INFLUÊNCIA DE DIFERENTES PARÂMETROS EXPERIMENTAIS NA SÍNTESE DE UM MATERIAL MESOPOROSO DO TIPO MCM-41.

C. de C. Costa; M. do S. B. Fontes; M. A. de F. Melo; D. M. de A. Melo Universidade Federal do Rio Grande do Norte Av. Senador Salgado Filho, S/N Campus Universitário– Lagoa nova CEP: 59072790 Natal/RN Brasil (<u>natcintia@gmail.com</u>)

RESUMO

Os materiais mesoporosos do tipo MCM-41 têm sido amplamente explorados devido sua versatilidade em aplicações tecnológicas. Através de um adequado ajuste no procedimento de preparação é possível aprimorar a eficiência da síntese do MCM-41 e melhorar seu rendimento em aplicações específicas. O objetivo principal desse trabalho foi conduzido no sentido de comparar diferentes precursores de sílica tais como o TEOS (Tetraetilortosilicato), sílica derivada de Cinza da Casca de arroz (CCA) e sílica gel (Merk). A caracterização das amostras foi feita por difração de raios X (DRX), BET, espectroscopia no infravermelho (FTIR), TG e MEV.

Palavras-chaves: MCM-41, Síntese hidrotérmica, TEOS, CCA e Sílica gel.

INTRODUÇÃO

As zeólitas microporosas estão entre os materiais porosos mais conhecidos e amplamente aplicados em catálise, adsorção, separação de membranas devido as suas características como tamanhos de poro uniformes, boa estabilidade, seletividade e atividade. Devido também à sua cristalinidade e a possibilidade de integrar heteroelementos em sua estrutura⁽¹⁾.

Graças a estratégias inovadoras de síntese, com a necessidade de gerar estruturas com poros maiores, uma evolução para materiais estruturados com poros maiores foram obtidos. Após os primeiros relatos, a introdução da família M41S de sílica mesoporosa ordenada no início da década de 1990, houve um avanço na síntese de materiais mesoporosos sofrendo um crescimento explosivo.

A exploração de novas composições e arquiteturas, tendo em conta aplicações específicas em áreas tão diversas como catálise, adsorção,

separações, sensoriamento, óptica, distribuição de medicamentos, etc deu origem a vários programas nacionais e internacionais de pesquisa ^(1,2).

Os cientistas da Mobil Oil denominaram esses materiais mesosoposos de M41S. Diversas pesquisas vêm sendo conduzidas nos seus mecanismos de formação, caracterizações e aplicações técnicas dos materiais mesoporosos do tipo MCM-41, desde sua descoberta em 1992, por pesquisadores da Mobil Oil. Eles possuem mesoporosos altamente ordenados, além de proporcionar vantagens como elevada área superficial, tamanhos dos poros controláveis e estruturas de poros bem definidas. Eles são considerados como tendo elevados potenciais nos campos de aplicações da catálise e adsorção. ^(3, 4).

O mecanismo LCT (Liquid-Crystal-Templating) proposto por Beck *et al.* foi utilizado nesse estudo. Os principais fatores que afetam a síntese dos materiais mesoporosos do tipo M41S são: a fonte de silício; a temperatura de cristalização; a utilização de cosolventes; os tipos de surfactante e a razão surfactante/SiO₂. Esse estudo *foi conduzido no sentido de comparar diferentes precursores de sílica tais como o TEOS (Tetraetilortosilicato), sílica derivada de Cinza da Casca de arroz (CCA) e sílica gel (Merk) na formação do MCM-41.* Para caracterização foram utilizadas técnicas como *difração de raios X (DRX), BET, espectroscopia no infravermelho (FTIR), TG e MEV.*

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese hidrotérmica

A síntese do MCM-41 foi realizada partindo do método hidrotérmico⁽⁵⁾. Para síntese do MCM-41 foram utilizados tetraetilortossilicato (TEOS), Cinza da casca do arroz (CCA) e Sílica gel (Merk) como fontes de sílica e o silicato de sódio como fonte de sódio. Como direcionador estrutural foi utilizado o brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) e como solvente água destilada. As sínteses foram conduzidas à 100°C em uma autoclave de teflon de 45 mL encamisado em aço inox por um período de 120h com correção diária de pH (faixa de 9-10) utilizando ácido acético 30%. Os materiais obtidos foram filtrados, lavados, secos em estufa a 100°C por 3 horas e em seguida calcinado a 550°C durante 2 horas. Os materiais foram caracterizados por DRX, TG, BET, FTIR e MEV.

