



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE
UNIDADE ACADÊMICA DE EDUCAÇÃO**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PENEIRA MOLECULAR TIPO MCM-41
UTILIZANDO O REJEITO DO BENEFICIAMENTO DE QUARTZO COMO FONTE
ALTERNATIVA DE SÍLICA**

FRANCISCO DE ASSIS DA CUNHA FILHO

CUITÉ – PB

2015

FRANCISCO DE ASSIS DA CUNHA FILHO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PENEIRA MOLECULAR TIPO MCM-41
UTILIZANDO O REJEITO DO BENEFICIAMENTO DE QUARTZO COMO FONTE
ALTERNATIVA DE SÍLICA**

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

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

CUITÉ - PB
2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA NA FONTE
Responsabilidade Jesiel Ferreira Gomes – CRB 15 – 258

C972s Cunha Filho, Francisco de Assis da.

Síntese e caracterização de peneira molecular tipo MCM – 41 utilizando o rejeito do beneficiamento de quartzo como fonte alternativa de sílica. / Francisco de Assis da Cunha Filho. – Cuité: CES, 2015.

61 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Química) – Centro de Educação e Saúde / UFCG, 2015.

Orientadora: Joana Maria de Farias Barros.

1. MCM - 41. 2. Fonte alternativa de sílica. 3. Quartzo. I.
Título.

CDU 54

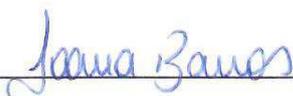
FRANCISCO DE ASSIS DA CUNHA FILHO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PENEIRA MOLECULAR TIPO MCM-41
UTILIZANDO O REJEITO DO BENEFICIAMENTO DE QUARTZO COMO FONTE
ALTERNATIVA DE SÍLICA**

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

Aprovada em 12/03/15

BANCA EXAMINADORA



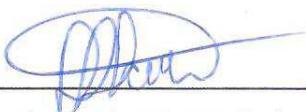
Prof^a. Dr^a. Joana Maria de Farias Barros (Orientadora)

UFCG/CES



Prof^a. Dr^a Jacqueline do Carmo Barreto

UFCG/CES



Prof^o. Dr. Marciano Henrique de Lucena Neto

UFCG/CES

*Este trabalho é dedicado aos meus pais,
Maria do Socorro e Francisco Cunha,
por tudo que me ensinaram durante a vida.*

AGRADECIMENTOS

A todos os meus familiares, em especial aos meus pais pelos conselhos e apoio tanto moral como financeiro, sem os quais não teria chegado a essa etapa da minha vida.

A professora Joana Barros, pelos ensinamentos, paciência e por ter-me orientado com competência no desenvolvimento desse trabalho.

A todo o corpo docente do Curso de Licenciatura em Química do Centro de Educação e Saúde, pela inestimável contribuição na minha formação profissional e cidadã.

A empresa Decopedras por ter gentilmente cedido o material necessário para o desenvolvimento desse trabalho.

Ao LabTam – Laboratório de Tecnologia Ambiental – da Universidade Federal do Rio Grande do Norte pela realização das análises.

A Jadson e Aqueline pela amizade e companheirismo nos momentos de estudo e descontração durante todos esses anos de curso, o meu muito obrigado por sempre estarem presente.

A Artur, Isabela e Josemário por todos esses anos de amizade que me proporcionaram momentos únicos e divertidos.

A todos os amigos que fiz durante esses anos de curso, pela ajuda e companheirismo, a amizade de vocês foi essencial na superação de todas as dificuldades enfrentadas, e em especial à, Israel Lázaro, Erick Caique, Abigail Lima, Adione Soares, Leonardo Raulino, Anderson Oliveira, Cosme Silva, Rayane Oliveira, Cláudia Laís, Jonh Anderson, Déborah Mattos, Neto Silva, Felipe Antony, Eudes Santos, Taíse Araújo, Thays Nascimento, Jakeline Martins, Analice Castro, Antônia Amorim e Lidiane Macedo.

A Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Educação e Saúde por proporcionar uma das melhores fases da minha vida.

A todos que contribuíram direta e indiretamente na minha formação.

“Eu não quero acreditar, eu quero saber.”

Carl Sagan

RESUMO

As peneiras moleculares são materiais constituídos de poros que apresentam características interessantes, como elevada área superficial, poros ordenados e alta estabilidade térmica, que permitem que esses materiais sejam empregados em diversos processos industriais. Entre esses materiais as zeólitas estão entre as primeiras a serem descobertas e utilizadas, apresentando poros com diâmetros de até 0,8 nm. Devido o diâmetro dos seus poros as zeólitas possuem uso limitado, sendo ineficientes quando empregadas em reações com moléculas de maior peso molecular, devido estas não terem acesso aos seus sítios ativos. Dessa forma, diversas pesquisas visaram o desenvolvimento de materiais constituídos de poros maiores e que apresentassem as mesmas características das zeólitas, o que culminou com o desenvolvimento pelos pesquisadores da *Mobil Oil* dos materiais com mesoporos chamados de família M41S, onde o MCM-41 destaca-se como o membro mais importante, devido às suas características. Nos últimos tempos houve um aumento do interesse por reduzir os custos de sua síntese, principalmente pela substituição de fontes de sílica mais usais, que apresentam elevado custo, por fontes alternativas. Neste trabalho a peneira mesoporosa MCM-41 foi sintetizada utilizando como fonte alternativa de sílica o rejeito do beneficiamento de quartzo, empregando o método hidrotérmico a 100 °C por 5 dias, e submetido a calcinação a 500 °C por 2 horas em atmosfera de nitrogênio e ar. O material obtido foi caracterizado por difração de raio-x (DRX), análise termogravimétrica (TG/DTG) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). As análises realizadas mostram que o material sintetizado apresentou estrutura hexagonal característica dos materiais mesoporosos, comprovando que a fonte alternativa de sílica foi adequada para a síntese.

Palavras-chaves: MCM-41, Fonte alternativa de sílica, Quartzo

ABSTRACT

Molecular sieves are materials having pores which present interesting characteristics, such as high surface area, ordered pores and high thermal stability, which allow these materials are employed in many industrial processes. Among these zeolites materials are among the first to be discovered and used, with pores with diameters up to 0.8 nm. Because the diameter of its pore zeolites have limited use, being ineffective when used in reactions with the higher molecular weight molecules because they do not have access to their active sites. Thus, several studies aimed at the development of materials consisting of larger pores and to provide the same characteristics of zeolites, which led to the development by researchers at Mobil Oil of materials with mesoporous called M41S family, where the MCM-41 posting as the most important member, due to its characteristics. In recent times there has been increasing interest in reducing the costs of their synthesis, mainly by replacing more usais silica sources that have high costs for alternative sources. In this work the mesoporous sieve MCM-41 was synthesized using an alternative source of silica quartz tailing processing, using the hydrothermal method at 100 ° C for 5 days, and subjected to calcination at 500 ° C for 2 hours under nitrogen atmosphere and air. The material was characterized by X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (TG/DTG) and spectroscopy in the infrared (FTIR). The analysis shows that the synthesized material presented hexagonal structure characteristic of mesoporous materials, proving that the alternative silica source was suitable for synthesis.

Keywords: MCM-41, alternative source of silica, quartz

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Diagrama esquemático de uma zeólita. À esquerda: unidade de construção. À direita: estrutura faujasita.....	23
Figura 2. Família M41S: MCM-41 (a), MCM-48 (b) e MCM-50 (c).....	24
Figura 3. Esquema estrutural da MCM-41.....	25
Figura 4. Mecanismo de formação da MCM-41.....	27
Figura 5. Estrutura da sílica mostrando um grupo silanol isolado (I), silanóis vicinais (II), e silanóis geminados (III).....	31
Figura 6. Localização do Município de Nova Palmeira-PB.....	39
Figura 7. 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.....	41
Figura 8. Esquema das etapas da síntese da peneira molecular MCM-41.....	41
Figura 9. Representação esquemática da estrutura dos materiais mesoporosos hexagonais.....	43
Figura 10. Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra MCM-41 não calcinada.....	48
Figura 11. Espectros de infravermelho da amostra MCM-41: (a) amostra não calcinada e (b) amostra calcinada.....	48
Figura 12. Difratoograma de Raio-X da amostra MCM-41 após 24h de cristalização a 100°C.....	50
Figura 13. Difratoograma de Raio-X da amostra MCM-41 após 48h de cristalização a 100°C.....	50
Figura 14. Difratoograma de Raio-X da amostra MCM-41 após 72 h de cristalização a 100°C.....	51

Figura 15. Difratoograma de Raio-X da amostra MCM-41 após 96 h de cristalização a 100°C.....	51
Figura 16. Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ a -196°C da amostra MCM-41 após 24h de cristalização a 100°C.....	53
Figura 17. Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ a -196°C da amostra MCM-41 após 48h de cristalização a 100°C.....	54
Figura 18. Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ a -196°C da amostra MCM-41 após 72h de cristalização a 100°C.....	54
Figura 19. Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ a -196°C da amostra MCM-41 após 96h de cristalização a 100°C.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos materiais porosos segundo a IUPAC.	22
Tabela 2. Classificação quanto à razão surfactante/SiO ₂	30
Tabela 3. Reagentes empregados na síntese da peneira molecular MCM-41.	38
Tabela 4. Composição química da amostra de quartzo.....	47
Tabela 5. Atribuições feitas para os espectros na região do infravermelho (4000 a 400 cm-1) da peneira molecular tipo MCM-41 não calcinada.....	49
Tabela 6. Parâmetros relativos à difração de raios – X das amostras após diferentes tempos de cristalização.....	52
Tabela 7. Resultados da adsorção de N ₂	56
Tabela 8. Propriedades texturais para a MCM-41 sintetizada a partir do TEOS.....	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
CMC1	<i>First Critical Micelle Concentration</i>
CMC2	<i>Second Critical Micelle Concentration</i>
CO₂	Dióxido de Carbono
CTMABr	Brometo cetiltrimetilamônio
DRX	Difração de raio X
EDX	Fluorescência de raio-X por energia dispersiva
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
M41S	Mobil 41: Synthesis
MCM-41	Mobil Composition of Matter 41
LCT	Liquid Crystal Templating
RMV	Reforma a Vapor do Metano
TEOS	Tetraetilortosilicato
TMA-silicato	Tetrametilamônio silicato

LISTA DE SIMBOLOS

d	Diâmetro
g	Gramma
h	Hora
nm	Nanômetro
mg	Miligrama
m	Metro
m²	Metro quadrado
min	Minuto
mol	Quantidade de matéria
mL	Mililitro
L	Litro
kJ	Kilojoule
pH	Potencial hidrogeniônico
°C	Grau Celsius
ΔH°_{298}	Calor de formação
%	Porcentagem

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1 Objetivos	20
1.1.1 Objetivo geral	20
1.1.2 Objetivos específicos	20
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 Materiais Porosos	22
2.1.1 Materiais Mesoporosos	24
2.1.2 Peneira Molecular MCM-41	25
2.1.3 Mecanismo de formação da MCM-41	26
2.1.4 Síntese hidrotérmica	27
2.2 Fatores que Influenciam a Síntese da MCM-41	28
2.2.1 Influência do pH	28
2.2.2 Influência da Temperatura de Cristalização	29
2.2.3 Influência do Surfactante	29
2.2.4 Influência da Razão Surfactante/SiO ₂	29
2.3 Fontes de Sílica	30
2.3.1 Tetraetilortosilicato (TEOS)	31
2.3.2 Quartzo	32
2.4 Principais Aplicações do Material Obtido	33
2.4.1 Reforma a Vapor do Metano	34
2.4.2 Reforma a Seco do Metano	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1 Materiais	38
3.2 Procedimento	39
3.2.1 Obtenção do quartzo	39

3.2.2	Síntese da MCM-41	39
3.2.3	Calcinação da MCM-41	40
3.3	Caracterização da MCM-41	42
3.3.1	Fluorescência de raio-X por energia dispersiva (EDX).....	42
3.3.2	Difração de Raio-X (DRX).....	42
3.3.3	Adsorção Física de Nitrogênio (Método de BET)	43
3.3.4	Espectroscopia na Região do Infravermelho	44
3.3.5	Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (TG/DTA).....	44
3.4	Impregnação do Níquel	45
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1	Análise Química do Quartzo	47
4.2	Análise termogravimétrica.....	47
4.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho	48
4.4	Difração de Raio-X.....	49
4.5	Adsorção/dessorção de Nitrogênio	52
5.	CONCLUSÕES	58
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1. INTRODUÇÃO

Os materiais porosos, em particular a classe designada de peneiras moleculares, possuem um grande número de aplicações na indústria, destacando-se o grupo das peneiras moleculares microporosas, como as zeólitas que são amplamente usadas como catalisadores e adsorventes numa variedade de processos. Entretanto, em reações que envolvem moléculas maiores, esses materiais possuem sua aplicação limitada devido às restrições dos seus poros que possuem diâmetro menor que 2 nm (MELO et al, 1999).

