

AVALIAÇÃO DO TEMPO DE SÍNTESE HIDROTÉRMICA NA FORMAÇÃO DA ESTRUTURA DA PENEIRA MOLECULAR MOBIL COMPOSITION OF MATTER N^o. 41 (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: virginia.any@gmail.com

RESUMO

Materiais mesoporosos têm sido intensamente estudados a respeito de suas aplicações tecnológicas como catalisadores e suportes catalíticos. A primeira síntese de materiais mesoporosos ordenados foi descrito na literatura em 1969. A MCM-41, sintetizada em 1992 por pesquisadores da Mobil Oil, possui um arranjo hexagonal de mesoporos bem definidos, com canais lineares construídos com uma matriz de sílica. Além disso, apresentam grande área superficial, superior a $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e alta estabilidade térmica. O objetivo deste trabalho é sintetizar a peneira molecular MCM-41 utilizando o método hidrotérmico e avaliar o efeito do tempo de síntese. Os materiais obtidos foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX) e Adsorção Física de N_2 (BET). Baseado nos resultados pode-se verificar a influência do tempo de tratamento hidrotérmico na formação da estrutura mesoporosa da peneira molecular MCM-41.

Palavras-chave: MCM-41, síntese hidrotérmica, tempo de síntese.

INTRODUÇÃO

A descoberta no início da década de 90 de materiais nanoestruturados denominados de família M41S pelos cientistas da Mobil Oil Research and

Development Co.^(1, 2) abriu novas perspectivas para o desenvolvimento de novos materiais com estruturas organizadas, com elevada área superficial e grande acessibilidade de seus sistemas de poros.

A peneira molecular do tipo MCM-41, um dos membros mais importantes desta família, apresenta um arranjo hexagonal de mesoporos unidimensionais com diâmetro variando entre 2 e 10nm, área específica variando entre 700-1000m²/g e alto volume de poros. Estas características vêm tornando a MCM-41 um material promissor em catálise, adsorção e em tecnologia de materiais avançados à base de peneiras moleculares^(3, 4). A estabilidade hidrotérmica é uma das propriedades físicas mais importantes para a determinação das aplicações dos materiais mesoporosos com estrutura do tipo MCM-41⁽⁵⁾.

A síntese do MCM-41 é realizada em condições aquosas alcalinas, utilizando basicamente diferentes fontes de sílica e o direcionador da estrutura. O gel preparado, em diferentes razões molares surfactante/silício, é submetido a um tratamento hidrotérmico, em seguida, lavado e seco à temperatura ambiente. A remoção do direcionador ocorre pela calcinação, à temperatura aproximada de 600 °C por 7 horas^(2, 6).

A partir desta típica rotina, as condições de síntese podem ser alteradas com finalidade de obter materiais com diferentes propriedades. Os principais fatores que afetam as propriedades do MCM-41 são a razão molar entre o direcionador e a sílica, a concentração e o comprimento da cadeia carbônica do direcionador, a temperatura e o tempo de síntese, o pH e a natureza da sílica^(6, 7).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho é sintetizar a peneira molecular MCM-41 utilizando o método hidrotérmico e avaliar o efeito do tempo de síntese.

METODOLOGIA

Síntese da Peneira Molecular MCM-41

A preparação da peneira molecular MCM-41 foi baseada em Cheng et. al (1997)⁽⁸⁾, consistiu das seguintes etapas: adicionou-se Hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) e Brometo de cetil-trimetil-amônio (CTMABr) à

água deionizada a 50°C sob agitação, mantendo-se esta condição até a homogeneização da solução; após resfriamento até a temperatura ambiente, adicionou-se a fonte de sílica (sílica Aerosil 200) ao meio reacional, agitando-se a solução por 24 horas. Após a adição dos reagentes obteve-se uma mistura reacional com pH próximo a 12,0.

As amostras foram sintetizadas com a seguinte composição molar:

1 SiO₂: 0,27 CTMABr: 0,19 TMAOH: 40 H₂O.

O material seguiu para tratamento hidrotérmico em autoclaves de aço inox sob pressão autógena a 150 °C com diferentes tempos de síntese: 2 dias (MCM-41 2D), 3 dias (MCM-41 3D), 5 dias (MCM-41 5D) e 7 dias (MCM-41 7D).

Caracterização

Difração de Raios X (DRX)

Foi utilizado 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°.

