

# PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS MESOPOROSOS TIPO Si-MCM-41 E Al-MCM-41

Preparation and characterization of Si-MCM-41 and Al-MCM-41 >  
mesoporous materials

SCHWANKE, A. J.

WITTEE, C.

BERTELLA, F.

PERGHER, S.

Recebimento: 11/08/2010 – Aceite: 08/10/2010

**RESUMO:** Dois tipos de síntese de materiais mesoporosos SiMCM-41 e AlMCM-41 foram preparados seguindo o método proposto por Dr. Avelino Corma (VILLALBA, 1997). A área superficial específica(BET), calculada por adsorção de nitrogênio líquido, indicou valores acima de 1000m<sup>2</sup>/g. Isotermas de adsorção do tipo IV característica de materiais mesoporosos também são apresentadas. Pela análise de difração de raios X (DRX), é observado a boa organização dos picos característicos do sistema de poros de arranjo hexagonal unidirecional tubular da MCM-41.

**Palavras-chave:** Peneira molecular. Mesoporos. MCM-41.

**ABSTRACT:** Two types of synthesis of mesoporous material SiMCM-41 and AlMCM-41 were prepared based on the method proposed by Dr. Avelino Corma. The specific superficial area(BET) was calculated through the nitrogen adsorption and it has presented values above 1000 m<sup>2</sup>/g. Adsorption isotherm type IV, which is a characteristic of mesoporous materials, were also present. The good organization of the peaks which are characteristics of the MCM-41 hexagonal unidirectional tubular pores system was observed through the X-rays (DRX) diffraction analysis.

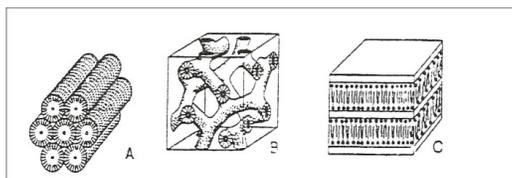
**Keywords:** Molecular sieve. Mesoporous. MCM-41

## Introdução

Vistas de um aspecto histórico, as peneiras moleculares microporosas, em geral, as

zeólitas, eram importantes catalisadores e adsorventes. Mesmo ainda sendo um material utilizado em larga escala, sua utilização, no entanto, estava restrita a processos em que moléculas pequenas estavam envolvidas de-

vido ao tamanho de seus poros, de até cerca de 16Å (GERCES, 1996). Esse tamanho de poros era suficiente para acomodar um grande número de moléculas pequenas de grande interesse tecnológico. Contudo, a necessidade de materiais que pudessem suportar moléculas grandes, como os hidrocarbonetos de alto peso molecular ou os polímeros, ainda era grande. Essa barreira foi quebrada em 1992 com a descoberta por um grupo de pesquisadores da Mobil Oil Co. (KRESG et al., 1992) de uma família de materiais que possuíam propriedades peculiares em relação à peneiras moleculares sintetizadas até ali. Essa família ficou conhecida como M41S e possuía três membros, como descrito na Figura 1: a MCM-41, que apresentava um arranjo hexagonal de poros; a MCM-48, que possuía um sistema cúbico com seus canais interconectados; e a MCM-50, que possuía característica laminar (BIZ, et al., 1998). Dentre as suas características, a área superficial específica acima de 700 m<sup>2</sup>/g e os tamanhos de poros de 20 a 100 Å, foram os principais elementos inovadores, abrindo, assim, uma nova classe de materiais, as peneiras moleculares mesoporosas.



