

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PENEIRAS MOLECULARES MESOPOROSAS

N. L. SALVIA¹, G. P. VALENCA¹ e W. L. ANJOS¹

¹Universidade Estadual de Campinas, Departamento de Engenharia de Processos
E-mail para contato: gustavo@feq.unicamp.br

RESUMO – No início dos anos 90, cientistas da Mobil Oil Corporation sintetizaram um material com estrutura mesoporosa ordenada, chamada MCM-41. Peneiras moleculares mesoporosas, do tipo MCM-41 foram preparadas com e sem a adição de alumínio estrutural e posteriormente foram caracterizadas por Fisissorção de N₂, DRX, RMN, TPD-NH₃, Quimissorção de CO₂, AAS e TGA. As técnicas analíticas comprovaram a correta adição do metal, ou seja, o alumínio foi incorporado à rede de sílica e também apresentaram propriedades típicas de sólidos do tipo MCM-41. As peneiras moleculares apresentaram área superficial e fases típicas desse tipo de material. A quantidade de sítios ácidos e básicos aumentou com a introdução e com o aumento do Al estrutural.

1. INTRODUÇÃO

A MCM-41 (*Mobil Composition of Matter no. 41*) é o nome dado para a primeira, de uma família de materiais mesoporosos que foram sintetizados por pesquisadores da Mobil Oil Company em 1992 (Beck *et al.*, 1992; Corma, 1997). Essa família de peneiras moleculares mesoporosas ficou conhecida como M41S (*Mobil 41: Synthesis*) estes sólidos foram preparados por reações hidrotérmicas de géis de silicatos e/ou aluminossilicato em presença de tensoativos catiônicos (sais de amônio quaternário), sendo que o tamanho de seus poros pode ser controlado pelo tamanho da cadeia carbônica do tensoativo.

Uma característica bastante marcante à respeito da MCM-41, embora seja composta por paredes de sílica amorfa, apresenta grande diversidade de procedimentos de síntese e possibilidade de introdução de vários metais em sua rede estrutural, quer seja pela substituição isomórfica ou pela impregnação pós síntese (Varisli *et al.*, 2008). Além disso, estes materiais também possuem grande área de superficial, que pode chegar até mais de 1000 m²g⁻¹, alta estabilidade térmica, possibilidade de controle do tamanho dos poros e hidrofobicidade. Tais características fazem da MCM-41 um promissor material para catálise e/ou suporte para ser utilizada em processos de adsorção, troca iônica e controle ambiental.

O uso de surfactantes tem um papel extremamente importante na síntese desses sólidos devido ao processo de formação de micelas durante o processo de formação do material mesoporoso (Huo *et al.*, 1994). Duas propostas mecanísticas de síntese são sugeridas na literatura. Na primeira proposta, uma fase cristal-líquido é primeiramente formada a partir do surfactante e direciona o crescimento do material inorgânico. As micelas de surfactantes [C_nH_{2n+1}(CH₃)₃N⁺] agregam-se em um arranjo hexagonal de

bastonete e ânions de silicato ou aluminato presentes na mistura reacional interagem com a porção catiônica do grupamento de surfactante. A condensação das espécies de silicatos ocorre e dá-se a formação de um polímero inorgânico. Na segunda proposta, micelas de surfactante em forma de *bastonetes* randomicamente distribuídas formam-se inicialmente e interagem com oligômeros de silicato para dar origem as micelas de surfactantes envolvidos por duas ou três monocamadas de sílica. Uma condensação entre as espécies de silicato, catalizada por base, ocorre com um ordenamento hexagonal que corresponde à configuração de menor energia para o empacotamento dos bastonetes.

