



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE

CAMPUS DE CUITÉ

**ESTUDO CINÉTICO DA REMOÇÃO DE DIRECIONADORES ESTRUTURAIS A
PARTIR DA PENEIRA MOLECULAR TIPO MCM-41**

CUITÉ – PB

2011

MANOEL MARCELINO DA SILVA

**ESTUDO CINÉTICO DA REMOÇÃO DE DIRECIONADORES ESTRUTURAIS A
PARTIR DA PENEIRA MOLECULAR TIPO MCM-41**

Monografia apresentada ao Curso de
Química da Universidade Federal de
Campina Grande, como requisito
parcial para a obtenção do Grau de
licenciado em Química.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Joana Maria de Farias Barros

CUITÉ – PB

2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA NA FONTE
Responsabilidade Jesiel Ferreira Gomes – CRB 15 – 256

S586e Silva, Manoel Marcelino da.

Estudo cinético da remoção de direcionadores estruturais a partir da peneira molecular tipo MCM - 41. / Manoel Marcelino da Silva – Cuité: CES, 2011.

60 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Química) – Centro de Educação e Saúde / UFCG, 2011.

Orientadora: Joana Maria de Farias Barros.

1. Energia de ativação. 2. Síntese hidrotérmica. 3. MCM - 41. I. Título.

CDU 621.43.068.2

MANOEL MARCELINO DA SILVA

**ESTUDO CINÉTICO DA REMOÇÃO DE DIRECIONADORES ESTRUTURAIS A
PARTIR DA PENEIRA MOLECULAR TIPO MCM-41**

Monografia apresentada ao Curso de Química da Universidade Federal de Campina Grande,
como forma de obtenção do Grau de licenciado.

Aprovada em ___ / ___ / _____

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dra. Joana Maria de Farias Barros (Orientadora)

Prof. Dr. Marciano Henrique de Lucena Neto

Prof^a. Dra. Ana Regina Nascimento Campos

Dedico,

“À quem tanto me apoiou e que de algum lugar muito especial me acompanha, Maria”

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e por manter em mim o desejo de crescer a cada dia.

Aos meus pais, Suerda e Marcelo pelo apoio e pela confiança.

A minha orientadora Joana Barros, pela confiança e apoio para conclusão deste trabalho.

A todos os professores que me ensinaram muito mais que Química, em especial Denise Domingos, Marciano Lucena e Zé Carlos Oliveira.

A irmã Suely por desenvolver o papel de irmã como nenhuma outra pessoa o faria.

Ao irmão Magnum por todos os momentos juntos que passamos.

A sobrinha linda, Maria Paula, que Deus me deu de presente para alegrar ainda mais a vida.

A todos os amigos da UFCG que me apoiaram durante a formação.

Aos companheiros de laboratório Bruno Linhares e Fábio Junior pela dedicação às sínteses para os procedimentos experimentais.

Aos amigos Adenilza Sousa, Andréa Silva, Betânia Medeiros, Daniel Joakson, Danilo Cabral, Elaine Alves, Felipe Artur, Felipe Lima, Fernando Amâncio, Franklin Silva, Israel Lázaro, João Crispim, Joselito Gomes, Josevandro Barros, Jucilene Macêdo, Luan Sousa, Veronilda Macêdo, Simone Gomes, Shelygton Lima, Tácia Thaisa, Thayse Matias, Thamires Suares, Wemerson Araújo, Ysmenia Medeiros.

A família EJC, em especial aos “Mensageiros do Amor de Cristo”.

Aos meus amigos residentes que compartilharam muitos momentos, tristes e principalmente alegres, pela paciência que tiveram comigo em todo o tempo que passamos juntos.

“Se avexe não toda caminhada começa no primeiro passo, a natureza não tem pressa segue seu compasso, inexoravelmente chega lá. Se avexe não, observe quem vai subindo a ladeira seja princesa ou seja lavadeira, pra ir mais alto vai ter que suar”

Flávio José.

RESUMO

Neste trabalho a peneira molecular mesoporosa tipo MCM-41 foi sintetizada a partir de diferentes direcionadores estruturais visando a obtenção de materiais nanoestruturados com propriedades catalíticas e estabilidades hidrotérmicas para aplicações específicas. Os materiais foram sintetizados pelo método hidrotérmico a 100°C por 120 horas, apresentando, todas as amostras, no gel de síntese a seguinte composição molar: 1,00 Surfactante: 4,00 SiO₂; 1,00 Na₂O: 200,00 H₂O. Os materiais resultantes, após calcinação a 500°C por 2 horas, foram caracterizados por: difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TG/DTG), espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) e área superficial pelo método de BET. As análises de DRX dos catalisadores indicaram que os materiais apresentaram estrutura hexagonal característica do material mesoporoso tipo MCM-41. As curvas TG mostraram que a decomposição do direcionador estrutural ocorre nos materiais em temperaturas inferiores a 550°C. As amostras apresentaram variações quanto à área superficial específica, diâmetro médio de poros e espessura da parede de sílica, em função do direcionador estrutural. A interação sílica-surfactante ocorre com intensidades diferentes nos materiais em função da determinação de diferentes energias de ativação envolvidas no processo de remoção dos direcionadores a partir dos poros dos materiais mesoporosos.

Palavras Chave: Síntese hidrotérmica, MCM-41, surfactantes, energia de ativação

ABSTRACT

In this work the type mesoporous molecular sieve MCM-41 was synthesized from different structural drivers in order to obtain nanostructured materials with hydrothermal stability and catalytic properties for specific applications. The materials were synthesized by hydrothermal method at 100°C for 120 hours, with all samples, the gel synthesis the following molar composition: 1.00 surfactant: 4.00 SiO₂, 1.00 Na₂O: H₂O 200.00. The resultant materials after calcination at 500°C for 2 hours, were characterized by: X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG / DTG), infrared spectroscopy (FT-IR) and surface area by BET method the XRD analysis of catalysts indicated that the materials had hexagonal structure characteristic of mesoporous material type MCM-41. The TG curves showed that the decomposition occurs in the director's structural materials at temperatures below 550°C. The samples presented variations on the specific surface area, average pore diameter and wall thickness of silica, according to director structural. The silica-surfactant interaction occurs in materials with different intensities depending on the determination of different activation energies involved in the process of removing drivers from the pores of mesoporous materials.

Keywords: hydrothermal synthesis, MCM-41, surfactants, activation energy

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Pedra-pomes, exemplo clássico de material poroso.....	18
Figura 2: Exemplos de estrutura de alguns zeólitas.....	20
Figura 3: Tamanho dos poros de algumas peneiras moleculares.....	20
Figura 4: Estrutura das peneiras moleculares da família M41S.....	21
Figura 5: Esquema estrutural dos poros do MCM-41.....	23
Figura 6: Representação esquemática de um mecanismo LCT – Caminho-1.....	26
Figura 7: Representação esquemática de um mecanismo LCT – Caminho-2.....	26
Figura 8: Representação esquemática da estrutura das micelas formadas.....	27
Figura 9: Formação do agregado micelar.....	28
Figura 10: Difratoograma de uma amostra de MCM-41.....	29
Figura 11: Micrografia eletrônica de transmissão do Material MCM-41 apresentando arranjo hexagonal com poros medindo 4nm.....	30
Figura 12. Isoterma de adsorção de nitrogênio a 77 K no MCM-41 com tamanho de poro igual a 4 nm.....	31
Figura 13: Representação da formação de agregado molecular.....	33
Figura 14: Energia de ativação com a barreira que separa os produtos dos reagentes.....	36
Figura 15: Gráfico da Lei de Arrhenius (dependência da constante de velocidade em relação à temperatura).....	37
Figura 16. Fluxograma das etapas de síntese dos materiais MCM-41.....	42
Figura 17. Diagrama esquemático do sistema utilizado para a calcinação das amostras.....	44
Figura 18. Diagrama esquemático do arranjo mesoporoso do MCM-41 antes e após a calcinação.....	46
Figura 19 - Difratoograma de raio-X da amostra MCM-41/CTMABr calcinada a 500°C.....	48

Figura 20 - Difratoograma de raio-X da amostra MCM-41/HDTMABr calcinada a 500°C.....	49
Figura 21. Espectros de infravermelho da amostra MCM-41.....	50
Figura 22 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77K da amostra MCM-41/CTMABr calcinada.....	52
Figura 23 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77K da amostra MCM-41/HDTMABr calcinada.....	53
Figura 24 - Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra MCM-41/CTMABr não calcinada.....	54
Figura 25 - Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra MCM-41/HDTMABr não calcinada.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos Materiais Porosos segundo a IUPAC.....	19
Tabela 2: Fatores que afetam na síntese de materiais mesoporosos tipo M41S.....	24
Tabela 3: Classificação quanto à razão surfactante/sílica.....	25
Tabela 4: Nomenclatura das amostras sintetizadas.....	43
Tabela 5: Parâmetros relativos à difração de raios – X das amostras.....	49
Tabela 6: Atribuições feitas para os espectros na região do infravermelho (4000 a 400 cm ⁻¹) do material mesoporoso MCM-41 não calcinado.....	51
Tabela 7: Propriedades estruturais das amostras.....	53
Tabela 8: Quantificação das etapas de perda de massa das peneiras moleculares MCM-41/CTMABr e MCM-41/ HDTMABr.....	56
Tabela 9: Energia de ativação da etapa de decomposição do surfactante obtidas pelo método Yv.....	56

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

% - Porcentagem

A - Fator pré-exponencial

Å – Ångström: Unidade de comprimento que se relaciona com o metro $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$.

CMC – Concentração micelar crítica

CTMABr – Brometo cetiltrimetilamônio

DRX - Difração de raios X

Ea – Energia de Ativação

EDX – Energia dispersiva de espectroscopia de raios-x

g – Gramas

HDTMABr - Brometo de Hexadeciltrimetilamônio

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

K - Kelvin

LCT – Modelo de cristal líquido

m²/g - Metro quadrado por gramas

M41S – Família do MCM-41

MCM – Mobil Composition of Matter - Peneira molecular mesoporosa

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

mL – Mililitros

nm – Nanômetro

°C – Graus Celsius

pH – Potencial de hidrogeniônico

t_{1/2} – Tempo de Meia-Vida

TBM - Trimetilbenzeno

TEOS – Tetraetilortosilicato

TMA-silicate - Tetrametilamônio silicato

v_{inst} - Velocidade instantânea

v_{med} – Velocidade Média

SUMÁRIO

1. Introdução.....	15
1.1. Objetivos.....	16
1.1.1. Objetivo Geral.....	16
1.1.2. Objetivos específicos.....	16
2. Revisão da Literatura.....	18
2.1 Materiais Porosos.....	18
2.2 Materiais Mesoporosos.....	21
2.3 - MCM-41 (Mobil Composition of Matter)	22
2.3.1 – Fatores que influenciam a Síntese de Materiais Mesoporosos.....	23
2.3.2 – Mecanismos de formação.....	25
2.3.3 – Caracterização.....	29
2.4 – Surfactantes.....	31
2.5 – Cinética Química.....	33
2.5.1 – Velocidade de reação.....	34
2.5.2 – Leis de Velocidade (ou Leis Cinéticas)	35
2.5.3 – Dependência da velocidade da reação com a temperatura (Parâmetros de Arrhenius)	35
2.6 – Model Free Kinetics	38
3. Materiais e Métodos.....	41
3.1 Síntese da peneira molecular MCM-41.....	41
3.2 - Calcinação dos catalisadores.....	43

3.3 - Caracterização das peneiras mesoporosas.....	44
3.3.1 - Difração de raios - X.....	44
3.3.2 - Espectroscopia na região do infravermelho.....	46
3.3.3 - Análise termogravimétrica.....	46
3.3.4 - Estudo cinético da remoção do surfactante dos poros dos materiais por termogravimetria.....	47
4. Resultados e Discussão.....	48
4.1 - Difração de raios – X.....	48
4.2 - Espectroscopia na região do infravermelho.....	50
4.3 - Análise termogravimétrica.....	54
4.4 - Estudo cinético da remoção do surfactante dos poros dos materiais por temogravimetria.....	56
5 - Conclusões.....	57
6 - Referências.....	58

1. Introdução

A velocidade e o tempo gasto para que uma reação química aconteça é o foco principal no estudo da Cinética Química, uma subárea da química responsável pelo estudo das velocidades das reações e dos parâmetros que as afetam. O estudo desses processos é de extrema importância, tendo em vista a necessidade crescente (principalmente no setor industrial) de novas tecnologias para facilitar cada vez mais determinados processos, como o uso de catalisadores para acelerar as reações, por exemplo. É justamente a Cinética que contribui para que esse setor se desenvolva, através de infinitas pesquisas e testes, fazendo com que esses processos se desenvolvam cada vez mais a cada dia, com intuito de fazer crescer tal processo tecnológico e diminuir as barreiras que impedem esse crescimento. Conhecer esses processos químicos e desenvolver novas técnicas para acelerá-los é um grande desafio para os pesquisadores, porém entendê-los é primordial para o desenvolvimento tecnológico.

