

PENEIRAS MOLECULARES MESOPOROSAS MCM-41: UMA PERSPECTIVA HISTÓRICA, O PAPEL DE CADA REAGENTE NA SÍNTESE E SUA CARACTERIZAÇÃO BÁSICA

MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves:
A historical perspective – the role of reagents and its basic characterization

SCHWANKE, A. J.
PERGHER, S. B. C.

Recebimento: 10/08/2012 – Aceite: 30/10/2012

RESUMO: Este artigo traz informações sobre as peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41. Serão abordados, de uma perspectiva histórica e didática, os mecanismos de síntese propostos, como os reagentes influenciam na síntese e bem como sua caracterização básica. O principal objetivo é fornecer informações relevantes para quem deseja conhecer, sintetizar ou aplicar estes materiais. Resultados já reportados serão mostrados, e, conjuntamente, como cada técnica de caracterização auxilia na discussão.

Palavras-chave: MCM-41. Mesoporous. Peneiras Moleculares.

ABSTRACT: This paper presents information of MCM-41 mesoporous molecular sieves. It will be discussed, from a historical perspective and didactic, the proposed mechanisms, how the reagents affect the synthesis as well as their basic characterization. The main objective is to provide relevant information for those who want to learn, synthesize or apply these materials. Results are shown reported as well as each characterization technique supports the discussion.

Keywords: MCM-41. Mesoporous. Molecular Sieves.

Introdução

Em 1992, uma grande barreira foi quebrada na síntese de materiais estruturados. Tratava-se da família de materiais chamada M41S, criada pelo grupo da Mobil Oil Co. Os membros desta família foram chamados de MCM-41, MCM-48 e MCM-50 (BECK et al., 1992; KRESGE et al., 1992). Consideradas como peneiras moleculares mesoporosas, estes materiais possuem áreas específicas de até $1400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, com poros cilíndricos de estreita distribuição, na faixa de 15 a 120 \AA . O poro de cada um dos materiais é formado pelo direcionador de estrutura, que rege a formação do material com diferentes formatos de poros. Assim, como mostrado na Figura 1, as estruturas destes materiais são:

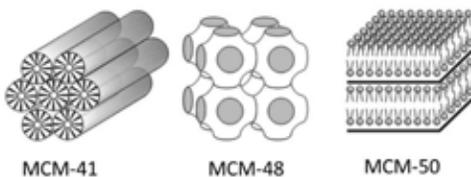


Figura 1 - Família de materiais M41S.
Fonte: Adaptada da literatura (MASCARENHAS et al., 2001)

MCM-41, hexagonal, com grupo de simetria espacial $P6mm$ e sistema unidirecional de poros;

MCM-48, cúbica, com grupo de simetria espacial $Ia3d$, com poros interconectados em sistema tridimensional;

MCM-50, lamelar, sem grupo espacial de simetria, constituída de camadas de sílica na presença de camadas duplas de surfactante na região intragaleria;

Observa-se que, mesmo passados vinte anos após sua descoberta, em específico,

a MCM-41, sua importância em diversas áreas da pesquisa ainda é grande. Isto pode ser comprovado na Figura 2 que mostra o crescente número de publicações desde a sua descoberta até o presente momento e o número de citações. Ressalta-se também a abertura de um novo campo para a síntese de novos materiais que possuíssem suas bases fundamentadas nas interações surfactante-sílica semelhantes aos materiais M41S, como exemplo os materiais HMS (TANEV et al., 1995), MSU (BAGSHAW et al., 1995), aluminas mesoporosas (SA et al., 1999), entre outros.

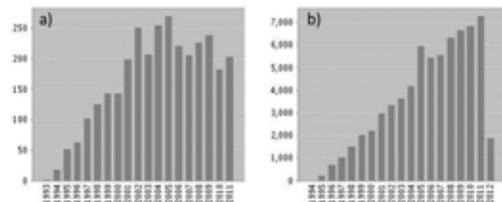


Figura 2 - Número de publicações relacionadas à MCM-41 (a) e citações sobre a mesma (b).

Fonte: WEB OF SCIENCE®

Esta invenção atraiu um grande interesse por diversos pesquisadores no sentido de compreender a formação destes materiais. O que se verá no presente trabalho é uma perspectiva histórica dos esforços de diversos grupos, que com suas pesquisas, auxiliaram nos conhecimentos que temos hoje sobre estes materiais, e que nos fazem entender a formação de outros posteriormente sintetizados. Conjuntamente, uma atenção será dada no papel de cada reagente na síntese e nas técnicas básicas de caracterização. O objetivo do trabalho é fornecer uma revisão sobre os modelos propostos de formação destes materiais, de uma perspectiva histórica, o papel que cada reagente na síntese e como as técnicas básicas de caracterização auxiliaram a comprovar estes materiais.

Os mecanismos de síntese propostos

O primeiro mecanismo de formação para esta família de materiais M41S foi denominado mecanismo LCT “*liquid-crystal templating*”, proposto pelo próprio grupo de pesquisadores da Mobil (BECK et al., 1992). Este mecanismo se baseia na semelhança entre a morfologia destes novos materiais com as fases de cristais líquidos já reportadas (MITCHELL et al., 1975). A Figura 3 apresenta as duas possíveis rotas propostas. Na rota 1, as moléculas de surfactante se organizam previamente em um cristal líquido onde as espécies inorgânicas penetram a região do solvente balanceando as superfícies hidrofílicas das micelas, onde, por exemplo, a fase hexagonal H1, que serve de modelo para a formação da MCM-41, é formada. Alternativamente os autores, também, propõem uma segunda rota, chamada “*silicate anion initiated*”, onde as espécies silicato participam junto com o surfactante na formação da estrutura. A segunda rota posteriormente foi apontada pelos inventores e outros grupos (FIROUZI et al., 1997) como sendo a mais provável e posteriormente será discutida com maior ênfase.