Além disso, o controle do tamanho dos poros em peneiras moleculares do tipo MCM-41 foi extensamente estudado [Kresge *et al.*, 1992], sendo relatado que o tamanho dos poros, nesse material, aumenta em função do aumento do comprimento da cadeia carbônica do surfactante utilizado na síntese. Com relação à síntese de MCM-41 contendo metais, vários métodos são descritos na literatura e esses materiais são utilizados principalmente como catalisadores em diversos tipos de reações (Cauvel *et al.*, 1997; Corma *et al.*, 1997). Outro material de particular interesse é a peneira molecular Al-MCM-41 [Naik *et al.*, 2010] a qual apresenta propriedades bastante distintas tais como suas propriedades ácido-base, a relação entre o tamanho dos poros e o conteúdo de Al e a estabilidade térmica.

Em outro estudo (Ocelli *et al.*, 1998) foi verificada que a fonte de alumínio empregada [Al(OH)₃, Al(OC₃H₇)₄ e Na₂O₃.Al₂O₃.3H₂O] têm influência direta sobre o mecanismo de formação da ligação Si-O-Al, com os resultados indicando que a fonte de alumínio controla o ambiente e a localização dos átomos de Al nas paredes do material e, assim, determinam a acidez da mesoestrutura. Materiais sintetizados com Na₂O₃.Al₂O₃ contêm sítios de Brønsted mais fortes; a força desses ácidos é compatível com as de hidroxilas existentes em zeólitas. Em contraste, materiais sintetizados com Al(OH)₃ apresentaram uma distribuição homogênea com relação à força dos sítios ácidos, indicando, nesse caso, ausência de localização preferencial para os átomos de alumínio. Finalmente, quando Al(OC₃H₇)₄ é utilizado, reações de hidrólise e condensação de alcóxidos com espécies de silicatos na forma de unidades de aluminossilicatos que, quando incorporados dentro da estrutura mesoporosa, geram uma distribuição de sítios ácidos similar àquela encontrada em géis aluminossilicatos amorfos.

Outro fator que afeta as propriedades físico-químicas desse material é o procedimento de remoção do agente direcionador a qual pode ser efetuada por extração com solvente, extração com solvente seguida de calcinação ou ainda calcinação direta. A extração com etanol promove a remoção parcial do agente direcionador (não associado ao alumínio estrutural) enquanto que a extração com solução iônica etanólica a extração é completa. Este tipo de extração não tem efeito sobre a composição elementar e para amostras secas (não calcinadas) resulta num aumento da ordenação estrutural. Por outro lado, o efeito da calcinação irá depender do modo de extração utilizado; amostras submetidas à extração com etanol ou etanol/NH₄⁺ são estruturalmente estáveis à calcinação e possuem parâmetros de textura (área superficial e volume de poros) similares ou maiores que para amostras calcinadas diretamente, enquanto que amostras sujeitas a extração com etanol/Na⁺ são relativamente instáveis à calcinação sofrendo considerável perda estrutural resultando em baixa área superficial e pequeno volume de poro (Mokaya e Jones, 1998). Outra característica importante de materiais mesoporosos como MCM-41 é a sua hidrofiliabilidade e hidrofobicidade. Essas propriedades podem ser controladas durante ou após a sua preparação. Por exemplo, a introdução de organo-silanos nos poros da MCM-41 resulta em sólidos ainda mais hidrofóbicos do que a MCM-41 pura (Corma, 1997). Compostos de Grignard por sua vez

umentam a hidrofobicidade de MCM-41 e também a sua resistência térmica (Yamamoto e Tatsumi, 2000).