As peneiras moleculares foram definidas em 1932 (Flanigen, 1991), e por definição tem-se que são sólidos capazes de adsorver moléculas de determinados tamanhos de acordo com o diâmetro de seus poros. Assim, a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) classifica os materiais porosos de acordo com o tamanho de seus poros em microporosos (menor que 2 nm), mesoporosos (de 2 a 50 nm) e macroporosos (maior que 50 nm).

A descoberta de materiais nanoestruturados denominados de família M41S no início da década de 90 pelos cientistas da Mobil Oil Research and Development Co. (Beck et al., 1992) abriu novas perspectivas para o desenvolvimento de novos materiais com estruturas organizadas. Devido à alta área superficial e grande acessibilidade de seus sistemas de poros, estes materiais caracterizam-se como potenciais catalisadores ácidos em processos petroquímicos, suportes para heteropoliácidos, catálise em fase líquida, e em tecnologia de materiais avançados. Devido ao grande interesse por estes materiais, houve um avanço no desenvolvimento de metodologias para a preparação de peneiras moleculares mesoporosas, incluindo os mecanismos de síntese, modificações pós-síntese, além de novos métodos de caracterização. O MCM-41, um dos membros mais importantes desta família, apresenta um arranjo hexagonal de mesoporos unidimensionais com diâmetro variando entre 2 e 10 nm, boa estabilidade térmica, altos valores de área específica e volume de poros. Estas características

vêm tornando o MCM-41 um material promissor em catálise, adsorção e em tecnologia de materiais avançados à base de peneiras moleculares, tais como: fotossensores de transferência de elétrons, semicondutores, polímeros, fibras de carbono, clusters e materiais com propriedades ópticas não-lineares.

No estudo dos materiais mesoporosos tipo MCM-41, temos que em sua síntese se faz necessário o uso de um surfactante (direcionador estrutural) para que os poros sejam formados de maneira a satisfazer a peneira molecular. O nosso trabalho tem por finalidade fazer um estudo cinético através do “modelo-livre” (Model Free Kinetic) da remoção de dois tipos de direcionadores estruturais (surfactantes) durante a síntese da peneira molecular tipo MCM-41 (Mobil Composition of Matter), para identificarmos os parâmetros cinéticos tais como energia de ativação e taxa de conversão para o referido processo e estabelecermos o grau de interação sílica-surfactante.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo Geral a síntese hidrotérmica da sílica mesoporosa denominada MCM-41 a partir de diferentes direcionadores estruturais, estabelecer o grau de interação sílica-surfactante através do estudo cinético da remoção desses direcionadores a partir dos poros da peneira molecular.

1.1.2. Objetivos específicos

- Sintetizar os materiais mesoporosos tipo MCM-41;
- Caracterizar os catalisadores sintetizados por diversas técnicas físico-químicas de análises, tais como: fluorescência de raios X por energia dispersiva, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria e área superficial pelo método de BET;

- Obter a energia de ativação envolvida no processo de decomposição do surfactante, utilizando o modelo cinético de Vyazovkin;

2 – Revisão da Literatura

2.1 - Materiais Porosos

A visão macroscópica que temos sem uso de algum material auxiliar, nem sempre pode revelar características distintivas de determinadas substâncias, porém o uso de equipamentos que nos dão uma visão microscópica pode revelar essas particularidades em algumas substâncias. A porosidade de um material está relacionada à presença de poros (canais ou cavidades, por exemplo) em um sólido, que a princípio pode parecer uma superfície lisa, densa, contínua, esses poros podem ser abertos ou fechados.

As peneiras moleculares são materiais que existem desde a formação da crosta terrestre. Os materiais porosos estão abundantemente presentes na natureza, principalmente no reino mineral. A pedra-pomes é um exemplo clássico de um material poroso, tendo em vista que a visualização desses poros é perceptível a olho nu, sem que precisemos do auxílio de qualquer material. Desde a descoberta destes, suas propriedades vêm sendo analisadas afim de copiá-las e melhorá-las. (Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, 2001).

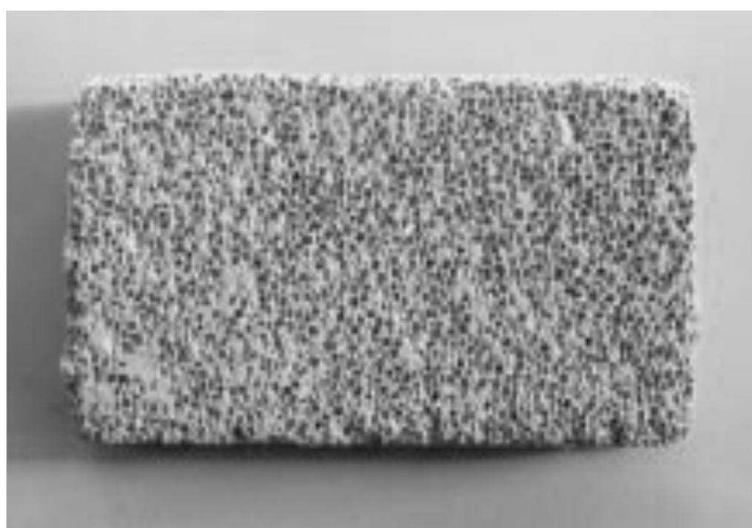


Figura 1: Pedra-pomes, exemplo clássico de material poroso (Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, 2001).

A presença desses poros exerce influência nas propriedades físicas dos materiais, como por exemplo, em sua densidade, condutividade térmica e resistência mecânica. Sendo assim o controle desses poros é de extrema importância comercial e industrial, já que as aplicações desses materiais na indústria exercem grande influência comercial.

Tendo em vista os diferentes tamanhos de poros desses materiais, a IUPAC classifica-os em microporosos, mesoporosos e macroporosos de acordo com os respectivos tamanhos de poros. Sendo assim, temos as seguintes medidas e classificações desses materiais:

Tabela 1: Classificação dos Materiais Porosos segundo a IUPAC.

Classificação IUPAC	Tamanho dos poros
Microporosos	Menor que 2 nm
Mesoporosos	De 2 – 50 nm
Macroporosos	Maior que 50 nm

Fonte: Ciesla, 1999.

Dos materiais microporosos pode-se destacar os bem conhecidos zeólitas, que possuem em sua estrutura átomos de Silício e Alumínio (aluminosilicato) ligados por átomos de Oxigênio arranjados por uma estrutura cristalina. Apesar de seu uso ser comum a limitação é eminente, já que a abertura de seus poros é consideravelmente pequena. O termo foi aplicado pela primeira vez pelo mineralogista sueco Axel Fredrik Cronstedt, em 1756. Em 1925 Weigel e Steinholf constataram que a zeólita chabazita absorvia moléculas menores e rejeitava as maiores, e em 1932 McBain denominou esse fenômeno de peneiramento molecular e no ano de 1951 houve a primeira síntese de zeólita analcima, feita por Barrer. Nos anos 40 e 50 as pesquisas em torno das zeólitas se intensificaram e ficou claro o potencial de utilização das zeólitas em processos industriais. A Figura 2 representa as estruturas de algumas zeólitas.

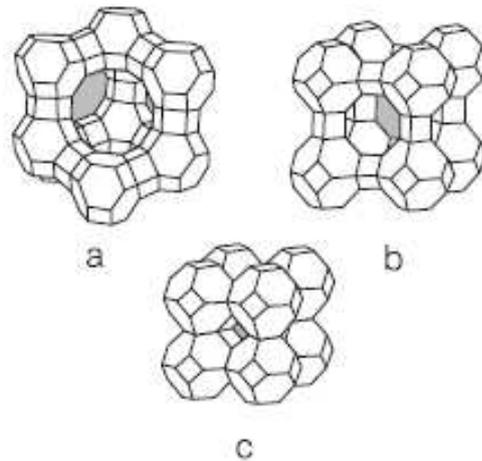


Figura 2: Exemplos de estrutura de alguns zeólitas: a) estrutura da faujasita natural; b) estrutura sintética e c) estrutura da sodalita.

A Figura 3 mostra alguns exemplos de peneiras moleculares e seus respectivos tamanhos de poros.

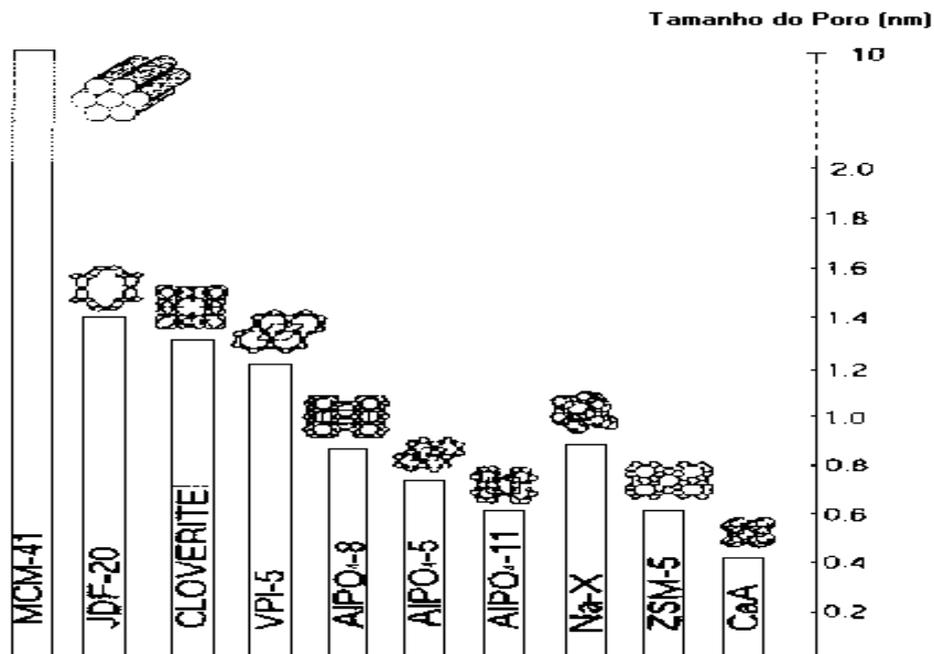


Figura 3: Tamanho dos poros de algumas peneiras moleculares.

2.2 Materiais Mesoporosos

O uso de peneiras moleculares, a exemplo das zeólitas, como catalisador e adsorvente apresenta uma dificuldade em relação ao tamanho do diâmetro de seus poros. Trabalhar com esses materiais era muito restrito, apenas se as moléculas fossem muito pequenas é que essas peneiras se mostrariam eficazes. Dessa problemática surgiu a necessidade de síntese de materiais com tamanhos de poros maiores, quando em 1992 pesquisadores do grupo *Mobil Oil Corporation* sintetizaram sílicas mesoporosas com auxílio de surfactantes como direcionadores estruturais. A família dessas peneiras moleculares foi denominada M41S (*Mobil 41: Synthesis*) e é composta por três membros, o MCM-41, o MCM-48 e o MCM-50 (*Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, 2001).

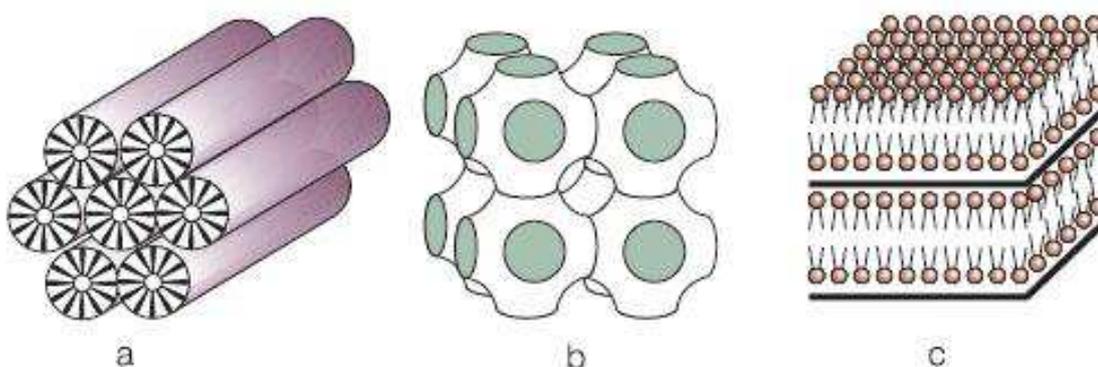


Figura 4: Estrutura das peneiras moleculares da família M41S. a) hexagonal; b) cúbica; c) lamelar (*Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, 2001).

O MCM-41 é o mais simples de sintetizar na família, possui uma estrutura hexagonal de tubos paralelos; o MCM-48 tem tubos arranjados em um arranjo cúbico; e por fim o MCM-50 é o sólido lamelar.

A descoberta dessas peneiras mesoporosas foi um grande avanço, principalmente para o setor da indústria, considerando o aumento no diâmetro dos poros em relação às zeólitas.

A síntese de materiais mesoestruturados se dá através do uso de três ingredientes em quantidades rigorosamente apropriadas: um solvente, uma fonte de sílica e um surfactante. A

natureza desses ingredientes pode variar o que acarreta em alto grau de flexibilidade dessas peneiras.