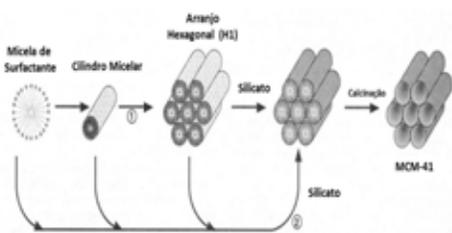


Figura 3 - Mecanismo LCT “*Liquid Crystal Templating*”(1) e “*silicate anion initiated*”(2) proposto para a formação dos materiais mesoporosos, em exemplo, a MCM-41.

Fonte: (BECK et al., 1992)

Um ano depois, Chen e colaboradores (CHEN et al., 1993), analisando o meca-

nismo de síntese da MCM-41 por difração de raios-X, análise termogravimétrica e espectroscopia de MAS-RMN de ^{29}Si e ^{14}N *in situ*, concluíram que a fase de cristal líquido H1 não está presente durante a formação do material. Por base em seus resultados, postularam que, inicialmente, as moléculas de surfactante se agregam, formando micelas cilíndricas que interagem com os oligômeros de silício. Assim, as micelas de surfactante, por sucessivas condensações, se organizam em uma fase hexagonal, como observado na Figura 4.

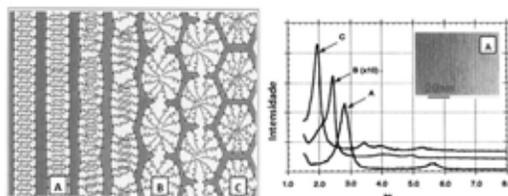


Figura 4 - Postulados de Chen sobre a formação dos materiais mesoporosos tipo MCM-41. Fonte: (CHEN et al., 1993)

Neste mesmo ano, o grupo de Stucky (MONNIER et al., 1993) apresentaram um modelo para explicar a morfologia e a formação da mesoestruturas de surfactante-silicato. Neste modelo, o sistema surfactante-silicato parte de uma fase lamelar para uma mesofase hexagonal, como visto na Figura 5. Considerando a química do surfactante e do silicato, os autores afirmam que três fenômenos em conjunto são cruciais para a formação destas mesofases. São estes:

1. Ligações multidentadas dos oligômeros de sílica;
2. Polimerização preferencial dos silicatos na interface surfactante-silicato;
3. Densidade de carga correspondente através da interface.

Assim, os pequenos oligômeros de sílica (região cinza) atuam como ligantes mul-

tidentadosos, os quais, por apresentarem uma densidade de carga suficientemente alta, permitem uma configuração lamelar ao surfactante (A). Quando a polimerização da sílica ocorre, a densidade de carga dos poliânions é diminuída, aumentando o tamanho da área do grupo cabeça do surfactante (B), contribuindo para a formação da mesofase hexagonal (C).

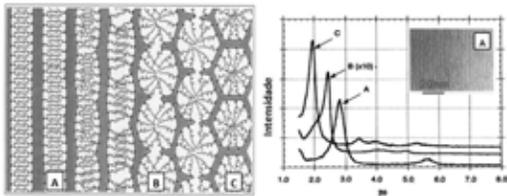


Figura 5 - Mecanismo cooperativo de formação proposto por Stucky e colaboradores (à esquerda) e DRX das fases encontradas na etapa de formação (à direita).

Fonte: adaptado da literatura (MONNIER et al., 1993)

Em um trabalho posterior, publicado em 1995 (STUCKY et al., 1995), Stucky e colaboradores complementam o seu mecanismo reportado em 1993. Como observado na Figura 6, Stucky postula que, dependendo da concentração de surfactante, o precursor orgânico inicial, que consiste em micelas cilíndricas ou esféricas estão em equilíbrio dinâmico com as moléculas de surfactante simples (A). Imediatamente após a adição da fonte de sílica, as espécies iônicas de silicato carregadas são trocadas por íons OH^- ou Br^- formando pares iônicos tipo surfactante-silicato (B). Este processo vem acompanhado da dissociação dos agregados micelares orgânicos iniciais e a agregação dos pares iônicos em uma nova mesofase. Interações multidentadas dos oligômeros de silício com as moléculas de surfactante (C), levando em consideração a blindagem da repulsão eletrostática das camadas duplas entre os agregados, podem induzir uma transformação da fase lamelar para mesofase hexagonal, como já mostrado na Figura 5.

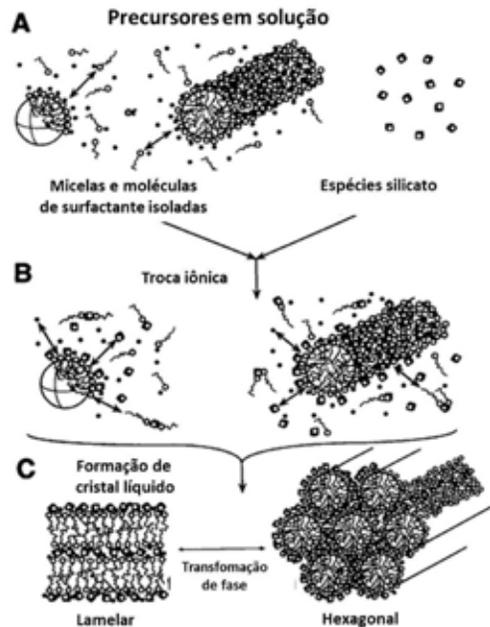


Figura 6 - Mecanismo complementado por Stucky em 1995.