Dentro deste contexto torna-se interessante desenvolver uma metodologia de preparação de peneiras moleculares do tipo MCM-41 com e sem alumínio na estrutura (método direto e não hidrotérmico - síntese rápida) variando assim os graus de acidez superficial, diferentes tamanhos de poros e diferentes graus de hidrofobicidade e também caracterizá-las para posterior aplicação em reações catalisadas por fases ativas presente dentro dos poros das MCM-41.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Peneiras moleculares mesoporosas, do tipo MCM-41 foram preparadas por substituição isomórfica variando a razão atômica de Si:Al em (1Si:0Al), (50Si:1Al) e (15Si:1Al). A MCM-41 foi preparada a partir de uma solução com 210 mL NH_4OH (Merck, 25% PA) e 270 mL de água deionizada. A essa mistura foi adicionado 6g de brometo de cetil-trimetil amônio (Sigma Aldrich, 99%), juntamente com 0,25g (50Si:1Al) e 0,5g (15Si:1Al) de sulfato de alumínio (Lafan, 98%), para amostras com Al na estrutura. Após solubilização, adicionou-se 10 mL de tetraetil-ortossilicato (Sigma Aldrich, 98%). A solução final obtida foi mantida sob agitação a 420 rpm durante 2 horas, a temperatura ambiente. O material foi filtrado a vácuo e secado a 400 K por 24 horas. A amostra foi calcinada à 813K por 11 horas, sendo as 5 primeiras horas em fluxo de nitrogênio a $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ e o tempo restante em fluxo de ar sintético com o mesmo fluxo volumétrico.

Os sólidos foram analisados por fisissorção de N_2 em um equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2010. Antes das medidas de adsorção, os sólidos foram secados à 423 K, sob vácuo, por 2 horas. A massa usada encontrava-se na faixa de 0,02-0,09g. Os sólidos foram também analisados por Difração de Raios-X para amostras em pó (Philips, Mod. PW 11:40). Os difratogramas foram obtidos na escala 2θ de $1,8^\circ$ até 100° , passo $0,2^\circ$ e tempo por passo 1s com comprimento de onda $\text{CuK}\alpha_1=0,154056 \text{ nm}$, intensidade de 40 kV e corrente de 30 mA.

Os testes de espectroscopia de absorção atômica foram realizados em triplicatas em um equipamento Perkin Elmer AAnalyst 300 spectrometer. Utilizou-se aproximadamente 0,02 g de cada amostra. Estas foram dissolvidas em 5 mL de água régia, (HNO_3 , (68 - 70% w/w) e HCl , (36,5-38% w/w), marca Mallinckrodt e em 2 mL de HF (48% w/w), marca Macron, eles ficaram em solução durante 12 horas e após foi adicionado 50 mL de água deionizada para diluir os ácidos concentrados, antes da análise. Foram preparadas soluções padrões da TraceCert, sendo três concentrações de Si (50, 100 e 150 ppm) e duas de Al (7,5 e 15 ppm) para calibrar o equipamento.

As curvas termogravimétricas foram realizadas no equipamento TGA 2050 TA Instruments. As curvas foram obtidas de 25 à 700°C , com uma taxa de aquecimento de $12^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera oxidante. Os espectros ressonância magnética nuclear de ^{29}Si foram analisados utilizando a técnica de rotação em ângulo mágico com polarização cruzada (RAM-PC, 79,4 MHz a $4 \mu\text{s}$ - $\theta = \pi/2$) com tetrametilsilano como referência, e para os espectros de ^{27}Al , foi utilizado a técnica de rotação em ângulo mágico com desacoplamento de alta potência (RAM-DAP, 104,3 MHz a $1 \mu\text{s}$ - $\theta = \pi/12$) com $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ como referência.