Adsorção Física de Nitrogênio (Método de BET)

As características texturais das amostras analisadas foram investigadas mediante isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196 °C, utilizando um equipamento ASAP 2020. As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ foram obtidas na faixa de pressão relativa (P/P₀) entre 0,02 e 1,0.

RESULTADOS

Os resultados de difração de raios X das peneiras moleculares MCM-41 2D, MCM-41 3D, MCM-41 5D e MCM-41 7D estão apresentados nas Figuras 1(a), (b), (c) e (d).

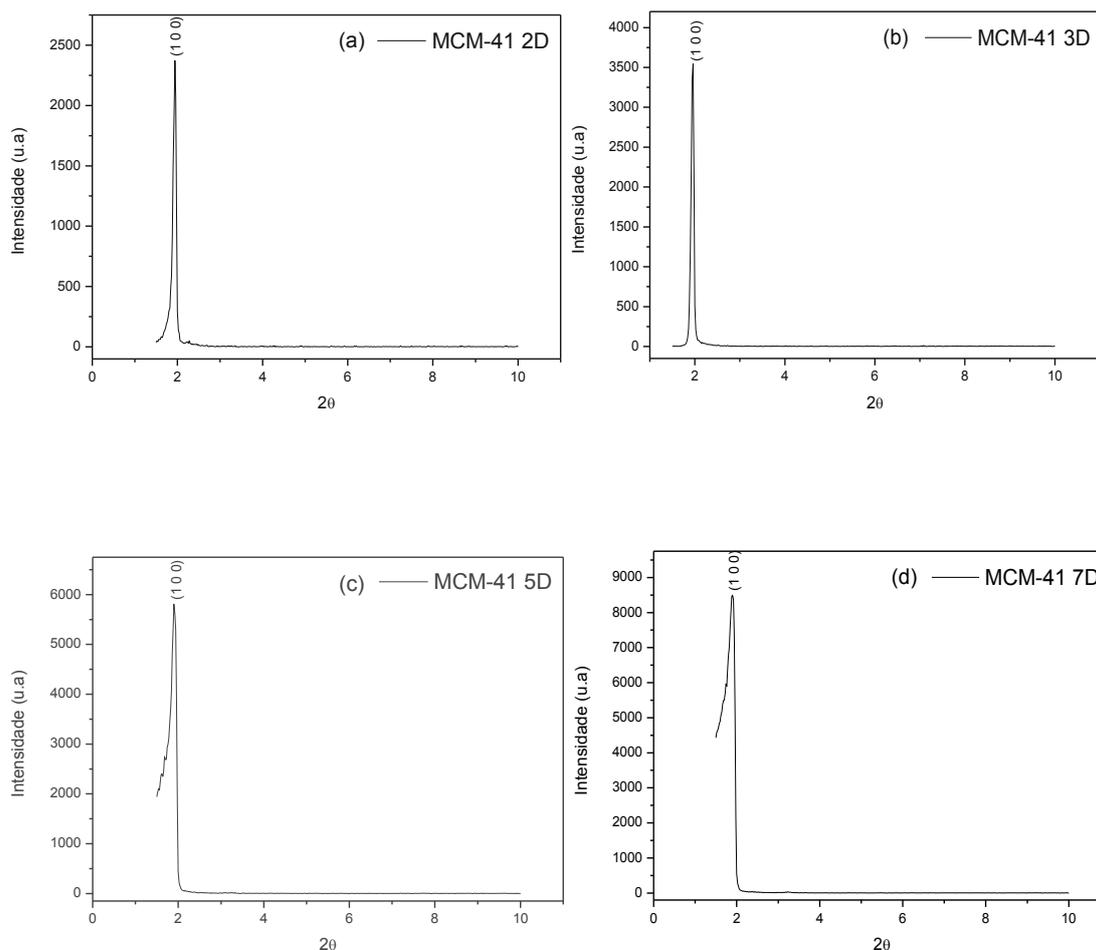


Figura 1: Difratoogramas das peneiras moleculares (a) MCM-41 2D, (b) MCM-41 3D, (c) MCM-41 5D e (d) MCM-41 7D.

As Figuras 1(a), (b), (c) e (d) apresentaram difratogramas típicos da fase hexagonal (MCM-41) bem ordenada, evidenciando a formação da peneira molecular MCM-41 para todos os tempos de síntese hidrotérmica (2, 3, 5 e 7 dias).