Fonte: (FIROUZI et al., 1995)

Um estudo mais rigoroso sobre o possível mecanismo de formação desta família foi realizado por Huo e colaboradores, (HUO et al., 1994) o qual é considerado o mais aceito para a formação dos materiais mesoporosos. Neste trabalho foi possível obter a fase hexagonal MCM-41 empregando as seguintes condições:

1. Com C_{16}TABr , C_{16}TAOH ou C_{16}TACl trabalhando em concentrações muito abaixo das concentrações de cristal líquido (0,5 - 1% em peso);
2. Com $\text{C}_{12}\text{TMAOH}$ e $\text{C}_{12}\text{TMACl}$, surfactantes de cadeia curta que não se agregam em água formando micelas;
3. Em temperaturas acima de 70°C as quais as micelas cilíndricas são instáveis.

Huo sugere que antes da adição dos precursores inorgânicos no gel de síntese, não é necessária para formação de uma estrutura de

crystal líquido, ou micelas cilíndricas, sobre a qual se realiza a nucleação e o crescimento da mesoestrutura inorgânica. Além disto, sugere que a adição de espécies inorgânicas em agregados micelares de moléculas orgânicas produz uma reorganização que dá lugar a novas morfologias que dependem das interações eletrostáticas e estéricas entre as espécies orgânicas e inorgânicas.

Dependendo do tipo de surfactante (aniônico ou catiônico) e da espécie inorgânica, e com base no mecanismo exposto, os autores propõem quatro vias de formação envolvendo tanto os silicatos quanto uma variedade de outros íons inorgânicos. Os surfactantes foram agrupados de acordo com a carga do seu grupo cabeça: catiônicos (S^+) e aniônicos (S^-). As espécies inorgânicas positivamente (I^+) ou negativamente (I^-) carregadas (Si, Al, Mg, Fe, etc). As rotas são mostradas abaixo, e suas diferentes fases encontradas podem ser observadas na Figura 7.

- Rota 1. (S^+I^-):** os surfactantes catiônicos (S^+) são empregados como direcionadores de estrutura para as espécies inorgânicas (I^-). Esta é rota de síntese para a MCM-41 e MCM-48.
- Rota 2. (S^-I^+):** os surfactantes aniônicos (S^-) são usados como direcionador de estrutura de espécies inorgânicas carregadas (I^+)
- Rota 3 ($S^+X^-I^+$):** surfactantes catiônicos (S^+) e as espécies inorgânicas catiônicas (I^+) são auxiliadas por contra-íons ($X^- = Cl^-$ ou Br^-) de carga oposta. Por meio desta rota foi possível sintetizar a MCM-41 em condições fortemente ácidas (HCl ou HBr 5 a 10 mol.L⁻¹)
- Rota 4 ($S^-M^+I^-$):** as espécies surfactante e inorgânicas são aniônicas e os contra-íons positivos ($M^+ = Na^+$ ou K^+) cooperam na formação da estrutura.

5. Rota 5 (S^0I^0): Proposta posteriormente por Tanev onde micelas de aminas primárias neutras (S^0) e precursores inorgânicos neutros (I^0) são auto-agrupados por pontes de hidrogênio. Este mecanismo explica a formação dos sólidos HMS e MSU (TANEV et al., 1995, BAGSHAW et al., 1995). Outra peculiaridade é sua fácil extração do surfactante, já que não ocorrem interações fortes entre o surfactante e a estrutura.

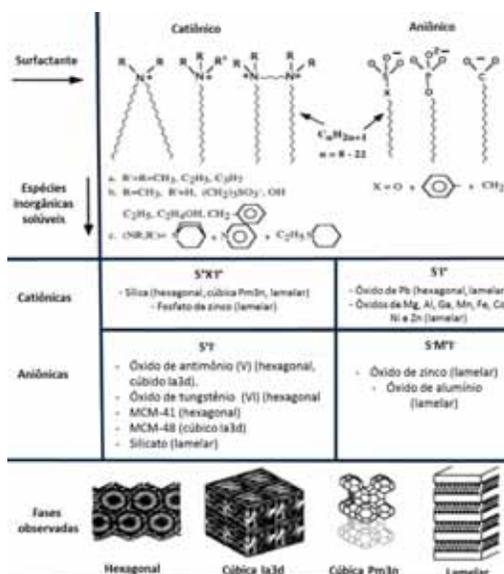


Figura 7 - Tipos de surfactante empregados, espécies inorgânicas solúveis empregadas e fases observadas. Fonte: adaptado da literatura (HUO et al., 1994).

O papel de cada reagente na síntese

Para o procedimento de síntese dos materiais tipo M41S, geralmente, quatro reagentes são essenciais, uma fonte de sílica, um agente mineralizante, um solvente, e o direcionador de estrutura, considerado como peça chave para a formação dos materiais mesoporosos. Assim, a compreensão sobre o papel que cada reagente desempenha é sobre tudo necessário

antes da etapa de síntese. Abaixo, é descrito o papel que cada reagente desempenha para a formação destes materiais.