A análise de dessorção à temperatura programada de amônia (White Martins, 99,99%) foi realizada em um equipamento da marca Micromeritics (Auto Chem II 2920). A análise ocorreu em quatro etapas, a primeira foi o pré-tratamento da amostra à 773 K por 60 min. A segunda etapa foi a saturação da amostra com amônia (NH₃), com um total de 10 pulsos, logo após na terceira etapa foi a purga com hélio (White Martins, 99,99%) por 30 min. A quarta etapa foi a dessorção de amônia de 473 à 1123 K, com uma taxa de 10 K min⁻¹. Após a análise, as áreas dos picos foram calculadas usando o programa “peak editor” fornecido pela Micromeritics. As isotermas de adsorção de CO₂ (White Martins, 99,99%) foram medidas à 310 K utilizando o equipamento 2020 Micromeritics. As amostras (cerca de 8×10⁻⁵ kg) foram, em seguida, desgaseificado à 1×10⁻⁵ mmHg à 673K em 7200s. Posteriormente, a temperatura foi reduzida sob vácuo até a temperatura de análise (310 K) e mantida nesta temperatura por 600s. Em todas as análises, duas curvas isotérmicas foram obtidos com o equilíbrio de pressões entre 50 e 250 mmHg. A segunda isotérmica foi obtida após desgaseificação da amostra para 1800s à temperatura de análise (310 K). A diferença entre as duas curvas isotérmicas e a extrapolação à pressão zero foi utilizada como uma medida da quantidade de gás irreversivelmente adsorvida.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises termogravimétricas foram realizadas nos sólidos pré e pós- tratamento térmico. Para o sólido (15Si:1Al) antes do tratamento térmico (Figura 1) foram observadas quatro regiões de perda de massa, identificadas a partir da análise derivativa. A primeira região de perda de massa (<465K) é atribuída à dessorção da água fisissorvida. Uma segunda região (465–551K) é atribuída à decomposição de moléculas do agente direcionador (brometo de cetil-trimetil amônio) ocluída nos poros. A terceira região (551–773K) está associada à combustão do direcionador protonado. E a última região (773–973K) é atribuída à perda de água devido à condensação dos grupos silanóis estruturais.

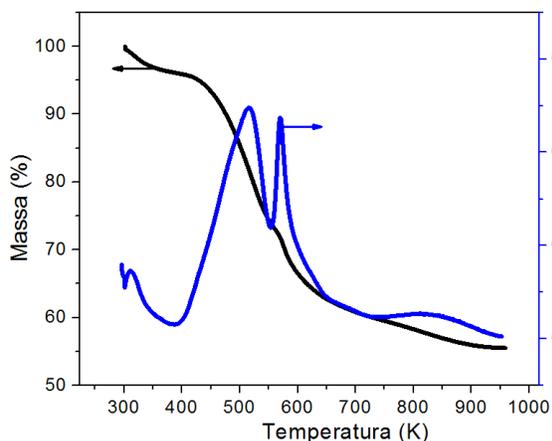


Figura 1 – Perfis de TGA da amostra (15Si:1Al) pré- tratamento térmico.

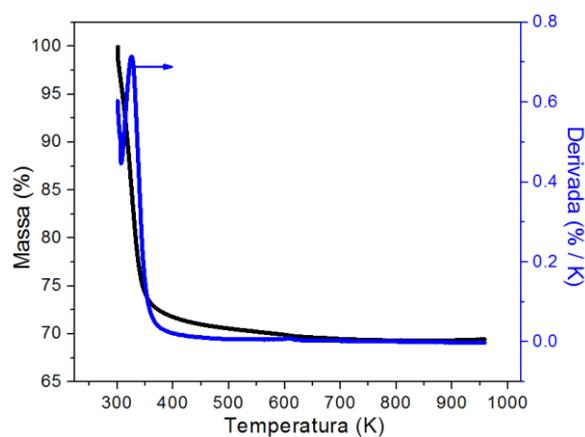


Figura 2 – Perfis de TGA da amostra (15Si:1Al) pós- tratamento térmico.

Na Figura 2 pode-ser observar o perfil de TGA do sólido (15Si:1Al) após o tratamento térmico, observa-se uma perda de massa acentuada na primeira região (<465K) que está associada à dessorção de

moléculas de água. Não foi observada a segunda região (465–551K) de perda de massa mostrando assim que todo agente direcionador foi removido dos poros da peneira após o tratamento térmico. Pode-se observar também na terceira região (551–773K) uma pequena perda de massa que pode estar associada à degradação dos grupos $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Estudos e análises similares foram realizados por outros autores (Melo, 2000 e Castro, 2009).

