



MODIFICAÇÃO DAS PROPRIEDADES TEXTURAIS DA PENEIRA MOLECULAR DO TIPO MCM-41 POR DEPOSIÇÃO DE CARBONO

D. P. S. SILVA, R. C. S. NASCIMENTO, P. F. M. SOARES, B. J. B. SILVA e
A. O. S. SILVA

Universidade Federal de Alagoas, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia
Química, Laboratório de Síntese de Catalisadores - LSCat
E-mail para contato: diogo.silva@ctec.ufal.br

RESUMO – Nas últimas décadas houve um grande aumento na utilização das peneiras moleculares do tipo MCM-41 na área da adsorção, aonde estas vem se demonstrando como adsorventes versáteis por possuírem uma estrutura hexagonal ordenada e elevada área específica. Além disso, os materiais mesoporosos são utilizados como suporte para deposição de carbono com o intuito de otimizar estas características, acarretando em uma melhoria no seu uso como adsorventes. Neste trabalho foi avaliada a síntese da MCM-41 e uma versão modificada por deposição de carbono oriundo da sacarose (MCM-41-CC). A partir das análises de difratometria de raios X (DRX) e adsorção de N₂, foram obtidos perfis de difratogramas e isotermas de adsorção característicos da peneira molecular MCM-41. Através das análises térmicas (TG/DTG) foi possível determinar a porcentagem de carbono na MCM-41-CC, que foi de 32,8 %. As análises de adsorção de N₂ mostraram que houve uma redução da área específica dos materiais modificados com camada de carbono. No entanto, os resultados de área de microporos, diâmetro de poro médio e volume microporoso da MCM-41 CC aumentaram em relação a MCM-41 pura.

1. INTRODUÇÃO

A MCM-41 é uma sílica mesoporosa e, representa o material mais importante da família M41S, graças a sua possível aplicabilidade a nível industrial, bem como ao seu interesse científico no sentido do desenvolvimento de novas estratégias de síntese e métodos de caracterização (Morais, 2012). A MCM-41 caracteriza-se por apresentar elevados valores de área superficial entre 700 - 1500 m².g⁻¹ e por possuir elevado volume de poros a depender do surfactante utilizado em sua síntese (Zhang e Ying, 1997). Estruturalmente trata-se de um empacotamento hexagonal de poros cilíndricos unidirecionais e arranjos em estrutura semelhante a uma “colmeia” (Carmo *et al.*, 2009). A flexibilidade dos métodos de síntese que utilizam os *templates* permite a obtenção desses materiais controlando-se o tipo de estrutura e tamanho de poro, as composições da parede e as áreas superficiais interconectadas, tão como, permitindo a otimização do material para a aplicação específica necessária (Linares *et al.*, 2014).

De um modo geral, os carvões são materiais essencialmente microporosos que adsorvem pequenas moléculas, no entanto, quando os adsorvatos são polímeros ou moléculas



de grandes dimensões como vitaminas ou corantes, a sua adsorção apenas é possível se existirem poros de maiores dimensões (Fernandes, 2009). Diante disso, materiais mesoporosos como a MCM-41 são utilizados como suporte para deposição de carbono a fim de melhorar ainda mais as características de adsorção da peneira molecular (Lin *et al.*, 2005). Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a síntese de peneiras moleculares: MCM-41 e a sua versão modificada por deposição de carbono MCM-41-CC. A fonte de carbono escolhida para este trabalho foi a sacarose, por ser uma matéria-prima renovável e de baixo custo.

2. METODOLOGIA

2.1. Síntese das peneiras moleculares

As composições e o procedimento de preparo dos géis de síntese foram baseados no método de Pérez *et al.* (2016). Os reagentes precursores foram misturados a partir da seguinte composição molar: 3,3 CH₃CH₂OH : 0,2 CTMA : 1 SiO₂ : 1 Na₂O : 0,9 H₂SO₄ : 143 H₂O.

O procedimento de mistura dos materiais precursores foi realizado de acordo com as seguintes etapas: (i) dissolução do cetiltrimetilamônio (CTMA) em etanol, posterior, adição de 40% da água (Solução I). A mistura foi agitada até completa dissolução do surfactante. (ii) diluição do metassilicato de sódio em 40% da água (Solução II). (iii) preparou-se uma solução contendo ácido sulfúrico em 20% da água (Solução III). As soluções I e II foram misturadas e mantidas sob agitação por 30 minutos. Em seguida, adicionou-se a Solução III onde toda a mistura foi homogeneizada durante 90 minutos. O gel final foi então colocado em vasos de teflon revestidos em autoclaves de aço inoxidável, e aquecidos em estufa a 150 °C por 24 horas. O sólido resultante recuperado por filtração a vácuo, lavado com água destilada até atingir pH neutro, e seco em estufa a 80 °C por 24 horas. Por fim, as amostras foram calcinadas sob fluxo de ar de 100 mL.min⁻¹ com uma rampa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹ a 550 °C por 6 horas.