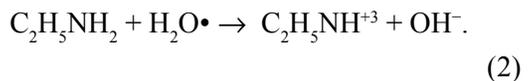
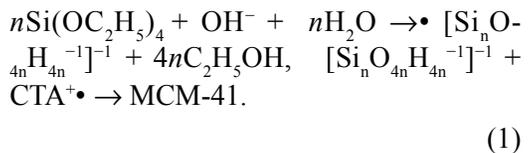
Fonte de sílica

São as unidades de construção das paredes do material mesoporoso. A sua forma de conexão entre si está diretamente relacionada à estabilidade térmica e mecânica do material. Várias fontes de sílica podem ser utilizadas para a síntese da MCM-41, dentre as comerciais, sílica pirolizada (CORMA et al., 1994), silicato de sódio (KIM. et al., 1995), ortosilicato de tetraetila (TEOS) (CHENG et al., 2000) são as mais empregadas. Com o objetivo de reduzir custos, ou para o emprego em processos que não necessitam de tanta pureza, fontes alternativas de sílica também podem ser empregadas como metacaulim (WANG et al., 2009), cinzas de carvão (MISRAN et al., 2007), cinza da casca de arroz (SIRILUK; YUTTAPONG, 2005), diatomita e pucimita (SANHUEZA et al., 2006), dentre outras.

Agentes mineralizantes:

Sua função é mineralizar as matérias primas de sílica em espécies solúveis. Assim, essas morfologias são capazes de se associarem com as moléculas de surfactante formando mesofases periódicas. Estes podem ser básicos, ácidos e em meio fluorídrico. Geralmente NaOH (CAI et al., 1999), (LIN et al., 1999) e TMAOH – hidróxido de tetrametilamônio (KRESGE et al., 1992), (BECK et al., 1992) são os mais empregados, este último, além de fornecer hidroxilas para o meio reacional, o seu cátion orgânico coopera na formação das unidades básicas de construção da sílica. Lin e colaboradores (LIN, et al., 1999) estudaram a presença de outros agentes mineralizantes, bases fracas, como metilamina, dimetilamina, etilamina e dietilamina em água, constatando a formação de materiais tipo MCM-41 com maiores áreas

específicas e estabilidade hidrotérmica, se comparados à síntese empregando NaOH como agente mineralizador, isto porque os álcalis consumidos na reação, Eq. 1, da base com o TEOS, são parcialmente reabastecidos pelo deslocamento do equilíbrio para a formação de $-OH$, Eq. 2, e o pH é mantido. Sob estas condições, os íons silicato formadores das paredes da MCM-41 podem se polimerizar com um maior grau de uniformidade.



O meio ácido também pode atuar como agente mineralizante. Dois anos após a descoberta dos materiais M41S, Huo e colaboradores (HUO et al., 1994) reportaram um novo mecanismo de formação para os materiais M41S. Neste estudo, condições fortemente ácidas foram empregadas para a síntese da MCM-41, nelas, HCl e HBr em concentrações de 5 a 9 mol.L⁻¹ eram adicionadas aos reagentes TEOS, surfactante e água. Observou-se que áreas específicas, valores de parâmetros de células e variação da cadeia carbônica dos materiais obtidos muito se assemelham à síntese empregando condições básicas.

Silva em 1996 (SILVA et al., 1996) estudou a síntese da MCM-41 em meio fluorídrico empregando como reagentes: silicato de sódio, surfactante e água. Pelas técnicas de adsorção de N₂ e difratometria de Raios-X comprovou-se a alta ordenação mesoporosa combinado com elevada área específica entre 1000 e 1100 m².g⁻¹.

Direcionador de estrutura

Também chamado de surfactante, é o reagente de destaque na síntese destes materiais. São moléculas anfílicas, ou seja, tem a capacidade de interagir duplamente e controlar o tamanho do poro desejado. O surfactante contém um grupo hidrofílico cabeça, carregado positivamente, também chamado de “head group”, e uma cauda carregada negativamente, “tail group”, solúvel em solventes apolares e parcialmente solúvel em água, Figura 8, à direita. Os surfactantes se dissolvem em água, a partir de uma concentração chamada concentração micelar crítica 1 (CMC_1). Constituída de 50 a 120 monômeros, estas micelas se formam a partir uma determinada solubilidade em conjunto com uma temperatura específica, denominada “temperatura de Kraff”, a qual o surfactante é suficientemente solúvel para formar micelas (MURRAY et al., 1935). Em função do solvente, estas micelas podem se comportar de forma normal ou inversa. Quando o solvente é água, os grupos hidrofóbicos se orientam para o interior da micela enquanto que o grupo hidrofílico se situa na parte externa onde permanece hidratado. O contrário ocorre quando se dissolve o surfactante em um solvente não polar, como óleo (PRESS, 1991), como observado na Figura 8, à esquerda.

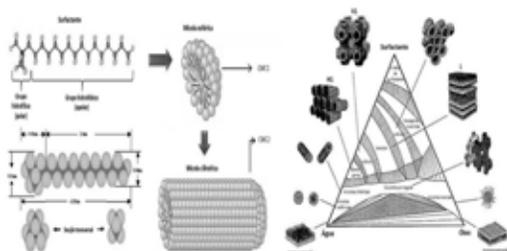


Figura 8 - À Esquerda, estrutura do surfactante e a formação de micelas esféricas e cilíndricas nas concentrações micelares críticas 1 e 2 respectivamente. À direita, diagrama ternário do surfactante em sistema óleo-água. Fonte: adaptado da literatura (HE et al., 2006; PRESS, 1991).