Difração de raios x

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) em um equipamento da Rigaku, modelo MiniFlex II, o detector utilizado é rápido,do tipo D Tex Ultra. Opera a 30Kv e 15mA, o ânodo da fonte é de cobre com K α = 0,1542nm e filtro de Ni de 0,03mm. Os dados foram coletados na faixa de 2 θ de 2° a 10°, velocidade 15°min⁻¹ e passo de 0,01°. Os difratogramas de raios X foram utilizados para a identificação da estrutura hexagonal característica dos materiais mesoporosos tipo MCM-41.

Adsorção física de nitrogênio (método de BET)

A área superficial dos materiais foi determinada por meio de adsorção de N₂ a 77K usando o método BET em um equipamento da Quantachrome modelo NOVA-2000.

Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier da Bio-Raid Excalibur Series modelo FTS 3000 MX, usando KBr como agente dispersante. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm⁻¹.

Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TG/DTG) dos materiais em estudo foram realizadas em uma termobalança da Shimadzu TG/DTA-60H, a uma taxa de aquecimento de 10° C.min⁻¹, na faixa de temperatura ambiente até 800° C, utilizando-se atmosfera dinâmica de nitrogênio na vazão de 25 mL.min⁻¹. Em todas as análises foram utilizados cadinhos de alumina de 70 I e uma massa de amostra de aproximadamente 3 mg.

Microscopia eletrônica de varredura

As microscopias eletrônicas de varredura foram obtidas, experimentalmente, nas instalações do CTGAS-ER (Centro de Tecnologias do

Gás e Energias Renováveis), utilizando o equipamento da marca SHIMADZU, modelo SSX-550. A norma utilizada na metodologia foi NBR ISO IEC 17025.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de raios X

As amostras de MCM-41 foram caracterizadas por difração de raios X, pelo método do pó, com o objetivo de verificar se houve a formação da estrutura hexagonal mesoporosa proposta por Beck et al. (1992). A Figura 1 mostra, o difratograma de raios X das amostras de MCM-41 (SG); MCM-41(CCA) e MCM-41 (TEOS) calcinadas e não calcinadas. Pode-se observar que as amostras apresentaram perfis característicos do MCM-41, com a presença dos principais picos de difração da fase mesoporosa hexagonal, referentes aos planos (100), (110) e (200).



Figura 1. Difratograma de raios x das amostras de MCM-41 (SG), MCM-41(CCA) e MCM-41 (TEOS) calcinadas.

Determinação da área superficial

Os valores de área superficial específica pelo método de BET, o diâmetro médio dos poros através do método BJH e a espessura da parede da sílica foram calculados de acordo com a Equação 1^(6, 7). Estes dados estão apresentados na Tabela 1.

 $Wt = a_0 - d_p(1)$

Onde:

Wt= Espessura da parede de sílica

a₀= Parâmetro de rede

d_p= Diâmetro do poro.

Tabela 1 Parâmetros cristalográficos obtidos via Difração de Raios X e área específica através
do método BET para CTMCM-41 e TTMCM-41 calcinadas.

Amostras	S _{bet} (m²/g)	a₀(nm)	dp (nm)	W¹=a₀-dp(nm)
MCM-41 (SG)	645	2,70	4,47	1,7
MCM-41 (CCA)	676	3,54	4,55	1,0
MCM-41 (TEOS)	902	4,67	3,6122	1,0

 W^1 = espessura da parede de sílica que forma a estrutura hexagonal do MCM-41, obtida pela diferença do parâmetro de rede **a**₀(DRX) e o diâmetro do poro dp (BET).

Espectroscopia na região do infavermelho (FTIR)

A Figura 2 apresenta o espectro infravermelho dos materiais mesoporosos MCM-41 (SG), MCM-41(CCA) e MCM-41 (TEOS), sendo as atribuições das bandas de absorção mais importantes sintetizadas na Tabela 2.



Figura 2. Espectro de infravermelho das amostras de MCM-41(SG); MCM-41 (CCA) e MCM-41 (TEOS)não calcinadas e calcinadas.

As análises foram conduzidas com objetivo de identificar as frequências vibracionais e suas respectivas atribuições, referentes aos grupos funcionais orgânicos presentes na estrutura do direcionador (CTMA+), contidos nos poros das amostras de MCM-41 nas formas não calcinadas e, monitorar a eficiência do processo de calcinação na remoção do direcionador pelo desaparecimento dessas bandas. Assim podemos verificar as principais frequências vibracionais e suas respectivas atribuições na estrutura das peneiras moleculares do tipo MCM-41.