O preparo desses materiais se dá por tratamento hidrotérmico de um gel, geralmente a 80 - 120°C por 24 - 48 h. A principal diferença entre as sínteses de microporosos e mesoporosos é que na das zeólitas usa-se como direcionador estrutural uma espécie catiônica ou molecular como agente direcionador, enquanto para os materiais M41S, uma série de moléculas surfactantes de cadeia longa são utilizadas como direcionadores. Em geral, o agente direcionador possui uma estrutura orgânica e pode ser removido.

As paredes dos tubos e poros dos mesoporosos diferem das paredes dos microporosos em relação a sua organização. Enquanto nos materiais microporosos é possível definir uma célula unitária e posições cristalográficas, nos materiais mesoporosos a única organização é a geometria tetraédrica dos átomos T. A partir da unidade TO_4 não existe um arranjo definido de átomos. Esses materiais são ditos ter paredes amorfas. Porém, esse não é um material completamente não organizado: existem as organizações hexagonais entre os tubos, que definem o MCM-41, e organizações cúbicas entre os poros, que definem o MCM-48, por exemplo.

2.3 - MCM-41 (Mobil Composition of Matter)

A fim de solucionar as limitações dos microporos das zeólitas, em 1992 os pesquisadores da Mobil Oil Corporation (Kresge, 1992, Beck, 1992, Vartuli, 1994) criaram uma nova família de materiais mesoporosos, chamada M41S. Dentre os três membros da família M41S o mais estudado é o MCM-41, devido à facilidade de síntese e por sua estabilidade térmica. A síntese original do MCM-41 foi realizada em água e meio alcalino, com utilização de um surfactante iônico como direcionador estrutural, formando um material orgânico-inorgânico ordenado (Kresge, 1992). O MCM-41 possui poros em formato cilíndrico e uma estrutura hexagonal com diâmetros de poros dentro da faixa estabelecida na família M41S. As paredes desses poros são formadas por sílica amorfa, são relativamente finas, com espessuras entre 0,6 a 1,2 nm.

Algumas das características desses materiais podem ser planejadas durante sua síntese como o diâmetro dos poros, o volume dos poros e área superficial específica, podendo assim haver a variação de textura e função catalítica, por exemplo.

As principais propriedades destes materiais são: sua elevada área superficial - os valores de área superficial obtidos por fisissorção de nitrogênio estão na faixa de 700 a 1000 m^2g^{-1} ; Distribuição uniforme de tamanho de poros - o diâmetro de poros destes materiais atinge 4 nm; Elevada capacidade de troca iônica - a presença de sítios de troca permite funcionalizar a superfície destes materiais para aplicações específicas.

As paredes entre os poros destes materiais têm uma espessura de aproximadamente 1 nm, como ilustra a Figura 5.

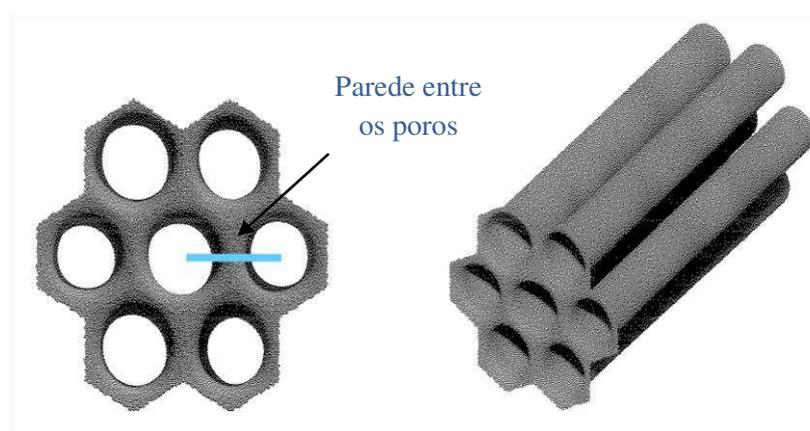


Figura 5: Esquema estrutural dos poros do MCM-41 (Silva, 2011).

Com a descoberta do MCM-41 as pesquisas em torno desse material se intensificaram nos aspectos a seguir: fatores que influenciam a síntese de materiais mesoporosos, mecanismos de formação e caracterização.

2.3.1 – Fatores que influenciam a Síntese de Materiais Mesoporosos

A síntese de mesoporosos tipo M41S pode ser realizada sob diversos tipos de condições. Sendo assim pode-se observar que diversos fatores influenciam na obtenção destes. A Tabela 2 apresenta alguns destes fatores que exercem influencia na síntese dos mesoporosos.

Tabela 2: Fatores que afetam na síntese de materiais mesoporosos tipo M41S

▪ Fonte de Silício
▪ Temperatura de cristalização
▪ pH
▪ Utilização de cosolventes
▪ Tipos de surfactantes
▪ Razão surfactante / SiO ₂

Para a síntese dos mesoporosos tipo M41S, geralmente usa-se como fontes de sílica o silicato de sódio, TEOS (tetraetilortosilicato), TMA-silicate (tetrametilamônio silicato), sílica amorfa (Waternglas, Aerosil, Ludox).

Dependendo das diferentes condições de sílica (fonte de sílica, pH, comprimento da cadeia do surfactante, entre outras) a cristalização pode acontecer a temperatura ambiente. Entretanto, na maioria dos casos, a temperatura de cristalização fica em torno de 80°C-120°C. A temperaturas baixas, a condensação dos grupos silanóis também é baixa e a agregação das moléculas é então dirigida por interações iônicas. A altas temperaturas (>50°C), a cinética da condensação dos grupos inorgânicos domina e ambos, a termodinâmica e a cinética, favorecem para a diminuição, inicializado pelo agrupamento dos silicatos (Sayari, 1996).

As condições de pH na síntese dos mesoporosos é um fator que também pode influenciar nos resultados finais. Pode-se encontrar pH's variando entre extremamente ácidos, neutros e básicos. O ajuste do pH torna possível a formação de uma mesofase que faz variar a densidade das cargas e a geometria das espécies de silicatos que interagem com os grupos hidrofílicos do surfactante. O ajuste do pH com a utilização do ácido acético na síntese do MCM-41 para 11 resulta numa melhor cristalização e num alto rendimento.

Dependendo da sua natureza, cosolventes podem ser utilizados provocando diferentes efeitos, o mais conhecido é o TBM (trimetilbenzeno), que se dissolve dentro da parte hidrofóbica da micela, agindo como um promotor de aumento, para obter materiais com células unitárias mais largas (Biz e Oceli, 1998).

Diferentes tipos de surfactantes podem ser usados para se ter a estrutura de mesoporosos, tendo em vista que o surfactante é o responsável por direcionar a estrutura dos átomos. Os mais utilizados são os hidróxidos ou haletos de alquiltrimetilamônio. Dependendo das condições de síntese, estruturas hexagonais, cúbicas ou lamelares são formadas (Sayari, 1996).

Um dos aspectos mais importantes durante o mecanismo LCT para a obtenção dos materiais mesoporosos está na capacidade de ajustar o tamanho do poro entre 2 e 10 nm. Isto pode ser atingido utilizando surfactantes com diferentes tamanhos de cadeia. A estrutura dos materiais mesoporosos preparados pelo método sol-gel pode ser também alterada variando a razão Surfactante/SiO₂. Quando a razão molar for aumentada, os produtos obtidos podem ser agrupados dentro de quatro categorias (Biz e Ocelli, 1998; Vartuli et al., 1994), como mostra a Tabela 3.

Tabela 3: Classificação quanto à razão surfactante/sílica.

Surfactante /SiO ₂	Estrutura
<1,0	Fase hexagonal (MCM-41)
1,0 – 1,5	Fase cúbica (MCM-48)
1,2 – 2,0	Materiais termicamente instáveis
2,0	Octamêtro cúbico [(CTMA)SiO _{2,5}] ₈

Fonte: Biz e Ocelli (1998).

2.3.2 – Mecanismos de formação

A primeira síntese do MCM-41 foi realizada em meio aquoso sob condições alcalinas, similar a síntese das zeólitas. Um surfactante foi usado como direcionador da estrutura da peneira molecular, esse direcionador (surfactante) é retirado através de calcinação, o que resulta em uma rede de silicatos porosos.

As peneiras mesoestruturadas podem ser sintetizadas a partir de uma variedade de procedimentos, usando para tal diferentes tipos de surfactantes. Esses surfactantes são geralmente carregados (catiônicos e aniônicos) e neutros, para direção de formação da mesofase, baseadas em interações eletrostáticas do surfactante (carga positiva) com a sílica (carga negativa).

Estudos têm sido feitos para investigar os mecanismos de formação do MCM-41. Baseados nos resultados das sínteses dos mesoporosos, os pesquisadores da Mobil propuseram o modelo de mecanismo conhecido por mecanismo de direcionamento por cristal líquido (LCT – Liquid Crystal Temolating). Esse mecanismo se divide em dois caminhos (ou

rotas), no primeiro a fase líquido-cristalina está intacta antes da adição das espécies de sílica (a fase micelar do tipo hexagonal forma-se primeiro e o silicato adicionado precipita-se em volta deste arranjo formado, após a calcinação a mesoestrutura é formada). A figura 6 ilustra o mecanismo LCT de acordo com a primeira rota proposta pelos pesquisadores.

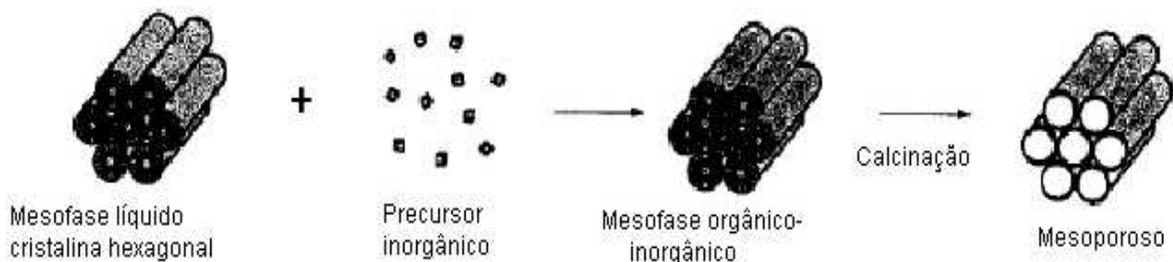


Figura 6: Representação esquemática de um mecanismo LCT – Caminho-1 (Sousa, 2006).

Na segunda rota a adição das espécies de sílica produz o ordenamento das micelas de surfactantes diluídas (ocorre uma interação entre o silicato e as micelas formadas, permitindo a formação das micelas cilíndricas e em seguida a livre organização dos agregados na formação da fase hexagonal, chamada rota cooperativa). A figura 7 esquematiza a formação da mesoestrutura de acordo com a segunda rota proposta.

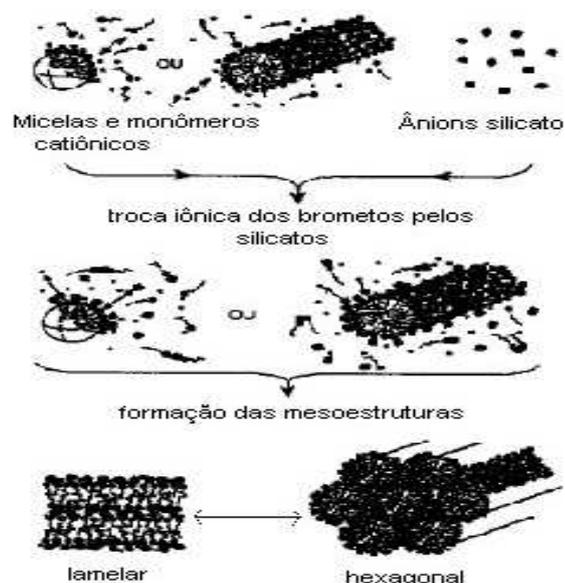


Figura 7: Representação esquemática de um mecanismo LCT – Caminho-2 (Sousa, 2006).

Este mecanismo está relacionado com as habilidades que os surfactantes possuem em formar micelas. O surfactante é uma molécula anfifílica que possui em sua estrutura dois grupos (um hidrofílico e um hidrofóbico), que presentes em um sistema são denominados agentes de superfície ativa (surfactant = surface active agent). Em solução aquosa, estas espécies tendem a se auto-organizar e podem formar micelas esféricas ou cilíndricas, dependendo das concentrações da solução.

Quando a concentração do surfactante excede o valor limite, atinge-se o nível crítico, formando assim micelas esféricas, onde o grupo hidrofílico das moléculas do surfactante fica do lado externo da micela, enquanto que a cauda destas moléculas é direcionada para o centro da micela. Em seguida, na as micelas esféricas se agrupam chegando a um formato de barras cilíndricas (Sayari, 1996). A figura 8 representa o agrupamento das micelas esféricas e cilíndricas.