**Figura 1** - Representação esquemática das estruturas de cristal líquido, (A) MCM-41, (B) MCM-48 e (C) MCM-50.

Dentre esses membros da família M41S, a MCM-41 é a mais estudada devido à sua estabilidade térmica e à sua facilidade de síntese. A SiMCM-41 possui uma acidez limitada, sendo muito utilizada para imobilização enzimática na produção de biodiesel (RIGHT et al., 2001). A AIMCM-41, devido à sua deficiência de carga, o que faz com que sua acidez seja controlável pela relação Si/Al, é

amplamente utilizada como catalisador para craqueamento e seletividade de C16 em olefinas mais leves, tipo C4 (ROOS et al, 1994). Na preparação da MCM-41 utilizam-se basicamente três ingredientes principais: um solvente, geralmente uma base, uma fonte de sílica, onde também podem ser utilizadas fontes alternativas de silício (SCHWANKE et al., 2010; SILVA, 2009) e o agente direcionador da estrutura, o surfactante, que é peça chave para a formação desse material (FASOLO, 2006).

Em virtude disso, este trabalho tem por objetivo a síntese do material tipo SiMCM-41 e AIMCM-41, utilizando os métodos propostos pelo grupo do Prof. Avelino Corma (VILLALBA, 1997)

## Experimental

### Síntese dos Materiais Tipo SiMCM-41 e AIMCM-41

Primeiramente, foram preparadas duas soluções, A e B. Na solução A: 5g de surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio (C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>Br), marca Sigma Aldrich, são dissolvidos em 33,5g de água destilada. Para a solução B, sobre 8,65g de uma solução de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH 25%), marca Sigma Aldrich, se dispersam 0,96g de sílica aerosil 200 (Degussa). Adiciona-se a solução A sobre a solução B. Hidrolisam-se mais 4,52g de sílica aerosil 200, permanecendo em agitação por 1 hora. O gel resultante é posto em autoclaves, levado à estufa por 24 horas, a 135°C, formando o material SiMCM-41.

Para a preparação do AIMCM-41, utiliza-se o mesmo método descrito acima, apenas adicionando-se o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (marca Vetec) sobre as duas soluções. Relação, em massa, Si/Al = 13,8. Como fonte de alumínio, foi utilizado o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na sua forma pura.

As amostras foram lavadas com água deionizada, secas em estufa a 110°C por 18 horas e calcinadas em reator de quartzo com fluxo de nitrogênio, o que impede a combustão da matéria orgânica do surfactante, e ar sintético a 550°C por 12 horas.

## Caracterização das Amostras

### Difração de raios X

A difração de raios X se baseia no efeito de difração da radiação X pelos planos do retículo cristalino das amostras. Cada material possui padrões de difração de raios X característicos, os quais podem ser utilizados tanto para identificar a existência de outras formas cristalinas quanto para determinar o grau de pureza ou cristalinidade, como também os parâmetros de célula unitária. As análises por difração de raios X foram realizadas num DIFRAKTOMETER, modelo D5000 (Siemens), utilizando-se filtro de Ni e radiação Cu- $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ).

### Determinação da Área Superficial e Tamanhos de Poro BET

Essa técnica analisa as propriedades texturais dos materiais, área superficial, volume, tamanho, distribuição e geometria do poro. Além disso, também revela a medida de área superficial que está relacionada com a micro, meso e macroporosidade. Para essas medidas foi utilizado o aparelho Quanta Chrome-Nova 1000 series.

## Resultados e discussão

### Análise do Difratoograma de Raios X

As Figuras 2 e 3 apresentam os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas. Esses difratogramas apresentam três picos distintos, com um pico muito forte, corres-

pondente à reflexão d100, e dois picos fracos em reflexões de 110 e 220. Essas reflexões são características, devido à existência de célula unitária hexagonal do material. A ausência de picos em maiores ângulos indica que o material não é cristalino. Entretanto, sabe-se que existe uma rede hexagonal ordenada, que também pode ser observada pela alta intensidade da primeira reflexão 100. Além disso, pode-se concluir que os materiais possuem uma boa estabilidade térmica, já que foram submetidos à calcinação em temperaturas máximas de 550°C, não ocorrendo destruição da sua estrutura. Observa-se também uma menor intensidade dos picos na amostra AlMCM-41, provavelmente associada à presença do alumínio na composição, interferindo nas propriedades da sílica.

