

## OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE DISSOLUÇÃO DO DIRECIONADOR ORGÂNICO NA SÍNTESE DO KIT-6

Fernando Rodrigo Dantas Fernandes\*, Anne Gabriella Dias Santos,  
Luiz Di Souza, Adriana Paula Batista dos Santos

Departamento de Química, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Campus  
Universitário Central, Costa e Silva, Mossoró, RN 59610-090 Brasil

### RESUMO

O material mesoporoso do tipo KIT-6 é considerado novo e por isso vem sendo investigado de forma intensificada nos últimos anos, devido às suas características promissoras nas áreas de catálise e adsorção, tais como grande diâmetro dos poros e estabilidade hidrotérmica. A amostra foi sintetizada em meio ácido utilizando o método hidrotérmico, usando o P123 como direcionador orgânico, TEOS como fonte de sílica e Butanol como co-solvente. Por ser um material novo, o presente trabalho teve como objetivo otimizar o tempo de dissolução do direcionador orgânico no processo de síntese, variando esse tempo entre 2, 4 e 6 horas. Os materiais foram caracterizados por DSC, DRX, MEV e EDS. A amostra padrão e a amostra 4 horas apresentaram características esperadas para esse tipo de material. Somente a amostra 2 horas apresentou estrutura semelhante a materiais do tipo SBA-15.

**Palavras-chave:** KIT-6; otimização; síntese; caracterização.

\* E-mail: fe.rodriigo@hotmail.com

## OPTIMIZATION DISSOLUTION TIME OF ORGANIC DRIVER KIT-6

### ABSTRACT

The mesoporous material KIT-6 type is considered new and therefore has been investigated intensified in recent years due to their promising features in the areas of catalysis and adsorption, such as large pore diameter and hydrothermal stability. The sample was synthesized in an acid medium using hydrothermal method, using the driver as organic P123, TEOS as silica source and butanol as co-solvent. Being a new material, the present study aimed to optimize the dissolution time driver in the organic synthesis process, this time ranging from 2, 4 and 6 hours. The materials were characterized by DSC XRD, SEM and EDS. The standard sample and the specimen 4 hours, showed expected for this type of material characteristics. Only sample 2 hours were similar to the type material SBA-15 structure.

**Keywords:** KIT-6; optimization; synthesis; characterization.

### INTRODUÇÃO

Materiais mesoporosos são materiais que apresentam diâmetros de poros entre 2 e 50 nm.<sup>1</sup> Esses materiais bastante ordenados têm recebido muita atenção devido às suas potenciais aplicações em catálise, adsorção, troca iônica e fabricação de materiais funcionais avançados.<sup>2</sup> Dentre esses materiais mesoporosos o KIT-6 tem sido intensamente investigado por acadêmicos e indústrias.<sup>3</sup> O KIT-6 apresenta largo diâmetro de poro, que fica em torno de 4-12 nm, estrutura simétrica cúbica tri-dimensional Ia3d, rede interpenetrante bicontínua de canais e espessura de parede por volta de 4-6 nm,<sup>4</sup> semelhantes aos encontrados no MCM-48, porém com diâmetros de poro muito maior,<sup>5</sup> além de possuir uma maior estabilidade hidrotérmica.

A síntese desse material assim como a do SBA-15 é realizada utilizando o copolímero tribloco P123 como direcionador orgânico e o TEOS como fonte de sílica, porém, na síntese do KIT-6 utiliza-se o butanol como um co-tensioativo. A síntese é realizada em condições

fortemente ácidas utilizando o HCl, porém reduzida em relação à concentração convencional de tipos mesoestruturados como o SBA-15.<sup>5</sup>

Uma etapa importante da síntese é a dissolução do direcionador orgânico, no caso da síntese do KIT-6, o P123, que acontece em água e na presença de HCl. O tempo determinado para esse processo é responsável inicialmente pela formação das micelas e a sua variação pode ocasionar em um material com melhor ordenação, e ainda, um menor tempo pode gerar uma diminuição de custos no processo de síntese, devido a redução de energia elétrica utilizada na agitação mecânica.