Os padrões de DRX de todas as amostras apresentam picos com uma elevada intensidade, atribuído à linha de reflexão do plano (100) característicos da estrutura hexagonal mesoporosa como descrito por Beck e colaboradores (1992)⁽²⁾.

Pode-se observar que a intensidade do pico de reflexão (1 0 0) aumentou em função dos dias de síntese, o que indicou o aumento da cristalinidade do material obtido.

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), sendo calculado pela equação (A)⁽²⁾.

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

Em que, $d_{(100)}$ é a distância interplanar relativa ao plano (100), e a_0 é o parâmetro do arranjo hexagonal da estrutura mesoporosa

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

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

Em que, $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ é o 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 das amostras de MCM-41 com 2, 3, 5 e 7 dias.

Parâmetro	2θ	$d_{(100)}(\text{\AA})$	$a_0(\text{\AA})$
MCM-41 2D	2,0	44,9	51,8
MCM-41 3D	1,9	45,4	52,4
MCM-41 5D	1,9	46,1	53,2
MCM-41 7D	1,9	46,8	54,2

Com base nos valores apresentados na Tabela 1 observa-se que os parâmetros de rede a_0 aumentaram de acordo com o aumento no tempo de síntese, indicando que houve uma expansão da rede. Comparando os resultados obtidos neste trabalho (MCM-41 sintetizada com 2, 3, 4 e 7 dias) com os obtidos por Beck et al. (1992)⁽²⁾ e Silva, 2009⁽⁹⁾ pode-se verificar que

os valores da distância interplanar ($d_{(100)}$) e parâmetro de cela unitária (a_0) estão em concordância com a literatura.

As propriedades texturais das amostras foram obtidas por adsorção-dessorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. As Figuras 2 (a), (b), (c) e (d) apresentam as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ referente às amostras das peneiras moleculares MCM-41 2D, 3D, 5D e 7D.