Uma alternativa às zeólitas foi apresentada em 1992 pelos pesquisadores da *Mobil Oil Corporation*, esses novos materiais nomeados de família M41S apresentam poros na faixa de 2 nm a 10 nm, sendo classificados como peneiras mesoporosas. Esta família de materiais é formada por três fases distintas. A primeira é uma fase hexagonal, denominada MCM-41, possuindo tamanho de poros uniforme e bem definido, com canais lineares construídos com uma matriz de sílica. A segunda é uma fase cúbica apresentando simetria, denominada MCM-48. A terceira é uma fase lamelar instável, denominada MCM-50 (BECK et al, 1992). Desde então, esses materiais têm atraído grande interesse, devido suas propriedades físicas como alta área específica, volume e diâmetro de poros controláveis, que permitem que sejam aplicadas como adsorventes, suportes catalíticos e catalisadores heterogêneos em diversos ramos da indústria química.

Dentre esses materiais a peneira molecular MCM-41 destaca-se, devido à facilidade de sua síntese, que permite que as condições da mesma possam ser alteradas com finalidade de obter materiais com diferentes propriedades. As propriedades do MCM-41 podem ser afetadas por diversos fatores, entre eles podemos destacar, o pH, a temperatura de síntese, as características da sílica, a proporção entre o direcionador e a sílica e a concentração e comprimento da cadeia carbônica do direcionador. Quanto à fonte de sílica, normalmente utiliza-se silicato de sódio, tetraetilortosilicato (TEOS), tetrametilamônio silicato (TMA-silicato) e sílica amorfa (Waterglas, Aerosil, Ludox). Porém, um inconveniente desses precursores de silício é o elevado custo e, em alguns casos a sua elevada toxicidade, que resulta em maior custo de produção do material. Dessa forma, um grande número de pesquisas busca alternativas à fonte de sílica que visem reduzir os custos e facilitem o manuseio (BARROS et al, 2013; SILVA, 2009).

O quartzo é uma das fontes mais abundantes de sílica da natureza e o Brasil é detentor das maiores reservas mundiais destes minerais. Já a região do seridó paraibano, mais precisamente as cidades de Nova Palmeira, Pedra Lavrada e Picuí, são conhecidas pelas riquezas de seu solo e a extração de diversos minerais, entre eles o quartzo. Durante o beneficiamento desse mineral uma quantidade significativa de rejeito é gerada sendo descartada por não possuir nenhuma utilização específica. Dessa forma, esse rejeito que apresenta alta concentração de sílica torna-se uma fonte alternativa bastante atrativa para a síntese de silicatos mesoporosos.

A MCM-41 pode ser empregada como catalisador heterogêneo em diversos processos industriais, como a reforma a seco do metano, que vem destacando-se, em parte por capturar e transformar o dióxido de carbono (CO_2), o principal gás intensificador do efeito estufa e um dos maiores resíduos produzidos pela humanidade, em matéria prima na produção de gás de síntese e, por este apresentar baixa razão CO/H_2 necessária pela indústria para a produção de diversos produtos.

Neste trabalho foi sintetizada a peneira mesoporosas do tipo MCM-41, partindo do rejeito oriundo do beneficiamento de quartzo, como fonte alternativa e abundante de sílica (SiO_2), em substituição às fontes convencionalmente utilizadas e, dessa forma minimizando os custos do material, mas mantendo suas propriedades. Estes materiais foram obtidos pelo método hidrotérmico, caracterizado por vários métodos de análise microestrutural.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Este trabalho teve por objetivo geral sintetizar a peneira molecular mesoporosa do tipo MCM-41 utilizando o rejeito do beneficiamento de quartzo como fonte alternativa de sílica.

1.1.2 Objetivos específicos

- Determinar a concentração de sílica presente na amostra do rejeito do beneficiamento de quartzo;
- Sintetizar a peneira molecular mesoporosa do tipo MCM-41 pelo método hidrotérmico, utilizando uma fonte alternativa de sílica;
- Caracterizar a peneira sintetizada pelas técnicas físico-químicas de análise como: Fluorescência de raio-X por energia dispersiva (EDX) ; Difração de Raio-X (DRX), Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), Análise Térmica (TG/DTA) e Adsorção/dessorção de nitrogênio pelo método de BET;
- Impregnar o suporte MCM-41 com 10 % de níquel pelo método da impregnação via úmida.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais Porosos

Os materiais porosos são amplamente utilizados em aplicações industriais relacionadas com a preparação de adsorventes, catalisadores e permutadores de íons, bem como para futura utilização em tecnologias de semicondutores avançados envolvendo, fotorreceptores, semicondutores, fibra de carbono, materiais com propriedades ópticas não lineares e complexos enzimáticos (SAYARI, 1996)

De acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) os materiais porosos podem ser reunidos em três classes, segundo o tamanho do diâmetro dos seus poros. Na Tabela 1 podemos observar a relação existente entre o diâmetro do poro e a classificação adotada pela IUPAC.

Tabela 1. Classificação dos materiais porosos segundo a IUPAC.

Diâmetro do poro	Classificação IUPAC
$d < 2,0 \text{ nm}$	Microporosos
$2,0 \text{ nm} < d < 50,0 \text{ nm}$	Mesoporosos
$d > 50,0 \text{ nm}$	Macroporosos

Fonte: SILVA, 2009

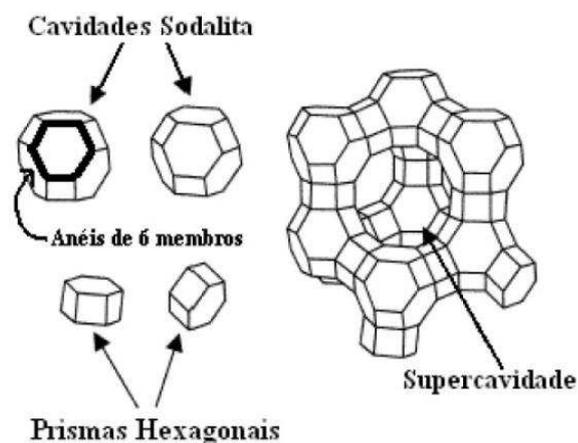
Em 1932, McBain introduziu o conceito de peneira molecular após descobrir um mineral com propriedades de adsorção seletiva de moléculas com diâmetro menor que 2,0 nm, definindo esses materiais como sendo sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas, cujo tamanho permite sua entrada nos canais, comportando-se assim como “peneiras” (SILVA, 2009).

As zeólitas são exemplos de peneiras moleculares, esses materiais são aluminossilicatos cristalinos que contém poros cujo diâmetro pode chegar até 0,8 nm, enquadrando-se assim na classe de peneiras microporosas, permitindo que estes materiais tenham a capacidade de separar moléculas de acordo com seu diâmetro cinético inferior ou superior ao dos poros. (BECK et al, 1992). As primeiras zeólitas como mineral foram descobertas por volta de 1756, quando o mineralista sueco Alex Fredrik Cronstedt coletou algumas amostras de cristais no interior de uma mina de

cobre na Suécia, esses cristais foram posteriormente nomeados de estilbita (DAVIS; LOBOS, 1992; RAMESH, 2010). Ele observou que ao submeter esse material ao aquecimento era liberada uma grande quantidade de vapor, e por isso foram chamadas de zeólitas, que do grego *zeo* significa ferver e *lithos* que significa pedra. Essas zeólitas naturais foram formadas há alguns milhões de anos por meio de reações químicas entre as cinzas vulcânicas e a água alcalina. Já foram descobertas aproximadamente 40 tipos de zeólitas naturais (DAVIS; LOBOS, 1992; RAMESH, 2010).

As zeólitas possuem uma estrutura constituída por uma rede tridimensional de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 , onde cada oxigênio é dividido com outro tetraedro formando assim uma estrutura com razão de $\text{O}/(\text{Al} + \text{Si}) = 2$ (DAVIS; LOBOS 1992). A neutralidade eletrônica das zeólitas naturais é atingida pela inclusão de elementos do grupo dos alcalinos ou alcalinos terrosos, como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Ba^{2+} nos poros intersticiais contendo moléculas de água as quais podem ser removidas reversivelmente permitindo sua substituição por outras espécies (BRECK et al, 1956). A Figura 1 representa a estrutura de uma zeólita do tipo faujasita.

Figura 1. Diagrama esquemático de uma zeólita. À esquerda: unidade de construção. À direita: estrutura faujasita



Fonte: MARTINS; CARDOSO, 2006

Ainda nos dias atuais as zeólitas são os materiais porosos mais empregados pela indústria, sendo utilizadas amplamente como catalisadores no refino de petróleo, petroquímicos e síntese orgânica (ARAÚJO et al, 2007; CORMA, 1997). A justificativa para o sucesso desses materiais esta relacionada às suas características como:

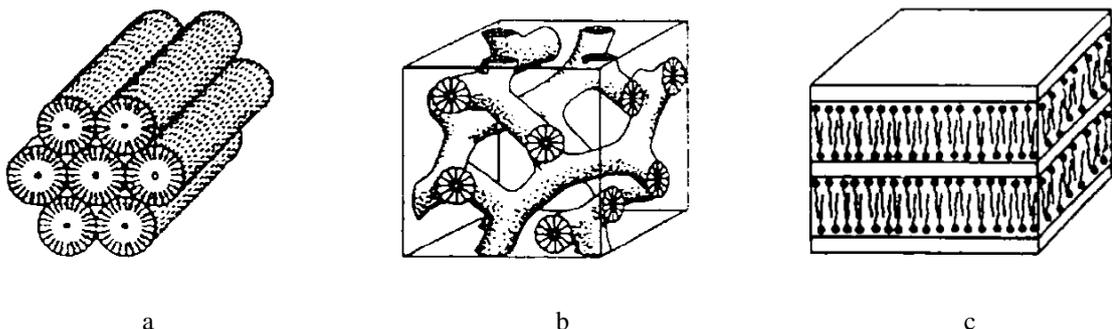
elevada área superficial; seus centros ácidos, capacidade de adsorção que pode ser controlada; o tamanho dos seus poros e canais que abrange uma parcela considerável de moléculas e a variedade de estruturas que pode apresentar (CORMA, 1997; RIGO; PERGHER 2009).

Mesmo apresentando características interessantes, as zeólitas são ineficientes quando os reagentes em questão possuem dimensões superiores às dimensões dos seus poros, o que impossibilita o acesso das moléculas aos seus sítios ativos. Diante desse problema, iniciaram-se diversas pesquisas com a finalidade de desenvolver materiais com diâmetro de poros maiores, mas que preservassem as propriedades daqueles já existentes (BECK et al, 1992; CORMA, 1997).

2.1.1 Materiais Mesoporosos

Os primeiros materiais constituídos de mesoporos ordenados uniformemente foram sintetizados no início da década de 90 por pesquisadores da *Mobil Oil Corporation*, esses novos materiais porosos, nomeados de família M41S (*Mobil 41: Synthesis*) (BRÜHWILER; GARTMANN, 2011, BASTOS et al, 2011), são constituídos de silicatos ou aluminossilicatos com diferentes arranjos de poros (Figura 2), apresentando um arranjo hexagonal, constituído de um sistema de poros unidimensional (MCM-41), um arranjo cúbico, constituído de um sistema de poros tridimensional (MCM-48) e um arranjo lamelar, constituído por camadas de sílica alternadas por camadas duplas de surfactante (MCM-50) (BECK et al, 1992).

Figura 2. Família M41S: MCM-41 (a), MCM-48 (b) e MCM-50 (c).



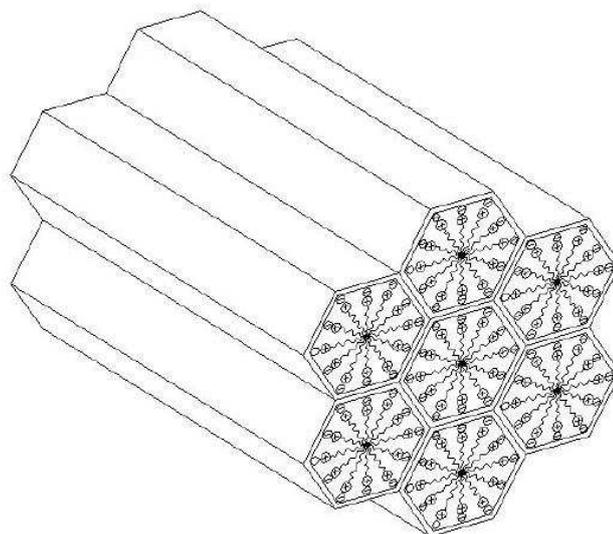
Fonte: CORMA, 1997.