Esse material possui uma mesoestrutura cúbica contínua 3D,<sup>6</sup> uma rede de canais única que é responsável pelo sucesso em determinadas reações químicas em que o mesmo é utilizado. Seus poros possuem acesso fácil e direto que facilita a inserção ou difusão de espécies sem o seu bloqueio,<sup>7</sup> e assim o torna um excelente candidato para aplicações catalíticas.<sup>8</sup>

Devido às vantagens apresentadas por esse material e por ele ser considerado novo, o presente trabalho tem como objetivo aperfeiçoar o tempo de dissolução do direcionador orgânico na síntese do KIT-6 a fim de avaliar a variação desse parâmetro na qualidade das amostras obtidas através das caracterizações necessárias.

## METODOLOGIA

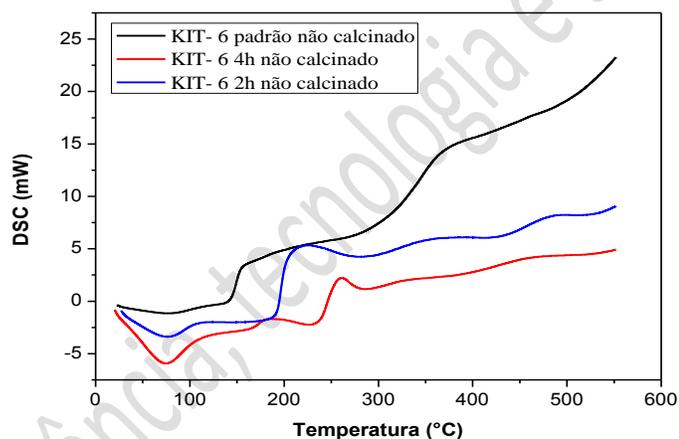
As amostras de KIT-6 foram sintetizadas em condições ácidas, através do método hidrotérmico e seguindo técnica tradicional encontrada na literatura,<sup>9</sup> usando a seguinte proporção molar: 1,000 TEOS; 0,017 P123; 1,83 HCl; 195 H<sub>2</sub>O; 1,31 Butanol. A síntese consiste basicamente em dissolver o direcionador orgânico do tipo P123 em água e HCl sob agitação por 6 h na temperatura de 35 °C. Logo após, adiciona-se o butanol e o deixa por uma hora na mesma temperatura sob agitação constante. Posteriormente adiciona-se a fonte de sílica (TEOS) e deixa o gel sob agitação a 35 °C por 24 h. Em seguida o gel é colocado na estufa para o tratamento hidrotérmico em condições estáticas e temperatura de 100 °C por 24 h. Logo após o material é lavado com uma solução de etanol e HCl a 2 % e seco a temperatura ambiente. Posteriormente o material é calcinado a 550 °C por 6 h para a remoção do direcionador orgânico.

O tempo de dissolução do direcionador orgânico foi variado de forma sistemática, sempre seguindo o procedimento descrito acima. As variações ocorreram a partir da síntese padrão de 6 h e diminuindo o tempo para 4 h em uma nova síntese, e em seguida para 2 h, obtendo-se assim três amostras diferentes que foram chamadas de: KIT-6 padrão, KIT-6 4 horas e KIT-6 2 horas, respectivamente.

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada nas amostras não calcinadas com o intuito de verificar a quantidade de energia envolvida nos eventos térmicos com uma temperatura controlada e também identificar as ocorrências exotérmicas e endotérmicas a fim de se determinar a melhor temperatura para calcinação das amostras visando a saída do direcionador orgânico. Foi pesado aproximadamente 10 mg da amostra em uma panela de alumínio sob aquecimento a 550 °C, com um aumento de temperatura de 10 °C min<sup>-1</sup>, com atmosfera inerte de nitrogênio a 25 mL min<sup>-1</sup>. Foi utilizado o equipamento de DSC modelo TA 60 da Shimadzu para a realização das análises. Para verificar se a estrutura típica de materiais do tipo KIT-6 foi obtida, foi utilizada a técnica de difração de raios-X. Foi empregado o método do pó, sendo a amostra previamente pesada para então ser analisada. O equipamento utilizado foi um Rigaku modelo Mini Flex II utilizando radiações de CuK $\alpha$ , em uma voltagem de 30 k/V e corrente de tubo de 30 mA. A abertura da fenda foi de 0,15° com passo de 0,005° e tempo de 0,4 s, sendo os dados coletados em baixo ângulo numa faixa de 2 $\theta$  de 0,5 a 3°. As amostras de KIT-6 foram caracterizadas através de micrografia eletrônica de varredura (MEV), cujo objetivo foi observar morfológicamente a estrutura dos materiais sintetizados e a forma das partículas. Para esse fim, foi utilizado o equipamento da Shimadzu modelo MIRA3 FERG. Para a realização da análise, a amostra foi depositada sobre uma fita adesiva de carbono fixada em um porta-amostra. Foram utilizadas ampliações semelhantes entre as amostras em torno de 23000 a 29000 x para a obtenção das imagens. Juntamente com o MEV foi realizada a análise elementar do material através da técnica de EDS, com o intuito de avaliar a composição das amostras obtidas e as variações nas porcentagens de seus componentes. Para a obtenção das imagens de EDS, foram utilizadas ampliações de 10000 x.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