Segundo Biz e Occelli (1998), a MCM-41 perde cerca de 40-60% de sua massa pela remoção do agente direcionador após o tratamento térmico. Estes valores estão de acordo com a Tabela 1, que apresenta as percentagens de perda de massa dos sólidos sintetizados. Assim, conclui-se que as faixas de temperatura utilizadas durante os processos de tratamento térmico para estes sólidos foram adequados, pois houve a remoção completa da água e do agente direcionador ocluídos nos poros.

Tabela 1 – Percentagens de perda de massa obtidas por TGA.

Sólidos MCM-41	Perda de Massa (%)				TOTAL	
	Temperaturas (K)					
	< 465	465 – 551	551 – 773	773 – 973		
Pré- tratamento térmico	(1Si:0Al)	1,3	32,4	8,4	1,6	43,8
	(50Si:1Al)	2,7	36,8	7,1	1,0	47,6
	(15Si:1Al)	3,6	23,0	13,9	4,0	44,6
Pós-tratamento térmico	(1Si:0Al)	18,1	0	2,2	0	20,4
	(50Si:1Al)	21,1	0	1,3	0	22,4
	(15Si:1Al)	29,5	0	0,6	0	30,1

Os difratogramas das peneiras moleculares apresentam picos em $2\theta = 2,5^\circ$; $4,2^\circ$ e $4,9^\circ$ que são típicos da cela unitária hexagonal da estrutura mesoporosa da MCM-41 e exibem padrão cristalográfico com os planos (100), (110) e (200) que são característicos de um material com boa uniformidade textural (Figura 3). Estes difratogramas são similares aos planos cristalinos apresentados por Beck *et al.*, (1992).

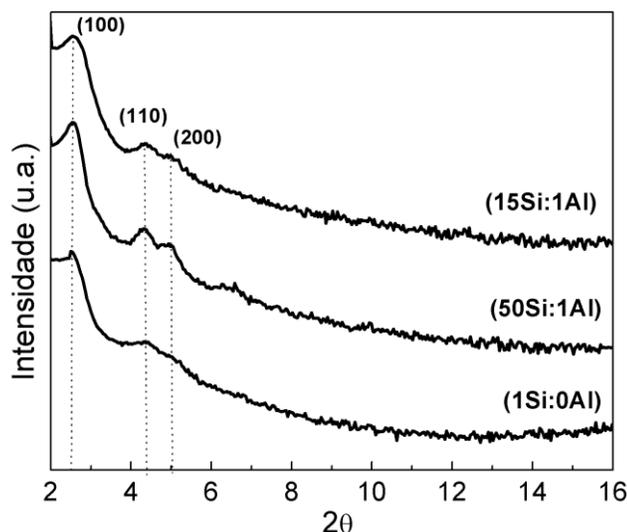


Figura 3 – Resultados de DRX.

Os resultados das análises de fisissorção de N₂, AAS, TPD-NH₃ e quimissorção de CO₂ são apresentados na Tabela 2. Os valores obtidos nas análises de fisissorção de N₂ para os sólidos sintetizados exibem alta área superficial de 838 à 1396 m²g⁻¹ e distribuição de poros de 2,02 à 3,04 nm que são valores similares aos reportados por outros autores (Beck *et al.*, 1992; Corma, 1997). A elevada área superficial dos sólidos sintetizados pode sugerir a obtenção de materiais com paredes pouco espessas, o que configura a formação de mais poros por área total. Pode-se observar que a presença e o aumento de Al estrutural levaram ao aumento da acidez e basicidade nos sólidos sintetizados. A técnica de AAS apresentou um pequeno erro relativo entre o valor da concentração nominal e a concentração real de Si e Al estrutural, afirmando que o procedimento de síntese utilizado foi adequado.

