

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DA PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA MCM-41

V. M. R. de Menezes¹, L. A. Lima¹, M. G. F. Rodrigues¹.

¹Universidade Federal de Campina Grande Av. Aprígio Veloso, 882 -
Bodocongó, CEP 58.109-970, Campina Grande- Brasil

Email: virginiaramalho@bol.com.br

RESUMO

A MCM-41 é uma peneira molecular mesoporosa da família M41S, que pode ser utilizada em catálise heterogênea, desenvolvida por cientistas da Mobil em 1992. Esta possui elevada estabilidade térmica, distribuição regular e unidirecional de poros hexagonais. Devido ao seu elevado diâmetro de poros tem ganhado grande importância na conversão de moléculas grandes possibilitando, entre outras coisas, o aumento da atividade catalítica. Como forma de aperfeiçoar tais processamentos, são incorporados à sua estrutura diversas substâncias como, metais, ácidos ou bases. O objetivo deste trabalho é sintetizar a peneira molecular MCM-41 utilizando o método hidrotérmico e TEOS como fonte de sílica. Os materiais obtidos foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Baseado nos resultados pode-se verificar a formação da estrutura mesoporosa MCM-41.

Palavras-chave: MCM-41, TEOS, método hidrotérmico, peneira molecular mesoporosa.

INTRODUÇÃO

Pesquisadores da *Mobil Oil* relataram, em 1992⁽¹⁾, a obtenção uma família de materiais mesoporosos com tamanho e formato de poros bem definidos e ajustáveis, na faixa de 1,6 a 10 nm, o qual foi denominada M41S. Dentre os membros da família M41S, a peneira molecular MCM-41 (*Mobil Composition of Matter*) é a mais pesquisada^(1,2). Estes materiais apresentam elevada estabilidade térmica, distribuição regular e unidirecional de poros hexagonais⁽³⁾, na faixa de mesoporos, variando de 2 a 10 nm, originando um grande potencial na síntese orgânica, especialmente quando são envolvidas moléculas apresentando elevados diâmetros.

Dentre as aplicações da peneira molecular MCM-41, pode-se destacar o seu emprego na catálise heterogênea. Os catalisadores heterogêneos possuem a vantagem de serem de fácil remoção do meio reacional e em alguns casos, podem ser reciclados⁽⁴⁾. A MCM-41 pode ser utilizada como suporte de fases ativas, como ácidos ou básicos, devido a sua capacidade de adsorção⁽²⁾. Devido ao seu elevado diâmetro de poros tem apresentado grande importância na conversão de moléculas grandes possibilitando, entre outras coisas, o aumento da atividade catalítica⁽⁵⁾. Sua atividade já foi testada em várias reações, tais como: esterificação, hidrogenação, eterificação, hidratação, hidrólise, alquilação, isomerização⁽⁶⁾. Estudos realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, UFCG, Brasil, mostram resultados na obtenção de peneiras moleculares (MCM-41 e SBA-15). Dentre estes trabalhos destacam-se os desenvolvidos por (Sousa, 2009⁽⁷⁾; Lima, 2010⁽⁸⁾; Rodrigues, 2011⁽⁹⁾; Lima, 2011⁽¹⁰⁾; Nogueira, 2012⁽¹¹⁾), além de outros em andamento. Neste sentido, este trabalho tem por objetivo sintetizar a peneira molecular MCM-41, utilizando TEOS como fonte de sílica, visando, posteriormente utilizá-la como suporte para catalisador metálico à base de ferro para aplicação na síntese de Fischer-Tropsch.

METODOLOGIA

Síntese da Peneira Molecular MCM-41

A peneira molecular MCM-41 foi preparada baseada na patente de Melo et al., 2010⁽¹²⁾, utilizando tetraortoetilsilicato (TEOS), como fonte de sílica. A amostra foi denominada MCM-41 TEOS. A mesma foi preparada a partir das seguintes etapas: preparou-se uma solução aquosa, contendo a fonte de sílica (TEOS) e de sódio (silicato de sódio), com agitação constante e temperatura de $55\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. A mistura resultante foi agitada até a completa homogeneidade, por um período de 2 horas. Após este período adicionou-se uma solução contendo o agente direcionador de estrutura brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr), a temperatura ambiente e sob agitação por um período de 1 hora.

A composição molar do gel é: 1,0 CTMABr:4,0 SiO₂:1 Na₂O:200 H₂O.