Como visto acima, as micelas podem se agregar em esferas, cilindros ou em forma de bicamadas ou lamelas. Esta tendência do surfactante pode ser definida pelo parâmetro de empacotamento local efetivo g , apresentada por Israelachvili em 1976 (MITCHELL et al., 1975) e pode ser considerada como um dos primeiros esforços de explicar a estrutura do produto e as transformações de fases. Este parâmetro de empacotamento g depende da geometria molecular do surfactante, do tamanho da cadeia hidrofóbica e do tamanho do grupo polar da cabeça ($g = V/a_0l$), como observado na Figura 9.

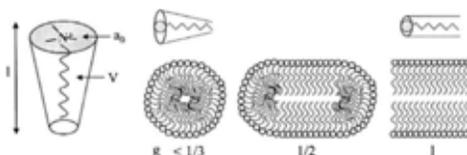


Figura 9 - Parâmetros de empacotamento g . Fonte: adaptado da literatura (MEYNEN et al., 2009).

Onde: V = Volume efetivo da cadeia hidrofóbica, a_0 = área média do grupo hidrofílico da cabeça,

l = comprimento crítico da cadeia hidrofóbica ou a energia elástica de curvatura. Assim:

- Se o $g < 1/3$ o surfactante forma micelas esféricas
- Se o $1/3 < g < 1/2$ são formadas micelas cilíndricas
- Se o $1/2 < g < 1$ é formada bicamadas ou lamelas

Vimos que a partir de uma determinada concentração, micelas são formadas (CMC_1). Acima desta concentração, na concentração micelar crítica 2 (CMC_2), as micelas formam estruturas conhecidas como cristais líquidos. Existem, principalmente, três tipos de

estruturas: hexagonal (H1), cúbica (V1) e bicamada ou lamelar (L), Figura 3. Assim, se compararmos as fases mesoporosas MCM-41, MCM-48 e MCM-50 indicadas na Figura 1 com a morfologia das estruturas de cristais líquidos, cúbica, hexagonal e lamelar, da Figura 3, sugere-se que a formação dos sólidos mesoporosos deve ser similar ao dos cristais líquidos. Justamente por esta semelhança, o grupo criador da família M41S propôs, em 1992, o mecanismo de formação destes materiais chamado LCT – “*Liquid Crystal Templating*” (BECK et al., 1992) e que, posteriormente, foi rebatido por outros pesquisadores, como já exemplificado anteriormente.

A adição de moléculas apolares como o mesitileno (1, 3, 5 trimetilbenzeno) também auxilia na expansão do tamanho de poros. Isto porque as moléculas de mesitileno procuram o extremo da região mais hidrofóbica da cauda, aumentando o diâmetro de poros até 120 Å (KRESGE et al., 1992)

Adição de heteroátomos

A MCM-41 na sua forma pura, silícica, possui uma rede neutra. Quando um átomo de silício, de estado de oxidação +4 é substituído por outro átomo, por exemplo, o alumínio, de estado de oxidação +3 é gerado uma carga residual negativa na rede que pode ser neutralizada por contra-íons, desta forma, dependendo a fonte de heteroátomos utilizada, diferentes tipos de reações são favorecidas. Como principais, a incorporação de alumínio na estrutura para a adsorção de corantes catiônicos (EFTEKHARI et al., 2010) e na degradação de plásticos (JEON et al., 2007). Reações de hidroxilação catalítica com heteroátomos de V, Cr, Mo e Mn (ZHANG et al., 1996). Ti-MCM-41 é aplicada na fotocatalise heterogênea (LUO et al., 2002) Catalisadores de Fe, Co e Ni suportados para reações de oxidação de hidrocarbonetos (PARVULESCU; SU, 2001). A MCM-41 pura sílica é uti-

lizada como suporte enzimático, na produção de biodiesel (DIAZ; JR, 1996), Ni-MCM-41 para hidrogenação de óleos vegetais (FILHO et al., 2002), entre outros.

Caracterização

A seguir, será comentado sobre as principais técnicas de caracterização destes materiais.

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 cristalino 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. A difração de raios-X é a técnica mais empregada para a investigação da formação dos materiais mesoporosos, além de outros materiais porosos. Quando se fala de materiais tipo MCM-41, o conceito de cristalinidade não pode ser utilizado, como nas zeólitas, isto porque suas paredes são de sílica amorfa, Figura 10b. A ausência de picos em maiores ângulos indica que o material não é cristalino, entretanto, sabe-se que existe uma rede hexagonal ordenada, onde um poro é rodeado por outros seis, gerando as reflexões características da MCM-41, como observado na Figura 10a. Assim, a difração de raios-X mostra, de forma rápida, informações sobre o grau de organização do material, e com auxílio da lei de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$), a distância entre os planos d_{100} , correspondentes ao centro de cada poro, como observado na Figura 10b. Por meio da distância d_{100} , calcula-se o parâmetro de rede $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$. Subtraindo o diâmetro de poros D_p , calculado pelo mé-

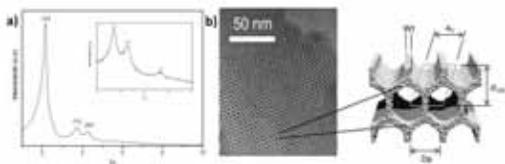


Figura 10 - DRX característico de materiais tipo MCM-41 (a). MET, paredes da MCM-41, distâncias interplanares, parâmetros de rede a_0 e espessura da parede Wt (b).
Fonte: Adaptado da literatura (SCHWANKE et al., 2010; MEYNEN et al., 2009).