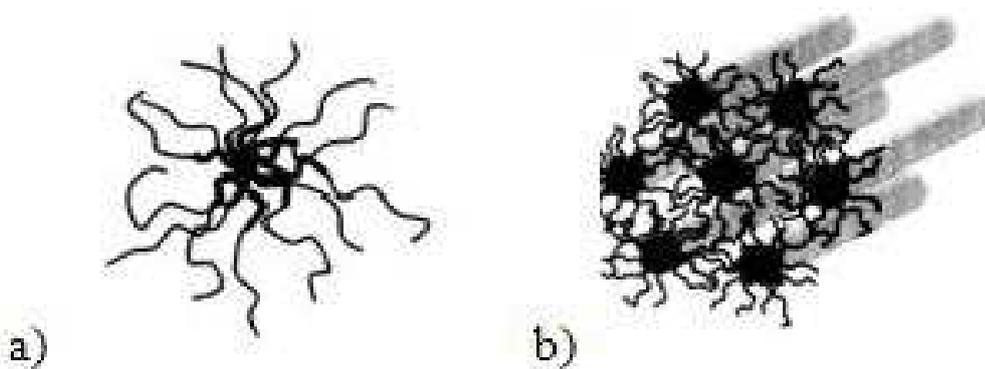


Figura 8: Representação esquemática da estrutura das micelas formadas. a) Formação das micelas esféricas; b)) Formação de micelas cilíndricas em um arranjo hexagonal (Loh, 2002).

A ocorrência da CMC (Concentração Micelar Crítica) é o resultado de dois fatores competitivos: a transferência das cadeias de hidrocarboneto para longe da fase aquosa, para dentro da micela, levando à micelização e, por outro lado, a repulsão entre as cadeias que a ela se opõe (Maniasso, 2001). A figura 9 esquematiza a agregação das micelas.

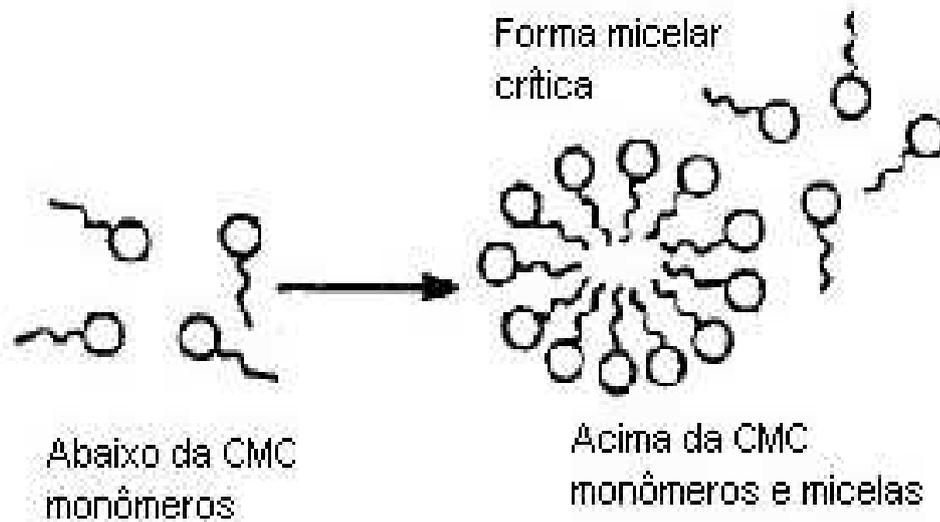


Figura 9: Formação do agregado micelar (Maniasso, 2001).

O MCM-41 pode ser sintetizado com uma concentração de surfactante tão baixa quanto a CMC até a concentração onde a fase cristal-líquida é formada.

Para a formação da sílica-surfactante Monnier et al propuseram três etapas distintas. Na primeira a oligomerização do silicato polianiônico atua como ligante multidentados para os grupos da cabeça do surfactante catiônico, o que resulta numa forte interação na interface sílica-surfactante com fase lamelar. Na segunda etapa ocorre a polimerização da sílica, preferencialmente na região da interface, resultando na região da carga negativa. A mudança da densidade formada entre o surfactante e a sílica resulta numa transformação de fase, formando o composto surfactante-silicato hexagonal (Monnier et al., 1997).

2.3.3 – Caracterização

Para que a caracterização do MCM-41 seja realmente confiável, faz-se necessário o uso de três técnicas, difração raio X, microscopia eletrônica de transmissão e análise de adsorção.

Os difratogramas típicos do MCM-41 apresentam em torno de três a cinco picos entre $2\theta = 2^\circ$ e 5° , como mostra a figura 10. Esses picos se apresentam pela presença do arranjo hexagonal ordenado de tubos de sílica paralelos e podem ser indexados, assumindo a célula unitária hexagonal, como: (100), (110), (200), (210) e (300).

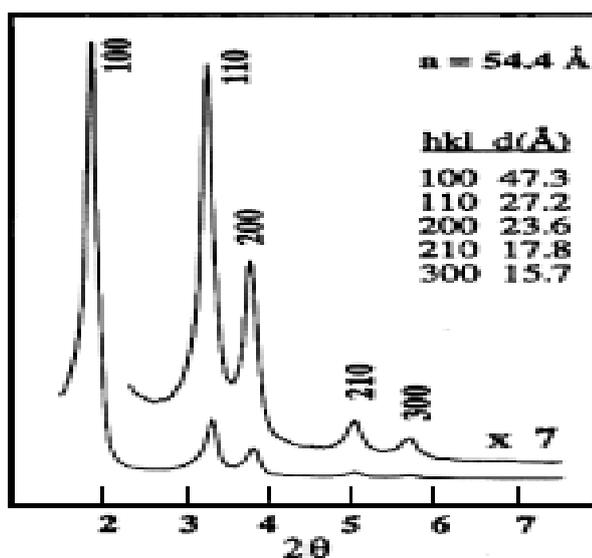


Figura 10: Difratograma de uma amostra de MCM-41 (HUO, 1996).

Outra técnica utilizada para caracterização do MCM-41 é a microscopia eletrônica de transmissão (MET). A Figura 11 mostra uma imagem de MET de um arranjo hexagonal de poros uniformes medindo 4nm em uma amostra de MCM-41.

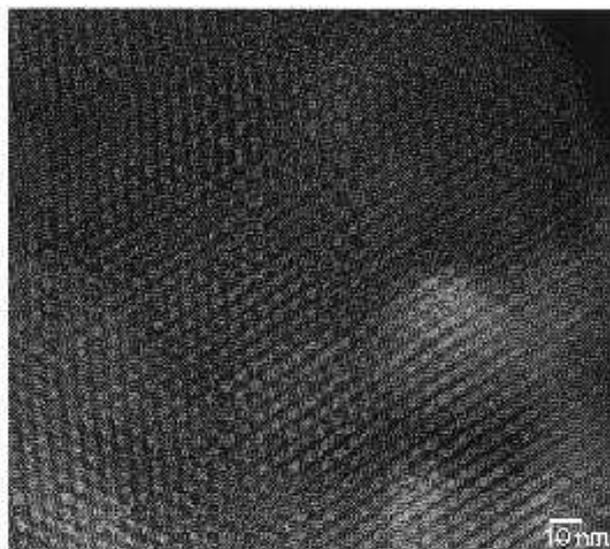


Figura 11: Micrografia eletrônica de transmissão do Material MCM-41 apresentando arranjo hexagonal com poros medindo 4nm (Ciesla, 1999).

A técnica MET geralmente é utilizada para medir o tamanho dos poros, porém a determinação exata das paredes dos poros não é possível sem o uso de simulações adicionais por conta das dificuldades de focalização. Estas características (espessura de parede e tamanho de poros) dependem fortemente das condições de foco e que um cuidadoso modelamento é necessário para uma análise precisa (Chen et al., 1995).

Por fim, a técnica de adsorção de gases é empregada para caracterização da distribuição do tamanho dos poros e para determinação da área superficial. Para caracterização dos poros do MCM-41, têm-se usado a fisiosorção de gases como N_2 , O_2 e Ar. A isoterma de adsorção de nitrogênio para o MCM-41 representada na Figura 12, com poros de cerca de 4,0 nm, pertence ao tipo IV, conforme classificação da IUPAC (Ciesla, 1999)

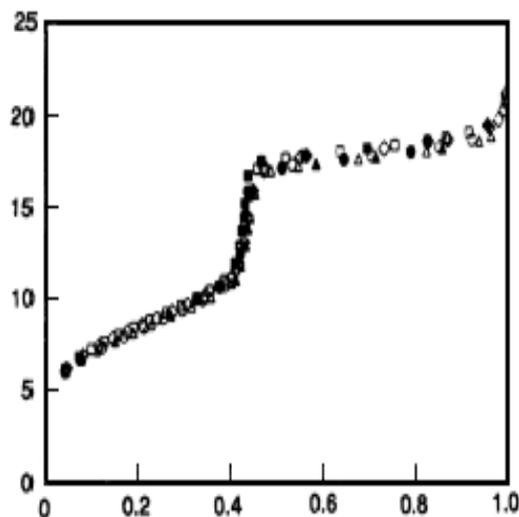


Figura 12. Isoterma de adsorção de nitrogênio a 77 K no MCM-41 com tamanho de poro igual a 4 nm (Ciesla, 1999).

2.4 – Surfactantes

Surfactantes (agentes ativos na superfície) são compostos anfifílicos que possuem comportamento característico em fase aquosa, tendo as propriedades de adsorver em superfícies ou interfaces de um sistema e de alterar a energia livre ou interfacial destas superfícies (ou interfaces) (Rosen, 1978), onde interface refere-se ao limite entre as duas fases imiscíveis e superfície indica uma interface onde uma fase é líquida e a outra é gasosa, geralmente ar.

Os surfactantes possuem estruturas moleculares bem definidas, constituindo-se de um grupo hidrofóbico (pouca atração pelo solvente) e um grupo hidrofílico (grupo que possui grande atração pelo solvente). Formando uma estrutura conhecida como anfipática. O surfactante, quando dissolvido em um solvente o grupo hidrofóbico de sua estrutura causa uma distorção da estrutura líquida do solvente fazendo aumentar a energia livre do sistema. Em solução aquosa com surfactante a distorção da água pelo grupo hidrofóbico resulta no aumento da energia livre do sistema. Quando o surfactante é dissolvido, o trabalho necessário

para trazer uma de suas moléculas para a superfície é menor do que aquele relativo a uma molécula de água, elas se concentram na superfície. A presença desse surfactante diminui o trabalho necessário para criar uma unidade de área de superfície (energia livre de superfície ou tensão superficial). O caráter anfipático da molécula de surfactante causa sua concentração na superfície e reduz a tensão superficial do solvente, tendo ainda a função de orientar a molécula na superfície através do seu grupo hidrofílico na fase aquosa e afastar dele o grupo hidrofóbico.

De maneira geral os surfactantes podem ser esquematizados pela fórmula R-X, onde R é uma cadeia de hidrocarbonetos longa (grupo hidrofóbico) e X o grupo cabeça, polar ou iônico (grupo hidrofílico). Dependendo da interação da fase hidrofílica em meio aquoso, os surfactantes podem se classificar em não-iônicos, catiônicos, aniônicos ou anfóteros.

As moléculas anfifílicas podem se auto-agruparem em diferentes estruturas, como por exemplo, em forma de micelas. Micelas são agregados moleculares que possuem os grupos hidrofílicos e hidrofóbicos que de forma espontânea se associam em solução aquosa a partir de uma determinada Concentração Micelar Crítica (CMC), formando assim grandes agregados moleculares em dimensão coloidal. Cada micela é composta por um determinado número de moléculas do surfactante, denominado como número de agregação, que determina o tamanho e a geometria do sistema micelar.

Se o surfactante estiver abaixo da CMC, encontra-se predominantemente na forma de monômeros; se estiver abaixo, porém próxima da CMC, os monômeros e micelas estão em um equilíbrio dinâmico (Figura 13) (Rosen, 1978).

Na CMC, as moléculas de surfactante se agregam para criar uma microfase na qual as cadeias de hidrocarboneto são conduzidas para dentro do agregado e as cadeias polares se orientam em direção à fase aquosa. A ocorrência da CMC é o resultado de dois fatores competitivos: a transferência das cadeias de hidrocarboneto para longe da fase aquosa, para dentro da micela, levando à micelização e, por outro lado, a repulsão entre as cadeias que a ela se opõe (Maniasso, 2001).

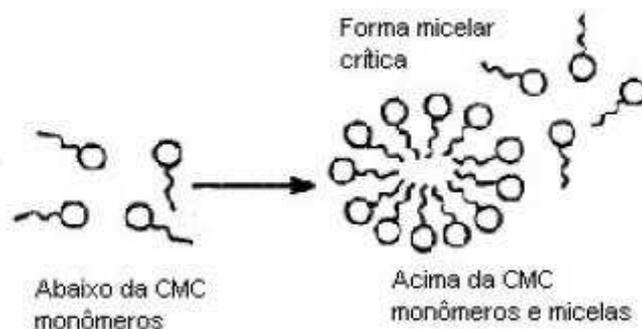


Figura 13: Representação da formação de agregado molecular (MANIASSO, 2001).