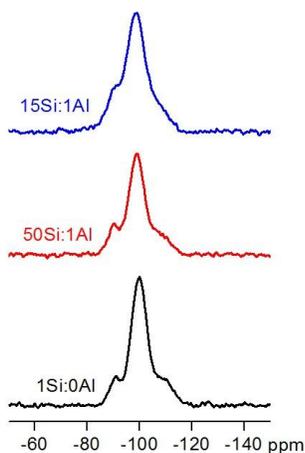
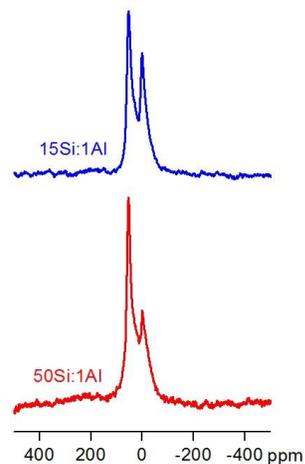
Tabela 2 – Resultados das análises de fisissorção de N₂, AAS, TPD-NH₃ e quimissorção de CO₂.

Sólidos (MCM-41)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V.p. (cm ³ g ⁻¹)	D.p. (nm)	Acidez	Basicidade	AAS (%wt)	
				sítios _{NH₃} / m ² _{MCM-41}	sítios _{OH⁻} / m ² _{MCM-41}	Si	Al
(1Si:0Al)	838	0,48	2,32	2,27 × 10 ¹⁷	4,03 × 10 ¹⁵	99,1	-
(50Si:1Al)	1396	1,06	3,04	2,62 × 10 ¹⁷	4,76 × 10 ¹⁵	90,7	0,93
(15Si:1Al)	995	0,65	2,02	4,67 × 10 ¹⁷	1,28 × 10 ¹⁶	88,4	3,11

S_{BET}= área superficial/ V.p.= volume de poro/ D.p.=diâmetro de poro.

Nas Figuras 4 e 5 são apresentados os espectros das análises de ressonância magnética nuclear de ²⁹Si e ²⁷Al. Pode-se observar na Figura 4, que o espectro de ²⁹Si do sólido 1Si:0Al apresentou dois picos, um mais intenso com deslocamento químico de -100 ppm, referente ao silício, e outro pico em aproximadamente -91 ppm referente à (SiO)₂Si(OH)₂. Os espectros de ²⁹Si dos sólidos 50Si:1Al e 15Si:1Al apresentaram dois picos, sendo um mais intenso com deslocamento químico de aproximadamente -99 ppm referente à (SiO)₃(AlO)Si e outro com menor intensidade, em aproximadamente -90 ppm referente à núcleos de silício que encontra em sua vizinhança três átomos de alumínio (SiO)(AlO)₃Si). Os resultados do ambiente estrutural de ²⁹Si-RMN, são similares aos resultados reportados por outros autores (Luan *et al.*, 1995).

Na Figura 5, os espectros de ²⁷Al para os sólidos 50Si:1Al e 15Si:1AL, apresentaram um pico de alta intensidade em aproximadamente 53 ppm referente à coordenação tetraédrica e um pico adicional de menor intensidade em aproximadamente 0 ppm referente à coordenação octaédrica. Acredita-se que quando esse material é submetido ao tratamento térmico para a remoção do agente direcionador, uma parte do alumínio incorporado à rede sofreu mudança de sítio de coordenação provavelmente causada pela ruptura de ligações Si-O-Al gerando um material com menor grau de uniformidade. Porém, verifica-se que praticamente todo o alumínio presente na amostra encontra-se sob coordenação tetraédrica, ou seja, os átomos de alumínio encontram-se incorporados à rede de sílica


 Figura 4 – Espectros de ^{29}Si -RMN.

 Figura 5 – Espectros de ^{27}Al -RMN.