Isotermas de adsorção de N_2

A caracterização textural de sólidos porosos, como volume, tamanho e geometria pode ser realizada adsorvendo moléculas sondas, como N_2 , Ar, CO_2 , He. Dentre estas, o N_2 em temperaturas de $-196\text{ }^\circ\text{C}$, para materiais mesoporosos, ainda é o mais amplamente utilizado (VILLAR-RODIL et al., 2002). Além disso, a técnica também revela a medida de área específica, relacionada à micro, meso e macroporosidade. A MCM-41, mostrada na Figura 11 possui área específica de $1080\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e possui uma isoterma do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC (IUPAC, 1985), esta isoterma é característica de materiais mesoporosos com ciclos de adsorção em multicamada. Nela, se observa regiões distintas, indicadas na Figura 6:

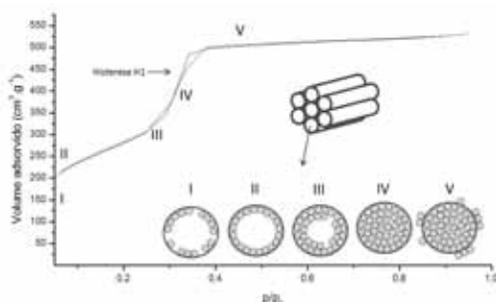


Figura 11 - Isotherma de adsorção e dessorção de N_2 da MCM-41.
Fonte: Adaptado da literatura (SCHWANKE et al., 2010)

- **Região I** – Moléculas de nitrogênio vão sendo adsorvidas na superfície do material.

- **Região II** – Formação da monocamada. Neste ponto, a área específica pode ser calculada pela equação de BET = $n_m \cdot A \cdot NA \cdot 10^{-18}\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Onde: n_m = número de moléculas adsorvidas que formam a monocamada. A é a área da secção transversal da molécula gasosa de $N_2 = 0,162\text{ nm}^2$. NA é o número de Avogadro.
- **Região III** – Sobre a monocamada, multicamadas vão se desenvolvendo.
- **Região IV** – Aumento repentino íngreme da quantidade de nitrogênio adsorvido, chamada de zona de condensação capilar, onde os poros ficam totalmente preenchidos.
- **Região V** – O poro é saturado e uma pequena quantidade é adsorvida nas paredes externas. Pelo volume adsorvido em pressões relativas $p/p_0 \sim 0,95-0,99$ pode-se calcular o volume total de poros, pela equação: $V_{\text{total}} = 1,54 \times 10^{-3} \cdot V_{\text{ads}}$.

A histerese, fenômeno resultante a partir da diferença entre os mecanismos de condensação e evaporação, também é uma característica importante que nos dá informações sobre a geometria do poro. Na MCM-41 há a presença de histerese do tipo H1, que é compatível com o tipo A, da classificação de De Boer (DE BOER et al., 1964). Praticamente vertical à esquerda da curva de adsorção, ela ocorre devido ao material possuir uma estreita distribuição de tamanho de poros do tipo cilíndricos e com partículas de formato esférico.

A distribuição do tamanho de mesoporos ou diâmetro de poros D_p , pode ser calculada por meio do método BJH (BARRET – JOYNER - HALENDA, 1951). Assumindo que todos os poros são de formato cilíndrico, este método se baseia na equação de Kelvin predizendo a formação de N_2 líquido no estágio de condensação capilar. Para a amostra da

isoterma da Figura 11 o diâmetro de poros calculado foi de 3.2 nm.

Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode-se analisar a morfologia do material e as aglomerações de partícula em uma escala de até cerca de 10 nm. A Figura 12 mostra uma micrografia de uma MCM-41 sintetizada. Como esta amostra é puramente silícica, não condutora, sua superfície foi recoberta com uma fina camada de ouro para que as imagens obtidas no microscópio não ficassem turvas. Nesta figura é observado que a amostra padrão sintetizada MCM-41 exibe partículas com tamanhos de 50 μm e partículas com tamanhos de 7 μm em maior quantidade.

Já a microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica de análise mais poderosa que a microscopia de varredura. Isto porque o feixe de elétrons atravessa a amostra ultra fina, ao contrário da microscopia de varredura onde elétrons secundários e retroespalhados são gerados, e esta interação dos elétrons através da amostra forma uma imagem que é ampliada e focada em um dispositivo de imagem. A Figura 10b mostra uma micrografia de transmissão da MCM-41. Observa-se que um poro é rodeado de mais seis, de formato hexagonal, semelhante a uma colmeia de abelhas. Por esta técnica observa-se a ordenação do material, a estimativa do tamanho de poros e da espessura das paredes.

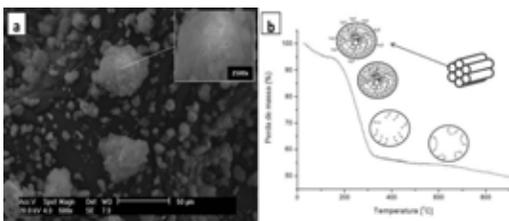


Figura 12 - MEV e curva termogravimétrica da MCM-41. Fonte: adaptado da literatura (SCHWANKE et al., 2012; SCHWANKE et al., 2011)

Análise termogravimétrica

Termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. A MCM-41 possui três perdas de massas características. Como observado na Figura 12, em temperaturas de 25 a 134°C ocorre a dessorção da água fisicamente adsorvida. Em temperaturas de 134 a 345°C ocorre a decomposição do surfactante. Em temperaturas superiores a 345 °C ocorre a perda de massa devido a desidroxilação dos grupos silanóis presentes na rede. Estes dados estão de acordo com a literatura (MELO et al., 1999).