Por estes materiais apresentarem poros bem definidos e de tamanhos ajustáveis, proporcionando uma elevada área superficial, na ordem de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, possibilitou uma gama de aplicações na catalise, separação, adsorção e nanotecnologia (NARAYANAN, 2008), essas características aliadas à simplicidade no mecanismo de formação dos silicatos mesoporosos que facilita a modificação do diâmetro dos seus poros e a composição do sólido obtido (BATISTA et al, 2005), despertou o interesse da comunidade internacional, o que levou a um número amplo de publicações científicas propondo novas rotas de sínteses e o desenvolvimento de agentes direcionadores de estrutura (BRÜHWILER; GARTMANN, 2011).

2.1.2 Peneira Molecular MCM-41

Entre os membros da família M41S, a peneira molecular MCM-41 (*Mobil Composition of Matter*) é a mais estudada devido à relativa facilidade de sua síntese e por suas características. A estrutura da MCM-41 é formada por um arranjo hexagonal de tubos de sílica (Figura 3), tal como um favo de mel. Mesmo que estes materiais apresentem ordenação de longo alcance, tal como previsto pelo pequeno ângulo de difração de raios-X ou por microscopia eletrônica de transmissão, eles não têm ordenação a curta distância, ou seja, as paredes dos poros são formados por sílica amorfa (BASTOS et al, 2011).

Figura 3. Esquema estrutural da MCM-41.



Fonte: MARTINS; CARDOSO, 2006

As principais propriedades destes materiais são:

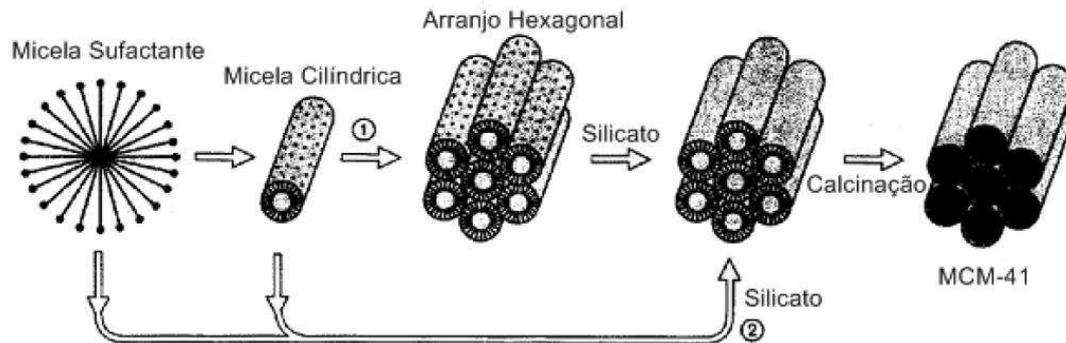
- Elevada área superficial. Os valores de área superficial obtidos por fisissorção de nitrogênio estão na faixa de 700 a 1000 m²g⁻¹;
- Distribuição uniforme de tamanho de poros. O diâmetro de poros destes materiais atinge 4 nm, podendo aumentar através de alterações nos procedimentos de síntese;
- Elevada capacidade de troca iônica. A presença de sítios de troca permite funcionalizar a superfície destes materiais para aplicações específicas (SILVA, 2009).

2.1.3 Mecanismo de formação da MCM-41

A síntese dos materiais da família M41S baseia-se na utilização de moléculas auto-organizadas, que são basicamente tensoativos de cadeia longa, para promover o efeito de direcionamento da estrutura. Os agentes direcionadores, que também são chamados de surfactantes ou agentes modeladores, utilizados na síntese da MCM-41, são geralmente os íons quaternários de amônio com uma cadeia longa, como o cetiltrimetilamonio (CTMA⁺) (BECK et al, 1992).

Um mecanismo proposto para explicar a formação das peneiras da família M41S foi o chamado mecanismo por direcionamento via cristal líquido, LCT (*Liquid Crystal Templating*). Esse mecanismo utiliza-se de soluções dispersas desses surfactantes, que são constituídos por moléculas orgânicas anfifílicas (apresentam um agrupamento hidrofílico polar e outro hidrofóbico apolar). Essas moléculas tendem a se organizar formando micelas esféricas, devido a influência da concentração e da temperatura em solução. A partir de uma concentração crítica, as micelas se agregam podendo formar micelas cilíndricas ou tipo bastão (HUO et al, 1994). O mecanismo de formação da MCM-41 é mostrado na Figura 4.

Figura 4. Mecanismo de formação da MCM-41



Fonte: BECK et al, 1992

O mecanismo de formação mostrado na Figura 4, inicia-se com a formação de micelas esféricas ao atingir o primeiro nível crítico da concentração excedente de surfactante, denominado de CMC1 (*First Critical Micelle Concentration*), onde do lado externo fica o grupo hidrofílico do surfactante e a cauda hidrofóbica se volta para o centro. Em seguida ocorre a segunda fase, CMC2 (*Second Critical Micelle Concentration*), correspondente a agregação das micelas esféricas formando micelas cilíndricas, e posteriormente, transformando-se em estruturas com empacotamento hexagonal, que serão encapsuladas pelas espécies inorgânicas devido a interação dos ânions do silicato presentes no meio com os grupos catiônicos do surfactante, assim condensando-se nas paredes das micelas (CHEN et al, 1993; MONTENEGRO, 2013).

2.1.4 Síntese hidrotérmica

A síntese da peneira molecular MCM-41 pode apresentar uma série de modificações de acordo com as características desejada para o material que se quer preparar, no entanto, essa grande variedade de metodologias apresentam um ponto em comum, a utilização de um solvente, uma fonte de sílica e um agente direcionador da estrutura (BECK et al, 1992).

Dentre os diversos métodos existentes, o método hidrotérmico é um dos mecanismos mais utilizados para obtenção dos materiais mesoporosos, em que a síntese ocorre a partir de um gel aquoso alcalino de silicatos ou aluminossilicato, em que ocorre a cristalização em uma faixa de temperatura por um processo de

nucleação. No trabalho realizado pelos pesquisadores da Mobil Oil foram utilizados haletos de alqui-trimetilamonio, como agente direcionador de estrutura, em uma combinação de silicato de sódio, tetraetilortosilicatos (TEOS) e sílica coloidal (Ludox) como fonte de sílica. A síntese foi realizada em temperaturas que variavam de 100 a 150 °C por 144h e o sólido foi calcinado sob fluxo de nitrogênio ou ar a 540 °C (MONTENEGRO, 2013).

Na síntese hidrotérmica para a obtenção da MCM-41 é comumente utilizado como fonte de sílica principalmente o silicato de sódio, tetraetiortosilicato (TEOS) e sílica gel. Entretanto, o emprego de TEOS na síntese da MCM-41 sob condições alcalinas traz a inconveniência do efeito tóxico, além do elevado custo, incentivando, portanto, a pesquisa por novas fontes de silicatos inorgânicos que contenham elevados teores de sílica aliados a custos baixos (BARROS et al, 2013).

Diversas pesquisas investigaram diferentes fontes alternativas de sílica para a síntese de silicatos mesoporosos, em particular a MCM-41. A casca de arroz natural e tratada quimicamente foram utilizadas por Braga et al (2013) no preparo da MCM-41, o material obtido apresentou elevada área superficial específica ($905 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e com dimensões e volume de poros dentro das especificações de matérias mesoporosos. Já Barros et al (2013) empregou a esponja de água-doce como fonte alternativa na síntese do mesmo material, que apresentou elevada área superficial ($1080 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

2.2 Fatores que Influenciam a Síntese da MCM-41

A síntese dos materiais mesoporosos da família M41S é influenciada por diversos fatores como a fonte de sílica, o tipo de surfactante, a razão surfactante/SiO₂, temperatura de cristalização e pH.

2.2.1 Influência do pH

A influência do pH na síntese da MCM-41 varia muito de acordo com a metodologia empregada. O pH pode variar desde extremamente ácido até muito básico (SILVA, 2009). Na síntese desenvolvida pelos pesquisadores da *Mobil Oil Corporation*, o pH deve ser mantido entre 9-10 com adição de uma ácido ou base, sendo utilizado o ácido acético (CH₃COOH) ou hidróxido de sódio (NaOH),

respectivamente. A alcalinidade da mistura reacional favorece a formação de espécies de silicatos altamente solubilizadas na forma de monômeros e dímeros, sendo essas espécies altamente reativas para o processo de cristalização e formação da MCM-41. Modificações no tratamento hidrotérmico e o ajuste do pH utilizano o ácido acético levam a uma melhor cristalização, e portanto, a uma melhor formação da MCM-41 devido o deslocamento do equilíbrio (RYOO et al, 1998).

2.2.2 Influência da Temperatura de Cristalização

Em relação a temperatura da síntese, geralmente o processo de cristalização do material ocorre entre 80 – 120°C. Mas dependendo da variação de condições do procedimento, como fonte de sílica, pH, comprimento da cadeia do surfactante, entre outras, a cristalização pode ocorrer à temperatura ambiente. Em valores elevados de temperatura, maiores que 50°C, a cinética da condensação dos grupos inorgânicos domina e ambos, termodinâmica e a cinética, favorecem para a sua diminuição, inicializada pelo agrupamento dos silicatos. Já em temperatura menores, a condensação dos grupos silanóis também é baixa e a agregação das moléculas é então dirigida por interações iônicas (SAYARI, 1996). Nesse trabalho, a síntese do material mesoporoso pelo método hidrotérmico foi realizada na temperatura de 100°C.

2.2.3 Influência do Surfactante

O diâmetro dos poros dos materiais mesoporosos pode ser ajustado na faixa entre 2 nm e 10 nm, de acordo com o comprimento da cadeia do surfactante utilizado. Além do diâmetro dos poros, a estrutura formada do material mesoporo pode ser influenciada pelo tipo de surfactante utilizado na síntese, entre os mais empregados destacam-se os haletos e hidróxidos de alquiltrimetilamônio, onde podem ser formadas estruturas hexagonais cúbicas ou lamelares, dependendo das condições da síntese (SAYARI, 1996).

2.2.4 Influência da Razão Surfactante/SiO₂

A razão surfactante/SiO₂ é outro fator que influencia a síntese dos materiais da família M41S. Ao aumentarmos essa razão molar, podemos obter diferentes estruturas (BIZ; OCCELLI, 1998), como mostra a Tabela 2

Tabela 2. Classificação quanto à razão surfactante/SiO₂

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	Octâmero cúbico [(CTMA)SiO _{2,5}] ₈

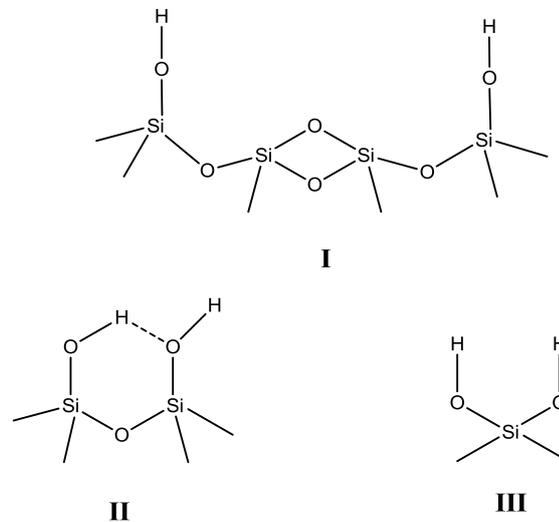
Fonte: BIZ; OCCELLI, 1998.

2.3 Fontes de Sílica

A sílica, ou dióxido de silício (SiO₂), é constituído por grupos siloxanos (Si–O–Si) em seu interior, e de grupos silanóis (Si–OH) em sua superfície, o quais são responsáveis pela reatividade da sílica (FONSECA; AIROLDI, 2003). Estes grupos conferem à sílica suas propriedades polares, os quais são considerados sítios de adsorção eficientes podendo ser hidratados pelas moléculas de água.

A sílica é constituída por unidades tetraédricas SiO₄, o que a caracteriza como um polímero inorgânico. Essas classes de substâncias inorgânicas estão entre as mais utilizadas em uma variedade de sistemas com diferentes aplicações. O interesse nesse material é justificado pelas características de sua superfície, uma vez que, diversos estudos das suas propriedades apontam para sua utilização em adsorção de moléculas ou íons, devido a propriedades importantes como estabilidade química, térmica e mecânica (ZHURAVLEV, 2000). Na Figura 5 a seguir podemos observar a representação estrutural da sílica com sua distribuição irregular dos grupos silanóis, que são encontrados na forma livre, vicinal e geminal (SCOTT et al, 2003).