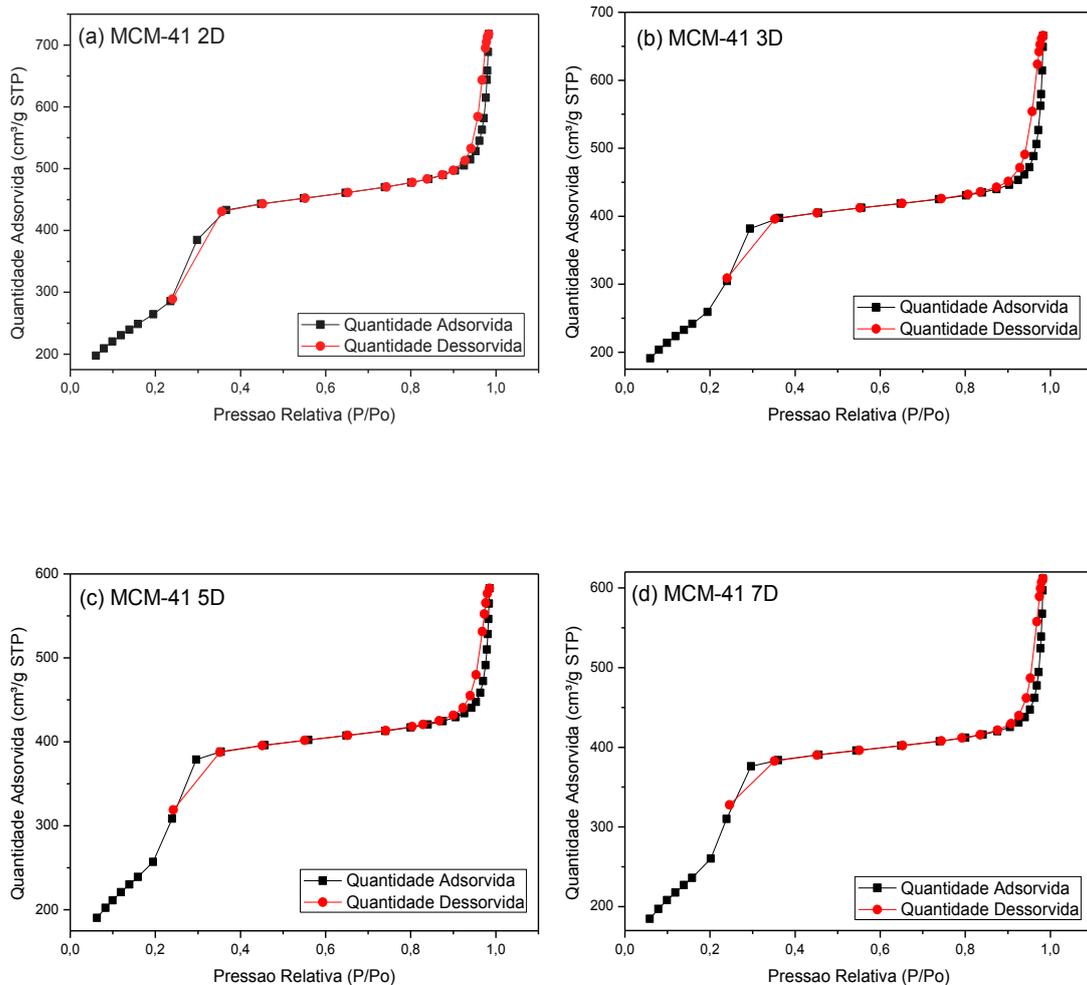


Figura 2: Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a -196°C das amostras: (a) MCM-41 2D, (b) MCM-41 3D, (c) MCM-41 5D e (d) MCM-41 7D.

As isotermas apresentadas nas Figuras 2 (a), (b), (c) e (d) são do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC (IUPAC, 1985), esta isoterma é característica de materiais mesoporosos com ciclos de adsorção em multicamada⁽¹⁰⁾. Nela, se observa regiões distintas: A região I, dada a baixas pressões relativas, ($P/P_0 < 0,2$), onde as moléculas de nitrogênio vão sendo adsorvidas na superfície do material e a formação da monocamada. Na região

II, de inflexão a partir de pressões relativas intermediárias ($P/P_0 = 0,2-0,4$), há um aumento repentino íngreme da quantidade de nitrogênio adsorvido, chamada de zona de condensação capilar, onde os poros ficam totalmente preenchidos. E a região III ($P/P_0 > 0,9$), pode ser atribuída a adsorção das multicamadas da superfície externa⁽¹¹⁾, as curvas se tornam assintóticas, comportamento característico de condensação capilar em mesoporos secundários⁽¹²⁾.

As amostras apresentam histerese do tipo H1, característico da peneira molecular MCM-41. O *loop* de histerese, praticamente vertical à esquerda da curva de adsorção, ocorre devido ao material possuir uma estreita distribuição de tamanho de poros do tipo cilíndricos e com partículas de formato esférico⁽¹⁰⁾.

As Propriedades texturais das peneiras moleculares (MCM-41 2D, MCM-41 3D, MCM-41 5D e MCM-41 7D) são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades texturais das peneiras moleculares MCM-41 com 2, 3, 5 e 7 dias.

Parâmetro	S_{BET} (m ² /g)	V_P^{total} (cm ³ /g)	d_p (nm)	e (nm)
MCM-41 2D	862	1,01	3,6	1,6
MCM-41 3D	964	0,81	3,7	1,6
MCM-41 5D	957	0,89	3,4	1,8
MCM-41 7D	961	0,94	3,5	1,9

As análises mostram que as peneiras moleculares (MCM-41 2D, MCM-41 3D, MCM-41 5D e MCM-41 7D) apresentaram valores de área superficial específica de 862, 964, 957 e 961 m²/g, valores de acordo com o encontrado na literatura⁽¹³⁾.

Os materiais sintetizados apresentaram diâmetro de poros de 3,6; 3,7; 3,4 e 3,5 nm, estes valores estão dentro das especificações dos materiais mesoporosos (2-10nm)⁽¹³⁾.

A peneira molecular MCM-41 2D apresentou uma área superficial menor em relação às outras amostras (862 m²/g). A peneira molecular MCM-41 3D apresentou a maior área superficial (964 m²/g), porém essa diferença pode não ser tão significativa quando considerado o erro percentual da análise de ± 10%.

A combinação das técnicas, difração de raios X e adsorção física de N₂, pode-se calcular a espessura da parede como na literatura⁽²⁾. As peneiras moleculares MCM-41 2D, MCM-41 3D, MCM-41 5D e MCM-41 7D apresentaram valores de espessura de parede de 1,6; 1,6; 1,8 e 1,9 nm, respectivamente. Estes valores são responsáveis pela estabilidade hidrotérmica da MCM-41 e estão próximos ao encontrado na literatura⁽¹⁴⁾.

