



**UNIOESTE - TOLEDO-PR**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM**  
**ENGENHARIA QUÍMICA**

**PROJETO DE CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DE SI-MCM-41**

Ac: Thales Uchoa da Costa Sobrinho

Orientador: Veronice Slusarski Santana, Dra.

Toledo  
2023

## RESUMO

Texto do resumo

**Palavras-chave:** Compostos chalcônicos. Gênese planejada. Docking molecular. Reator *CSTR*.

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

MW	Massa molecular
----	-----------------

## 1 INTRODUÇÃO

TEXTO DE INTRODUÇÃO

## 2 BATATA

### Objetivos Gerais

#### 2.1 Objetivos Específicos

- Propor séries de chalconas, determinar conformação mais estável dos candidatos por emprego de pacotes computacionais de minimização energética;
- Encontrar melhor candidato para desenvolvimento de síntese, tomando em conta as energias *docking* molecular com as enzimas AChE, MAO-B e COXs;
- Realizar predição dos parâmetros de Lipinski *in silico*;
- Sintetizar e caracterizar o melhor candidato, de acordo com as limitações de reagentes.
- Observar condições reacionais visando desenvolvimento de processo.
- Desenvolver processo de síntese a partir do estudo de cinética de reação química e do desenvolvimento do projeto de um reator *CSTR*;

### 3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 3.1 DRX

Métodos de difração de raios-X (DRX) são métodos para determinação da estrutura cristalina (LENG, 2013). O método baseia-se na identificação dos compostos através de sua estrutura cristalina e não por sua composição. Ou seja, diferentes compostos (ou fases), com a mesma composição podem ser identificados.

##### 3.1.1 Princípio da Técnica

O princípio baseia-se na geração de raios-X, através de elétrons de alta velocidade acelerados por um campo de alta voltagem, que se colidem, com um metal (LENG, 2013). A rápida desaceleração ocasionada pela colisão, permitem a conversão da energia cinética em energia de radiação de raio-X. Desta forma o comprimento de onda  $\lambda$  da radiação raio-X é relacionada com a tensão dos elétrons (V), conforme descrito na equação 1.

$$\lambda = \frac{1.2398 * 10^3}{V} (nm) \quad (1)$$

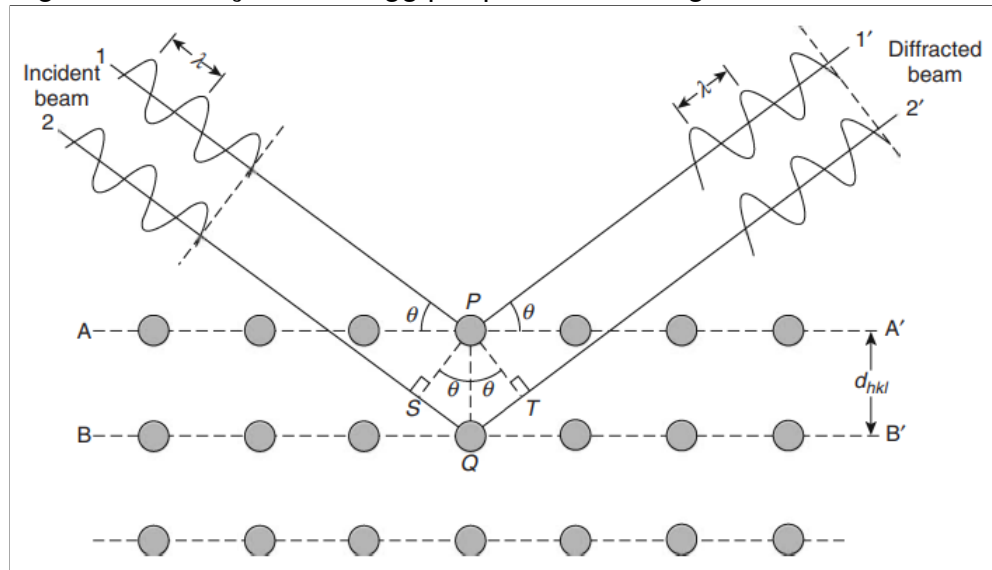
Uma vez que as ondas de raio X possuem energia elevada e curtos comprimentos de onda, da ordem de magnitude dos espaçamentos atômicos, uma fração do feixe de raios X se dispersa quando atinge uma amostra (CALLISTER, 2002).