Conclusão

Os materiais da família M41S, e em específico a MCM-41, foram um marco na síntese de materiais mesoestruturados. Os grandes esforços no sentido de compreender a sua formação realizados no passado nos auxiliam ainda hoje no entendimento no desenvolvimento de outros materiais mesoporosos que possuam interações entre o direcionador de estrutura e as unidades de construção. Sabe-se que o número de novos materiais mesoporosos continua crescendo, por isso, a compreensão do papel de cada reagente na síntese também é importante para o controle das características desejadas no material final, bem como as técnicas básicas de caracterização que auxiliam a entender a organização e a forma que o material se encontra.

AGRADECIMENTOS

A Capes pela bolsa concedida, ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFRN e a URI Campus – Erechim pela infra-estrutura.

AUTORES

Anderson Joel Schwanke - Aluno de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Matérias, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Campus Universitário Lagoa Nova. E-mail: anderson-js@live.com

Sibele Berenice Castellã Pergher - Professora, Pesquisadora, Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Campus Universitário Lagoa Nova. E-mail: siblepergher@gmail.com

REFERÊNCIAS

BAGSHAW, S. A.; PROUZET, E.; PINNAVAIA, T. J. Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants. **Science (New York, N.Y.)**, v. 269, n. 5228, p. 1242-4, 1995.

BARRET, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **J. Am. Chem. Soc.** 73, 373-380, 1951.

BECK, J.S.; SCHMITT, K. D.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKERT, J. L. New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. **J. Am. Chem. Soc.** n. 14, p. 10834-10843, 1992.

CAI, Q.; LIN, W.-Y.; XIAO, F.-S. et al. The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 32, n. 1-2, p. 1-15, 1999.

CHEN, C.-YAN; BURKETT, S. L.; LI, H.-XIN; DAVIS, M. E. Studies on mesoporous materials II. Synthesis mechanism of MCM-41. **Synthesis**, v. 2, p. 0-7, 1993.

CHENG, C.-FENG; LUAN, Z. The Role of Surfactant Micelles in the Synthesis of the Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. **Society**, n. 23, p. 2815-2819, 2000.

CORMA, A.; NAVARRO, M. T.; PARIENTE, J. P. Synthesis of an Ultralarge Pore Titanium Silicate Isomorphous to MCM-41 and its Application as a Catalyst for Selective Oxidation of Hydrocarbons. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, p. 40-41, 1994.

DE BOER, J. H.; LIPPENS, B. C. Studies on pore system in catalysis II. The shape of pores in aluminium oxide systems. **Journal of Catalysis**. v.3, p.38-43, 1964.

DIAZ, J. F.; JR, K. J. B. Enzyme immobilization in MCM-41 molecular sieve. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 77, n. 138, 1996.

- EFTEKHARI, S.; HABIBI-YANGJEH, A.; SOHRABNEZHAD, S. Application of AlMCM-41 for competitive adsorption of methylene blue and rhodamine B: Thermodynamic and kinetic studies. **Journal of hazardous materials**, v. 178, n. 1-3, p. 349-55, 2010. Elsevier B.V.
- FILHO, G. N. R.; LIMA R. P.; BATISTA P. R. S.; ZAMIAN J. R.; ANDRADE G. M.S. **Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise/ 3º Mercocat**. v.1, 225-229p, 2005.
- FIROUZI, A.; KUMAR, D.; BULL, L. M. et al. Cooperative organization of inorganic-surfactant and biomimetic assemblies. **Science (New York, N.Y.)**, v. 267, n. 5201, p. 1138-43, 1995.
- HE, H.; FROST, R. L.; BOSTROM, T. et al. Changes in the morphology of organoclays with HDTMA+ surfactant loading. **Applied Clay Science**, v. 31, n. 3-4, p. 262-271, 2006.
- HUO, QISHENG; MARGOLESE, D. I.; CIESLA, U.; DEMUTH, D. G.; FENG, P.; GIER, I. T. E.; SIEGER, PETER; FIROUZI, S. A.; CHMELKA, BRADLEY F.; SCHUTH, F.; J, G. D. S. Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Arrays. **Chem. Mater.** n. 8, p. 1176-1191, 1994a.
- IUPAC RECOMMENDATIONS. **Pure and Applied. Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- JEON, J.-KI; PARK, Y.-KWON; KIM, S. et al. Catalytic Degradation of Polyethylene by Al-MCM-41 : Comparison of Post-Synthetic Metal Grafting and Direct Sol-Gel Synthesis Methods. **J. Ind. Eng. Chem**, v. 13, n. 2, p. 176-181, 2007.
- KIM, J. M.; KWAK, J. H.; JUN, S.; RYOO, R. Ion Exchange and Thermal Stability of MCM-41. **Zeolites**, p. 16742-16747, 1995.
- 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, n. 6397, p. 710-712, 1992.
- LIN, W.; CAI, Q.; PANG, W.; YUE, Y.; ZOU, B. New mineralization agents for the synthesis of MCM-41. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 33, n. 1-3, p. 187-196, 1999.
- LUO, Y.; LU, G. Z.; GUO, Y. L.; WANG, Y. S. Study on Ti-MCM-41 zeolites prepared with inorganic Ti sources: Synthesis, characterization and catalysis. **Catalysis Communications**, v. 3, n. 3, p. 129-134, 2002.
- MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras moleculares mesoporosas - Seleccionando as moléculas por seu tamanho. **Química Nova**. Maio, p. 25-34, 2001.
- MELO, R. A. A.; GIOTTO, M. V.; ROCHA, J.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. MCM-41 Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesis and Characterization. **Synthesis**, v. 2, n. 3, p. 173-179, 1999.
- MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 125, n. 3, p. 170-223, 2009.
- MISRAN, H.; SINGH, R.; BEGUM, S.; YARMO, M. A. Processing of mesoporous silica materials (MCM-41) from coal fly ash. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 186, n. 1-3, p. 8-13, 2007.
- MITCHELL, D. J.; NINHAM, W.; STUDIES, A.; RESULTS, S. G.; CORRECTIONS, C.; ENERGY, M. F.; MICELLES, E.; CRITERION, L. P.; SHAPES, T. S.-CYLINDER T.; SHAPES, T.; MICELLES, G.; MICELLES, R.-SHAPED. Theory of Self-Assembly of Hydrocarbon Amphiphiles into Micelles and Bilayers. **Energy**, p. 1525-1568, 1975a.