Figura 5. Estrutura da sílica mostrando um grupo silanol isolado (I), silanóis vicinais (II), e silanóis geminados (III).



Fonte: VANSANT et al, 1995

A síntese do MCM-41 pode utilizasse de fontes de sílica de origem sintética, como é o caso do TEOS (Tetraetilortosilicato), silicato de sódio e sílica amorfa, como o Aerosil. Entretanto, esses materiais possuem um alto valor comercial.

A utilização de fontes de sílica naturais vem ser tornando uma alternativa para a redução dos gastos, além de possuir a vantagem ambiental do reaproveitamento de matéria prima. Entre as fontes alternativas de sílica destacam-se os minerais de quartzo, diatomita, plantas como o bambu, casca de arroz e resíduos de vidro (MONTENEGRO, 2013).

2.3.1 Tetraetilortosilicato (TEOS)

Tradicionalmente a sílica de origem sintética é a mais empregada nas mais diversas sínteses que requerem a sua utilização, uma vez que, é possível obter materiais com área superficial, volume e diâmetro de poros e de partículas variáveis através de modificações nos métodos de síntese (SALGADO, 2010).

Na síntese de materiais mesoporosos é comumente empregado como fonte de sílica o TEOS. Apesar de apresentar excelentes resultados na obtenção de MCM-41,

esse material possui um alto valor comercial, o que impulsionou a busca por substitutos que tornassem a síntese da peneira molecular MCM-41 mais econômica (MONTENEGRO, 2013).

2.3.2 Quartzo

A origem mais aceita entre os pesquisadores para a palavra “quartzo” é que a mesma tenha sido derivada a partir da palavra alemã “quarz”. Cerca de 12% de todo o volume da Terra é constituído pelo mineral de quartzo, o que o torna a substância mais abundante de todos o planeta. A sua formação estrutural é caracterizada pela presença de tetraedros de sílica (dióxido de silício, SiO_2), que formam uma estrutura cristalina trigonal, típica desse material, cuja forma consiste de um prisma de seis lados que termina em pirâmide. Entre suas propriedades podemos destacar: possui dureza 7 na Escala Mohs e uma grande gama de cores (alocromático) dependendo da variedade (BORGES, 1994 apud SILVA, 2009).

Podemos encontrar na natureza uma grande variedade de minerais de quartzo, sendo que cada um dos tipos pode ser dividido em duas variedades distintas, uma chamada de macrocristalina, que possui como característica a presença de cristais individuais que são visíveis a olho nu e a sua coloração é principalmente transparentes, e outra denominada de microcristalina (ou criptocristalino) cujos cristais são pequenos a ponto de só serem visíveis mediante ampliação e podendo ser encontradas nas cores opaca ou translucidas. Além da grande variação de quartzo na natureza, existem as versões sintéticas como o Prásio, Citrino e a Camelina. O Prásio, cuja a cor é verde-oliva, é comumente obtido pelo processo de fabricação que emprega o tratamento térmico. A outra variedade de quartzo chamada de Citrino é largamente produzida (apesar de também ser encontrada na natureza) por meio do aquecimento da ametista. Já a Camelina é conseguida a partir do tratamento térmico do mineral para obtenção de coloração mais profunda (SILVA, 2009).

Segundo o MME (2009) o Brasil possui cerca de 95% (aproximadamente 78 milhões de toneladas) de todas as reservas mundiais de quartzo, sendo as maiores concentrações localizadas nos estados do Pará (com aproximadamente 64% das jazidas), Minas Gerais (com 17% das reservas), Santa Catarina (15%) e Bahia com 2%.

O minério de quartzo é comumente encontrado em jazidas à céu aberto ou ainda em minas subterrâneas a poucos metros de profundidade. A tecnologia de extração desse mineral é considerada rudimentar e a quantidade de material obtida que pode ser utilizado pela indústria é pequena se comparada com a quantidade de matéria-prima encontrada na mina (MME, 2009).

2.4 Principais Aplicações do Material Obtido

O aumento da consciência ambiental impulsionada pelo agravamento dos impactos ambientais decorrentes da atividade humana, que polui cada vez mais, desencadeio uma crescente cobrança por parte da sociedade e de organizações internacionais pelo uso responsável dos recursos naturais, assim como pelo desenvolvimento de tecnologias que visem a redução ou eliminação da emissão de poluentes.

Nos últimos anos um dos poluentes que mais vêm chamando a atenção são o dióxido de carbono (CO_2) e o metano (CH_4), os principais gases intensificadores do efeito estufa, fenômeno caracterizado pelo aumento da temperatura média do planeta devido o acúmulo desses gases na atmosfera, acreditasse que esse fenômeno seja um dos causadores das drásticas mudanças climática que nosso planeta vêm sofrendo nas últimas décadas. O dióxido de carbono é o principal responsável por esse efeito devido a sua maciça liberação na atmosfera, proveniente principalmente da queima de combustíveis fósseis. Segundo Barbosa (2009) o CO_2 representa 55% das emissões mundiais de gases do efeito estufa, além do que o tempo de permanência desse gás na atmosfera é de aproximadamente cem anos, o que significa que seus efeitos têm longa duração.

Assim, é cada vez maior o interesse pelo desenvolvimento de soluções para lidar com esses gases. Existem muitas técnicas que podem ser utilizadas para a redução dos níveis de CO_2 na atmosfera, desde a diminuição do consumo de energia, a captura e armazenamento de CO_2 , a substituição dos combustíveis por outros com menor emissão de CO_2 . Dentre todas essas alternativas, a captura de dióxido de carbono vem ser destacando, já que ela não exige a mudança radical na forma de produção energética do mundo, já que essa é suprida em 85% por combustíveis fósseis (BARBOSA, 2009).

As técnicas de captura de CO₂ são divididas em três tipos: oxicombustão, pré-combustão e pós-combustão. A oxicombustão produz um gás de combustão, altamente concentrado em CO₂ (entre 80% e 90% em volume), por meio da queima do combustível fóssil na presença de oxigênio puro obtido por meio de uma tecnologia criogênica. O CO₂ é então resfriado e separado. Na pré-combustão, a captura baseia-se na remoção de CO₂ de um gás de síntese, que reage com vapor de água, produzindo um fluxo rico em CO₂ e H₂. E na pós-combustão, o CO₂ é separado do gás de queima após o processo de combustão. Esta separação pode ser realizada através de um processo de absorção química que utiliza um solvente (BARBOSA, 2009).

Um processo que vem ganhando força nos últimos anos para captura de CO₂ é a reforma a seco do metano, que além de capturar, transforma esse gás em matéria prima da indústria para a produção de gás de síntese (CO + H₂). Entre os métodos para a produção de gás de síntese destacam-se a reforma a vapor do metano e a reforma a seco do metano.

2.4.1 Reforma a Vapor do Metano

A reforma a vapor do metano (RVM) é o principal processo industrial para a produção de gás de síntese (CO + H₂) e hidrogênio (H₂), representada pela Equação 1 (CESÁRIO, 2013; PEREZ, 2011).



Esta reação catalítica ocorre a temperatura elevada ($T \geq 800^{\circ}\text{C}$), baixa pressão (1-5 bar) e com excesso de água para favorecer, sob a forma de CO ou CO₂, a eliminação de depósitos de carbono provenientes da dissociação de metano (CESÁRIO, 2013).

Mesmo sendo o principal processo adotado pela indústria, a reforma a vapor do metano apresenta uma série de desvantagens, sendo as principais: requer uma grande quantidade de energia; o vapor (em excesso) a elevadas temperaturas possui um alto custo; a reação de deslocamento gás-água produz concentrações significativas de dióxido de carbono e a alta razão H₂/CO produzida é inadequada para

as reações de síntese do metanol e de Fischer-Tropsch (CESÁRIO, 2013; PEREZ, 2011).

2.4.2 Reforma a Seco do Metano

A reação de reforma do metano com dióxido de carbono, conhecida como reforma a seco, para a produção de gás de síntese (CO/H₂), possui vantagens em relação à reforma a vapor, devido a substituição da água por CO₂, tornando-se uma rota atrativa para a produção de energia e produtos químicos. Outra vantagem desse processo é a baixa razão H₂/CO que é produzida (1:1 ou menor), possuindo um impacto positivo sobre o setor industrial, a qual é adequada para vários processos químicos como hidroformilação, carbonilação e reações de Fischer-Tropsch. O aumento das preocupações ambientais e a busca por soluções contribuíram significativamente para que a reforma a seco do metano (Equação 2) tornar-se um assunto atraente e desafiador para a utilização química do gás metano e dióxido de carbono, que são as principais substâncias relacionadas com o aquecimento global. O interesse comercial principal da reforma com dióxido de carbono origina da demanda para a produção de hidrocarbonetos líquidos e oxigenados, por exemplo, ácido acético e formaldeído. Mas esse processo apresenta um sério problema para a sua utilização comercial que é o fato de ser uma reação altamente endotérmica ($\Delta H^{\circ}_{298} = + 247,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$), portanto, consumido muita energia (LIMA; ASSAF, 2007; MEZALIRA, 2007)



A reforma do metano com CO₂ é acompanhado por algumas reações que determinam a seletividade do processo:



Estas reações competitivas modificam o equilíbrio de conversão do CO_2 e do CH_4 : a reação (3) aumenta a conversão de CO_2 e o rendimento de CO , a reação de Boudouard (4) diminui a conversão de CO_2 e o rendimento de CO e, finalmente, a reação de decomposição do metano (5) aumenta a conversão de metano e o rendimento de H_2 . As últimas duas reações são também, responsáveis pela formação de coque durante reação. O tipo e a natureza do coque formado depende do metal e em muitos casos do suporte usado (MEZALIRA, 2007).

Outro problema da reforma a seco do metano é a desativação dos catalisadores pela deposição de coque. Por essa razão diversas pesquisas visam a obtenção de catalisadores com mais eficiência. Entre os metais empregados os dos grupos VIII, IX e X são bons catalisadores para a reforma seca do metano. Entre esses metais, o níquel apresenta vantagens na aplicação industrial, principalmente, pelo seu baixo custo e maior disponibilidade. Assim, catalisadores Ni suportado vêm sendo investigados para melhorar sua atividade e, particularmente, sua seletividade, com o objetivo de evitar ou impedir a formação de coque. Além do metal utilizado, o suporte também influencia significativamente na atividade, seletividade, estabilidade à deposição de carbono e estabilidade à sinterização das partículas metálicas, onde diversos estudos apontaram que a utilização de níquel suportado em MCM-41 apresentaram resultados satisfatório (MONTENEGRO, 2013; LIMA; ASSAF, 2007; VALENTINI et al, 2003).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Para a síntese da MCM-41 foram utilizados os seguintes materiais apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Reagentes empregados na síntese da peneira molecular MCM-41.

Reagente	Marca	Pureza
Brometo de Cetiltrimetilamônio	Vetec	98%
Silicato de Sódio	--	47,3% SiO ₂ e 52,7% Na ₂ O
Etanol	Quimex	95%
Ácido Clorídrico	Merk	37%
Ácido Acético	Vetec	95%
Quartzo	--	--

Fonte: Dados da pesquisa.

Os equipamentos e vidrarias utilizados na síntese da MCM-41 foram:

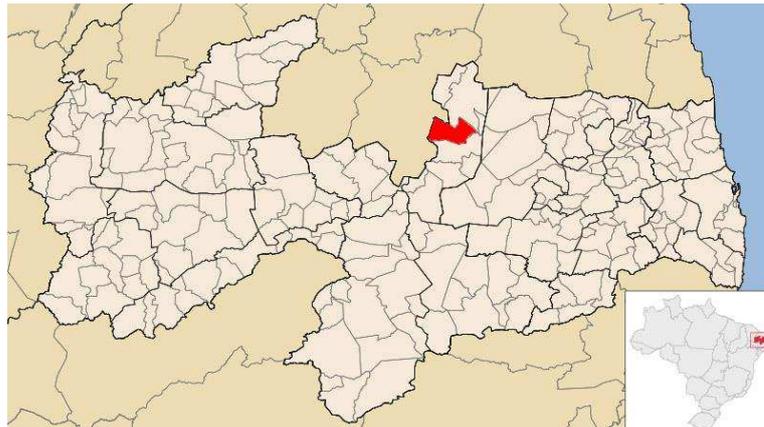
- Béquer de polietileno;
- Béquer
- Bastão de vidro;
- Vidro de relógio;
- Balança analítica;
- Agitador com aquecimento;
- Agitador magnético;
- Espátula;
- Termômetro;
- Conta gotas;
- Balão volumétrico;
- Proveta;
- Papel indicador de pH;
- Papel filtro;
- Estufa;
- Funil de porcelana;
- Kitassato
- Bomba à vácuo;
- Autoclave de inox;
- Vaso de teflon

3.2 Procedimento

3.2.1 Obtenção do quartzo

O quartzo foi obtido a partir do rejeito do beneficiamento desse mineral, cedido pela empresa Decopedras do município de Nova Palmeira (Figura 6), localizado no seridó paraibano à 235 km da capital João Pessoa. O rejeito foi proveniente da etapa de moagem do quartzo realizada em moinho de bolas, para a redução da granulometria das pedras. O resíduo formado, na forma de um pó fino, foi coletado, seco em estufa a 100°C por 6 horas e então encaminhado para realização da análise de caracterização do material, para então pode ser utilizado como fonte alternativa de sílica na síntese da MCM-41.

