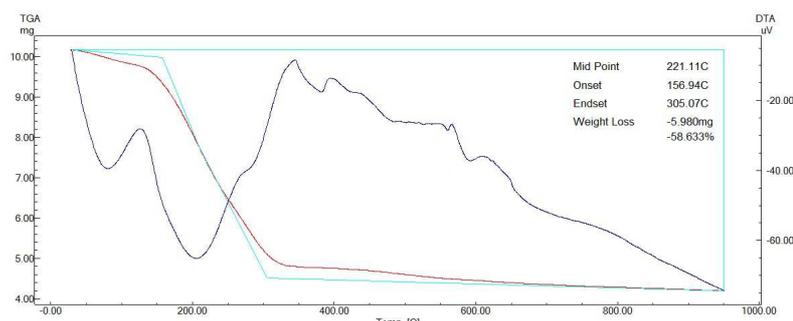
manter a proporção molar dos reagentes, devido a diferença do tamanho da cadeia hidrocarbônica. As massas de cada reagente estão descritas na Tab. 2, na qual consta também a legenda adotada e o tamanho da cadeia hidrocarbônica para cada amostra.

Tabela 2: Massas dos reagentes (g)

Amostra - C _n	TEOS	H ₂ O	NH ₄ OH	EtOH	C _n TMABr
M - C ₁₂	17,2497	577,2216	60,5681	186,1811	10,2122
K - C ₁₆	17,2497	577,2216	60,5681	186,1811	12,0706



(a)



(b)

Figura 1: Curva de TGA e DTA (a) da amostra M e (b) da amostra K

A Fig. 1 mostra as curvas de análise termogravimétrica (TGA) e análise termogravimétrica diferencial (DTA) para as amostras não calcinadas, a fim de observar a remoção do *template*. As curvas de DTA na Fig. 1a, amostra M, apresentam um pico entre 40 °C e 140 °C, devido à perda de água adsorvida pela amostra. Isto é confirmado pela curva de TGA, na qual foi observada uma perda de massa de 4,6%. Na faixa de 140 °C a 355 °C apresenta-se outro pico na curva de DTA devido à remoção do *template* da amostra, que é confirmado pela perda de 43% de massa observado na curva de TGA.

As curvas de DTA da amostra K (Fig. 1b) mostraram um pico na faixa de 30 °C a 125 °C, relacionado à saída de água adsorvida pela amostra, que é confirmada pelos experimentos de TGA que apresentaram uma perda de massa de 3,9% nesta faixa de temperatura. As curvas de DTA também mostraram um pico entre 125 °C e 345°C, devido à saída do *template* da estrutura da amostra, o que fica evidenciado pela perda de 49% de massa observada pela curva do TGA.

Não foi observado nenhum evento térmico significativo em temperaturas superiores a 550 °C, indicando que as amostras são estáveis nesta faixa de

temperatura. Estes resultados mostram que a ustulação a 550 °C é eficiente na remoção do *template* da estrutura nos canais cúbicos das amostras de MCM-48.

4 CONCLUSÃO

No presente trabalho foi constatado que a calcinação realizada a 550 °C nas amostras de MCM-48 é eficiente na remoção do surfactante. Isto fica evidenciado pelas análises de TGA e DTA nas quais foi observado um elevado valor de material volátil até 550 °C. As amostras apresentaram em média uma perda de 56% de massa durante a análise, sendo que a maior fração perdida foi até 400 °C. A lavagem com água destilada em abundância não remove totalmente o excesso de *template* e, inclusive, poderia favorecer o surgimento de colônias de seres oportunistas (fungos, por exemplo) na amostra. Isso dito, corrobora com a necessidade da etapa de calcinação para eliminar matéria orgânica, além da própria água intercrystalina das amostras de zeólitas.

5 AGRADECIMENTO

Ao apoio financeiro concedido pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Rio Grande do Sul (FAPERGS) e ao Centro de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES).

6 REFERÊNCIAS

BECK, J. S.; VARTULLI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; McCULEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templating. **J. Am. Chem. Soc.**, 1992, V. 114, p. 10834.

BRECK, D. W.; Zeolite Molecular Sieves, **Wiley**, Nova Iorque, 1974.

FERREIRA, Y. K. **Nanoesferas de sílica: Otimização das condições de síntese e estudo de propriedades**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, UFSCar, São Carlos, 2004.

FLANIGEN, E. M.; Stud. Surf. Sci. Catal. 1991, 58,13.

GUISNER, M.; RIBEIRO, R. F.; Zeólitos um Nanomundo ao Serviço da Catálise. **Ed. Fundação Calouste Gulbenkian**, 2004, p. 25, ISBN 972-31-1071-7.

LI, H.; WANG, S.; LING, F. Studies on MCM-48 supported cobalt catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, China, 2006, V. 244, p. 33-40.

DA SILVA, J.F.. **Síntese de Hidrocarbonetos por Redução Catalítica**. Certificação Digital nº 002493/CA.

SANTOS JR, J. A. **Preparação de catalisadores de cobalto suportados sobre material mesoporoso da família M41S**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, UFPel, Pelotas, 2010.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, 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**, 1998, V. 279, p. 547.