Duas ondas de raio X com o mesmo comprimento de onda viajando na mesma direção pode interferir uma na outra dependendo da diferença de fase. Quando a diferença de fase é de números inteiros de  $\lambda$ , ocorre uma interferência construtiva, contudo, quando a interferência é de  $n\lambda/2$ , ocorre a interferência destrutiva (LENG, 2013). Desta forma, feixes que incidem sobre sólidos cristalinos serão difratados pelos planos cristalográficos, conforme indicado na figure 1. As ondas desviadas não estarão em fase, a não ser que atendam a equação 2, sendo esta a equação de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

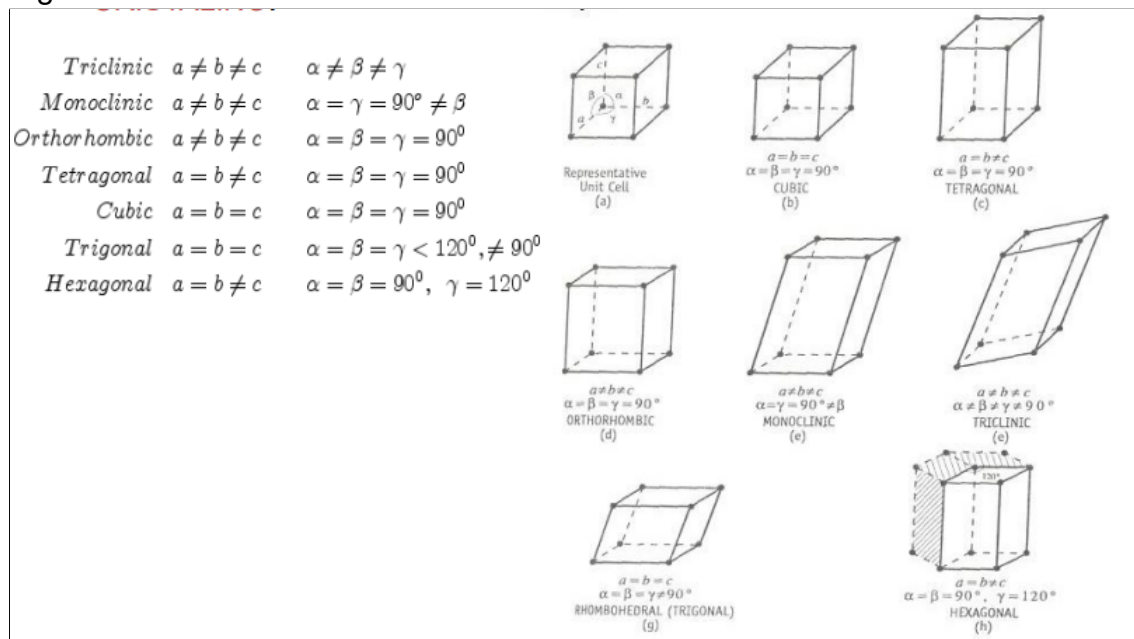
Sete diferentes combinações dos parâmetros de rede. Cada uma dessas combinações constituem um **sistema cristalino** (COELHO, 2021), sendo estes apresentados na figure 2.

Figura 1 – Difração de Bragg por planos cristalográficos.



LENG, 2013.

Figura 2 – Sistemas Cristalinos.



LENG, 2013.

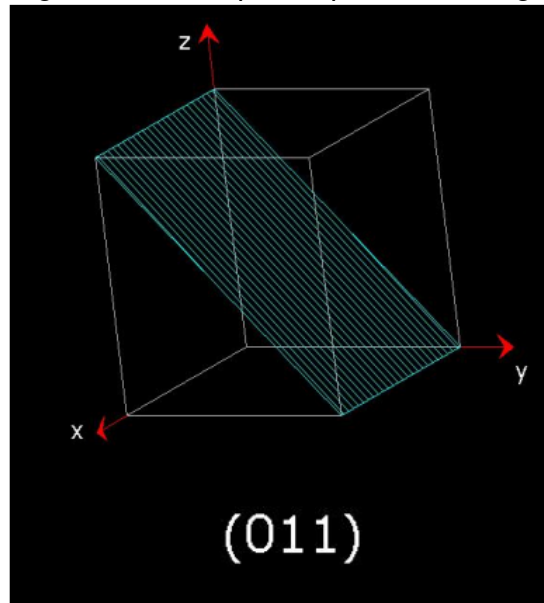
Portanto, podemos obter o espaço entre planos atômicos de um cristal quando interferência construtiva é detectada em um ângulo incidente e um comprimento de onda baseado na lei de Bragg. Utilizando a equação 3 por exemplo, podemos determinar a distância interplanar para um cristal cúbico, sendo  $a$  o tamanho da aresta.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3)$$

Os índices de Miller  $(h, k, l)$  são vetores que unem dois pontos da rede cristalina, por-

tanto são a direção cristalográfica (COELHO, 2021). Através de operações matemáticas faz-se com que o vetor passe pela origem do sistema de coordenadas, com posterior projeção do vetor em cada um dos três eixos, para que esta projeção seja medida em termo de dos parâmetros da rede (a,b, c). Uma exemplo de um plano cristalográficos é aprensetado na figura 3.

Figura 3 – Exemplo de plnao cristalografico.