Figura 6. Localização do Município de Nova Palmeira-PB



Fonte: Google Imagens

3.2.2 Síntese da MCM-41

O material mesoporoso MCM-41 foi preparado por meio da síntese hidrotérmica, utilizando como fonte de sílica o rejeito oriundo do beneficiamento do quartzo, como agente direcionador de estrutura o brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) e como solvente a água destilada

O gel resultante terá composição molar: 1,0 CTMABr: 4,0 SiO₂: 1,0 Na₂O: 200 H₂O.

Primeiramente foi preparada a solução aquosa com metade da água requerida contendo a fonte de sílica (quartzo) e de sódio (silicato de sódio), com agitação constante durante 2 horas a 60 °C. Logo após adicionou-se uma solução contendo o agente direcionador de estrutura brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) e a outra metade de água, a temperatura ambiente e sob agitação por 1 hora.

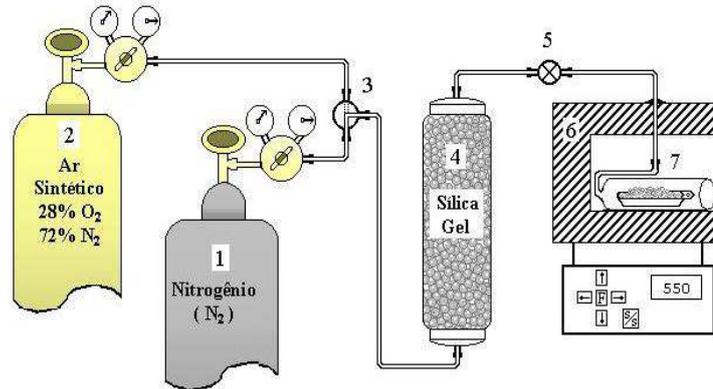
O gel então foi transferido para um frasco de teflon com tampa, e este inserido em uma autoclave de aço inoxidável e aquecido a temperatura de 100 °C em estufa, durante um período de 120 horas (5 dias). A cada 24 horas foi feita a correção do pH do gel para a faixa entre 9,5 a 10 com uma solução 30% de ácido acético.

Após 120 horas com o pH já estável a autoclave foi retirada da estufa e resfriada até a temperatura ambiente. O material foi filtrado e então 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 durante 12 horas para secagem. Todo o processo de síntese da MCM-41 está esquematizado na Figura 8.

3.2.3 Calcinação da MCM-41

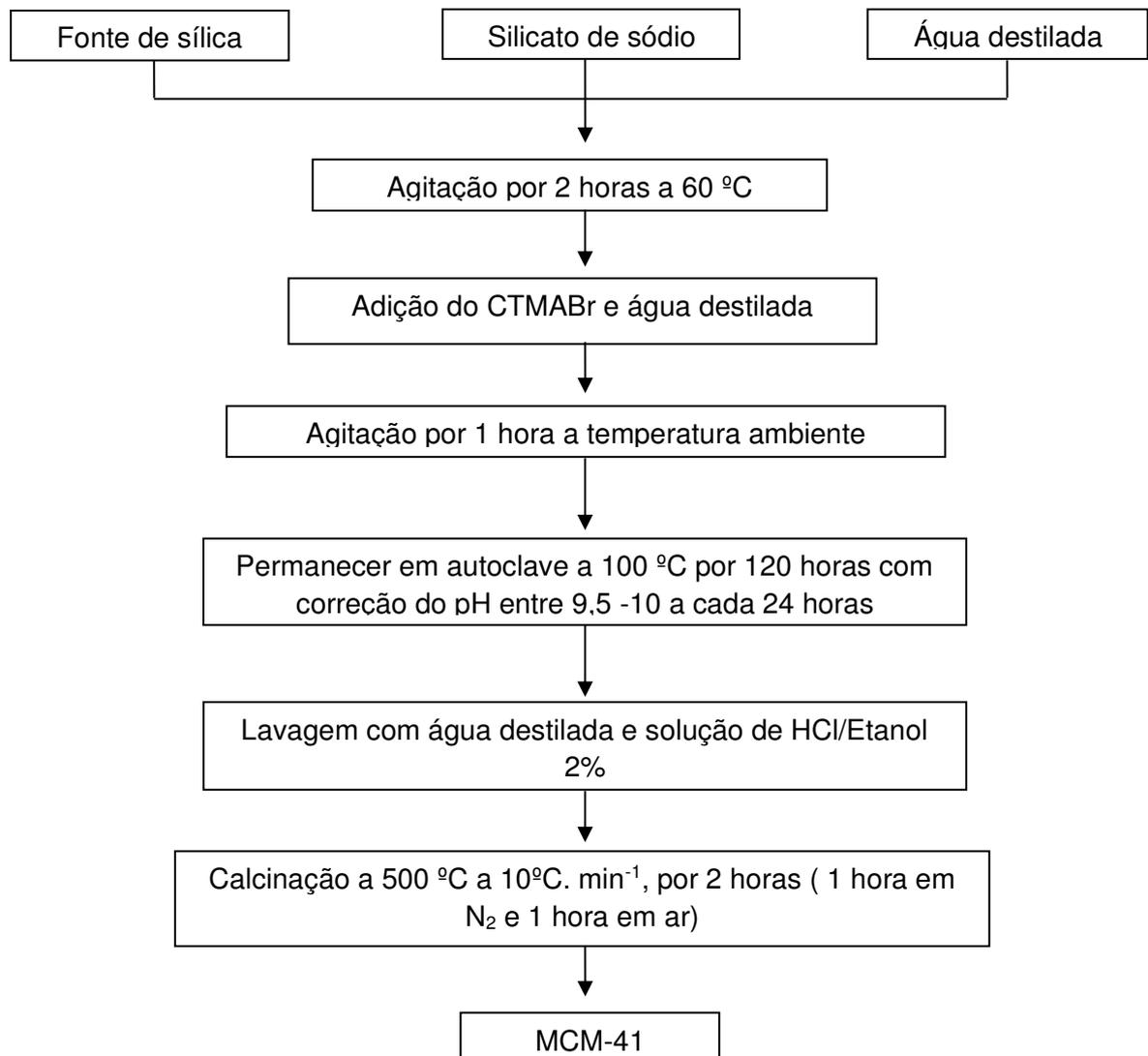
O sistema utilizado para este processo está representado na Figura 7. A etapa de calcinação dos catalisadores ocorreu em duas etapas onde inicialmente a amostra foi submetida a uma rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹ da temperatura ambiente até 500°C em atmosfera inerte de nitrogênio a uma vazão de 100 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 7. Diagrama esquemático do sistema utilizado para a calcinação das amostras. Onde: 1 e 2 - cilindros de N₂ e ar sintético respectivamente, 3 - válvula de seleção de gases, 4 - adsorvente para retenção de umidade, 5 - válvula de ajuste de vazão, 6 - forno



Fonte: SILVA, 2009

Figura 8. Esquema das etapas da síntese da peneira molecular MCM-41



3.3 Caracterização da MCM-41

3.3.1 Fluorescência de raio-X por energia dispersiva (EDX)

A fonte de sílica foi submetida à análise química via Fluorescência de raio X por energia dispersiva (EDX) em um equipamento Shimadzu modelo EDX-720 onde foi quantificada a concentração de sílica.

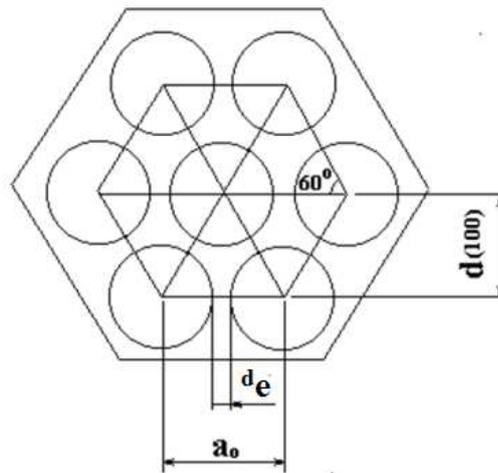
3.3.2 Difração de Raio-X (DRX)

O material foi caracterizado por difração de raio-X em um equipamento Shimadzu modelo XRD-600 utilizando como fonte de radiação CuK α , com voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA e filtro de níquel. Os dados foram coletados na faixa de 2Θ de 1 a 10 grau com velocidade de goniômetro de 2° min^{-1} com um passo de 0,02 graus.

O objetivo de análise foi a confirmação da formação da estrutura do material sintetizado, a partir da observação dos picos de refração em 2Θ referentes aos planos (100), (110) e (200) característicos da peneira molecular MCM-41.

A Figura 9 mostra a estrutura dos materiais mesoporosos, a estrutura interna dos blocos mesoporosos é constituída por um arranjo hexagonal de cilindros mesoporosos e é caracterizada por valores de espaçamento interplanar d_{100} e parâmetro de célula unitária hexagonal a_0 . Equações analíticas simples para avaliar o parâmetro de célula a_0 desses materiais usando o espaçamento interplanar d_{100} (pico mais definido) do difratograma de raios X foram propostas baseado em considerações geométricas do arranjo hexagonal infinito de poros uniformes (FENELONOV, 1999).

Figura 9. Representação esquemática da estrutura dos materiais mesoporosos hexagonais



Fonte: Adaptado de SILVA, 2009.

Valores de espaçamento interplanar (d_{100}) podem ser obtidos a partir da Equação 6.

$$d_{100} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (6)$$

Onde: λ é o comprimento de onda. Para o CuK α igual a 1,5418 Å.

Os parâmetros de cela unitária para a rede hexagonal (a_0) podem ser obtidos a partir da Equação 7, Este parâmetro é representado pela distância entre dois centros mais próximos dos mesoporos cilíndricos e reflete a periodicidade do sistema.

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (7)$$

O parâmetro a_0 também pode ser escrito como:

$$a_0 = d_e + D_p$$

Onde: D_p é o diâmetro dos poros.

d_e é o parâmetro do arranjo mesoporoso hexagonal.

3.3.3 Adsorção Física de Nitrogênio (Método de BET)

As áreas superficiais específicas e as isotermas de adsorção das amostras foram obtidas por adsorção física de nitrogênio sobre o material, pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Este método baseia-se na determinação do volume de N_2 adsorvida a diversas pressões relativas, na temperatura do nitrogênio líquido, a pressão de até 2 atm e pressão relativa (P/P_0) inferiores a 1. Para a realização dos ensaios foi utilizado o medidor de área específica Quanta Chrome NOVA-1200E Surface and Pore Analysis, equipado com o software para esse fim. A amostra foi degaseificada por 1 hora a 300°C para que todo o material que pudesse estar fisissorvido fosse removido no interior dos poros e da superfície do material.

3.3.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformação de Fourier (FTIR) foi utilizada com a finalidade de caracterizar os grupos funcionais existentes na peneira molecular MCM-41.

Os espectros de adsorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho de 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.

A mistura foi homogeneizada em um almofariz, transferida para 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} .

3.3.5 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (TG/DTA)

A análise térmica do material foi realizada em uma balança Mettler Toledo TGA/SDTA 851, utilizando-se atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de 25 mL min^{-1} na faixa da temperatura ambiente até 900°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Em todas as análises foram utilizados cadinhos de alumina de $70 \mu\text{L}$ e uma massa de amostra de aproximadamente 15 mg. A partir das curvas termogravimétricas das amostras antes da etapa de calcinação, foi possível determinar as quantidades de água e de direcionador orgânico presentes (CTMABr),

além do mais, foram determinadas as faixas de temperatura onde estas moléculas foram removidas. Diante disso, estes dados foram fundamentais para a determinação da menor temperatura de calcinação necessária para a remoção do direcionador orgânico dos poros dos materiais.