CONCLUSÃO

Os resultados apresentados mostram que as peneiras moleculares MCM-41 2D, MCM-41 3D, MCM-41 5D e MCM-41 7D foram sintetizadas de forma satisfatória. O método utilizado forneceu difratogramas com alta qualidade e de estruturas bem definida de mesoporos. Foi observado que o aumento no tempo de síntese hidrotérmica favoreceu o aumento da cristalinidade dos materiais. Pela análise textural das peneiras moleculares foram verificadas elevadas áreas superficiais específicas e dimensões de poros de acordo com a literatura.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(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) 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. **Journal of the American Chemical Society**, v. 116, p. 9767-9768, 1994.
- (4) HUSSEIN, G. A. M. Rare earth metal oxides: formation, characterization and catalytic activity Thermoanalytical and applied pyrolysis review. **J. Anal. Appl. Pirol.** v. 37, p. 111-149., 1996.
- (5) ZHANG, R.; LI, F.; SHI, Q.; LUO, L. The effects of rare earths on supported amorphous NiB/Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General.** v. 205, p. 279-284, 2001.
- (6) SCHUTH, F., BUNSENGES, B. Surface properties and catalytic performance of novel mesostructured oxides. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 1306, 1995.
- (7) CHAO, Z-S., RUCKENSTEIN, E. Effect of the nature of the templating surfactant on the synthesis and structure of mesoporous V–Mg–O. **Langmuir**, v. 18, p. 718-734, Nov. 2002.
- (8) CHENG, C.-F.; ZHOU, W.; PARK, D.H.; KLINOWSKI, J.; HARGREAVES, M.; GLADDEN, L.F. Controlling the channel diameter of the mesoporous molecular sieve MCM-41. **Journal American Society - Faraday Transactions**, v. 93, n. 2, p. 359 – 363, 1997.
- (9) 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.

(10) SCHWANKE, A. J.; PERGHER, S. B. C. MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves: A historical perspective – the role of reagents and its basic characterization. **Perspectiva**, Erechim. v. 36, n. 135, p. 113-125, 2012.

(11) SCHIMDT, R.; HANSEN, E. W.; STOCKER, M., “**Pore Size Determination of MCM-41 Mesoporous Materials by means of H NMR Spectroscopy, N₂ adsorption, and HREM**”, **A Preliminary Study**. [Journal of the American Chemical Society](#). v. 117, p. 4049-4056, 1995.

(12) Ghosh A, Patra CR, Mukherjee P, Kumar R, Sastry M. **Preparation and stabilization of gold nanoparticles formed by in situ reduction of aqueous chloroaurate ions within surface-modified mesoporous silica**. *Microporous Mesopor Materials*. v. 58 p. 201-211, 2003.

(13) GAYDHANKAR, T. R.; SAMUEL, V.; DAN JOSHI, P. N. **Hydrothermal Synthesis of MCM-41 Using Differently Manufactured Amorphous Dioxosilicon Sources**, *Material Letters*, v. 60, P. 957-961, 2006.

(14) CANO, L. A.; CAGNOLI, M. V.; FELLEZ, N. A., BENGUA J. F.; GALLEGOS N. G.; ALVAREZ, A. M.; MARCHETTI, S. G. **Fischer-Tropsch synthesis. Influence of the crystal size of iron active species on the activity and selectivity**. *Applied Catalysis A: General*. v. 379, p. 105–110, 2010.

EVALUATION OF TIME SYNTHESIS HYDROTHERMAL IN THE
FORMATION STRUCTURE OF THE MOLECULAR SIEVE MOBIL
COMPOSITION OF MATTER NO. 41 (MCM-41)

ABSTRACT

Mesoporous materials have been intensively studied with respect to their technological applications as catalysts and catalyst supports. The first synthesis of ordered mesoporous materials has been described in the literature in 1969. The MCM-41, synthesized in 1992 by researchers at Mobil Oil, has a well-defined hexagonal arrangement of mesopores with linear channels constructed with a silica matrix. They feature large surface area greater than 700 m²g⁻¹ and high thermal stability. The objective of this work is to synthesize molecular sieve MCM-41 using the hydrothermal method and evaluate the effect of synthesis time. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Physical Adsorption of N₂ (BET). Based on the results it can be seen the influence of time of hydrothermal treatment on the formation of mesoporous molecular sieve MCM-41.

Key-words: MCM-41, hydrothermal synthesis, synthesis time.