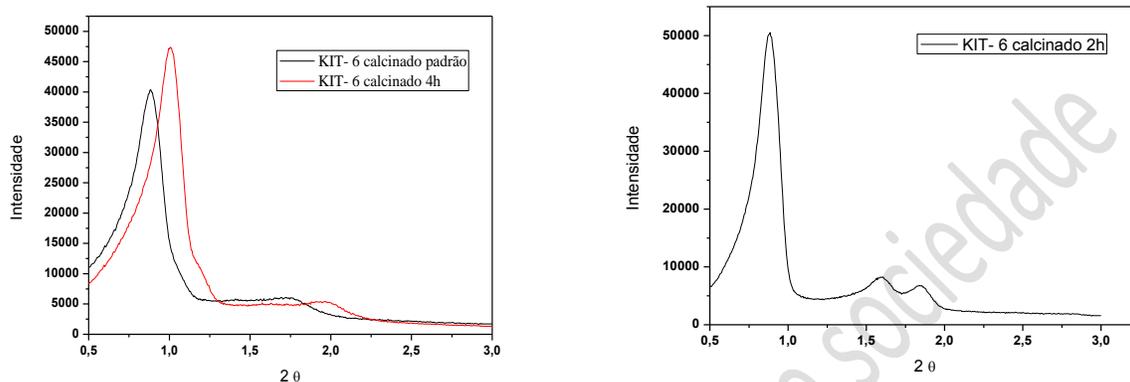
As energias envolvidas nos eventos térmicos das amostras KIT-6 padrão, KIT-6 4 horas e KIT-6 2 horas, todas não calcinadas, podem ser visualizadas na Figura 1. Podemos observar nas análises de DSC que as três amostras apresentaram dois picos. O primeiro pico que representa um evento endotérmico tem seu início por volta de 20° C e término em torno de 115 °C, podemos justificar esse evento como sendo a saída da água que se encontrava fisissorvida nos materiais. O segundo pico que representa um evento exotérmico apresentou uma variação na temperatura inicial e final entre as amostras, começando em temperaturas próximas a 200 °C e terminando em temperaturas que se estenderam até 350 °C, o que se justifica pela saída do direcionador orgânico da estrutura dos materiais.



**Figura 1.** DSC das amostras KIT- 6 padrão, KIT- 6 4 horas e KIT- 6 2 horas não calcinados.

A Figura 2 apresenta os difratogramas de Raios-x em baixo ângulo das amostras KIT-6 padrão, KIT-6 4 horas e KIT-6 2 horas. Podemos observar que tanto a amostra KIT-6 padrão quanto a amostra KIT-6 4 horas apresentaram reflexões típicas de materiais do tipo KIT-6 com índices de Miller (211), (220) e (332), correspondentes ao primeiro pico bastante intenso, ao segundo e ao terceiro um pouco mais discretos, respectivamente. Essas reflexões representam uma organização estrutural de grupos de silicato na forma cúbica de corpo centrado  $Ia3d$ ,<sup>10</sup> o que é um indicativo de que o material encontra-se bem organizado.<sup>11</sup> Podemos observar também um aumento na intensidade do pico principal (211) na amostra KIT-6 4 horas, o que representa uma maior organização desse material em relação a amostra padrão. Em se tratando