A massa de sacarose utilizada foi calculada baseando-se na metodologia de Lin *et al.* (2005), que descreve ser necessário 2 g de sacarose para a deposição de uma monocamada de carbono sobre a superfície de uma alumina com área superficial de 200 m².g⁻¹. Determinada a massa de carbono, a MCM-41 foi misturada a uma solução contendo água destilada e sacarose. A mistura foi agitada até completa homogeneização e seca em estufa a 90 °C por 24 horas. Em seguida, a amostra foi calcinada sob fluxo de N₂ de 30 mL.min⁻¹ com uma rampa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹ a 600 °C por 60 minutos.

2.2. Caracterizações

As análises de DRX foram realizadas utilizando um difratômetro da Shimadzu XRD-6000, com radiação CuKα (λ = 0,1542 nm), filtro de Ni, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A aquisição dos dados foi realizada no intervalo de 2θ entre 1-10° e 3-40°, com velocidade de varredura de 2°.min⁻¹ e passo de 0,02°. As análises de TG/DTG foram realizadas em uma termobalança da Shimadzu DTG-60H, com taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético de 100 mL.min⁻¹, de temperatura ambiente à

800 °C. As medidas de adsorção nitrogênio foram realizadas em um equipamento Micromeritics ASAP 2020, no intervalo de pressões relativas P/P_0 entre 0,01 e 1,0.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1(a) exibe as curvas de TG/DTG da amostra de MCM-41 não calcinada. Através das curvas de DTG identificaram-se quatro eventos de perdas de massas distintos. Podendo-se atribuí-los a: (I) 25 °C – 120 °C, relacionado à perda de água fisicamente adsorvida e à evaporação de amônia, (II) 120 °C – 325 °C, correspondente à decomposição do direcionador orgânico, (III) 325 °C – 460 °C, relativo a perda de massa devido à oxidação dos compostos orgânicos residuais, (IV) acima de 460 °C, referente a perda de água estrutural relacionada a condensação de grupos silanois (Berezovska *et al.*, 2008). A Figura 1(b) mostra as curvas TG/DTG para a MCM-41-CC calcinada, através das quais foi possível determinar o teor de carbono das amostras. O comportamento das curvas de DTG descrevem três eventos de perdas de massas diferentes. Na região (I) ocorre à evaporação da água fisicamente adsorvida até 100 °C, onde a partir daí há um comportamento estável até 400 °C. Na região (II), entre 400 °C – 650 °C, a perda de massa ocorre devido a oxidação do carbono depositado na superfície do sólido. Na Tabela 1 estão descritos os eventos de perdas de massas de cada região para a MCM-41 não calcinada e MCM-41 CC calcinada. Observa-se que o teor de carbono presente na amostra MCM-41-CC foi de 33 %.

Figura 1 – Análises térmicas: (a) MCM-41 não calcinada e (b) MCM-41-CC calcinada.

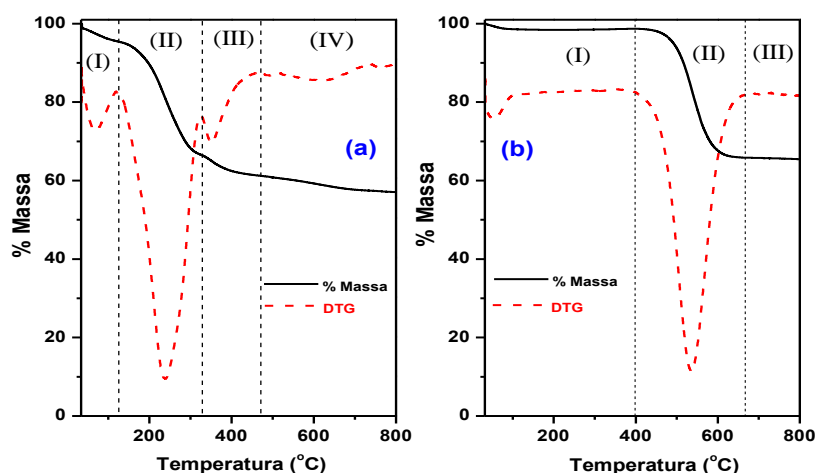
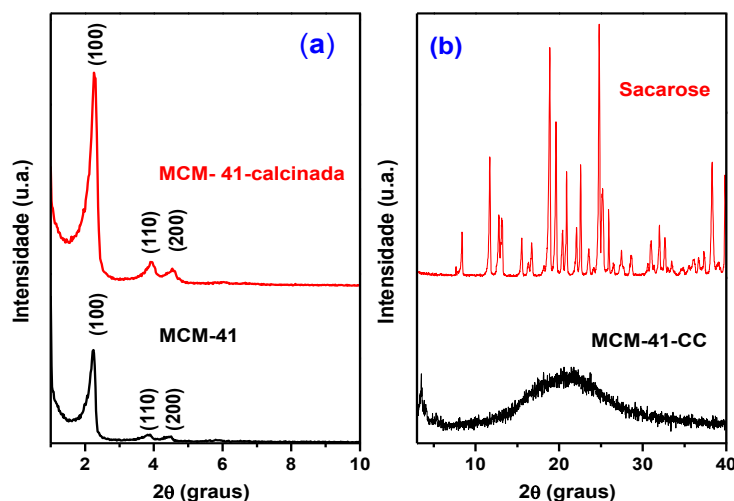