A concentração micelar crítica depende do tamanho da cadeia do surfactante e de algumas outras condições, como força iônica, contra-íons, temperatura. A formação dos agregados acontece em um pequeno intervalo de concentrações, sendo detectado por variações bruscas em algumas das propriedades físico-químicas da solução em função da concentração do surfactante como tensão superficial, pressão osmótica, condutividade elétrica, no caso dos surfactantes iônicos.

2.5 – Cinética Química

Cinética Química, também abreviada para Cinética, é uma subárea da Química responsável pelo estudo das velocidades das reações. A grande importância prática da Cinética é o estudo das reações indesejáveis (reações de corrosão, putrefação) e as reações desejáveis (sínteses de novos materiais). O estudo da Cinética tem por objetivos principais a determinação do mecanismo da reação (o caminho percorrido pela reação), coletar e analisar métodos que ajudem a definir na prática as velocidades das reações, definir parâmetros físico-químicos das quais as reações dependem (temperatura, pressão, atuação do catalisador) (Castellan, 1996).

2.5.1 – Velocidade de reação

Um dos princípios fundamentais para o estudo da cinética é a velocidade de uma reação, que relaciona a concentração de uma espécie em relação ao tempo.

Seja uma reação genérica do tipo:



A velocidade com que o reagente A é consumido é a mesma velocidade com que o produto B é formado, definindo a reação da velocidade:



A velocidade definida pela equação 2, é a velocidade média ($v_{\text{med.}}$) pois relaciona apenas um intervalo definido de tempo Δt , no qual a concentração de A sofreu uma diminuição equivalente a $\Delta[A]$. Outro tipo de velocidade que podemos definir é a velocidade instantânea ($v_{\text{inst.}}$), que pode ser entendida como a inclinação de uma curva que relaciona a concentração de uma determinada espécie com o tempo em um determinado instante.

Para definição da velocidade de uma reação mais complexa, deve-se considerar a estequiometria da reação. A velocidade é igual às taxas de variação das concentrações das espécies participantes, divididas pelos respectivos coeficientes estequiométricos. Considerando a equação genérica a seguir:



A velocidade de reação será definida por:



A variação será negativa no caso dos reagentes A e B e positiva para os produtos C e D. Essa variação pode ser medida considerando diferentes métodos químicos, físicos ou físico-químicos, como variação do pH, volume, pressão.

Para fins de análises de estabilidade de produtos químicos, é comum o uso de um estudo cinético denominado Tempo de Meia-Vida ($t_{1/2}$), ou seja, o tempo necessário para que a concentração do reagente seja metade do seu valor inicial. O tempo $t_{90\%}$ tem um sentido

maior nos estudos de estabilidade, indica o tempo necessário para que ocorra uma redução de 10% da concentração inicial do reagente.

2.5.2 – Leis de Velocidade (ou Leis Cinéticas)

A velocidade de reação (medida da variação da concentração com o tempo) depende de uma série de fatores, como a natureza do reagente, concentração, pressão, temperatura. A cinética é responsável pelo estudo e interpretação de como esses parâmetros interferem nos resultados obtidos.

Se consideramos a equação genérica $aA + bB \longrightarrow cC + dD$ (equação 3), temos que a velocidade de reação depende da concentração dos reagentes:

$$V = k [A]^x [B]^y \quad (\text{Equação 5})$$

Onde k é a constante de velocidade, e os índices x e y estão relacionados com a forma na qual a velocidade depende das concentrações, são chamados de ordens de reação. Essa ordem é estabelecida a partir de dados experimentais, considera-se apenas a(s) substância(s) cuja concentração depende a velocidade da reação e que sofre uma variação relativa significativa durante a reação. As ordens de reação mais importantes são: ordem zero, primeira ordem e segunda ordem. É importante ressaltar que essas ordens nem sempre coincidem com o coeficiente estequiométrico.

Quando se trata de reações elementares (reações que ocorrem em uma etapa), a lei cinética está relacionada de modo direto à estequiometria. Nesse caso, as ordens de reação estão relacionadas com os coeficientes estequiométricos, indicam quantas moléculas estão presente na reação. O número de moléculas participantes de cada etapa da reação indica a molecularidade da reação, que pode ser unimoleculares, bimoleculares e em alguns raros casos reações com molecularidades mais elevadas.

2.5.3 – Dependência da velocidade da reação com a temperatura (Parâmetros de Arrhenius)

A velocidade de uma reação tende a aumentar, em geral quando relacionada à temperatura. Como visto na equação 5, a velocidade é o produto de uma constante de

velocidade k pelas concentrações das espécies envolvidas. Se fixarmos a temperatura, teremos um valor fixo para a constante k , porém, ao aumentarmos a temperatura, a constante também aumentará. Essa dependência com a temperatura segue uma lei conhecida por equação de Arrhenius:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \iff \ln k = A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Equação 6})$$

Onde A é o chamado fator pré-exponencial e E_a a energia de ativação necessária para que a reação ocorra. Podemos interpretar a energia de ativação como uma barreira energética que separa os reagentes dos produtos (Castellan, 1996). Como ilustra a figura 14.



Figura 14: Energia de ativação com a barreira que separa os produtos dos reagentes.

Pode-se estimar a E_a quando se conhece as constantes de velocidade em no mínimo duas temperaturas. Seja k_1 uma constante de velocidade a uma temperatura T_1 , e k_2 a constante para temperatura T_2 :

$$\frac{\ln k_2}{T_2} - \frac{\ln k_1}{T_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{Equação 7})$$

Outra forma de se estimar a E_a pode ser feita por meio de um gráfico de logaritmo natural da constante de velocidade versus o inverso da temperatura (em Kelvin – K), o resultado será uma linha reta, como observada na Equação 8 e ilustrada na figura 15.

-- (Equação 8)

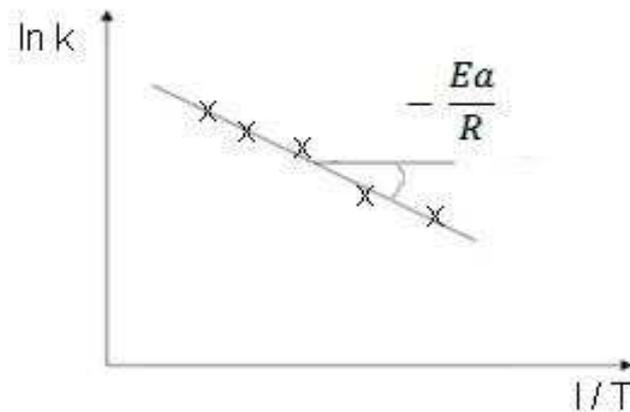


Figura 15: Gráfico da Lei de Arrhenius (dependência da constante de velocidade em relação à temperatura)

A inclinação da reta será dada pela Equação 9:

— (Equação 9)

Pode-se observar que o controle da temperatura é essencial nas reações. Como por exemplo, na atividade enzimática, onde a baixas temperaturas a reação é bastante lenta, e ao aumento da temperatura a atividade é aumentada (maiores velocidades de reação), porém ela acaba quando se atinge determinada temperatura, ou seja, a faixa de temperatura da atividade é muito curta, o controle da temperatura é de extrema importância nesse tipo de processo.

2.6 – Model Free Kinetics

O procedimento matemático utilizado neste trabalho para analisar os dados obtidos da termogravimétricos foi reportado pelos autores *Flynn e Wall* através do Método dos Mínimos Quadrados (Regressão Linear) para se determinar a inclinação da reta, $\Delta(\log\beta) / \Delta(1/T)$. A energia de ativação estimada (E_a) pode ser calculada por meio da Equação (10).

$$\text{---} \quad \text{(Equação 10)}$$

Onde β é a taxa de aquecimento, T é a temperatura absoluta (K) e E_a é a energia de ativação (kJ mol^{-1}).

O “Model-free kinetics” aplica técnicas isoconversionais para o cálculo da energia de ativação (E) como uma função da conversão (α) da reação química, $E = f(\alpha)$. Assim essa teoria tem como base a Equação 11.

$$\text{---} \quad \text{(Equação 11)}$$

Onde α é a grau de conversão, (T) é o coeficiente de velocidade de conversão e $()$ é a função que representa o modelo da reação expressa em termos da conversão α . A dependência do coeficiente de velocidade de conversão com a temperatura pode ser expressa pela equação de Arrhenius.

Onde K_0 é o fator pré-exponencial (s^{-1}), E_a é a energia de ativação (kJ mol^{-1}), R é a constante dos gases ($8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}$) e T é a temperatura. Considerando a cinética não-isotérmica $d\alpha/dT$ deve ser medido em diferentes temperaturas, contudo, a maior parte das reações acontecem com absorção ou liberação de calor; o que afeta a temperatura do sistema. Esta é uma das razões pelas quais se mostra mais conveniente trabalhar em condições não-

E_a/R). Assim, pode-se calcular a energia de ativação pelo coeficiente angular, isolando a função $g(\alpha)$ no coeficiente linear, visto que essa função, principalmente para eventos complexos, é de difícil determinação.

3 - Materiais e Métodos

3.1 - Síntese da peneira molecular MCM-41

O material MCM-41 foi sintetizado através do método hidrotérmico usando sílica gel, silicato de sódio, direcionador estrutural e água. Estes reagentes foram adicionados em proporções estequiométricas de modo a se obter um gel com composição molar: 1,00 CTMABr: 4,00 SiO₂: 1,00Na₂O: 200,00 H₂O. Para a obtenção do gel, adicionou-se sílica ao silicato de sódio e à metade da água requerida para a síntese. O sistema foi submetido à agitação por 2 horas a 60°C, em seguida uma solução aquosa do direcionador (CTMABr) mais a outra metade da água foi adicionada à mistura que permaneceu sob agitação por mais 1 hora em temperatura ambiente. Após o preparo do gel, este foi transferido para um vaso de teflon, posto em uma autoclave de aço inoxidável e aquecido em estufa a 100°C por 120 horas (5 dias). A cada 24 horas foi feita a correção do pH do gel para a faixa entre 9,5 a 10,0 com uma solução 30% de ácido acético. Após 96 horas com o pH já estável foi adicionado acetato de sódio numa proporção molar direcionador/sal igual a 3 para a completa estabilização da sílica. Em seguida o sistema permaneceu por mais 24 horas na estufa a 100°C. Após a cristalização a autoclave foi retirada da estufa e resfriada até a temperatura ambiente. O seu conteúdo foi lavado com água destilada e em seguida com uma solução 2% de ácido clorídrico em etanol para a remoção de parte do surfactante. Finalmente, o sólido resultante do processo de cristalização foi submetido à estufa a 100°C por 12 horas. O mesmo procedimento foi seguido para a peneira molecular sintetizada com o hexadeciltrimetilamônio. Este procedimento experimental está representado esquematicamente na Figura 16. A Tabela 4 apresenta a nomenclatura das amostras sintetizadas.

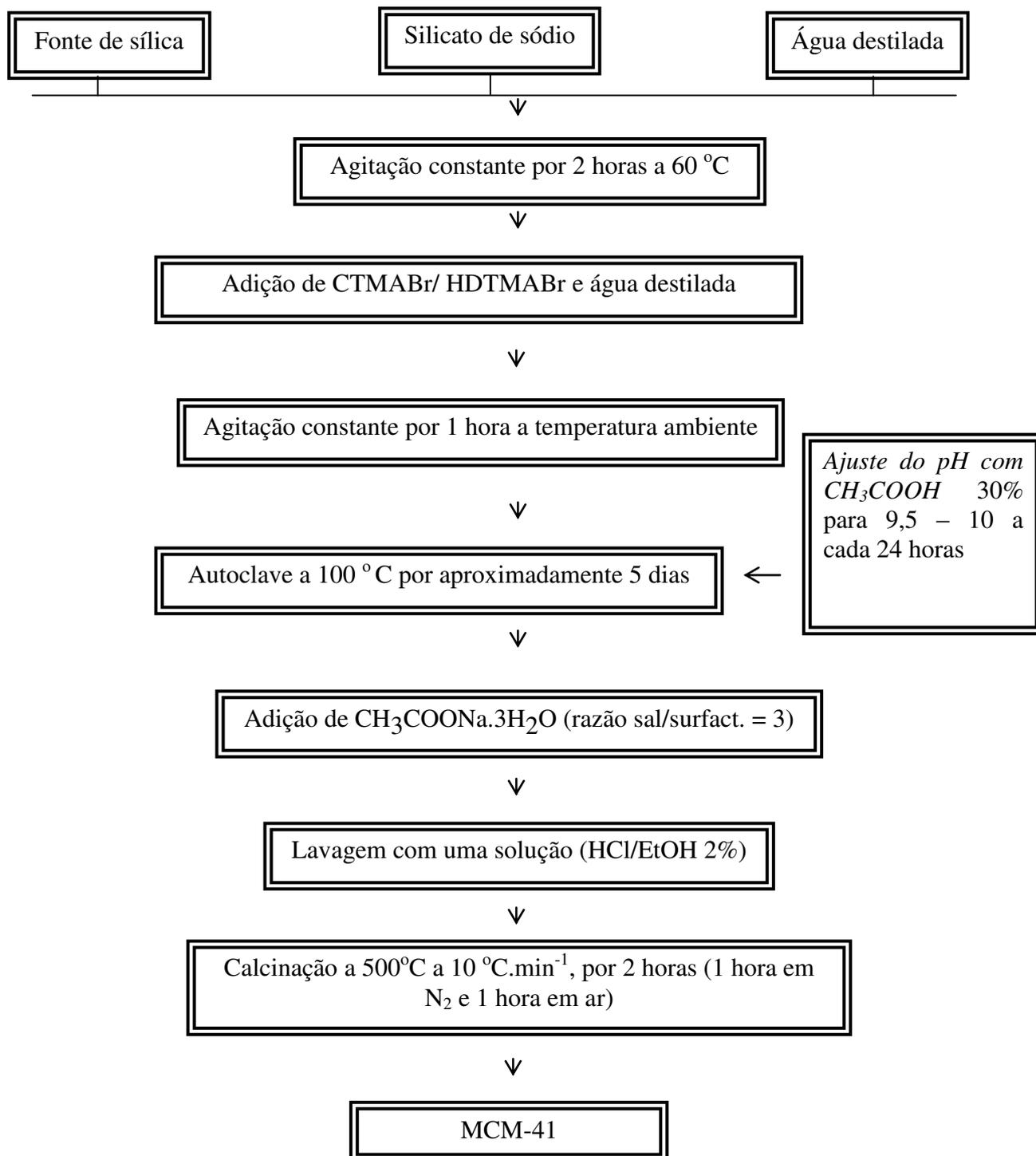


Figura 16. Fluxograma das etapas de síntese dos materiais MCM-41.