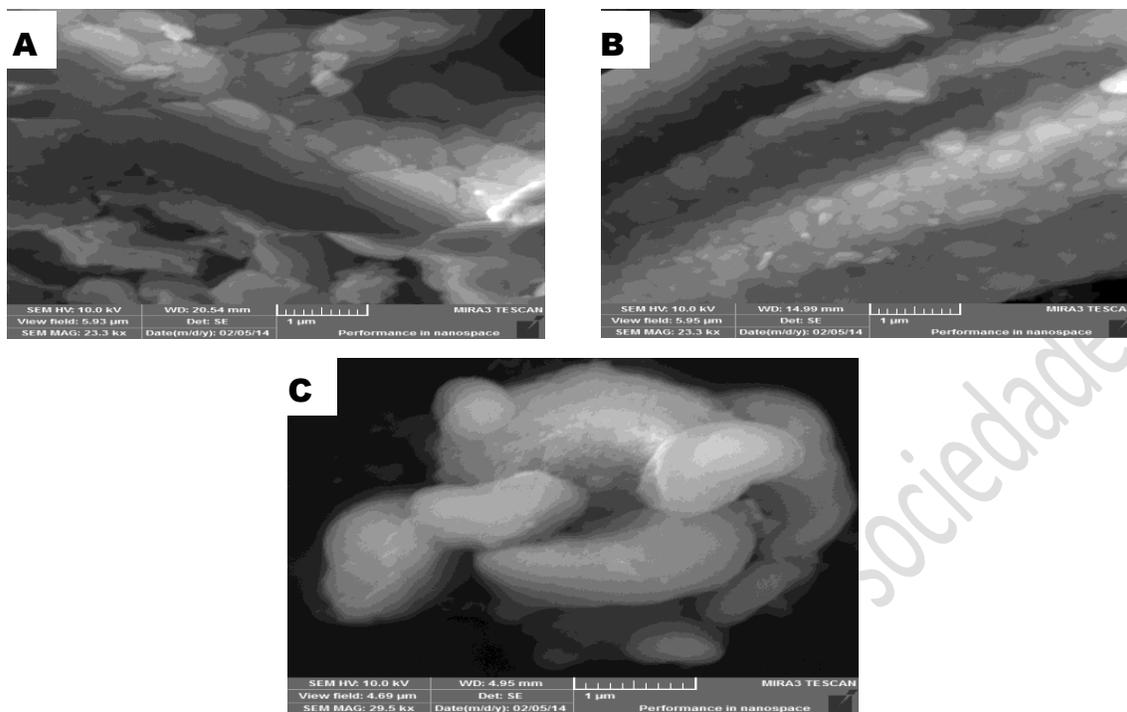
da amostra KIT-6 2 horas, podemos observar três reflexões com índices de Miller (100), (110) e (200) respectivamente, correspondentes a materiais com estrutura hexagonal do tipo SBA-15.<sup>12</sup>



**Figura 2.** DRX das amostras: (a) KIT-6 padrão e KIT-6 4 horas, (b) KIT-6 2 horas, calcinadas.

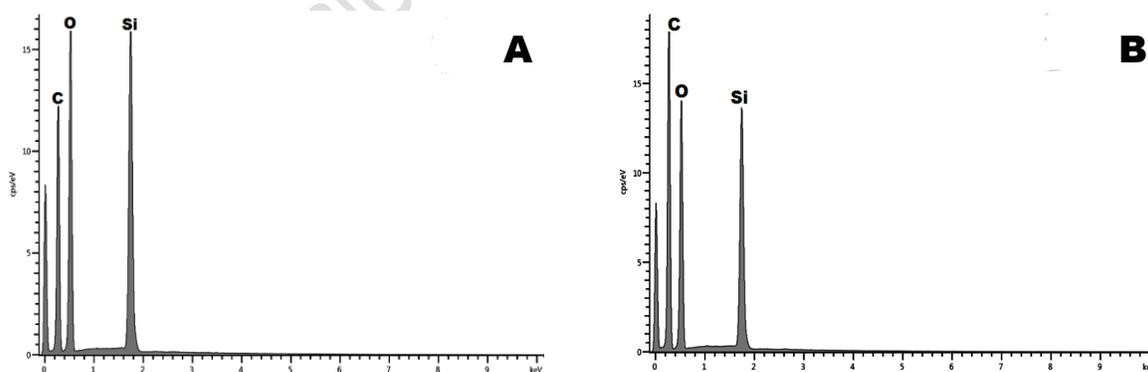
A Figura 3 mostra as imagens da microscopia eletrônica de varredura para as amostras KIT-6 padrão, KIT-6 4 horas e KIT-6 2 horas, a fim de se observar a morfologia desses materiais e fazer um comparativo entre os mesmos.