3.4 Impregnação do Níquel

O níquel foi depositado sobre o suporte mesoporoso MCM-41 por meio da técnica de impregnação com excesso de solvente, utilizando-se álcool isopropílico como solvente e o nitrato de níquel hexahidratado $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ como fonte de níquel.

No procedimento de impregnação pesou-se a quantidade necessária de nitrato de níquel para obter-se um percentual em massa de níquel de 10% em relação a massa do suporte, sendo solubilizado em 50 mL de álcool isopropílico e posteriormente adicionado ao suporte em um béquer de polietileno, a mistura ficou em agitação por 1 hora, e logo após foi seca em banho-maria.

O material impregnado com a fase ativa pode então ser futuramente utilizado para aplicações catalíticas, como o processo de reforma a seco do metano.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise Química do Quartzo

Pela análise de EDX foi determinada a composição química da amostra de quartzo proveniente do rejeito do beneficiamento, apresentada na Tabela 4.

Tabela 4. Composição química da amostra de quartzo.

	Composição (%)
SiO ₄	99,629
Fe ₂ O ₃	0,243
K ₂ O	0,128

Fonte: Dados da pesquisa.

A amostra de quartzo apresentou mais de 99% de sílica, demonstrando que o material é apropriado para o uso como fonte alternativa de sílica na síntese da MCM-41.

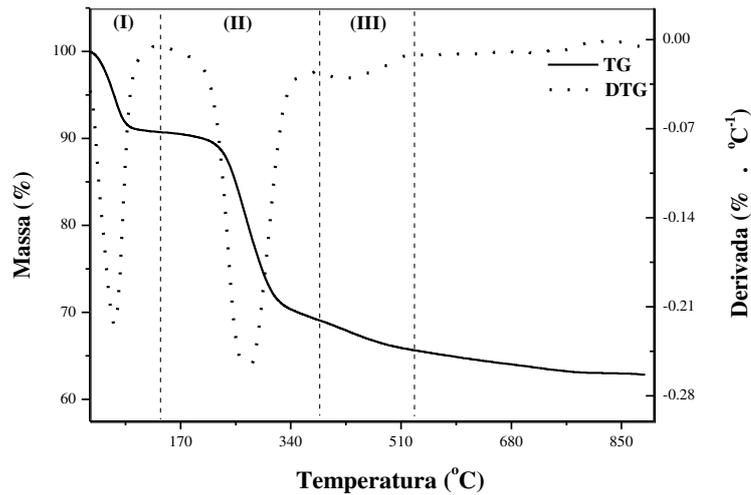
4.2 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas das amostras sintetizadas na forma não calcinada, obtidas em atmosfera de nitrogênio, estão apresentadas nas Figuras 10.

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 10. Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra MCM-41 não calcinada

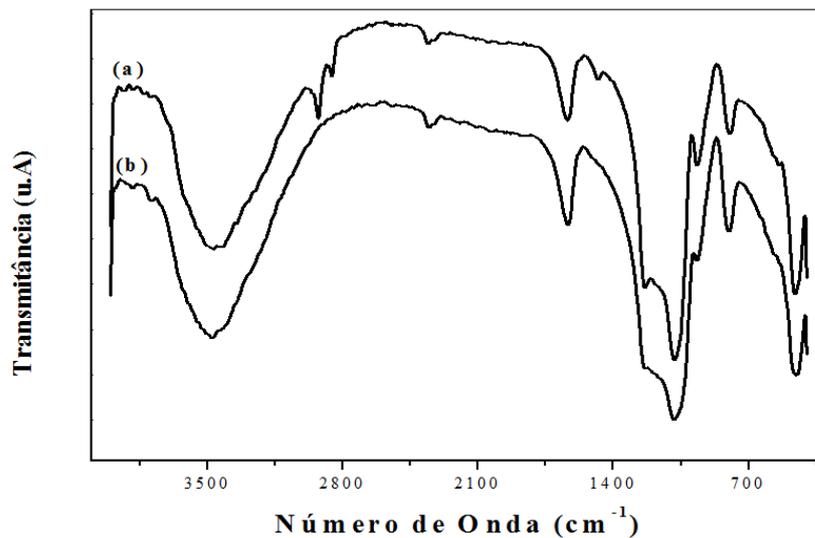


Fonte: Dados da pesquisa

4.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Nos espectros FTIR do material MCM-41 as bandas das vibrações dos estiramentos assimétricos e simétricos Si – O presentes na estrutura aparecem nas regiões $1243\text{-}1091$ e 806 cm^{-1} respectivamente. Os espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais mesoporosos MCM-41 contendo apenas sílica está apresentado na Figura 11, correspondendo à região espectral entre 4000 e 400 cm^{-1} .

Figura 11. Espectros de infravermelho da amostra MCM-41: (a) amostra não calcinada e (b) amostra calcinada.



Fonte: Dados da pesquisa

Tabela 5. Atribuições feitas para os espectros na região do infravermelho (4000 a 400 cm^{-1}) da peneira molecular tipo MCM-41 não calcinada.

Amostra	Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
MCM-41	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 Si – OH ou \equiv Si – O ⁻
	786	Estiramento simétrico Si – O

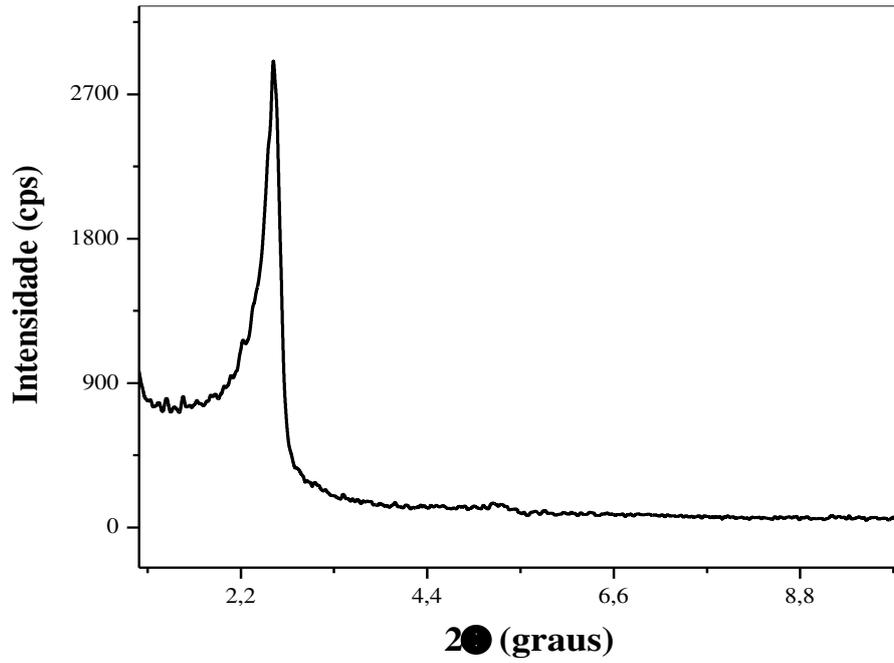
Fonte: Dados da pesquisa

Os espectros das amostras antes da etapa de calcinação, apresentam uma banda de absorção em 2930 e 2849 cm^{-1} correspondente a moléculas do surfactante. A ausência desta banda no espectro dos materiais calcinados evidencia a completa remoção do direcionador orgânico das estruturas originais. Em todos os espectros aparece uma banda larga em torno de 3490 cm^{-1} que pode ser atribuída a moléculas de silanóis superficiais ou água adsorvida.

4.4 Difração de Raio-X

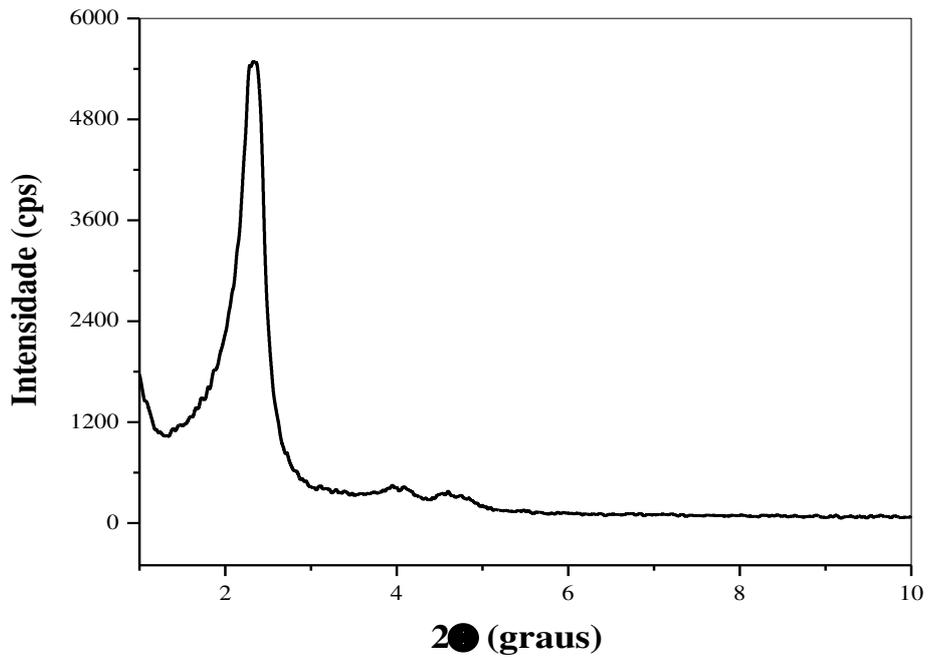
A obtenção da peneira molecular mesoporosa, MCM-41, utilizando rejeito de quartzo como fonte alternativa de sílica pode ser confirmada pelos difratogramas de raios-X apresentados nas Figuras 12 - 15. Nestes difratogramas foi possível a visualização dos picos de difração formados em 2θ referentes aos planos cristalinos, cujos índices de Miller são (100), (110) e (200), porém tendo intensidade diferente, indicando a obtenção de amostras de MCM-41 com distintos graus de ordenamento (YOU, 2007; MEYNEN; COLL; VANSAT, 2009).

Figura 12. Difratograma de Raio-X da amostra MCM-41 após 24h de cristalização a 100°C.



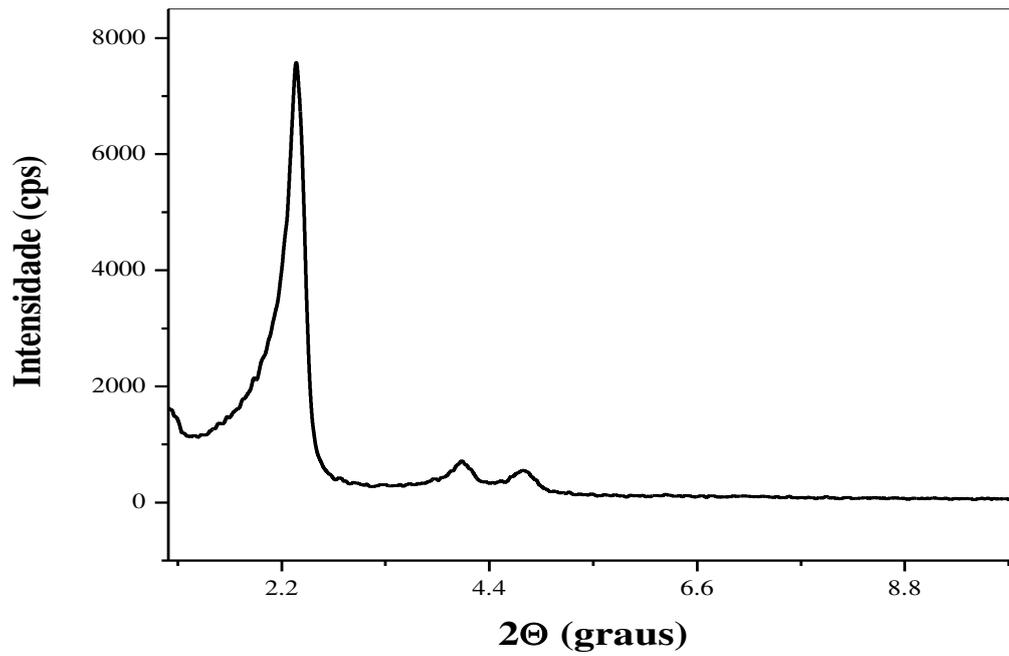
Fonte: Dados da pesquisa

Figura 13. Difratograma de Raio-X da amostra MCM-41 após 48h de cristalização a 100°C.