Foi observado na Figura 2 bandas nas faixas de 3478 cm⁻¹; 3444 cm⁻¹ e 3458 dos materiais, MCM-41(SG); MCM-41 (CCA) e MCM-41 (TEOS) respectivamente, referentes aos grupos hidroxilas internos e externos na estrutura mesoporosa correspondente ao estiramento O-H da água. Nas amostras não calcinadas verificou-se a presença do direcionador orgânico CTMABr tanto nas faixas de 2922; 2922; 2923 cm⁻¹, devido ao estiramento entre as ligações C-H dos grupos CH₂ e CH₃, como também nas faixas de 1483; 1489; 1473 cm⁻¹, referente à deformação da ligação C-H de grupos CH₂ dos íons CTMABr e da ligação O-H da água. Pode-se observar também as bandas de absorção nas faixas de 1647; 1652; 1690 cm⁻¹, correspondentes a água adsorvida na superfície do material. Em todas as amostras foram observadas as bandas de estiramentos típicas do material mesoporoso, sendo que nas faixas de 1228; 1489;1473 cm⁻¹, referem-se ao estiramento assimétrico da ligação Si-O. Nas faixas de 563; 561; 556 e 790;796; 807 cm⁻¹ observaramse, respectivamente, estiramentos simétricos e estiramentos assimétricos da ligação T-O (T=Si, Al). Na faixa de 1070; 1238; 1058 cm⁻¹ foram observadas vibrações dos tetraedros da ligação T-O-T (T =Si, Al), típicas do material em estudo.

A Tabela 2 ilustra as principais frequências vibracionais e suas respectivas atribuições encontradas no material em estudo. Esses dados estão em concordância com os encontrados em diversos trabalhos da literatura ^{(8,9,10).}

1093

Número de onda (cm ⁻¹)		$2m^{-1}$)	Atribuições
MCM 41	MCM-41	MCM-41	
(SG)	(CCA)	(TEOS)	
3478	3444	3458	Grupos hidroxilas internos e externos na estrutura mesoporosa
2922	2922	2923	Estiramento entre o C-H dos grupos CH ₂ e CH ₃ dos direcionadores
1647	1652	1690	Água adsorvida na superfície do material
1483	1489	1473	Deformação dos direcionadores
1228	1489	1473	Estiramento assimétrico da ligação Si-O
1070	1238	1058	Vibrações dos tetraedros da ligação T-O-T (T =Si, Al)

Tabela 2. Dados referentes às frequências vibracionais observadas e suas respectivas atribuições feitas para os espectros de infravermelho das amostras de MCM-41 (SG); MCM-41(CCA) e MCM-41 (TEOS) não calcinadas.

Através do espectro de infravermelho das amostras MCM-41 (SG); MCM-41(CCA) e MCM-41 (TEOS) não calcinadas e calcinadas, notou-se que, após a etapa de calcinação, as amostras apresentaram basicamente as mesmas bandas, com exceção das bandas referentes ao direcionador orgânico, confirmando que o processo de calcinação foi satisfatório na remoção desse composto.

Análise Termogravimétrica

Após as sínteses hidrotérmicas, os materiais mesoporosos do tipo MCM-41precisam passar por uma etapa de calcinação para a completa remoção do direcionador estrutural dos poros. A determinação das melhores condições de calcinação visando à remoção desses íons é uma etapa fundamental na obtenção de materiais de alta qualidade. Para garantir essa qualidade, os materiais finais calcinados devem ser totalmente isentos de matéria orgânica e também devem preservar a estrutura hexagonal bem ordenada.



Figura 3.Curvas TG das amostras de MCM-41 (SG); MCM-41(CCA) e MCM-41 (TEOS) não calcinadas.

Observa-se na Figura 3 através das curvas TG uma perda de massa de cerca de 4, 6 e 9% nas amostras de MCM-41 (SG); MCM-41(CCA) e MCM-41

(TEOS), respectivamente, devido a perda de água adsorvida. Observa-se ainda outra grande perda de massa na ordem de 16, 23 e 34% nas amostras de MCM-41 (SG); MCM-41(CCA) e MCM-41 (TEOS)devido a decomposição dos surfactantes ocluídos nos poros. Após a saída dos surfactantes observa-se que o material continua perdendo massa de forma constante devido a perda de água pela condensação dos grupos silanóis da superfície interna dos poros ^{(11).}

Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para MCM-41 (SG); MCM-41(CCA) e MCM-41 (TEOS)são mostradas nas figuras 5 e 6.