Tabela 4 - Nomenclatura das amostras sintetizadas

Amostra	Nomenclatura
MCM-41 sintetizada com brometo de cetiltrimetilamônio	MCM-41/CTMABr
MCM-41 sintetizada com brometo de hexadeciltrimetilamônio	MCM-41/ HDTMABr

3.2 - Calcinação dos catalisadores

O sistema utilizado para este processo está representado na Figura 17. A etapa de calcinação desta série de catalisadores ocorreu em duas etapas onde inicialmente a amostra foi submetida a uma rampa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente até 500°C em atmosfera inerte de nitrogênio a uma vazão de 100 mL min^{-1} . Após ter atingido a temperatura de 500°C , o sistema permaneceu nesta condição por 1 hora. Em seguida, o fluxo de nitrogênio foi trocado por ar sintético na vazão de 100 mL min^{-1} por tempo adicional de 1 hora. Este processo de calcinação visa a remoção do direcionador estrutural dos poros dos catalisadores.

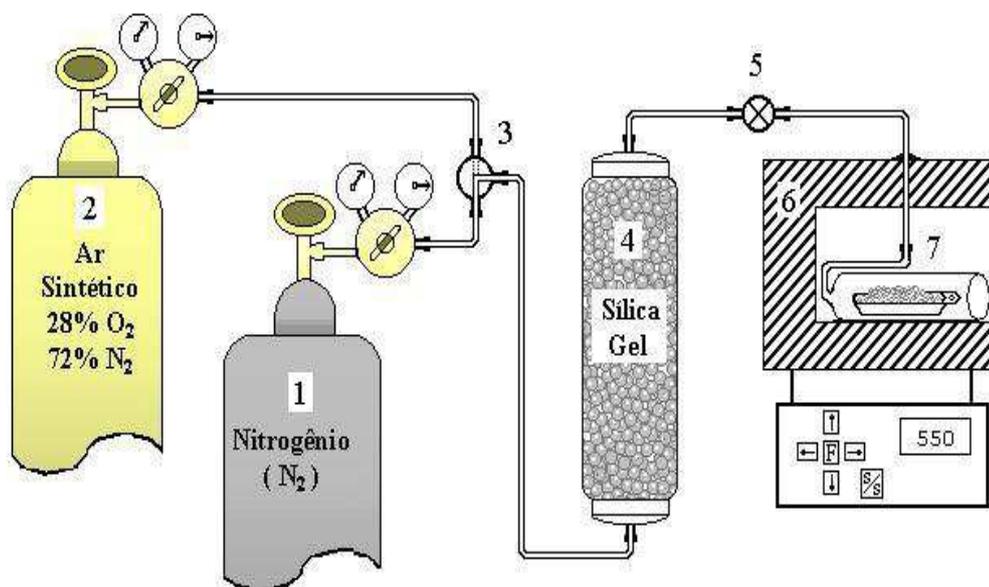


Figura 17. Diagrama esquemático do sistema utilizado para a calcinação das amostras. Onde: 1 e 2 - cilindros de N_2 e ar sintético respectivamente, 3 - válvula de seleção de gases, 4 - adsorvente para retenção de umidade, 5 - válvula de ajuste de vazão, 6 - forno e 7 - amostra.

3.3 - Caracterização das peneiras mesoporosas

3.3.1 - Difração de raios - X

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) em um equipamento da Shimadzu modelo XRD-6000 utilizando-se uma fonte de radiação de $CuK\alpha$ com voltagem de 30kV, corrente de 30 mA e filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 1 a 10 graus com velocidade de goniômetro de 2° min^{-1} com um passo de 0,02 graus.

Pelo difratograma de raios-X do material mesoporoso MCM-41 observa-se a presença de quatro ângulos de Bragg que são representados em sua forma simplificada pelas reflexões dos planos (100), (110), (200) e (210) por diversos autores (Kim et al., 2008) entretanto a

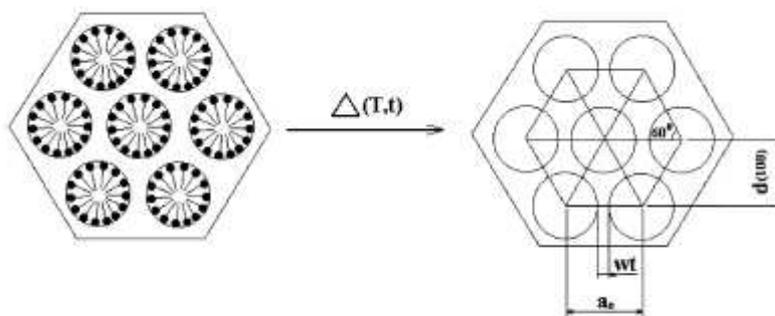


Figura 18. Diagrama esquemático do arranjo mesoporoso do MCM-41 antes e após a calcinação. T, temperatura; t, tempo; $d(100)$, distância interplanar no plano (100), wt, espessura da parede de sílica e a_0 parâmetro mesoporoso

3.3.2 - 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 Bomem modelo MB 102, usando pastilhas de KBr como agente dispersante. As pastilhas foram preparadas pela mistura de aproximadamente 0,7 mg de amostra com uma quantidade suficiente de KBr para se atingir a concentração de 1% em massa. Em seguida, a mistura foi homogeneizada em um almofariz, transferida para o empastilhador e submetida a uma pressão de 8 ton cm^{-2} , formando uma pastilha fina e translúcida. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.3.3 - Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TG/DTG) dos materiais em estudo foram realizadas em uma termobalança da Mettler Toledo TGA/SDTA 851, a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, na faixa de temperatura ambiente até $900 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se atmosfera dinâmica de nitrogênio na vazão de 25 mL min^{-1} . Em todas as análises foram utilizados cadinhos de alumina de $70 \text{ }\mu\text{L}$ e uma massa de amostra de aproximadamente 15 mg.

A partir das curvas termogravimétricas das amostras antes da etapa de calcinação, foram determinadas as quantidades de água e de direcionador orgânico presentes (CTMABr/HDTMABr), bem como, as faixas de temperatura onde estas moléculas foram removidas. Estes dados foram fundamentais para a determinação da menor temperatura de calcinação necessária para a remoção do direcionador orgânico dos poros dos materiais.

3.3.4 - Estudo cinético da remoção do surfactante dos poros dos materiais por termogravimetria

A remoção total do direcionador estrutural dos poros das amostras é o objetivo principal da etapa de calcinação. Altas temperaturas favorecem a rápida remoção do surfactante, mas por outro lado, podem causar a destruição da estrutura MCM-41 pela quebra das ligações da sílica tetraédrica. Vyazovkin desenvolveu um método integral de análise cinética com múltiplas taxas de aquecimento para calcular a cinética de reações simples e complexas em função de variáveis (Vyazovkin, 1988).

4 - Resultados e Discussão

4.1 - Difração de raios – X

As propriedades estruturais das amostras MCM-41/CTMABr e MCM-41/HDTMABr pura foram caracterizadas por medidas de DRX. O resultado desta análise está apresentado nas Figuras 19 e 20. O padrão de DRX da amostra apresenta três picos típicos, um com uma elevada intensidade, atribuída a linha de reflexão do plano (100) e dois outros com menor intensidade atribuídos às reflexões dos planos (110) e (200) característicos da estrutura hexagonal mesoporosa como descrito por Beck et al. (1992).

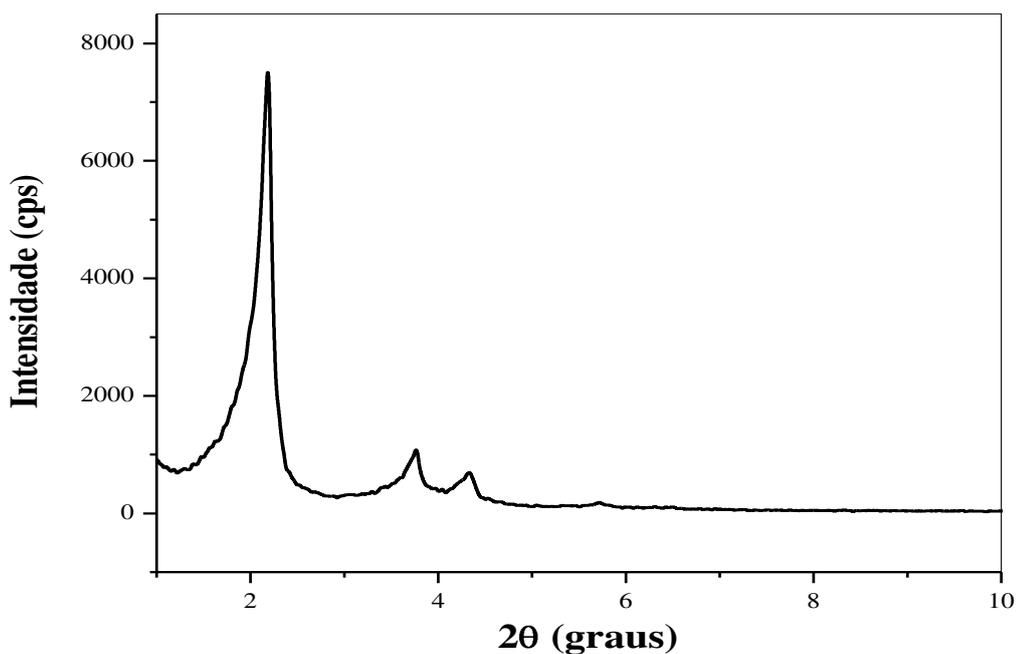


Figura 19 - Difratograma de raio-X da amostra MCM-41/CTMABr calcinada a 500°C.

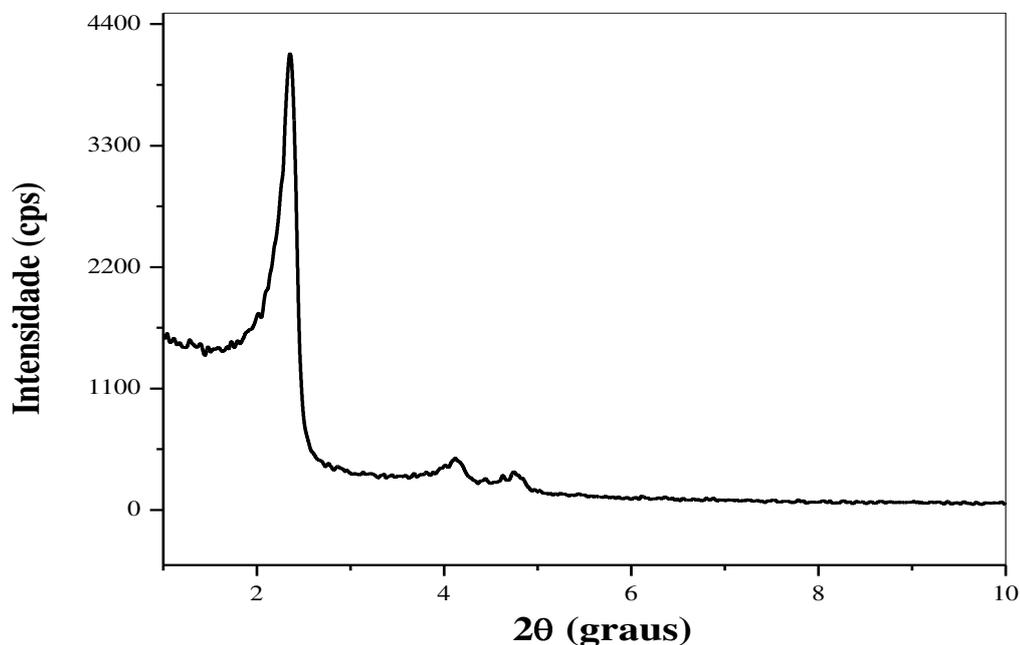


Figura 20 - Difratoograma de raio-X da amostra MCM-41/HDTMABr calcinada a 500°C.