O gel obtido foi introduzido em um frasco de teflon com tampa, e este inserido em uma autoclave de aço inox e aquecido a temperatura de 100 °C em estufa, durante um período de 7 dias, controlando-se o pH do gel a cada 24 horas para 9-10 com ácido acético, até que o mesmo atingisse a estabilidade. O sólido final foi separado do sobrenadante por filtração, lavado com água deionizada e depois foi seco em estufa. Este Procedimento experimental está representado esquematicamente na Figura 1.

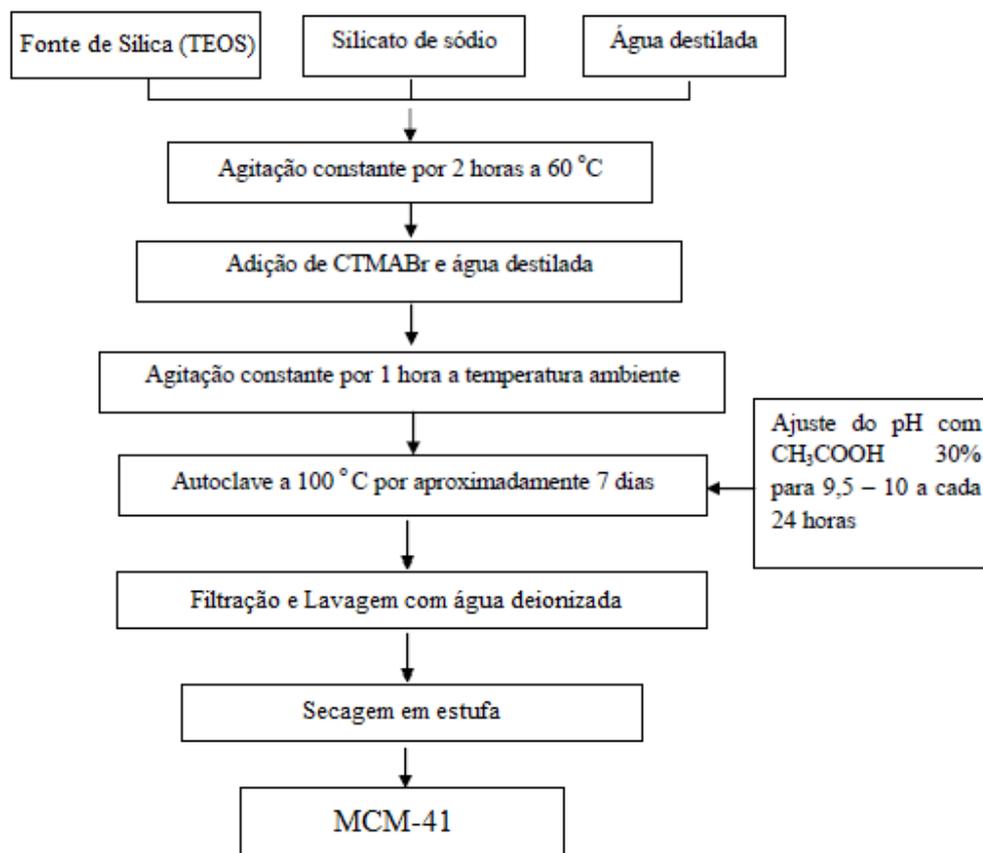


Figura 1. Diagrama das etapas de síntese da peneira molecular MCM-41

Caracterização

Difração de Raios X (DRX)

Os dados coletados foram das amostras utilizando o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK α , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2 θ e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de 2°(2 θ)/min, com ângulo 2 θ percorrido de 1,5° a 10°.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens para o estudo da morfologia das amostras da peneira molecular MCM-41 foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura

PHILIPS XL30FEG (Field Emission Source) com um Espectrôfotometro de Energia Dispersiva acoplado.

RESULTADOS

O resultado de difração de raios X da peneira molecular MCM-41 (sintetizada com TEOS como fonte de sílica) é apresentado na Figura 1.