Figura 4. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de MCM-41 (SG); MCM-41(CCA) e MCM-41 (TEOS).

CONCLUSÕES

Os resultados de difração de raios X mostram que os materiais obtiveram um difratograma típico de MCM-41, comprovando a ordenação hexagonal do material mesoporoso em estudo. Pela análise termogravimétrica foi observado as três perdas de massa principais características do MCM-41 em ambos materiais obtidos. Os resultados de adsorção e dessorção de N₂ mostraram um aumento na área superficial de aproximadamente 600 m²/g (MCM-41- SG/CCA) para 900 m²/g (MCM-41 TEOS) dos materiais obtidos após síntese hidrotérmica. Através do espectro de infravermelho das amostras não calcinadas e calcinadas pode-se concluir que o processo de calcinação foi satisfatório na remoção dos surfactantes. Os resultados mostram que as três fontes de sílica formam um material mesoporoso bem estruturado, com diferentes áreas superficiais e tamanho de poros.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos Laboratórios de Catálise e Refino e de Tecnologia Ambiental (NUPRAR/LCR/LabTam) localizado no UFRN, ao

CTGAS-ER (Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis) pelas análises realizadas, ao Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia do Petróleo e a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de pessoas de Nível Superior) pelo apoio financeiro e bolsa concedida.

REFERÊNCIAS

- (1) MEYNEN, V.; COOL, P.*; VANSANT, E.F. Verified syntheses of mesoporous materials. Microporous and mesoporous materials. v.125, p.170–22, 2009.
- (2) NORTHCOTTA, K. A.; MIYAKAWAB, K.; OSHIMAC, S.; KOMATSUB,Y. PERERAA, J. M.; STEVENSA, G. W. The adsorption of divalent metal cations on mesoporous silicate MCM-41. Chemical Engineering Journal. v.157, p. 25–28, 2010.
- (3) D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Science 279 (1998) 548.
- (4) D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. Chmelka, G. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 6036.
- (5) BECK, J. S. ET AL. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. J. Am.Chem.Soc.,v. 114, p. 10843, 1992.
- (6) BERLINI, C.; FERRARIS, G.; GUIDOTTI, M.; MORETTI, G.; PSARO, R.; RAVASIO, N. Catalytic Epoxidation of Unsatured Alcohol on Ti-MCM-41 Micropor. Mesopor. Mater, v. 44, p.595, 2001.
- (7) CORMA, A.; FORNÉS, V.; GARCIA, H.; MIRANDA, M.A.; SABATER, M.J., Highly Efficient Photoinduced Electron Transfer with 2,4,6-Triphenylpyrylium Cation Incorporated inside Extra Large Pore Zeotype MCM-41. J. Amer. Chem. Soc.,v.116, p. 9767-9768, 1994.
- (8) FLANIGEM, E. M., KHATAMI, H., SZYMANSKI, H. A. Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks Adv, Chem. Ser., v. 101, p.201, 1971
- (9) KOH, C. A.; NOONEY, R., TAHIR, S. Characterisation and catalytic properties of MCM-41 and Pd/MCM-41 materials. Catal lett., v. 47, p. 199, 1997.
- (10) MONTES, A., COSENZA, ., GIANNETTO, G.; URQUIETA, E., MELO, R. A. GNEP, N. S., GUISNET, M., Stud. Surf. Sci. Catal., v. 117, 1998.
- (11)PARK, M., KOMARNENI, S. Stepwise functionalization of mesoporous crystalline silica materials. Microporous and Mesoporous Materials, v. 25, p. 75-80, 1998.

INFLUENCE OF DIFFERENT PARAMETERS IN EXPERIMENTAL SYNTHESIS OF A KIND OF MESOPOROUS MATERIAL MCM-41.

The mesoporous materials MCM-41 have been widely explored due to its versatility in technological applications. Through an appropriate adjustment in the preparation procedure can improve the efficiency of the synthesis of MCM-41 and improve their performance in specific applications. The main objective of this work was conducted in order to compare different silica precursors such as TEOS (tetraethylorthosilicate), silica derived from rice husk ash (RHA) and silica gel (Merck). The characterization of the samples was done by X-ray diffraction (XRD), BET, infrared spectroscopy (FTIR), TG and SEM.

Keywords: MCM-41, hydrothermal synthesis, TEOS, RHA and Silica gel.