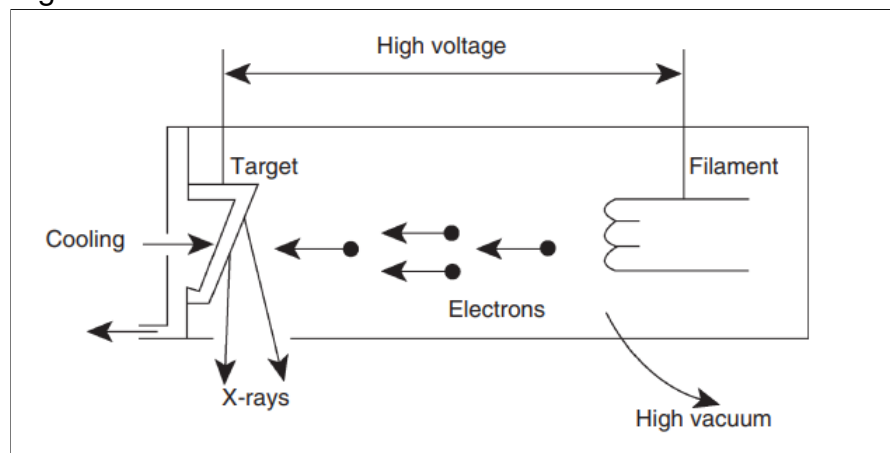


COELHO, 2021.

### 3.1.2 Equipamento

O difratômetro de raio X é o equipamento utilizado neste tipo de análise. Inicialmente os raios X são produzidos um tubo de raio X, conforme Figura 4 geralmente em molibidênio ou cobre, em que é controlado o comprimento de onda pela diferença de potencial no tubo.

Figura 4 – Estrutura do tubo de raio X.



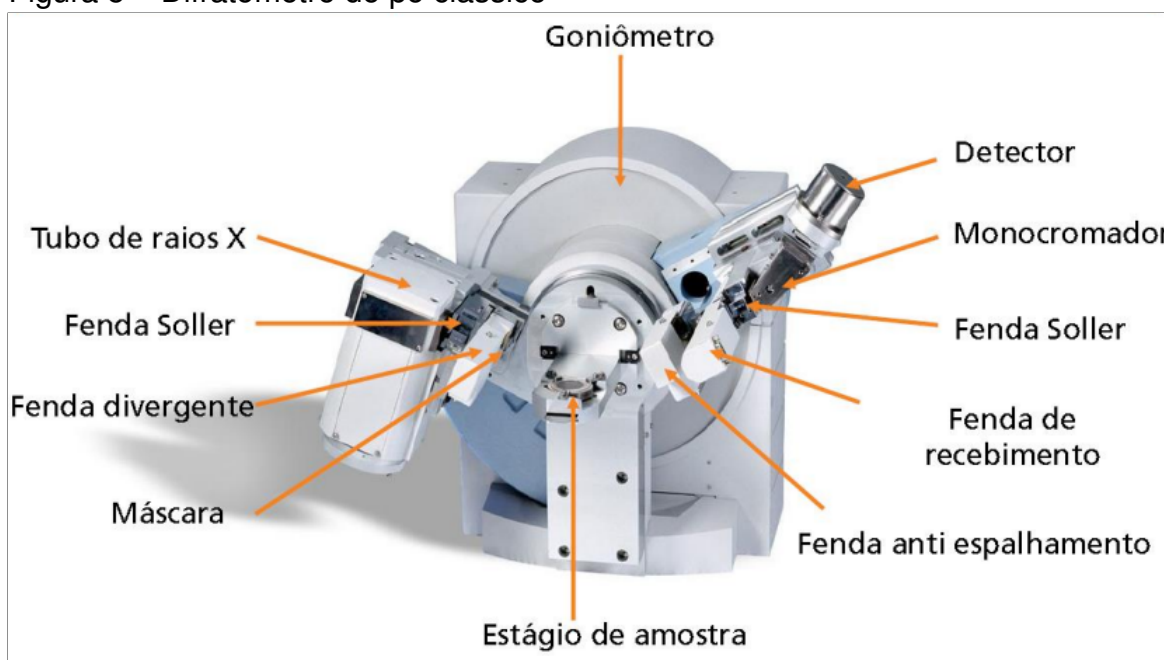
LENG, 2013.



Os raios X passam pelo colimador, que funciona para estreitar os feixes dos raios, que então são incididos sobre a amostra que tem o ângulo de incidência modificado a uma taxa determinada (LENG, 2013). Os raios difratados detectados por um contador Geiger, sendo posteriormente gravados, juntamente com o ângulo de incidência, formam um espectro da intensidade da difração pelo ângulo incidente.

O esquema completo do sistema de difratômetro de pó clássico é apresentado na figura 5.

Figura 5 – Difratômetro de pó clássico



COELHO, 2021.