Um pico em $2\theta = 2,19\text{nm}$, correspondente à reflexão (100) na amostra MCM-41/CTMABr, nos fornece, de acordo com a regra de Bragg, a dimensão do parâmetro de rede hexagonal (a_0) para o MCM-41 de 4,65nm. Na amostra MCM-41/HDTMABr houve uma contração da rede, indicando uma interação diferente entre a fonte de sílica e o direcionador estrutural. A Tabela 5 apresenta os resultados dos parâmetros relativos à difração de raios-X.

Tabela 5 - Parâmetros relativos à difração de raios – X das amostras

Amostra	2θ	hkl	d (nm)	a_0 (nm)
MCM-41/CTMABR	2,19	(100)	4,03	4,65
CM-41/ HDTMABr	2,37	(100)	3,73	4,31

4.2 - Espectroscopia na região do infravermelho

Espectros de infravermelho têm sido muito aplicados para caracterização de zeólitas. Nos espectros FTIR do material MCM-41 as bandas das vibrações dos estiramentos assimétricos e simétricos Si – O presentes na estrutura, atribuídos para zeólitas por Sohn et al. aparecem nas regiões 1243-1091 e 806 cm^{-1} respectivamente. O espectro de absorção na região do infravermelho do material mesoporoso MCM-41/CTMABr está apresentado na Figura 21, correspondendo à região espectral entre 4000 e 400 cm^{-1} .

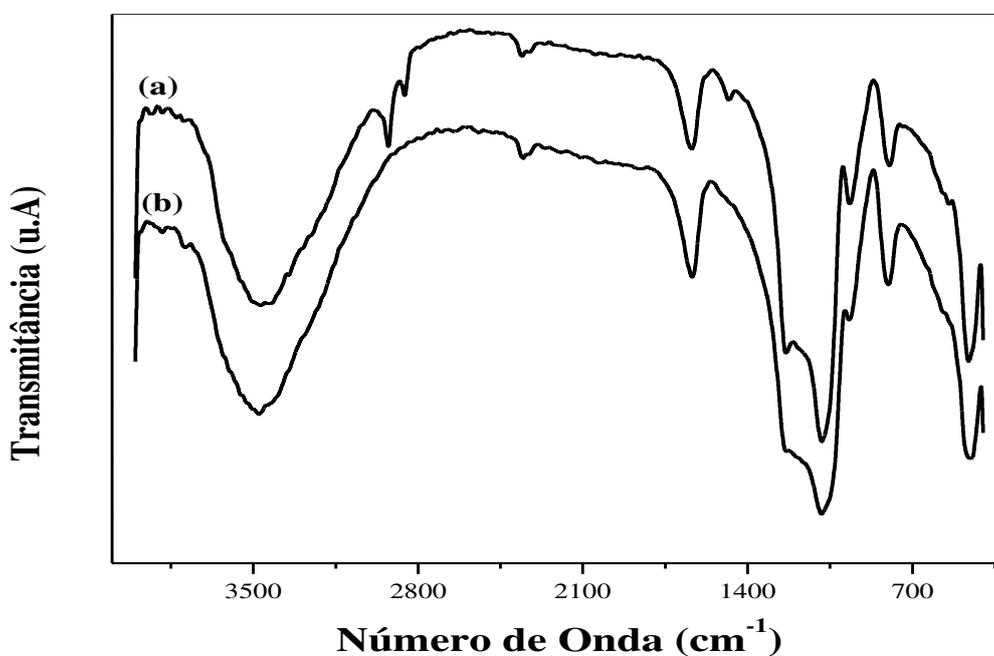


Figura 21. Espectros de infravermelho da amostra MCM-41: (a) amostra não calcinada e (b) amostra calcinada

Os espectros da amostra MCM-41/CTMABr antes da etapa de calcinação, apresentam uma banda de absorção em 2930 e 2849 cm^{-1} correspondente a moléculas do surfactante (material orgânico). A ausência desta banda nos espectros do material calcinado evidencia a

completa remoção do direcionador orgânico das estruturas originais. A Tabela 6 apresenta as atribuições feitas para os espectros na região do infravermelho.

Tabela 6 - Atribuições feitas para os espectros na região do infravermelho (4000 a 400 cm^{-1}) do material mesoporoso MCM-41 não calcinado.

Amostra	Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
MCM-41/CTMABr	2930-2849	Moléculas do surfactante
	3490	Moléculas de silanóis superficiais e água adsorvida
	1639	Vibração deformacional de moléculas adsorvidas
	1243-1091	Estiramento assimétrico Si – O – Si
	968	Vibração $\equiv \text{Si} - \text{OH}$ ou $\equiv \text{Si} - \text{O}^-$
	786	Estiramento simétrico Si – O

As Figuras 22 e 23 mostram as isotermas de adsorção/ dessorção de N_2 a 77 K. Todas as amostras apresentam isotermas do tipo IV de acordo com a classificação da IUPAC, com baixa adsorção a pressões relativas $< 0,1$. A partir dos resultados desta análise foi possível determinar a área superficial específica pelo método de BET, o diâmetro médio dos poros através do método BJH e a espessura da parede de sílica de acordo com a Equação 22. Estes dados estão apresentados na Tabela 7

$$wt = a_0 - d_p.$$

(Equação 22)

Onde:

wt = Espessura da parede de sílica

a_0 = Parâmetro de rede

d_p = Diâmetro de poro

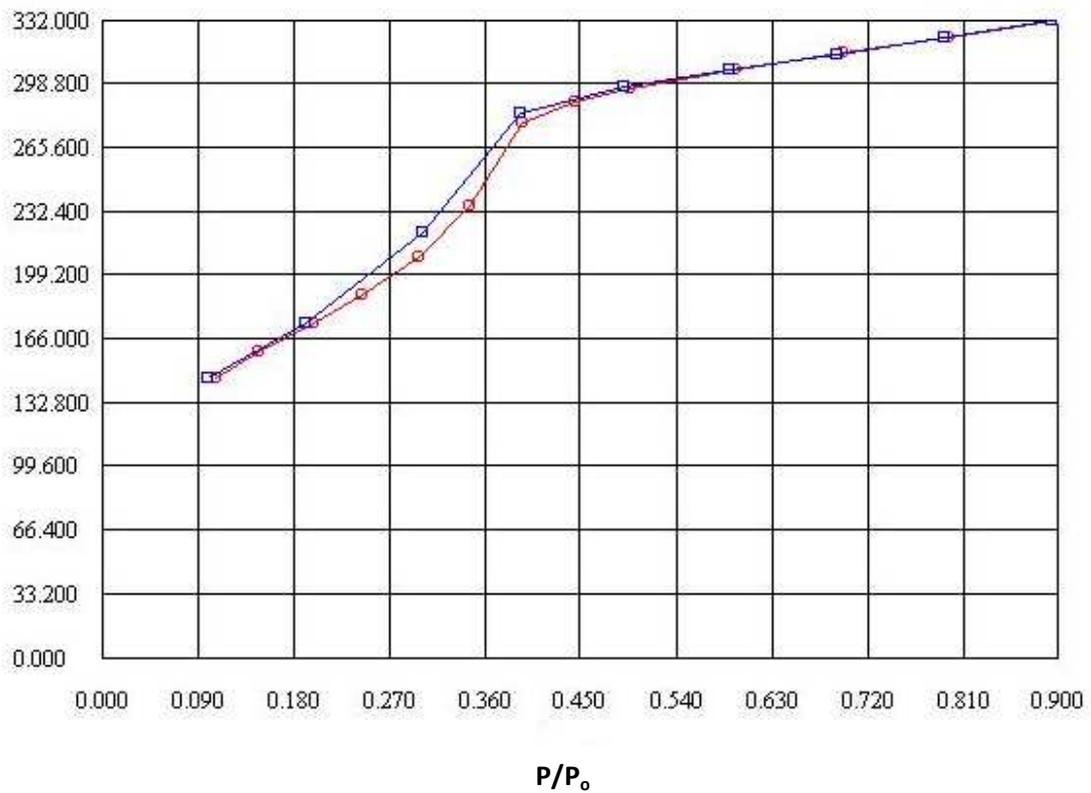


Figura 22 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77K da amostra MCM-41/CTMABr calcinada .

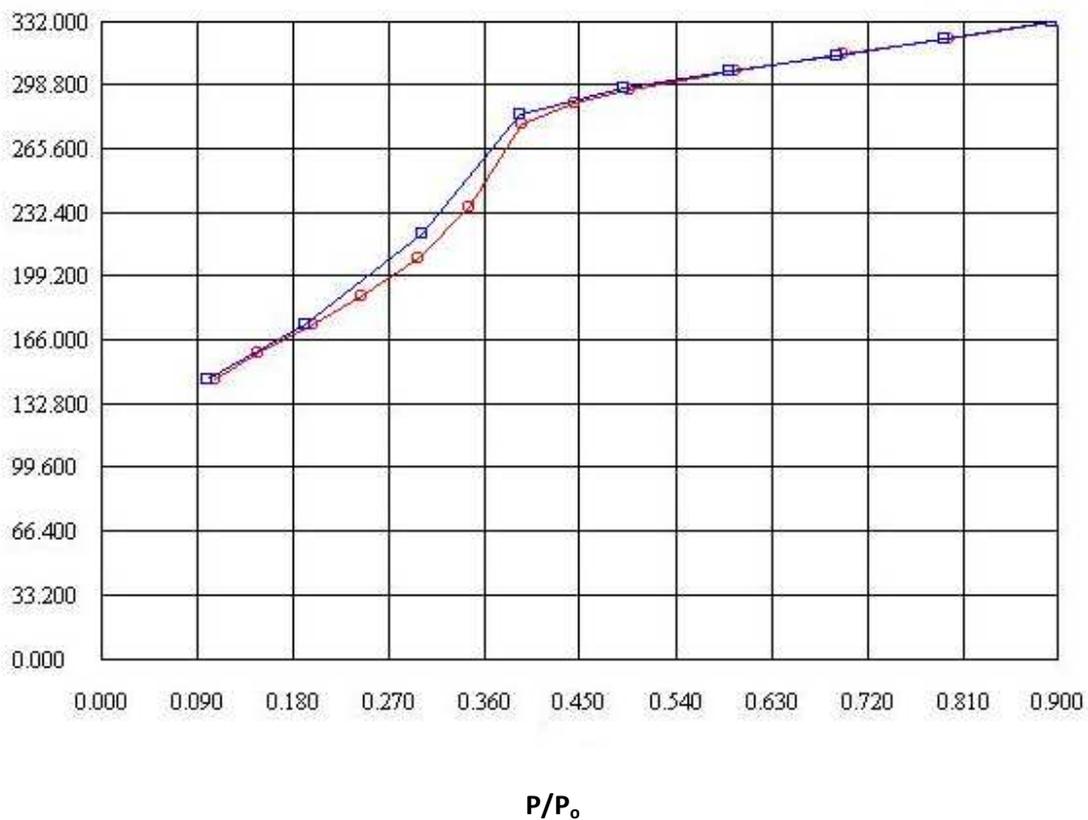


Figura 23 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77K da amostra MCM-41/HDTMABr calcinada.

Tabela 7 - Propriedades estruturais das amostras

Amostra	Área superficial específica BET (m ² g ⁻¹)	Diâmetro médio dos poros (nm)	Espessura da parede de sílica (nm)
MCM-41/CTMABr	668	3,07	1,58
MCM-41/HDTMABr	550	3,13	1,18

4.3 - Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas das amostras sintetizadas na forma não calcinada, obtidas em atmosfera de nitrogênio, estão apresentadas nas Figuras 24 e 25.

De acordo com dados da literatura (Kruk, 2000) a análise termogravimétrica do material mesoporoso do tipo MCM-41 apresenta três perdas de massa principais, são feitas as seguintes atribuições para estes eventos:

- (I) Dessorção de água fisicamente adsorvida;
- (II) Decomposição do surfactante;
- (III) Condensação de grupos silanóis.