Tabela 1 –Eventos de perdas de massa para MCM-41 não calcinada e MCM-41 CC calcinada.

Amostra	Região	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)
MCM-41	I	35-120	4,3
	II	120-325	28,9
	III	325-460	5,2
	IV	460-800	4,3
MCM-41 CC	I	33-400	1,5
	II	400-650	33
	III	650-800	0,5

A Figura 2(a) mostra os DRX das amostras MCM-41 antes e após calcinação. Ambos difratogramas apresentam os principais picos de difração referente a estrutura da MCM-41 (Chunfeng *et al.*, 2009). O primeiro pico está centrado por volta de $2\theta = 2^\circ$, sendo atribuído ao plano de reflexão (1 0 0), resultante da homogeneidade das distâncias interpelares (d_{100}) e dos diâmetros dos mesoporos no material sintetizado. Os outros picos menos intensos, surgem das reflexões dos planos secundários (1 1 0) e (2 0 0); representam a formação de materiais mesoporosos bem ordenados com simetria hexagonal. A Figura 2(b) demonstra o DRX comparativo da amostra MCM-41-CC não calcinada com a sacarose, onde se verificou que não há fase cristalina referente à sacarose presente nas matrizes de sílica, indicando possivelmente que a mesma está bem distribuída na superfície do material.

Figura 2 – DRX das amostras: (a) MCM-41 não calcinada e calcinada (b) MCM-41-CC não calcinada e sacarose.



A Tabela 2 lista os parâmetros texturais obtidos pelas análises de DRX e adsorção de N_2 . O grau de organização relativo (Go) e o grau de organização em relação a área BET (Go (BET)) foram utilizados como padrões para comparar a MCM-41 calcinada com as outras amostras, uma vez que o plano de reflexão (1 0 0) da MCM-41 calcinada são mais intensos e apresentam maior área superficial obtida pelo método BET. As amostras da MCM-41 não calcinada e MCM-41-CC calcinada apresentam valores de parâmetro de rede (a_0) e distância interplanar (d_{100}) com um pequeno aumento em relação à MCM-41 padrão, indicando que a presença do surfactante e do carbono influenciam na estrutura do material.

Tabela 2- Propriedades estruturais das peneiras moleculares medidas através de DRX.

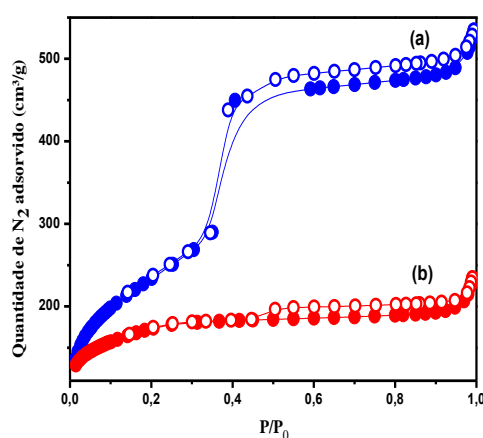
Amostra	2θ (graus)	$d_{(100)}$ (nm)	a_0 (nm)	Go (%)	Go (BET) (%)
MCM-41 NC	2,14	4,12	4,76	88	-
MCM-41*	2,26	3,90	4,50	100	100
MCM-41 CC	2,12	4,16	4,80	44	76

Observações: $d(100)$: distância interplanar; a_0 : parâmetro de rede definido como $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$; *amostras padrão.

A Figura 3 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio sobre a amostra de MCM-41 e MCM-41-CC, respectivamente. De acordo com a classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), as amostras apresentam isotermas de

adsorção do tipo IV, característicos de adsorventes mesoporosos. A MCM-41 apresenta uma histerese tipo I, típico de materiais com tamanho de poro uniforme e forma cilíndrica ou de materiais que consistem em agregados de partículas esferoidais. O volume adsorvido a pressões relativas (P/P_0) aumenta entre 0,3 e 0,5 para o MCM-41, indicando a presença de mesoporos com diâmetro uniforme. Após estes patamares de adsorção, a quantidade de N_2 adsorvido não aumenta significativamente, apontando para a ausência de mesoporos secundários (Pérez *et al.*, 2016). A isoterma da MCM-41-CC possui uma histerese tipo III, referente a uma estrutura de partículas agregadas com diferentes geometrias, mas tamanhos uniformes.