### 3.1.3 Preparação da Amostra

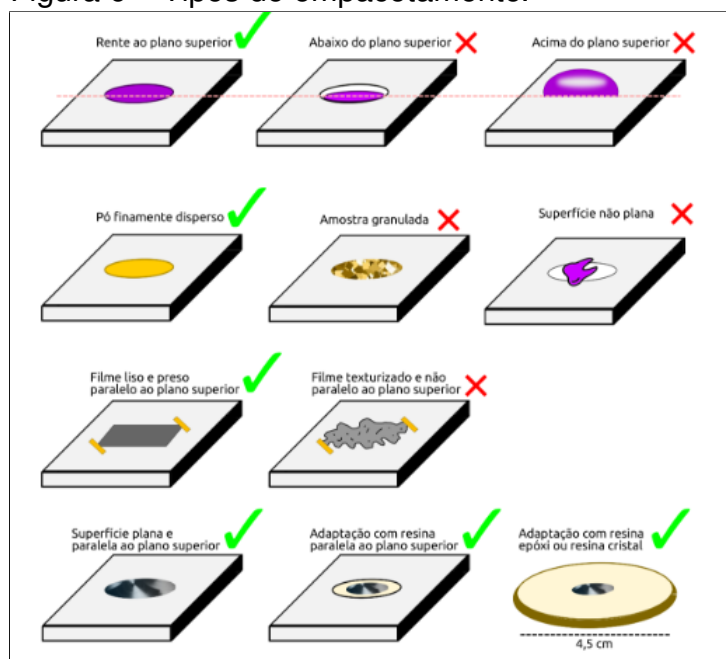
Quanto a preparação da amostra no método do pó, a amostra deve ser homogeneizada e estar na forma de pó finamente disperso, com o objetivo de preencher o porta-amostra, ficando a amostra rente ao plano superior do porta-amostra. Exemplos de empacotamento da amostra no porta-amostra, são apresentados na figura 6.

### 3.1.4 Condições de Análise

Para a realização da análise, as condições devem ser definidas, sendo elas:

- Faixa de Ângulo  $2\theta$ .
- Incremento (*step*)
- Velocidade de rotação (graus/min)

Figura 6 – Tipos de empacotamento.



MACEDO, 2023.

Ainda, deve ser observado as capacidades do equipamento como a tensão máxima de operação, a corrente máxima e qual o material fonte de irradiação. Estes parâmetros definem qual o comprimento de onda, que influi diretamente na intensidade observada no difratograma.

### 3.1.5 Tratamento dos Dados

É comum que os dados resultantes da análise necessitem de tratamento. O objetivo dos tratamentos podem ser para correção da linha de base, remoção de ruídos e desconvolução (método de separação de picos sobrepostos).

### 3.1.6 Avaliação dos Dados

Uma vez que obtido o difratograma, as fases são identificadas por comparação com o banco de dados obtidos no ICDD (*International Center Diffraction Data*) (LENG, 2013). O mesmo é válido para misturas, onde as comparações são realizadas pelos padrões de cada componente. A avaliação dos resultados podem ser realizadas por softwares, sendo alguns destes:

- Dfrac.EVA (BRUKER, 2023).
- DAJUST (VALLCORBA JORDI RIUS, 2012).
- HighScore Plus (PANALYTICAL, 2023).

A análise do difratograma tem como objetivo obter informações de intensidade, posição angular ( $2\theta$ ), distância interplanar ( $d$ ) e o perfil no pico. Com estas informações, é possível determinar o grau de cristalinidade com base em um padrão. Parâmetros de Rede e sistema Cristalino também podem ser determinados, de acordo com a figura 7, onde encontram-se as equações necessárias para identificar o sistema cristalino presente na amostra. Além destes, o tamanho de cristal também pode ser determinado.

Figura 7 – Distância interplanar para sistemas cristalinos.

Crystal system	$d_{hkl}$ , lattice parameters and Miller indices
Cubic	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Tetragonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Orthorhombic	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$

COELHO, 2021.

### 3.1.7 Comparação a literatura

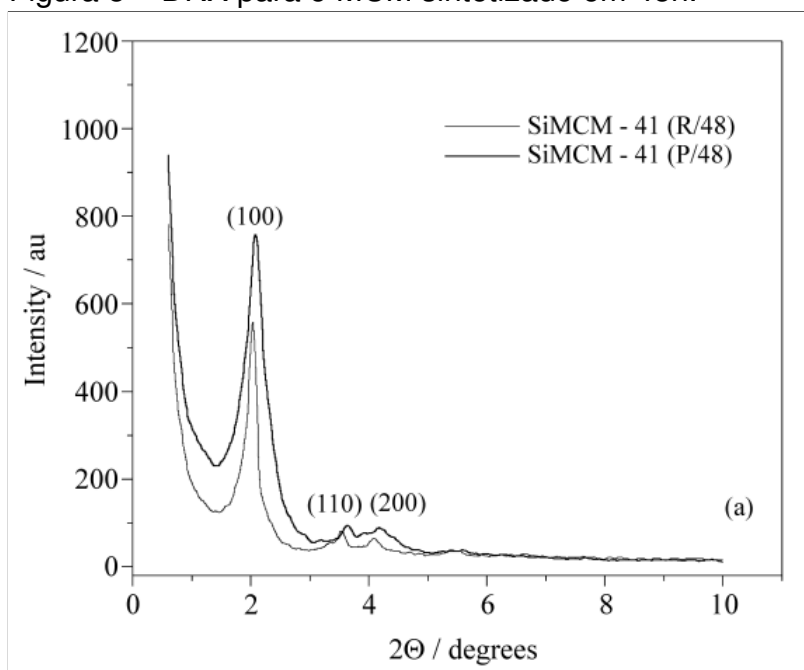
**Artigo I** - MCM-41 Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesis and Characterization.