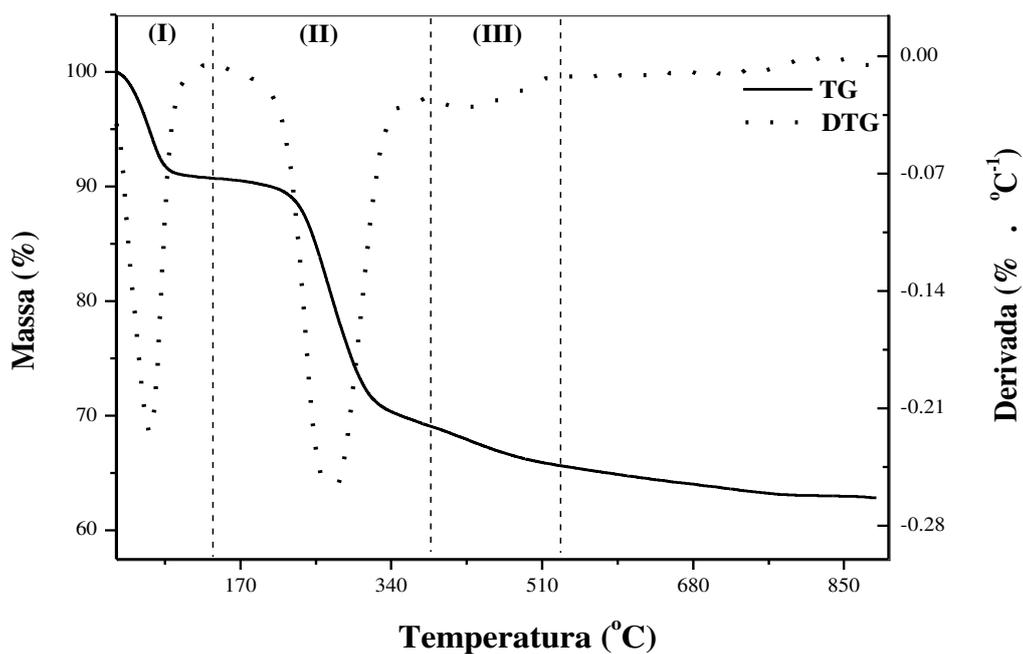


Figura 24 - Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra MCM-41/CTMABr não calcinada.

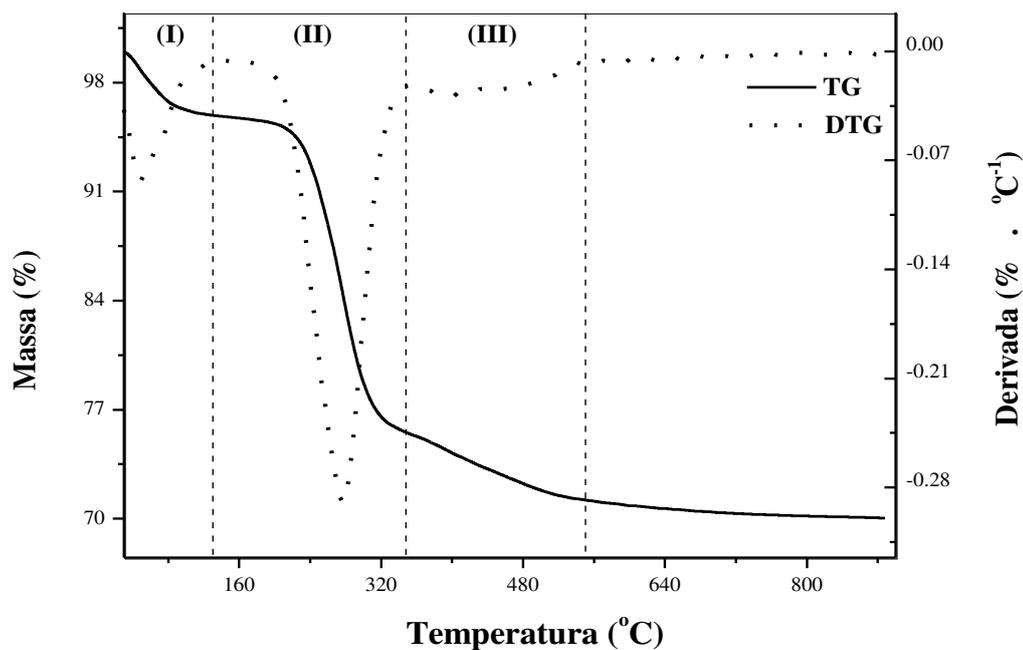


Figura 25 - Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra MCM-41/HDTMABr não calcinada.

As amostras sintetizadas apresentaram as três perdas de massa características do material mesoporoso tipo MCM-41. A Tabela 8 apresenta as faixas de temperaturas e as respectivas perdas de massa para cada evento.

Tabela 8 - Quantificação das etapas de perda de massa das peneiras moleculares MCM-41/CTMABr e MCM-41/ HDTMABr.

Amostra	Faixa de Temperatura (°C)			Perda de Massa (%)		
	(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)
MCM-41/CTMABR	35-138	138-382	382-555	9,67	24,57	4,50
MCM-41/HDTMABr	33-144	144-356	356-559	9,22	25,31	4,87

4.4 - Estudo cinético da remoção do surfactante dos poros dos materiais por termogravimetria

A energia de ativação para a remoção das espécies CTMA⁺ e HDTMA⁺ nas amostras, na faixa de 5 a 95% de conversão, está apresentada na Tabela 9. Observa-se que para a mesma fonte de sílica e diferentes direcionadores estruturais há uma diferença nos valores da energia de ativação necessária para a remoção dos mesmos a partir dos poros dos materiais.

Tabela 9. Energia de ativação da etapa de decomposição do surfactante obtidas pelo método Yv.

Amostra	Energia de ativação (KJ mol⁻¹)
MCM-41/CTMABr	178
MCM-41/HDTMABr	140

A amostra MCM-41/CTMABr apresenta uma maior energia de ativação quando comparadas ao MCM-41/HDTMABr, possuem uma parede de sílica mais resistente, dificultando a saída do direcionador, resultado de uma interação mais significativa dos tetraédros de sílica e o surfactante.

5 - Conclusões

Os resultados das diversas análises físico-químicas, juntamente com os dados obtidos através dos testes catalíticos realizadas nos materiais sintetizados neste trabalho permitiram-nos obter as seguintes conclusões:

- Os materiais mesoporosos do tipo MCM-41 foram sintetizados com sucesso através do método hidrotérmico, utilizando o brometo de cetiltrimetilamônio e o brometo de hexadeciltrimetilamônio como direcionadores estrutural, a 100°C por 120 horas, com ajuste de pH para a faixa de 9,5-10 a cada 24 horas;

- Os padrões de DRX de todas as amostras apresentaram três picos típicos, um com uma elevada intensidade, atribuída a linha de reflexão do plano (100) e dois outros com menor intensidade atribuídos às reflexões dos planos (110) e (200) característicos da estrutura hexagonal mesoporosa;

- Os espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais mesoporosos tipo MCM-41 correspondendo à região espectral entre 4000 e 400 cm^{-1} , apresentam bandas características dos estiramentos assimétricos e simétricos Si – O – Si, das vibrações $\equiv \text{Si} - \text{OH}$ ou $\equiv \text{Si} - \text{O}^-$. Através dos espectros de FTIR é possível verificar que o processo de calcinação remove todo o material orgânico contido nos materiais, uma vez que os espectros das amostras calcinadas não apresentam a banda na região relacionada ao material orgânico;

- As amostras apresentaram diferentes valores de energias de ativação para a etapa de remoção do direcionados estrutural mostrando que a atração eletrostática tetraedros de sílica carregados negativamente com os surfactantes catiônicos ocorre com intensidades distintas. Esse fato pode facilitar a escolha do direcionador estrutural para a síntese de catalisadores com estrutura mesoporosa tipo MCM-41 para aplicações específicas, uma vez que quanto maior o grau de interação sílica-direcionador, provavelmente, maior será a estabilidade hidrotérmica desse material.

6 - Referências

1. ARAÚJO, Lays Liliane da Silva. **Utilização de Microemulsões na Impregnação de Metais Pesados em Superfícies Mesoporosas Mcm-41 para o Desenvolvimento de Catalisadores**, Trabalho de Conclusão de Curso em Licenciatura em Química. Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Educação e Saúde. Cuité, 2011.
2. ATKINS, P. W. **Físico-Química**, Vol 1. LTC Editora, Rio de Janeiro (1999).
3. ATKINS, P.; Loretta, J. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 2ed. Porto Alegre: Bookman, 2001
4. ATWOOD, D.; Florence, A. T. **Surfactantes Systems**. 1ª Edição, London: Chapman and Hall, 1983.
5. BECK, J.S.; VARTULI, J.C.; ROTH, W.J.; LEONOWICZ, M.E.; KRESGE, C.T.; SCHMITT, K.D.; CHU, C.T.; OLSON, D.H.; SHEPPARD, E.W.; McCULLEN, S.B.;
6. BERLINI, C.; FERRARIS, G.; GUIDOTTI, M.; MORETTI, G.; PSARO, R.; RAVASIO, N., **Micropor. Mesopor. Mater.** 44 (2001) 595.
7. BIZ, S.; OCCELLI, M. L., **Catal. Rev. – Sci. and Eng**, 40 (1998) 329.
8. BROWN, T. L. et al. **Química: a ciência central**. Tradução Robson Mendes Matos. 9. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005
9. **Caderno Temático de Química Nova na Escola – Novos Materiais**, 2001.
10. CASTELLAN, Gilbert. **Fundamentos de Físico-Química**. 1 ed. Rio de Janeiro: LTC- Livros Técnicos e Científicos, 1996
11. CORMA, A.; NAVARRO, M.T.; PÈREZ-PARIENTE, J., **J. Chem. Soc., Chem Commun.** (1994) 147.
12. CHEN, C. Y., XIAO, S.-Q. DAVIS, M. E. **Studies on ordered mesoporous materials III.comparison of MCM-41 to mesoporous materials derived from kanemite**. *Microporous Materials*, v. 4, p. 1-20, 1995.
13. CHEN, X.Y.; HUANG, L.M.; DING, G.Z.; Li, Q. Z., **Catal. Lett.**, 44(1997) 123.
14. CIESLA, U.; SCHÜTH, F., **Microporous and Mesoporous Materials**, 27 (1999) 131.
15. CULLITY, B. D., **Elements of X-ray diffraction**, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1956.
16. E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.

17. FASOLO, W. V. **Peneiras moleculares MCM-41 apresentando propriedades ácidas obtidas por várias técnicas**. 2006. 54f (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química) UFRRJ – RJ.
18. GIMENEZ, Iara de Fátima; FERREIRA, Odair Pastor; ALVES, Oswaldo Luiz. **DESENVOLVIMENTO DE ECOMATERIAIS: MATERIAIS POROSOS PARA APLICAÇÃO EM GREEN CHEMISTRY (QUÍMICA VERDE)**. Laboratório de Química do Estado Sólido, Instituto de Química UNICAMP, Campinas, SP.
19. HIGGINS, J.B.; SCHLENKER, J.L, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834.
20. HUO, Q.; MARGOLESE, D.I.; STUCKY, G.D., *Chem. Mater* (1996) 1147.
21. KIM, J. B.; INUI, T., *Catal. Lett.*, 36 (2008).
22. KRESG, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J., VARTULI, J. C. & BECK, J. S. *Nature*. 359, 1992. p. 710 - 712.
23. KRUK, M.; SAYARI, A.; JARONIEC, M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 129 (2000) 567.
24. MANIASSO, N. Ambientes Micelares em Química Analítica. *Química Nova*, v. 24, n. 1, p. 87-93, 2001.
25. MONNIER, A.; SCHU" TH, F., HUO, Q.; KUMAR, D., *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 5294.
26. NOVAIS, Vera Lúcia Duarte de., *Química - Volume 2 - 1999*, Atual Editora – São Paulo.
27. RIGHT, Paul A., HUMPHREY H.P. Yiu, BOTTING, Nigel P. **Microporous and Mesoporous Materials**. 44-45. Elsevier, 2001, p. 763-768.
28. SAYARI, A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 102 (1996) 1.
29. SCHWANKE, A. J.; WITTEE, C.; BERTELLA, F.; BERGHER, S.. **Preparação e Caracterização de Materiais Mesoporosos Tipo Si-MCM-41 e Al-MCM-41**. Vol. 34, n. 127, p.99-104, 2010.
30. 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.
31. SOHN, J.R.; DECANIO, S.J.; LUNSFORD, J.H.; ODENNELL, D., *Zeolites* 3 (1986) 225.
32. SOUSA, A. **Materiais Mesoporosos Ordenados Aplicados como Sistemas para Liberação de Controlada de Drogas**, Dissertação (Mestrado), Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Radiação, Minerais e Materiais, Belo Horizonte, 2006.

33. SOUSA, A. **Híbridos de Gel Polimérico em Sílica Mesoporosa Estruturalmente Ordenada para Liberação Controlada de Fármacos**, Tese (Doutorado), Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belo Horizonte, 2009.
34. VARTULI, J. C.; SCHMITT, K. D.; KRESGE, C. T.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; McCULLEN, S. B.; HELLRING, S. D.; BECK, J. S.; SCHLENKER, J. L. ; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W., *STUD. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 2317.
35. VYAZOVKIN, S. 1988. *Russ. J. Phys. Chem.*, 62, 2949.