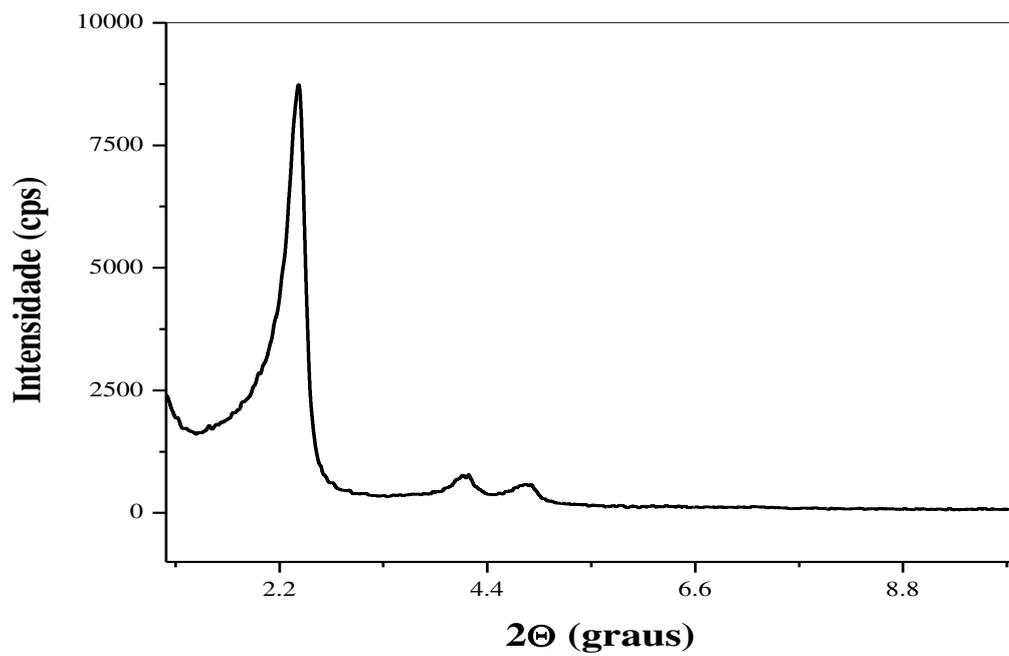
Fonte: Dados da pesquisa

Figura 14. Difratoograma de Raio-X da amostra MCM-41 após 72 h de cristalização a 100°C



Fonte: Dados da pesquisa

Figura 15. Difratoograma de Raio-X da amostra MCM-41 após 96 h de cristalização a 100°C



Fonte: Dados da pesquisa

A presença de apenas uma reflexão (100) com baixa intensidade na amostra após 24 horas de cristalização sugere a formação da estrutura hexagonal desordenada. Com 48 horas de cristalização observamos que o material ainda encontra-se com um alto grau de desordenamento, visto que os dois picos de menor intensidade ainda estão pouco definidos. A medida que o tempo avança a formação da parede vai se consolidando e a estrutura hexagonal torna-se mais ordenada, uma vez que nas amostras de MCM-41 a partir de 72 horas e 96 horas de cristalização, observamos a presença dos três picos relacionados às reflexões dos planos (100), (110) e (200) bem definidos, confirmando assim, a formação da estrutura hexagonal ordenada. A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos a partir dos difratogramas de Raios-X.

Tabela 6. Parâmetros relativos à difração de raios – X das amostras após diferentes tempos de cristalização

Amostra	2 θ	hkl	d (nm)	a _o (nm)
MCM-41 após 24h de cristalização	2,28	(100)	3,87	4,47
MCM-41 após 48h de cristalização	2,15	(100)	4,11	4,75
MCM-41 após 72h de cristalização	2,05	(100)	4,31	4,98
MCM-41 após 96h de cristalização	2,01	(100)	4,40	5,10

a_o = Parâmetro hexagonal

Fonte: Dados da pesquisa

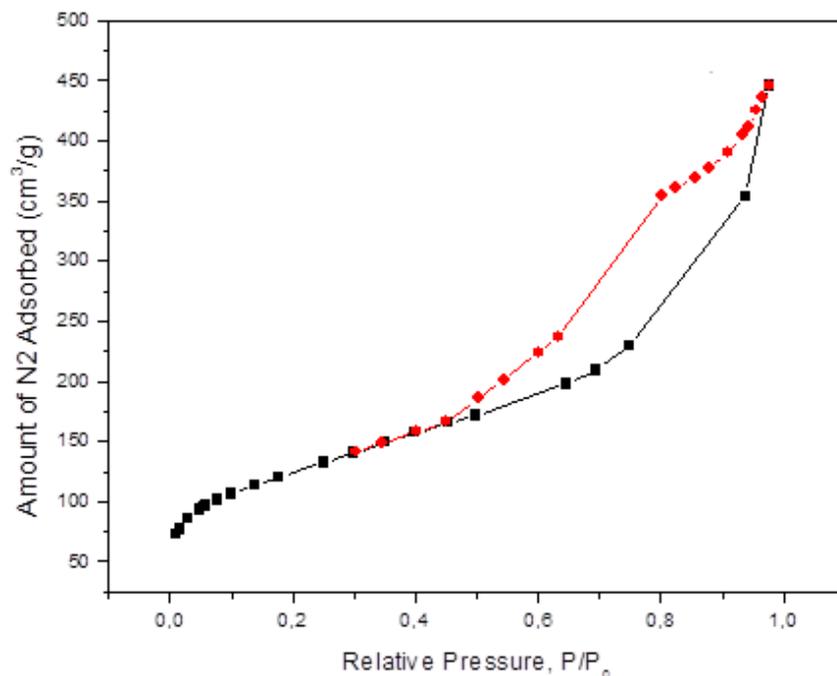
4.5 Adsorção/dessorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras MCM-41 calcinadas são mostradas nas Figuras 16 a 19. Segundo definição da IUPAC as isotermas obtidas são do tipo IV, característico de materiais mesoporosos. Observando a típica ocorrência de condensação capilar a pressões relativas entre 0,5 e 0,8. Em consequência das diferentes pressões de saturação para a condensação (adsorção) e a evaporação (dessorção), ocorre o fenômeno de histerese, isto é, as isotermas de

adsorção e de dessorção não são coincidentes. É observado o fenômeno de histerese tipo H1, caracterizada por dois ramos de isotermas quase verticais e paralelos durante uma extensa gama de valores do eixo das ordenadas (quantidade adsorvida) (YOU, 2007). Essas características são relacionadas aos materiais com poros de seção transversal constante (cilíndrico ou hexagonal). A posição P/P_0 de inflexão entre 0,60 a 0,80 confirma esta característica estrutural de poros.

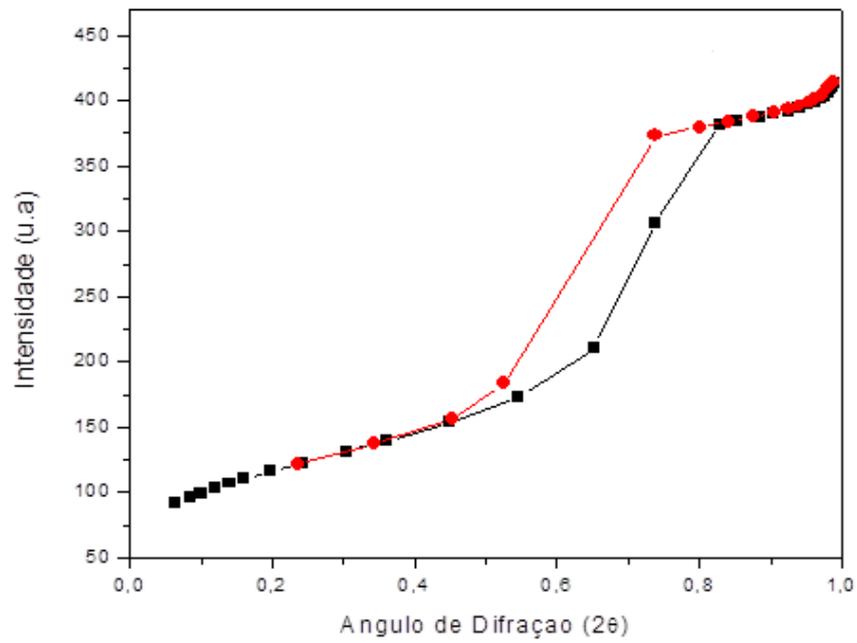
Três regiões bem distintas da isoterma de adsorção da peneira molecular são observadas: adsorção da monocamada-multicamada, condensação capilar e adsorção de multicamadas na superfície externa. A primeira dada a baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,4$) corresponde à adsorção de nitrogênio na monocamada; a segunda inflexão dada entre $P/P_0 = 0,5 - 0,8$ ocorre a condensação capilar característico de materiais mesoporosos e a terceira ($P/P_0 > 0,9$), pode ser atribuída a adsorção das multicamadas da superfície externa (ZHAO et al, 1998; YOU, 2007; ZHOLOBENKO et al, 2008).

Figura 16. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a -196°C da amostra MCM-41 após 24h de cristalização a 100°C



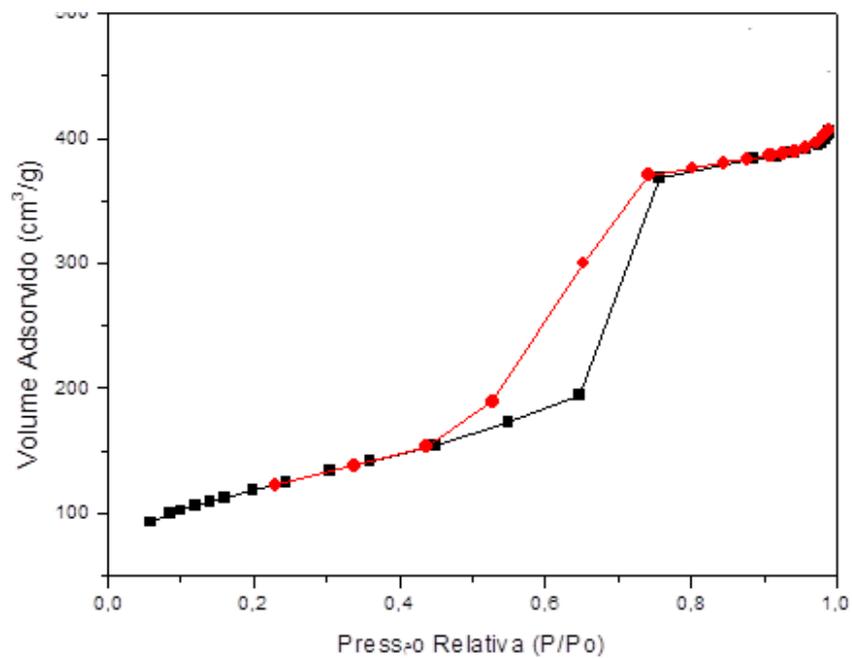
Fonte: Dados da pesquisa

Figura 17. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a $-196^\circ C$ da amostra MCM-41 após 48h de cristalização a $100^\circ C$.



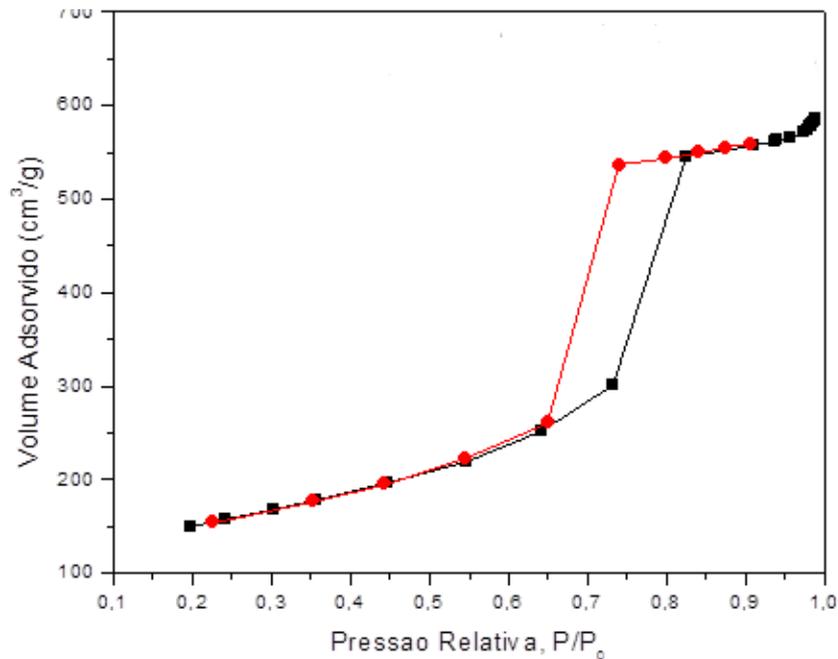
Fonte: Dados da pesquisa

Figura 18. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a $-196^\circ C$ da amostra MCM-41 após 72h de cristalização a $100^\circ C$.