Para MELO et al., 1999 a difração de raio X foi realizada em um difratômetro Siemens D500, usando radiação monocromática de  $\text{CuK}\alpha$ , tendo como alcance angular de 1 até  $10^\circ$ , sendo a velocidade de rotação de  $0.6^\circ/\text{min}$ .

O resultado da análise indica que os mesoporos da peneira moleuclar MCM-41, pude, ram ser obtidos e permitiram a identificação dos picos relativos aos planos (100), (110), (200) e (210), que são correspondentes a estrutura hexagonal. O difratograma apresentado pelos autores pode ser observado na figura 8. Observou-se que há um maior pico relacionado ao plano (100) para síntese em pressão autogênica comparada com síntese em refluxo, o que indica uma maior organização dos canais dos mesoporos.

Além disso, o autor também realizou síntese do  $\text{AlSiMCM-41}$ , o difratograma obtido para este material é apresentado na figura 9. Em comparação do difratograma apresentado na figura 8 com a figura 9, é que os picos para o material que contém alumínio esta

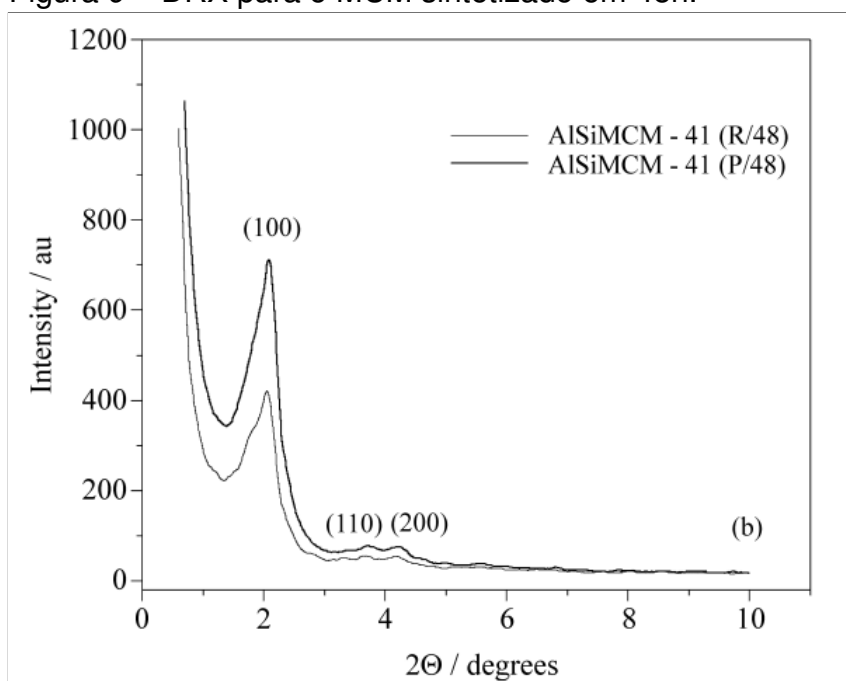
Figura 8 – DRX para o MCM sintetizado em 48h.



Fonte: MELO et al., 1999.

mais amplo e menos intenso, significando que o arranjo hexagonal dos mesoporos estão menos organizados.

Figura 9 – DRX para o MCM sintetizado em 48h.



Fonte: MELO et al., 1999.

Tabela 1 – Concentração de alumínio por material.

Material	Al (% atômico)
Al-MCM41_0.2	2,8
Al-MCM41_0.3	3,2
Al-MCM41_0.4	4,6
Al-MCM41_0.5	3,7

Fonte: Autor.

**Artigo II** - Performance of Al-MCM-41 nanospheres as catalysts for dimethyl ether production.

Os resultados de DRX obtidos por BEDOYA R. VALDEZ; ALVAREZ-AMPARÁN, 2022 tiveram como condições de análise, padrões de difração de raio X de baixo ângulo. Sendo os padrões gravados em um difratômetro Philips X'Pert, como alcance de  $2\theta$  de  $1.5^\circ$  até  $8^\circ$ , usando  $CuK\alpha$  como fonte de radiação ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) em 45 kV e 30 mA. A descrição da nomenclatura das amostras em função da concentração de Al é descrita na tabela 1.