- MONNIER, A.; SCHÜTH, F.; HUO, Q.; et al. Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures. **Science (New York, N.Y.)**, v. 261, n. 5126, p. 1299-303, 1993.
- MURRAY, R. C.; HARTLEY, G. S. Equilibrium between micelles and simple ions, with particular reference to the solubility of long-chain salts. **Transactions of the Faraday Society**, v. 31, p. 183, 1935.
- PARVULESCU, V.; SU, B. Iron, cobalt or nickel substituted MCM-41 molecular sieves for oxidation of hydrocarbons. **Catalysis Today**, v. 69, p. 315-322, 2001.
- PRESS, A. Direct Imaging of Surfactant Micelles, Vesicles, Discs, and Ripple Phase Structures by Cryo-Transmission Electron Microscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.142, n. 1, 1991.
- SA, B.; HASKOURI, J. E.; ALAMO, J. et al. Surfactant-Assisted Synthesis of Mesoporous Alumina Showing Continuously Adjustable Pore Sizes. **Advanced Materials**, p. 379-381, 1999.
- SANHUEZA, V.; LÓPEZ-ESCOBAR, L.; KELM, U.; CID, R. Synthesis of a mesoporous material from two natural sources. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 81, n. 4, p. 614-617, 2006.
- SCHWANKE, A. J.; WITTEE, C. L.; BERTELLA, F.; PERGHER, S. B. C. Síntese e caracterização de materiais mesoporosos do tipo SiMCM-41 e AlMCM-41. **Perspectiva**, v.34, n.127, p.99-104. 2010.
- SCHWANKE, A. J.; WITTEE, C. L.; SILVA, A. O.; MELO, D. M. A.; PERGHER, S. B. C. 16º Congresso Brasileiro de Catálise. Campos do Jordão, SP, 2011.
- SCHWANKE, A. J.; WITTEE, C. L.; SILVA, A. O.; MELO, D. M. A.; PERGHER, S. B. C. Emprego da cinza da casca do arroz como única fonte de sílica na formação de materiais mesoporosos. **Cerâmica**, 2012. Inpress
- SILVA, F. H. P.; PASTORE, H. The syntheses of mesoporous molecular sieves in fluoride medium. **Chem. Commun.**, p. 833-834, 1996.
- SIRILUK, C.; YUTTAPONG, S. Structure of Mesoporous MCM-41 Prepared from Rice Husk Ash. **Symposium A Quarterly Journal In Modern Foreign Literatures**, n. May, p. 23-27, 2005.
- STUCKY, G. D.; FIROUZI, A.; ATEF, F.; OERTLI, A. G.; CHMELKA, B F. Alkaline Lyotropic Silicate-Surfactant Liquid Crystals. **Langmuir**, v. 7863, n. c, p. 3596-3610, 1997.
- TANEV, P. T.; PINNAVAIA, THOMAS J. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves. **Science (New York, N.Y.)**, v. 267, n. 5199, p. 865-7, 1995.
- VILLAR-RODIL, S.; DENOYEL, R.; ROUQUEROL, J.; MARTÍNEZ-ALONSO, A; TASCÓN, J. M. D. Porous texture evolution in Nomex-derived activated carbon fibers. **Journal of colloid and interface science**, v. 252, n. 1, p. 169-76, 2002.
- WANG, G.; WANG, Y.; LIU, Y. et al. Synthesis of highly regular mesoporous Al-MCM-41 from metakaolin. **Applied Clay Science**, v. 44, n. 1-2, p. 185-188, 2009. Elsevier B.V.
- WEB OF SCIENCE®. Página da web. Disponível em: http://thomsonreuters.com/products_services/science/science_products/a-z/web_of_science/. Acesso em: 29 jun. 2012
- ZHANG, W.; WANG, J.; TANEV, P. T.; PINNAVAIA, THOMAS J. Catalytic hydroxylation of benzene over transition-metal substituted hexagonal mesoporous silicas. **Chem. Commun.** p. 979-980, 1996.