Figura 3 – Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 : (a) MCM-41 e (b) MCM-41 CC.



Os resultados das propriedades texturais obtidas a partir das medidas de adsorção de N_2 são mostrados na Tabela 3. Observa-se que houve uma diminuição da área específica e do volume total de poros quando os materiais foram modificados com sacarose. Isto indica que a monocamada de carbono não foi bem distribuída pela superfície das sílicas, onde a sacarose provocou um possível bloqueio nos poros das estruturas. Em contrapartida, os resultados de área de microporos, diâmetro de poro médio e volume microporoso da MCM-41-CC aumentaram em relação à matriz, mostrando que houve certa afinidade entre a sacarose pirrolisada e a MCM-41 pura. O aumento considerável da área e volume microporoso se dá, possivelmente, devido ao carvão gerado na pirólise (Carmo *et al.*, 2009).

Tabela 3 - Propriedades texturais das peneiras moleculares.

Amostra	A_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	A_{Micro} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	D_{poro} (nm)	V_{poro} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{Micro} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	W_t (nm)
MCM-41	824	36	3,1	0,78	0,017	1,40
MCM-41 CC	629	301	3,8	0,32	0,12	1,0

Observações: D_p : diâmetro dos poros; V_p : volume dos poros; A_{BET} : área específica; W_t : espessura da parede definida por $W_t = a_0 - D_p$, com $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$.

3. CONCLUSÃO

As análises de DRX e Adsorção de N_2 confirmaram a formação da peneira molecular MCM-41. Através do TG foi possível determinar a porcentagem de carbono na MCM-41-CC,



que foi de 32,8 %. As análises de adsorção de N_2 mostraram que houve uma redução da área específica dos materiais modificados com camada de carbono, indicando que parte dos poros foi obstruída pela deposição do carvão oriundo da pirólise da sacarose, não havendo uma cobertura bem distribuída de uma monocamada de carbono. No entanto, os resultados de área de microporos, diâmetro de poro médio e volume microporoso da MCM-41 CC aumentaram em relação à amostra padrão, mostrando que houve certa afinidade entre a sacarose pirolisada e a MCM-41 pura.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BEREZOVSKA, I. S.; YANISHPOLSKII, V. V.; TERTYKH, V. A. Synthesis of Mesoporous Silicas Inside Large Pores of Inorganic Matrix. *Jour. Ther. Anl.*, v.94, p.649-653, 2008.
- CARMO, A. C.; SOUZA, L. K. C.; COSTA, C. E. F.; LONGO, E.; ZAMIAN, J. R. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesopous aluminosilicate Al-MCM-41. *Fuel*, v.88, p. 461-468, 2009.
- CHUNFENG, W.; JIANGSHENG, L.; LIANJUN, W.; XIUYUN, S.; JIAJIA, H. Adsorption of Dye from Wastewater by Zeolites Synthesized from Fly Ash: Kinetic and Equilibrium Studies. *Chin. Jour. Chem. Eng.*, v. 17, n. 3, p. 513-521, 2009.
- FERNANDES, S.A. Estudos das potencialidades Catalíticas de Materiais de Carbono. 2009. 111 f. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica) - Universidade de Lisboa, Lisboa, 2009.
- LINARES, N.; ALBERO, A.M.S.; SERRANO, E.; ALBEROAND, J.S.; MARTÍNEZ, J.V. Mesoporous materials for clean energy Technologies. *Chem. Soc. Rev.*, v.43, p.7681-7717, 2014.
- LIN, L.; LIN, W.; ZHU, Y.X.; ZHAO, B.Y.; XIE, Y.C. Uniformly Carbon-Covered Alumina and Its Surface Characteristics. *Langmuir*, v. 21, p.5040-5046, 2005.
- MORAIS, L.A; Avaliação da remoção de hidrocarbonetos aromáticos (BTEX) em águas utilizando materiais nanoestruturados do tipo Ti-MCM-41. 2012. 116 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2012.
- PÉREZ, L.L.; VAN ECK, E.R.H.; CABRERA, I.M. On the Hydrothermal stability of MCM-41. Evidence of capillary tension-induced effects. *Micro. Meso. Mat.*, v.220, p.88-89, 2016.
- ZHANG, L.; YING, J.Y. Synthesis and characterization of mesoporous niobium-doped silica molecular-sieves. *Al. Chem. Jour.*, v. 43, p. 2701-2793, 2000.