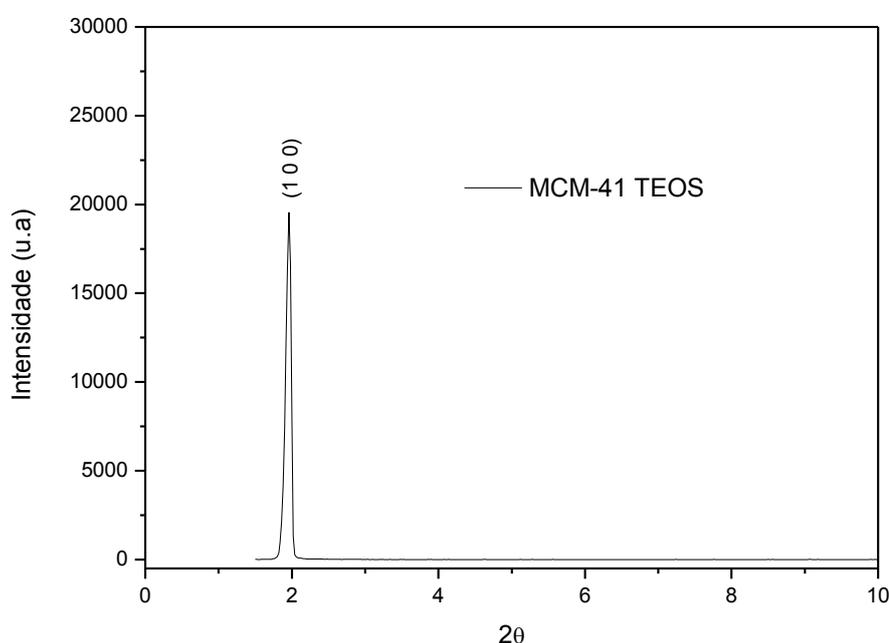


Figura 1: Difratograma da peneira molecular MCM-41 (sintetizada com TEOS como fonte de sílica), não calcinada.

A obtenção da peneira molecular mesoporosa MCM-41, pode ser confirmada pelo DRX.

Os padrões de DRX da peneira molecular MCM-41 apresentada na Figuras 1 apresentara reflexões atribuídas à linha de reflexão do plano (1 0 0). Segundo Beck et al. (1992)⁽²⁾, o difratograma padrão do MCM-41 apresenta de três a cinco picos de reflexão dos planos (1 0 0), (1 1 0), (2 0 0), (2 1 0) e (3 0 0). A presença de um único pico de reflexão do plano (1 0 0) já evidencia a formação da estrutura mesoporosa, mas de forma desordenada.

O parâmetro do arranjo hexagonal mesoporoso a_0 (parâmetro de rede) da estrutura MCM-41 é obtido através do pico de reflexão para o plano (1 0 0), o qual é o mais característico no difratograma de raios-X, sendo calculado pela equação (A)⁽²⁾.

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad \text{Equação (A)}$$

Onde: $d(hkl)$ = distância interplanar relativa ao plano (100)

a_0 = parâmetro do arranjo hexagonal da estrutura mesoporosa

A distância interplanar para o plano (100) pode ser obtida pela equação:

$$\lambda \text{ CuK}\alpha = 2 d(100) \text{ sen } \theta \quad \text{Equação (B)}$$

Onde:

$\lambda \text{CuK}\alpha$ = comprimento de onda para o $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$.

Os parâmetros cristalográficos obtidos a partir da difração de raios-X encontram-se na Tabela 1.

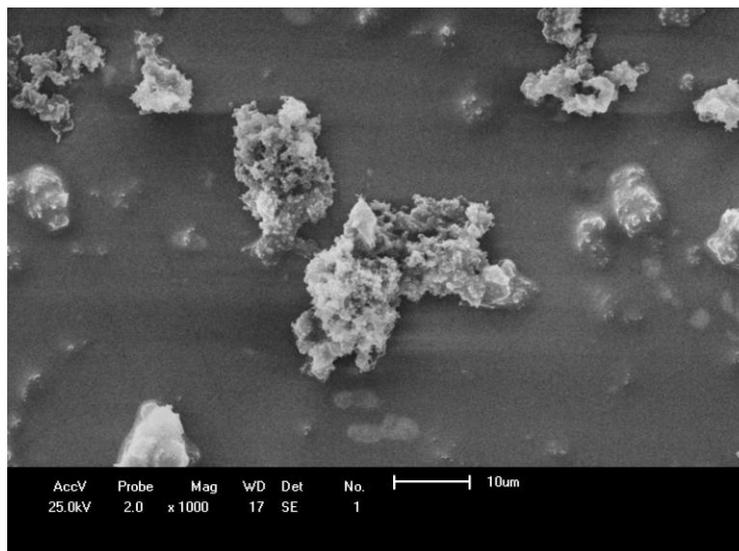
Tabela 1 – Espaço interplanar $d_{(100)}$ e o parâmetro de cela unitária a_0 da amostra de MCM-41 TEOS