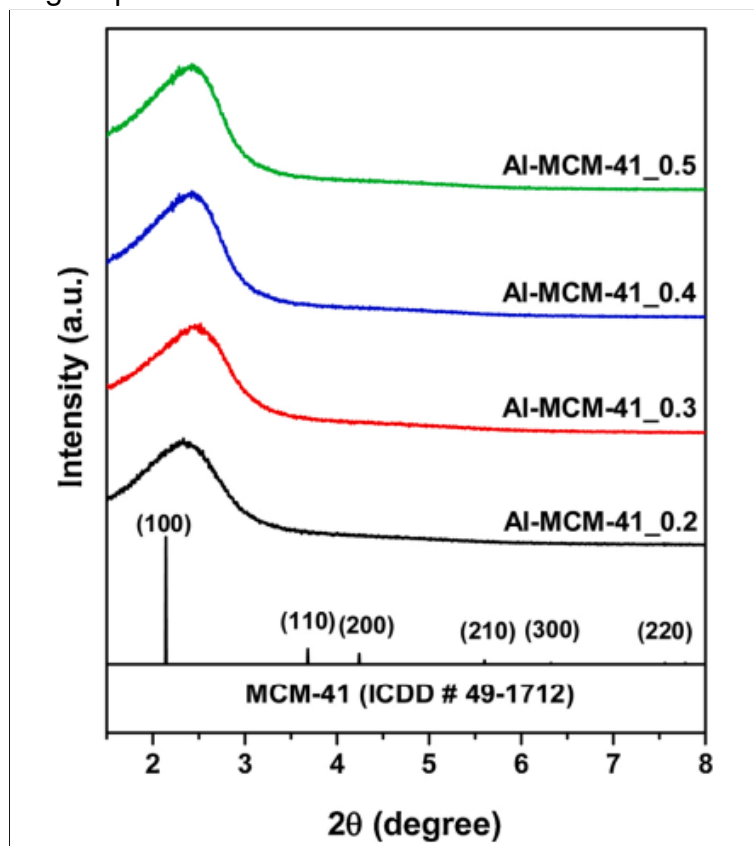
O difratograma obtido é apresentado na figura 10. O pico em  $2.3^\circ$  é atribuído a difração do plano (100) de uma estrutura 2d-hexagonal organizada associada a estrutura mesoporosa do MCM-41 (ICDD #49-1712) (BEDOYA R. VALDEZ; ALVAREZ-AMPARÁN, 2022). Os picos de difração amplos e de baixa intensidade são atribuídos a estrutura bem definida de baixas dimensões. Deste modo, o encolhimento da matriz hexagonal se deve a incorporação do alumínio. O alargamento da difração do plano (100) é atribuído a mudança do ângulo da Al-O-Si devido a incorporação do Alumínio, comparado com o ângulo da matriz Si-O-Si. A ausência dos picos referentes aos planos (110) e (200) pode sugerir a mudança nos ângulos de ligação do Al-O-Si. Também, é interessante notar que não houve modificação na estrutura de acordo com a concentração do tetraetiloxissilano.

**Artigo III** - Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid crystal template mechanism.

Segundo KRESGE et al., 1992 o padrão de difração de raio X apresentado na figura 11, é obtido através de sistema de difração automatizado Scintag PAD usando geometria  $2\theta$ , com radiação de  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) e um detector de energia dispersiva.

Os quatro picos observados no baixo ângulo  $2\theta$  pode ser indexado a estrutura hexagonal da célula unitária com  $a \approx 45 \text{ \AA} (2d_{100}/\sqrt{3})$ .

Figura 10 – Padrões das difrações de raio X de baixo ângulo para as amostras de Al-MCM-41.



BEDOYA R. VALDEZ; ALVAREZ-AMPARÁN, 2022.

**Artigo IV** - Síntese e aplicação dos materiais mesoporosos do tipo MCM-41 e MCM-48 contendo metais (Ti ou Zn) em adsorção/fotocatálise do corante azul de metileno.

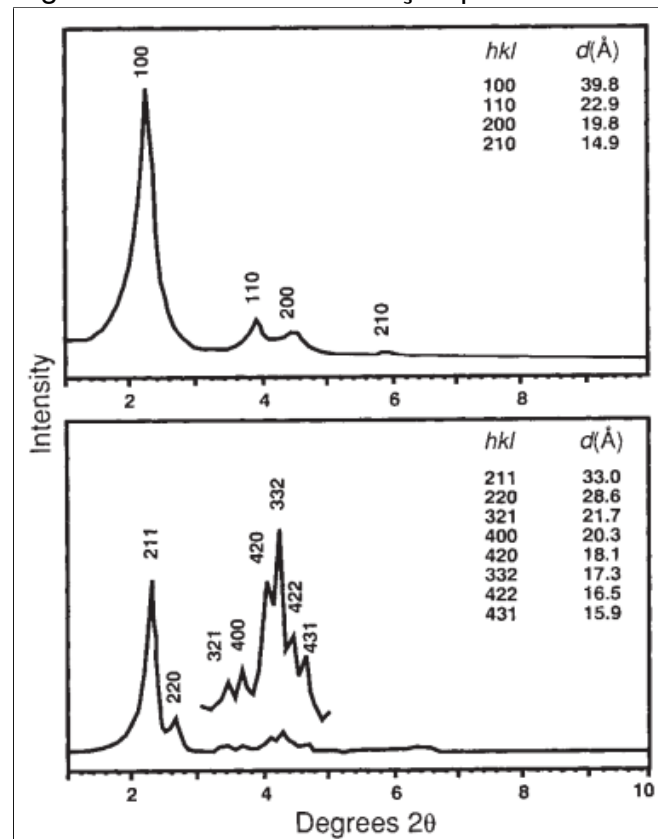
Para a obtenção do difratograma DARONCH et al., 2021 utilizaram difratômetro Mini-Flex II Desktop X-ray *Diffraction* Rigaku. Obtendo como resultado o difratograma apresentado na figura 12, em que os picos em 2 e 3° são devido a uma estrutura cristalina. A presença de titânio no material Ti-MCM-41 é confirmada devido ao pico 25 e 26°. Quanto aos sólidos obtidos no processo de preparação de materiais Zn-MCM-41, também apresentaram cristalinidade em sua forma uma vez que possuem pico em 2° e 3°. A presença de zinco nesta estrutura é confirmada pela com o pico em 32, 34 e 36°.