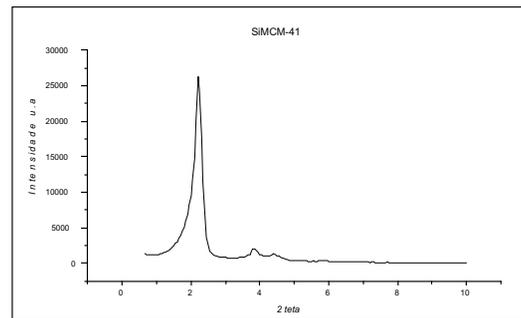


Figura 2 - Difratoograma de raios X da amostra SiMCM-41.

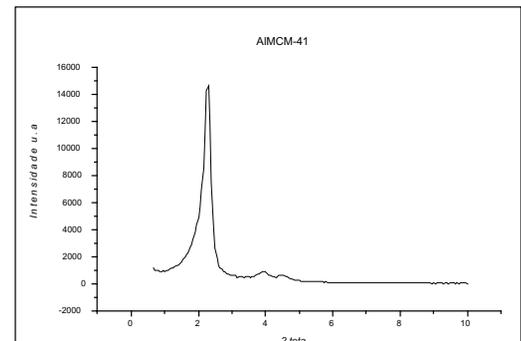


Figura 3 - Difratoograma de raios X da amostra AlMCM-41.

Pela análise de determinação da área superficial e de tamanhos de poro BET, obser-

va-se que os materiais obtiveram isotermas de adsorção/dessorção do tipo IV, características de materiais mesoporosos, como mostrado nas Figuras 4 e 5, em que três regiões distintas são indicadas: Na região I ocorre a adsorção em monocamada sobre a superfície interna e externa dos materiais. Como a área de sua superfície é muito elevada, a adsorção em monocamada requer uma grande quantidade de nitrogênio. Sobre a adsorção monocamada começa, a se desenvolver multicamadas de nitrogênio em pressões relativamente elevadas (região II). Em pressões relativas próximas a 0,37, ocorre um aumento repentino e íngreme da quantidade de nitrogênio que é adsorvido na amostra (região III). Esse aumento é causado pela condensação capilar de nitrogênio dentro dos mesoporos, ficando subitamente preenchidos.

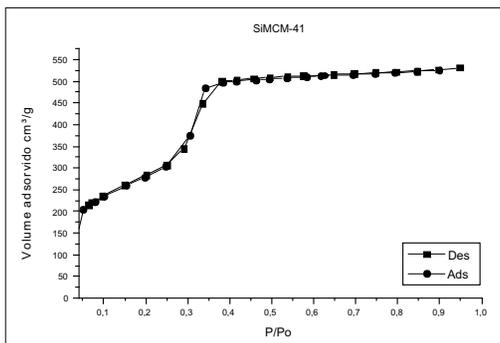


Figura 4 - Isoterma da amostra SiMCM-41.

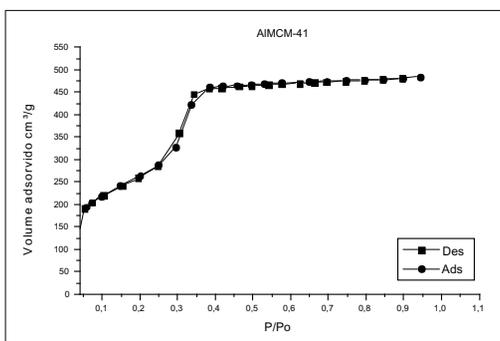


Figura 5 - Isoterma da amostra AlMCM-41

A Tabela 1 indica o comparativo entre as amostras sintetizadas. Observa-se a alta área