Parâmetro	2θ	$d_{(100)}(\text{\AA})$	$a_0(\text{\AA})$
MCM-41 TEOS	1,9	45,2	52,2

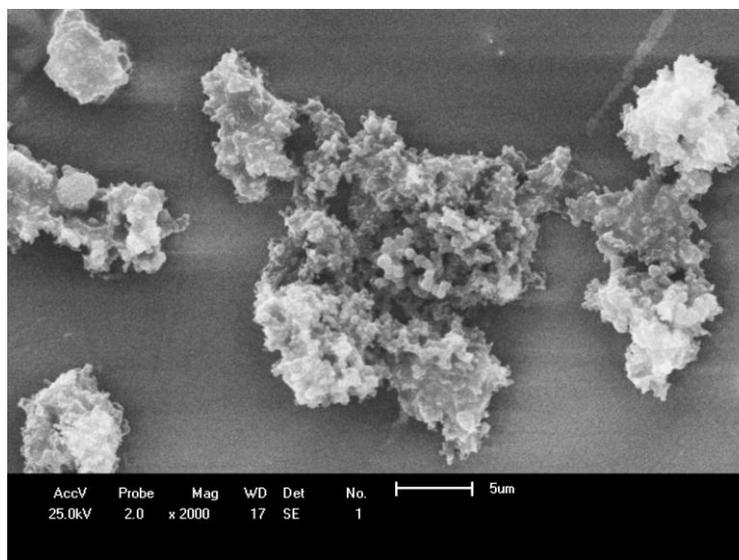
Comparando os resultados obtidos neste trabalho (MCM-41 usando TEOS como fonte de sílica) com os obtidos por Beck et al. (1992)⁽²⁾ e Silva, 2009⁽¹³⁾ pode-se verificar que os valores ($2\theta=1,9$; $d_{(100)}= 45,2$; $a_0=52,2$) estão em concordância.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a MCM-41 calcinada são mostradas nas Figuras 2(a), 2(b) e 2(c) ampliadas em 1000x, 2000x e 5000x respectivamente.

(a)



(b)



(c)

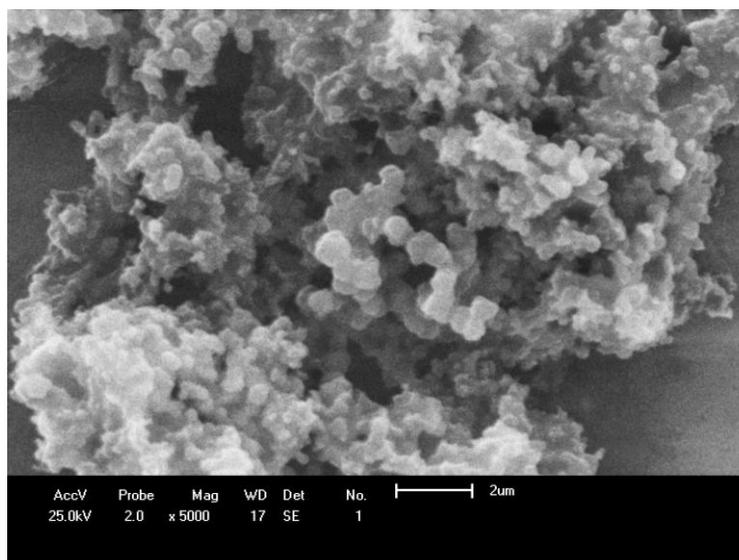


Figura 2. Micrografias da peneira molecular MCM-41 TEOS.

Através das micrografias da MCM-41 (sintetizada com TEOS como fonte de sílica) observa-se que a peneira molecular MCM-41 é constituída por aglomerados com forma esponjosa.

Confrontando estes resultados com os resultados de imagens de MEV da literatura⁽⁷⁾, onde foi utilizada a metodologia descrita por Cheng, 1997⁽¹⁴⁾ é possível observar que a morfologia da MCM-41 obtida nos dois trabalhos é semelhante.