4. CONCLUSÕES

A análise de AAS confirmou que o procedimento de síntese empregado foi eficiente para formar a estrutura da peneira molecular mesoporosa. Com os perfis de TGA foi possível observar a remoção completa do agente direcionador e da água ocluídos nos poros das peneiras demonstrando assim que o método de tratamento térmico empregado foi adequado. Os difratogramas de raios X dos sólidos apresentaram o padrão de difração reportada na literatura, demonstrando que a MCM-41 foi obtida durante a síntese. A fisissorção de N_2 revelou que os valores da área superficial das peneiras moleculares do tipo MCM-41 estão de acordo com os valores encontrados na literatura. A introdução e o aumento do alumínio estrutural na rede de sílica provocaram variações nos graus de acidez e basicidade. Sendo assim, os testes de caracterização comprovaram que as peneiras moleculares sintetizadas do tipo MCM-41 (1Si:0Al; 50Si:1Al; 15Si:1Al) apresentaram estruturas semelhante àqueles sólidos sintetizados e reportados por outros autores e mostraram-se como potenciais candidatas para serem empregadas em reações catalisadas por fases ativas presentes nas mesmas.

5. REFERÊNCIAS

BECK, J. S. VARTULI, J. C., ROTH, J. W., LEONOWICZ, M.E., KRESGE, C. T., SCHMITT, K. D., CHU, C. T. W., OLSON, O. H., SHEPPARD, E. W., MCCULLEN, S. B., HIGGINS, J. B., SCHLENKERT, J. L. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *J. Am. Chem. Soc.*, v.114, n. 27, p. 10834-10843, 1992.

BIZ, S., OCCELLI, M.L., Highly selective oxidation of styrene with hydrogen peroxide catalyzed by mono- and bimetallic (Ni, Ni-Cr and Ni-Ru) incorporated MCM-41 silicas. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, v.40, p. 329. 1998.

CASTRO, K. K. V. Síntese, caracterização e aplicação do MCM-41 e Al-MCM-41 na pirólise do resíduo atmosférico de petróleo. Programa de Pós-Graduação em Química, UFRN (Dissertação de Mestrado), p. 140, 2009.

CAUVEL, A., RENARD, G., BRUNEL, D., Monoglyceride Synthesis BY Heterogeneous Catalysis Using MCM-41 Type Silicas Functionalized with Amino Groups. *J Org. Chem.*, v. 62, p. 749-751, 1997.

CORMA, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and their Use in Catalysis. *Chem. Rev.*, v. 97, p. 2373-2419, 1997.

HUO, Q., MARGOLESE, I.D.; CIESLA, U.; DEMUTH, G.D.; FENG, P.; GIER, E.Y.; SIEGER, P.; FIROUZI, A.; CHMELKA F.B.; SCHUTH F.; STUCKY G.D. Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphasic Arrays. *Chem. Mater*, v.6, p. 1176-1191, 1994.

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*, v. 359, p. 710-712, 1992.

LUAN, Z.; CHENG, C. F.; ZHOU, W.; KLINOWSKI, J.; Mesopore Molecular Sieve MCM-41 Containing Framework Aluminum. *J. Phys. Chem.*, v. 99, p. 1018-1024, 1995.

MELO, R. A. A. Síntese e propriedades da peneira molecular mesoporosa MCM-41. Departamento de Engenharia Química: Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos (Tese de Doutorado), p. 195, 2000.

MOKAYA, R.; JONES, W. The Influence of Template Extraction on the Properties of Primary Amine Templated Aluminosilicate Mesoporous Molecular Sieves; *J. Mater. Chem*, v.8, p. 2819-2826, 1998.

NAIK, S.P., BUY, V., RYU, T., MILLER, J.D., ZMIERCZAK, W. Al- MCM-41 as methanol dehydration catalyst. *Appl. Catal., A*, v. 381, p. 183-190, 2010.

VARISLI D.; DOGU, T.; DOGU G. Silicating Acid Impregnated MCM-41 like Mesoporous Solid Acid Catalysts for Dehydration of Ethanol. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.47, p. 4071-4076, 2008.

YAMAMOTO, K.; TATSUMI, T. Remarkable Improvement in Hydrothermal Stability of MCM-41 by Surface Modification with Grignard Reagents. *Chem. Lett.*, p. 624, 2000.