**Artigo V** - Mesopore Molecular Sieve MCM-41 Containing Framework Aluminum.

Na caracterização do MCM-41 contendo uma rede de alumínio por difração de raio X, LUAN et al., 1995 utilizando difratômetro Philips 1710 com radiação Cu K $\alpha$  (40 kV, 40 mA), com passo de 0.025° e 1 s por passo.

Na figure 13 os padrões de DRX das amostras com Si/Al > 10 calcinados a 550 °C (com o objetivo de remoção das moléculas modelo), tem resolução melhores do que

Figura 11 – Padrão de difração para o MCM-41.

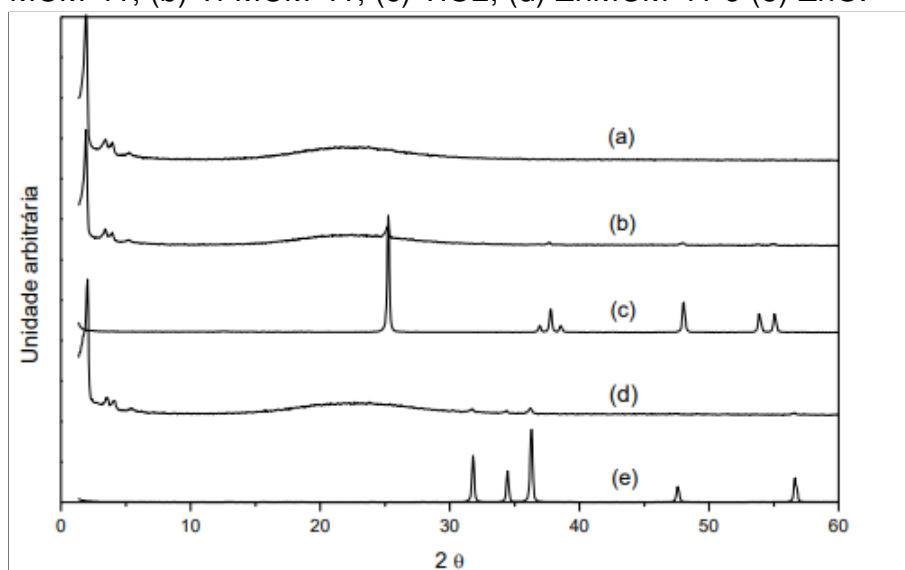


KRESGE et al., 1992.

as amostras preparadas. o pico (100) torna-se mais pontudo e mais intenso no caso de calcinação, embora os picos (110) e (200) estão ainda mal definidos e sobrepostos para dar uma linha ampla singular.

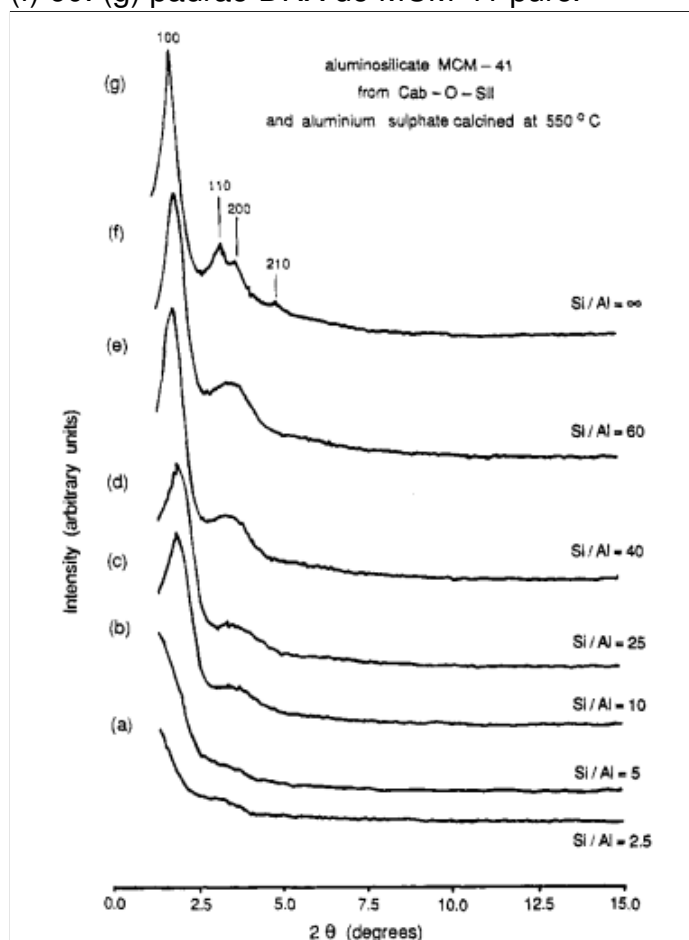
(DHAL; DASH; HOTA, 2019).