superficial específica das amostras, o que é característico de materiais mesoporosos (VILLALBA, 1997). Nota-se, também, em ambas as amostras, uma semelhança entre o valor do diâmetro de poros ( $D_p$ ). Isso ocorre devido a temperatura de síntese e principalmente ao uso do agente direcionador de estrutura, o brometo de hexadeciltrimetilamônio ( $C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+Br^-$ ), no qual o tamanho de poros é controlado pelo tamanho da cadeia alquílica, ambos os fatores sendo semelhantes nas duas sínteses. O parâmetro de rede também foi calculado a partir da expressão  $a_0 = 2d_{100} / 3^{1/2}$ , onde  $d_{100}$  corresponde ao espaçamento do pico de difração (100). A diferença entre o parâmetro de rede  $a_0$  e o diâmetro de poros ( $D_p$ ) resulta na espessura das paredes ( $W_t$ ) dos arranjos hexagonais dos poros, fator que pode interferir na estabilidade do material e na acessibilidade de outras moléculas. Neste caso, não houve diferença significativa entre as amostras sintetizadas. Por meio da análise química, comprova-se que o alumínio está presente na estrutura da amostra AlMCM-41, indicando que a síntese foi realizada com sucesso.

Tabela 1 - Comparativo entre as amostras de MCM-41 sintetizadas.

Amostra	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	$d_{100}$ (nm)	$a_0$ (nm)	$D_p$ (nm)	Vol. BJH (cc/g)	$W_t$ (nm) <sup>a</sup>	An. Quím Al <sup>3+</sup> (mg/g)
SiMCM-41	1086	4,43	5,11	3,2	0,07	1,91	---
AlMCM-41	1020	4,28	4,94	3,2	0,06	1,08	86

## Conclusões

A síntese dos materiais mesoporosos do tipo MCM-41 foi realizada com sucesso. Pela análise dos valores de área superficial específica, diâmetro de poros, isotermas de adsorção e difratogramas de raios X, pôde-se comprovar a presença de mesoporosidade nas amostras SiMCM-41 e AlMCM-41, salientando, assim, o seu grande potencial em processos de adsorção e seletividade.

## AGRADECIMENTOS

À URI - Campus de Erechim, à UFRN e à UFRGS pelas análises de DRX.

## AUTORES

Anderson Joel Schwanke - Aluno do Curso de Química, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões. E-mail: andischwanke@hotmail.com

Christian Wittee - Aluno do Curso de Química, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões.

Francine Bertella - Aluna do Curso de Química, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões.

Sibele Pergher - Professora, Pesquisadora, Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. E-mail: sibelepergher@gmail.com

## REFERÊNCIAS

BIZ, Sophie., OCELLI, Mario, L. **Catal. Rev. Eng.** 40(3), 1998. 399p.

FASOLO, W. V. **Peneiras moleculares MCM-41 apresentando propriedades ácidas obtidas por várias técnicas.** 2006. 54f (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química) UFRRJ – RJ.

GERCES, J. M.; On void fraction and the nature of porous solids. **Advanced materials**, v. 8, p. 434-437, 1996.

KRESG, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J., VARTULI, J. C. & BECK, J. S. **Nature.** 359, 1992. p. 710 - 712.

RIGHT, Paul A., HUMPHREY H.P. Yiu, BOTTING, Nigel P. **Microporous and Mesoporous Materials.** 44-45. Elsevier, 2001, p. 763-768.

ROOS, K.; LIEPOLD, A.; ROSCHETIŁOWSKI, W.; SCHMIDT, R.; KARLSSON A.; STOCKER, M., **Stud. Surf. Sci. Catal.**, 84, p. 389, 1994.

SCHWANKE, Anderson Joel. **Síntese de materiais mesoporosos do tipo MCM-41 utilizando fontes alternativas de silício e alumínio.** 2010. 38f. (Trabalho de Graduação em Química Industrial) – URI Campus de Erechim.

SILVA, Marta Ligia Pereira. **Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e AIMCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e de alumínio.** 2009. 82f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

VILLALBA, Maria Teresa Navarro. **Síntese, caracterización e actividad catalítica del material mesoporoso MCM-41**. 1997. 265f. Memória (Doctor em Ciências Químicas) Universidad Politécnica de Valência – Instituto de Tecnologia Química. Orientada por D. Avelino Corma Canos.