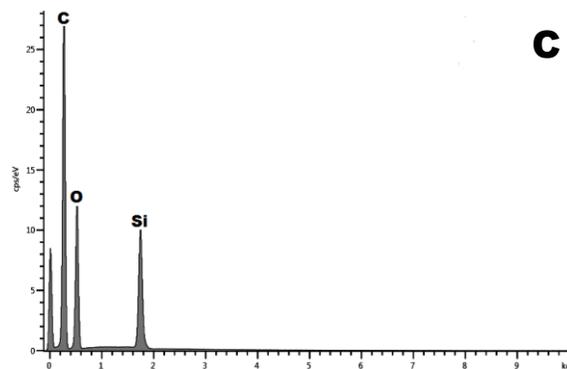
Observando as imagens de MEV das amostras KIT-6 padrão e KIT-6 4 horas, podemos observar uma boa organização na forma com que as partículas se agregavam. As partículas apresentaram formas e tamanhos irregulares,<sup>13</sup> em uma faixa de tamanho que variou de 100 a 500 nm. Apesar das formas irregulares podemos observar claramente a tendência à forma cúbica referente à estrutura característica desse tipo de material. A amostra KIT-6 2 horas apresentou morfologia diferente das demais amostras, apresentando partículas com tamanhos em escala micrométrica, não uniformes e um formato mais alongado, semelhantes a bastonetes, na qual as mesmas se organizam de forma entrelaçada, aspecto semelhante aos encontrados em materiais do tipo SBA-15, o que corroborou com os resultados obtidos na técnica de DRX.



**Figura 3.** Imagens de MEV para as amostras: (a) KIT-6 padrão, (b) KIT-6 4 horas e (c) KIT-6 2 horas.

A Figura 4 apresenta os resultados obtidos através da técnica de EDS, na qual podemos observar os espectros gerados para as amostras KIT-6 padrão, KIT-6 4 horas e KIT-6 2 horas.





**Figura 4.** Espectros EDS das amostras (a) KIT-6 padrão, (b) KIT-6 4 horas e (c) KIT-6 2 horas.

Podemos observar através da técnica de EDS que as três amostras apresentaram somente sílcio e oxigênio em suas composições, sendo a quantidade de carbono encontrada nas análises proveniente da fita de carbono utilizada como suporte das amostras no procedimento da análise de EDS. Esse comportamento era esperado devido ao material apresentar na sua estrutura somente ligações entre sílcio e oxigênio. Podemos obter também através do EDS as concentrações aparentes de sílcio nas amostras, estas variaram de forma gradual quando foi aumentado o tempo de dissolução, sendo as concentrações encontradas para as amostras KIT-6 2 horas, KIT-6 4 horas e KIT-6 padrão, 2,63, 3,65 e 4,35, respectivamente. Podemos considerar as concentrações apenas de forma qualitativa, pois a análise de EDS consegue determinar apenas a composição superficial dos cristalitos. Entretanto os dados obtidos mostram uma mudança de comportamento dos materiais com o processo de otimização e essa diferença entre as concentrações de sílcio pode estar afetando diretamente a formação dos grupos silanois na estrutura dos materiais.

## CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho, foi possível determinar os eventos térmicos referentes às amostras não calcinadas, onde ambas as amostras apresentaram dois picos: um endotérmico referente a saída da água fisissorvida e outro exotérmico referente a saída do direcionador orgânico da estrutura do material; ainda foi possível determinar a temperatura de calcinação dos materiais. As amostras KIT-6 padrão e KIT-6 4 horas apresentaram planos de difração (211), (220) e (332), característicos da estrutura com forma cúbica de corpo centrado Ia3d correspondente a materiais do tipo KIT-6, já a amostra KIT-6 2

horas apresentou planos de difração (100), (110) e (200), característicos da estrutura hexagonal encontrada em materiais do tipo SBA-15. Através da técnica de MEV foi possível observar a morfologia dos materiais, onde as amostras KIT-6 padrão e KIT-6 4 horas apresentaram uma boa organização da sua estrutura e os tamanhos e formas das suas partículas correspondentes a materiais do tipo KIT-6, enquanto a amostra KIT-6 2 horas apresentou uma organização das suas partículas semelhantes a materiais do tipo SBA-15, corroborando com a técnica de DRX. Através da técnica de EDS foi possível observar que a quantidade de silício encontrada nas amostras aumentou conforme o aumento do tempo de dissolução do direcionador orgânico.

### **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro, ao laboratório de catálise, ambiente e materiais (LACAM) e ao laboratório de análises magnéticas e ópticas (LAMOP), pelas análises realizadas.

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] Quintella, S. A. Síntese, caracterização e propriedades catalíticas da peneira molecular nanoestruturada modificada com lantânio. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, RN. 2009. 88f.
- [2] Prabhu, A., Kumaresan, L., Palanichamy, M., Murugesan, V. Synthesis and characterization of aluminium incorporated mesoporous KIT-6: Efficient catalyst for acylation of phenol. *Applied Catalysis A: General*, 360, 59-65, 2009.
- [3] QIAN, L.; REN, Y.; LIU, T.; PAN, D.; WANG, H.; CHEN, G. Influence of KIT-6's pore structure on its surface properties evaluated by inverse gas chromatography. *Chemical Engineering Journal*. V. 213, p. 186–194, 2012.
- [4] Ramanathan, A., Subramaniam, B., Maheswari, R., Hanefeld, U. Synthesis and characterization of Zirconium incorporated ultra large pore mesoporous silicate, Zr-KIT-6. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 167, p. 207–212, 2013.

- [5] Falahati, M., Ma'mani, L., Saboury, A. A., Shafiee, A., Foroumadi, A., Badiei, A. R. Aminopropyl-functionalized cubic Ia3d mesoporous silica nanoparticle as an efficient support for immobilization of superoxide dismutase. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1814, 1195–1202, 2011.
- [6] Silva, A. S. Avaliação de catalisadores de NiO e MoO<sub>3</sub>, suportados em MVM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, PB. 2011. 142 f.
- [7] Jeremy, B. R., Cho, D-R., Bineesh, K. V., Kim, S-Y., Park, D-W. Direct synthesis of vanadium incorporated three-dimensional KIT-6: A systematic study in the oxidation of cyclohexane. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115, 281-292, 2008.
- [8] Kalbasi, R. J., Mosaddegh, N. Pd-poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)/KIT-6 nanocomposite: Preparation, structural study, and catalytic activity. *C. R. Chimie.* v. 15, p. 988–995, 2012.
- [9] Kleitz, F., Choi, S. H., Ryoo, R. Cubic Ia3d mesoporous sílica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes. *Chem. Commun.*, p. 2136-2137, 2003.
- [10] He, C., Li, J., Zhang, X., Yin, L., Chen, J., Gao, S. Highly active Pd-based catalysts with hierarchical pore structure for toluene oxidation: Catalyst property and reaction determining factor. *Chemical Engineering Journal.* v. 180, p. 46– 56, 2012.
- [11] Karthikeyan, G., Pandurangan, A. Post synthesis alumination of KIT-6 materials with Ia3d symmetry and their catalytic efficiency towards multicomponent synthesis of 1H-pyrazolo [1,2-] phthalazine-5,10-dione carbonitriles and carboxylates. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 361– 362, p. 58– 67, 2012.
- [12] 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.* v, 279, p. 548-552, 1998b.
- [13] Boulaoued, A., Fechete, I., Donnio, B., Bernard, M., Turek, P., Garin, F. Mo/KIT-6, Fe/KIT-6 and Mo–Fe/KIT-6 as new types of heterogeneous catalysts for the conversion of MCP. *Microporous and Mesoporous Materials.* v. 155, p. 131–142, 2012.