Figura 12 – Difractogramas de raios X das amostras, onde (a) MCM-41, (b) Ti-MCM-41, (c) TiO<sub>2</sub>, (d) ZnMCM-41 e (e) ZnO.



KRESGE et al., 1992.

Figura 13 – Padrões de DRX do aluminossilicato calcinado MCM-41 com massa de Si/Al nas proporções de (a) 2.5, (b) 5, (c) 15, (d) 25, (e) 40 e (f) 60. (g) padrão DRX de MCM-41 puro.



LUAN et al., 1995.



## **4 CONCLUSÃO**

Conteudo conclusão

## REFERÊNCIAS

BEDOYA R. VALDEZ, L. C. J.; ALVAREZ-AMPARÁN, A. O. M. Performance of al-MCM-41 nanospheres as catalysts for dimethyl ether production. **Catalysis Today**, Elsevier BV, v. 388-389, p. 55–62, apr 2022.

BRUKER. **The Swiss Army Knife of the X-ray Diffractionist**. 2023. Disponível em: <<https://www.bruker.com/pt/products-and-solutions/diffractometers-and-x-ray-microscopes/x-ray-diffractometers/diffrac-suite-software/diffrac-eva.html>>. Acesso em: 14 set. 2023.

CALLISTER, D. G. R. W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. Disponível em: <[Disponivelem:https://brogdomonzao.files.wordpress.com/2013/10/cic3aancia-e-engenharia-de-materiais-uma-introduc3a7c3a3o-william-d-callister-jr.pdf](https://brogdomonzao.files.wordpress.com/2013/10/cic3aancia-e-engenharia-de-materiais-uma-introduc3a7c3a3o-william-d-callister-jr.pdf)>.

COELHO, A. C. V. **Difração de Raios X (XRD): Princípios Básicos**. 2021. 90 p. Disponível em: <[https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/7515956/mod\\_resource/content/10/DRX-Principios-2021-v7.0.pdf](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/7515956/mod_resource/content/10/DRX-Principios-2021-v7.0.pdf)>. Acesso em: 14 set. 2023.

DARONCH, N. A.; HILLESHEIM, E. L.; MENON, E. A.; SILVA, B. A. da; AGUIAR, V. P. de; LAGO, R. M. D.; MIGNONI, M. L. Síntese e aplicação dos materiais mesoporosos do tipo MCM-41 e MCM-48 contendo metais (ti ou zn) em adsorção/fotocatálise do corante azul de metileno/ synthesis and application mesoporous materials of MCM-41 an MCM-48 type containing metals (ti or zn) in adsorption/photocatalysis of methylene blue dye. **Brazilian Journal of Development**, South Florida Publishing LLC, v. 7, n. 4, p. 37576–37590, apr 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.34117%2Fbjdv7n4-294>>.

DHAL, J. P.; DASH, T.; HOTA, G. Iron oxide impregnated mesoporous MCM-41: synthesis, characterization and adsorption studies. **Journal of Porous Materials**, Springer Science and Business Media LLC, v. 27, n. 1, p. 205–216, sep 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007%2Fs10934-019-00803-0>>.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C.; BECK, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, Springer Science and Business Media LLC, v. 359, n. 6397, p. 710–712, oct 1992.

LENG, Y. **Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods**. 2. ed. [S.l.]: Weinheim: Wiley-VCH, 2013. ISBN 9783527334636,9783527670772,3527334637.

LUAN, Z.; CHENG, C.-F.; ZHOU, W.; KLINOWSKI, J. Mesopore molecular sieve MCM-41 containing framework aluminum. **The Journal of Physical Chemistry**, American Chemical Society (ACS), v. 99, n. 3, p. 1018–1024, jan 1995. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021%2Fj100003a026>>.

MACEDO, J. A. D. Julio Lemos de. **Difratômetro de Raios X de pó (DRX)**. 2023. Disponível em: <<https://caiq.unb.br/equipamentos/471-difratometro-de-raios-x-de-po>>. Acesso em: 14 set. 2023.

MELO, R. A.; GIOTTO, M. V.; ROCHA, J.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. MCM-41 ordered mesoporous molecular sieves synthesis and characterization. **Materials Research**, FapUNIFESP (SciELO), v. 2, n. 3, p. 173–179, jul 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590%2Fs1516-14391999000300010>>.

PANALYTICAL, M. **HighScore Plus**. 2023. Disponível em: <<https://www.malvernpanalytical.com/br/products/category/software/x-ray-diffraction-software/highscore-with-plus-option>>. Acesso em: 14 set. 2023.

VALLCORBA JORDI RIUS, C. F. O. DAJUST: a suite of computer programs for pattern matching, space-group determination and intensity extraction from powder diffraction data. *International Union of Crystallography*, v. 45, n. 4, p. 844–848, 2012. Disponível em: <<http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?he5554>>.