Fonte: Dados da pesquisa

Figura 19. Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196°C da amostra MCM-41 após 96h de cristalização a 100°C



Fonte: Dados da pesquisa

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos das medidas de adsorção de N₂, calculados a partir das isotermas, volume de poros (V_p usando o método de BJH); e a área específica, usando o método de BET (S_{BET}), das amostras MCM-41 sintetizadas por métodos de aquecimento distintos. Por meio da combinação das técnicas (DRX e Adsorção de BET) pode-se calcular a espessura da parede (BECK, et al., 1992).

Ao compararmos as propriedades texturais para a peneira molecular MCM-41 sintetizada a partir do rejeito do beneficiamento de quartzo como fonte alternativa de sílica (Tabela 7), com as da MCM-41 obtida a partir da fonte convencional tetraetilortosilicato (Tabela 8), podemos observar que os valores de área específica, diâmetro e volume de poros para o material sintetizado utilizando a fonte alternativa foram inferiores ao do sintetizado utilizando a fonte sintética convencional, já a espessura da parede da MCM-41 sintetizada com o rejeito de quartzo foi superior ao do material sintetizado utilizando o TEOS.

Tabela 7. Resultados da adsorção de N₂

Amostra	^aS_{BET} (m²/g)	^bD_p (nm)	^cV_p (cm³/g)	^de(nm)
MCM-41 após 24h de cristalização	385	2,32	0,35	2,15
MCM-41 após 48h de cristalização	418	2,30	0,36	2,45
MCM-41 após 72h de cristalização	441	2,31	0,36	2,67
MCM-41 após 96h de cristalização	655	2,32	0,35	2,78

^aS_{BET}: área calculada pelo método de BET

^bD_p: Diâmetro de poro

^cV_p: Volume total de poros

^de: espessura da parede (^de = a_o - D_p)

Fonte: Dados da pesquisa

Tabela 8. Propriedades texturais para a MCM-41 sintetizada a partir do TEOS

Amostra	^aS_{BET} (m²/g)	^bD_p (nm)	^cV_p (cm³/g)	^de(nm)
MCM-41	668,551	3,6112	0,623	1,06

Fonte: MONTENEGRO, 2013

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

O estudo da síntese e caracterização da peneira molecular MCM-41 utilizando o rejeito do beneficiamento de quartzo como fonte alternativa de sílica permitiu chegarmos as seguintes conclusões:

- A síntese da peneira molecular MCM-41, utilizando o rejeito do beneficiamento de quartzo como fonte alternativa de sílica foi realizada com sucesso pelo método hidrotérmico. O material sintetizado apresentou as características estruturais típicas dos materiais mesoporosos do tipo MCM-41, como o arranjo hexagonal ordenado, elevado valor de área superficial, diâmetro e volume de poros, como pode ser observados através dos resultados obtidos pelas análises realizadas por DRX, BET. Esses resultados foram próximos ao obtidos para peneiras moleculares sintetizadas com fontes de sílica usuais, como o tetraetilortosilicato (TEOS);
- O rejeito do beneficiamento de quartzo pode então ser reaproveitado como fonte alternativa de sílica na síntese da MCM-41, por apresentar elevada concentração de sílica, como observado no resultado obtido por EDX. Dessa forma, a substituição de fontes sintéticas de sílica pelo rejeito de quartzo tornasse interessante por utilizar-se de um material rejeitado pela indústria, o que permite reduzir os custos da síntese, além do que, a sua utilização apresenta uma vantagem ambiental, visto que, o seu aproveitamento implicará no fim do descarte desse material no meio ambiente.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, R. S.; COSTA, F. S.; MAIA, D. A. S.; SANT'ANA, H. B.; CAVALCANTE JR, C. L. Synthesis and characterization of Al- and Ti-MCM-41 materials: application to oxidation of anthracene. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, Vol. 24, No. 01, p. 135 - 141, 2007.

BARBOSA, M. I. M.; PORPHÍRIO, N. H. Caracterização Tecnológica de Lasca de Quartzos. Rio de Janeiro, CNPq/CETEM, 1995.

BARBOSA, M. N. Síntese, caracterização e aplicação de MCM-41 funcionalizado com di-isopropilamprina no processo de adsorção do dióxido de carbono. **Dissertação de Mestrado**, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

BARROS, B. S. Reforma a Seco do Metano Sobre os Precursores Catalíticos $\text{LaNiO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{La}_2\text{NiO}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Preparados por Autocombustão Assistida por Microondas. **Tese de Doutorado**, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

BARROS, I. C. L.; VEIGA-JÚNIOR, V. F.; BARROS, I. B.; VENÂNCIO, J. B.; MATOS, T. M.; CAVALCANTI, R. M.; LACERDA JÚNIOR, O. S. Síntese do material mesoporoso MCM-41 usando esponja de água-doce como fonte alternativa de sílica. **Química Nova**, Vol. 36, No. 09, p. 1348-1353, 2013.

BASTOS, F. S.; LIMA, O. A.; RAIMUNDO FILHO, C.; FERNANDES, D. Mesoporous molecular sieve MCM-41 synthesis from fluoride media. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, Vol. 28, No. 04, p. 649–658, 2011.

BATISTA, M. S.; MELO, R. A. A.; WALLAU, M.; URQUIETA-GONZÁLEZ. A Cu/Al-MCM-41 mesoporous molecular sieve - application in the abatement of no in exhaust gases. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, Vol. 22, No. 03, p. 433-442, 2005.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, Y. B.; SCHELENKER, I. L., A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid-crystal templates. **Journal of the American Chemistry Society**, v. 114, p.10843, 1992.

BIZ, S.; OCCELLI, M. L. Synthesis and characterization of mesostructured materials. **Catalysis, Science and Engineering**, v. 40, p. 329-407, 1998.

BRAGA, R. M.; TEODORO, N. M.; AQUINO, F. M.; BARROS, J. M. F.; MELO, D. M. A.; FREITAS, J. C. O. Síntese da peneira molecular MCM-41 derivada da cinza de casca de arroz. **Holos**, Ano 29, Vol 5, 2013.

BRECK, D. W.; EVERSOLE, W. G.; MILTON, R. M.; REED, T. B.; THOMAS, T. L. Crystalline Zeolites. I. The Properties of a New Synthetic Zeolite, Type A. **Journal of the American Chemistry Societ.** v 78, No 23, p. 5663-5972, 1956.

BRÜHWILER, D.; GARTMANN, N.; Correlation of Nitrogen Sorption and Confocal Laser Scanning Microscopy for the Analysis of Amino Group Distributions on Mesoporous Silica, **Materials**, 4, p. 1096-1103, 2011.

CESÁRIO, M. R. Reforma a Vapor Catalítica do Metano: Otimização da Produção e Seletividade em Hidrogênio por Absorção *in situ* do CO₂ Produzido. **Dissertação de Mestrado**, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.

CHEN, C. F.; BURKETT, S.; LI, H. X.; DAVIS, M. E. Studies on mesoporous materials I. Synthesis and characterization of MCM-41. **Microporous Materials**, v.2, p.17-26, 1993.

CORMA, A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. **Chem. Rev.**, v.97, p.2373-2419, 1997.

DAVIS, M. E.; LOBO, R. F. Zeolite and Molecular sieve Synthesis. **Chem Mater**, 4, p. 756-768, 1992.

DNPM. Sumário Mineral 2012 – Quartzo. Disponível em <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=7405>. Acessado em 02 de Nov. de 2014.

FONSECA, M. G.; AIROLDI, C. Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilatos com organossilanos. **Química Nova.**, v. 26, p. 699-707, 2003.

HUO, Q.; MARGOLESE, D. I.; CIESLA, U.; DEMUTH, D. G.; FENG, P.; GIER, T. E.; SIEGER, P.; FIROUZI, A.; CHMELKA, B. F.; SCHUTH, F.; STUCKY, G. D. Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays. **Chemistry of Material**, California, v. 6, p. 1176-1191, 1994

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**. Vol. 29,p. 358-364, 2006

MELO, R. A. A.; GIOTTO, M. V. ; ROCHA, J.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. MCM-41 Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesis and Characterization. **Materials Research**, Vol. 2, No. 3, 173-179, 1999.

MEZALIRA, D. Z. Preparação e caracterização de catalisadores metálicos suportados para a reação de reforma do gás metano com dióxido de carbono para obtenção do gás de síntese. **Dissertação de Mestrado**, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

MME - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Relatório Técnico 37: Perfil do Quartzo, 2009. Disponível em <http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_br_asileira/P27_RT37_Perfil_do_Quartzo.pdf>. Acessado em 02 de Nov. de 2014.

MONTENEGRO, D. L. Reforma a seco do metano com catalisadores Ni/MCM-41 sintetizados a partir de fontes alternativas de sílica. **Dissertação de Mestrado**, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.

MEYNEN, V.; COLL, P.; VANSAT, E.F.; Verified syntheses of mesoporous materials, **Microporous and Mesoporous Materials**. v.125, p.170–223, 2009

NARAYANAN, V. Synthesis of Mesoporous Silica Microsphere from Dual Surfactant. **Materials Research**, Vol. 11, No. 4, p. 443-446, 2008.

LIMA, S. M.; ASSAF, J. M. Síntese e caracterização de perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ como precursores de catalisadores para a conversão do metano a gás de síntese pela reforma com CO_2 . **Química Nova**, Vol. 30, No. 2, p. 298-303, 2007.

PEREZ, A. P. S. Obtenção de óxidos a base de níquel e cobalto para reação de oxidação parcial do metano. **Dissertação de Mestrado**, Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.

RAMESH, K. et al. Nanoporous zeólitas in farming: current status and issues ahead. *Current Science*, 99 (6), p. 760-764, 2010.

RIGO, R. T.; PERGHER, S. B. C. Um novo procedimento de síntese da Zeólita A empregando argilas naturais. **Química Nova**, Vol. 32, No. 1, p. 21-25, 2009.

RYOO, R.; KIM, J. M.; KO, C. H. Improvement of structural integrity of mesoporous molecular sieves for practical applications. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 177, p. 151-158, 1998.

SAYARI, A. Periodic mesoporous materials: synthesis, characterization and potencial applications. **Studies in Surface Science Catalysis**, v. 102, p. 1-46, 1996.

SALGADO, C. T. Síntese e caracterização de sílica mesoporosa contendo Al e Ti, In: Seminário de Iniciação Científica da PUC-RIO, 18, 2010, Rio de Janeiro. **Relatório anuais CTC XVIII Seminário de Iniciação Científica da PUC-Rio**, Rio de Janeiro: PUC-Rio, 2010.

SCOTT, S. L.; CRUDDEN, C. M.; JONES, C. W. **Nanostructured Catalysts**. 1^a. ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.

SILVA, M. L. P. Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e AIMCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e alumínio. **Tese de Doutorado**, Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

VALENTINI, A.; PROBST, L., F., P. D.; CARRRREÑO, N. L. V.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; LONGO, E.; SCHREINER, W. H.; LISBOA-FILHO, P. N. Estudo microestrutural do catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ – efeito da adição de CeO₂ na reforma do metano com dióxido de carbono. **Química Nova**, Vol. 26, No. 5, p. 648-654, 2003.

VANSANT, E. F.; VAN DER VOORT, P. V. C. Characterization and chemical modification of the silica surface. **Elsevier**, Amsterdam, 1995.

YOU, E. Synthesis and Adsorption Studies of the Micro-Mesoporous Material SBA-15. **Tese de Doutorado** UNIVERSITY OF MASSACHUSETTS AMHERST. 2007.

ZHAO, E., FENG, J., HUO, Q, FENG, J..G.H., CHMELKA, B.F., STUCKY, G.D. Nonionic triblock copolymer and oligameric surfactant syntheses of highly ordered hydrothermally stable, mesoporous sílica structures. **J. Am. Chem. Soc.** v.120, p. 6024-6036, 1998.

ZHOLOBENKO, V. L.; KHODAKOV, A. Y.; IMPERORr-CLERC, M.; DURAND, D.; GRILLO, I.; Initial stages of SBA-15 synthesis: An overview. **Advances in Colloid and Interface Science** vol. 142, p. 67-74, 2008

ZHURAVLEV, L. T. The surface chemistry of amorphous silica. **Colloids Surf. A: Physiochem. Eng Aspects**, v. 173, p. 1-38, 2000.