Comparando os resultados obtidos neste trabalho com a literatura⁽¹³⁾, onde foi utilizado quartzo como fonte de sílica para síntese da peneira molecular MCM-41, verifica-se uma morfologia diferente,

CONCLUSÃO

Os resultados apresentados mostram que a peneira molecular MCM-41 foi sintetizada de forma satisfatória. O método utilizado forneceu um difratograma com alta qualidade e de estrutura bem definida de mesoporos, porém essa estrutura se deu de forma desordenada. A microscopia apresentou uma peneira molecular MCM-41 constituída por aglomerados com forma esponjosa.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro prestado pelas agências de fomento ANP/PRH-25 e a PETROBRAS pelo auxílio financeiro.

REFERENCIAS

1. KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULLI; BECK, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v. 359, p. 710, 1992.
2. BECK, J. S.; VARLUTI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHIMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; McCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. A new family of

mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 114, p. 10834-10843, 1992.

3. BASTOS, F.S., LIMA, O.A., FERNANDES, L.D., Síntese de peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 em meio fluorídrico. **Rev. Univ. Rural, série Ciênc. Ex. e da Terra**, v. 21, p. 13-22, 2002.

4. CIOLA, R. Fundamentos da catálise. São Paulo: Ed. Moderna, 1981.

5. WANG, S.; DOU, T.; LI, Y.; ZHANG, Y.; LI, X.; YAN, Z. Synthesis, characterization, and catalytic properties of stable mesoporous molecular sieve MCM-41 prepared from zeolite mordenite. **J. of Sol. State Chem.**, v. 177, p. 4800-4805, 2004.

6. LILJAA, J.; WÄRNÄÄ, J.; SALMIA, T.; PETTERSSONB, L. J.; AHLKVISTA, J.; GRÉNMANA, H.; RÖNNHOLMA, M.; MURZINA, D. Y. Esterification of propanoic acid with ethanol, 1-propanol and butanol over a heterogeneous fiber catalyst. **Chem. Eng. J**, v. 115, p. 1–12, 2005.

7. SOUSA, B. V. Desenvolvimento de catalisadores (Co/MCM-41) destinados a Reação de Fischer-Tropsch. 2009, 140p. **Tese** (Doutorado em Engenharia Química) – Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Campina Grande.

8. LIMA, L. A. Síntese de catalisadores (Co/SBA-15) destinados a reação de Fischer-Tropsch, 2010, 70p. **Monografia** (Graduação em Engenharia Química) – Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Campina Grande.

9. RODRIGUES, J. J. Síntese da peneira molecular SBA-15 por métodos de aquecimento distintos e desenvolvimento de catalisadores (Co/SBA-15 E Ru/Co/SBA-15) destinados a reação de Fischer-Tropsch, 2011, 126p. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química) – Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Campina Grande.

10. LIMA, L. A. Síntese de catalisadores (Co/SBA-15) utilizados na reação de Fischer-Tropsch, 2011, 100p. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química) – Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Campina Grande.
11. NOGUEIRA, A. C. Desenvolvimento de catalisadores (Fe/SBA-15) destinados à reação de Fischer-Tropsch 2012, 140p. **Monografia** (Graduação em Engenharia Química) – Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Campina Grande
12. MELO, D. M. A.; BARROS, J. M. F.; SOUSA, K. S. M. G.; MELO, M. A. F.; SILVA, M. L. P. Síntese de materiais mesoporosos do tipo MCM-41, a partir de fontes alternativas de sílica. **Patent PI0901183-8 A2**, 2010.
13. SILVA, M. L. P. Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e AIMCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e alumínio, 2009, 82p. **Tese** (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Natal.
14. CHENG, C.-F.; HO, D.; KLINOWSKI, J. Optimal parameters for the synthesis of the mesoporous molecular sieve [Si]-MCM-41. **Journal of the Chemical Society – Faraday Transactions**, v. 93, n. 1, p. 193-197, 1997.

SYNTHESIS, STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION OF THE MOLECULAR SIEVE MESOPOROUS MCM-41

ABSTRACT

The MCM-41 is a mesoporous molecular sieve from the M41S family, which can be used in heterogeneous catalysis; it was developed by scientists from Mobil in 1992. It presents high thermal stability, regular and unidirectional distribution of hexagonal pores. Due to its high pore diameters it has gained great importance

in the conversion of large molecules, allowing, among other things, increased catalytic activity. In order to improve such processes, various substances are incorporated into the structure such as metals, acids or bases. The aim of this study is to synthesize the molecular sieve MCM-41 using the hydrothermal method and TEOS as silica source. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Based on the results it could be seen the formation of the mesoporous MCM-41 structure.

Key-words: MCM-41, TEOS, hydrothermal method, mesoporous molecular sieve.