

Síntese e análise estrutural de um suporte mesoporoso: MCM-41

CARLA D. NUNES, ANABELA A. VALENTE, MARTYN PILLINGER, ISABEL S. GONÇALVES*

O presente trabalho laboratorial tem sido realizado, com algum entusiasmo, na disciplina de Catálise, do Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais no Departamento de Química da Universidade de Aveiro. Esta actividade laboratorial foi articulada de forma a funcionar como aperitivo para os estudantes interessados em novos materiais e suas possíveis aplicações. O trabalho envolve a síntese e a caracterização de um suporte com estrutura mesoporosa ordenada (MCM-41). A textura e a natureza do material sintetizado foram estudadas por técnicas de adsorção de azoto, difracção de raios-X de pó e espectroscopia de infravermelho.

Introdução

O confinamento de complexos metálicos em zeólitos é um conceito conhecido e utilizado no *design* de novos catalisadores heterogéneos. Como os zeólitos apresentam algumas limitações devido ao reduzido tamanho dos poros (<12 Å) houve um incremento na investigação de forma a emergirem estruturas com poros extra largos [1]. Em 1992, investigadores da Mobil Corporation descobriram uma nova geração de materiais mesoporosos com estrutura ordenada, que são alumino-silicatos sintetizados por arranjos micelares de surfactante originando poros com 30 - 100 Å de diâmetro [2]. Dentro desta família o MCM-41 (Mobil Crystalline Materials) é um dos materiais mais utilizado como suporte [3]. A sua estrutura baseia-se, essencialmente, num agregado de tubos cilíndricos

de sílica amorfa em arranjo hexagonal, possuindo uma área específica elevada ($\approx 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e um volume poroso significativo ($\approx 1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), figura 1. Este material é termicamente estável até 650.° C. A superfície interna do MCM-41 contém grupos Si-OH nucleófilos que permitem imobilizar compostos inorgânicos ou organometálicos por diversos métodos [3]. Através da heterogeneização dos catalisadores homogéneos é possível aumentar a estabilidade e a actividade dos mesmos. Por outro lado, a separação do catalisador dos produtos reaccionais torna-se mais fácil, assim como a sua reutilização em sucessivos ciclos reaccionais. A estrutura porosa do suporte pode impor restrições estereoquímicas aos reagentes/ produtos/estados de transição, tornando a reacção catalítica mais selectiva.

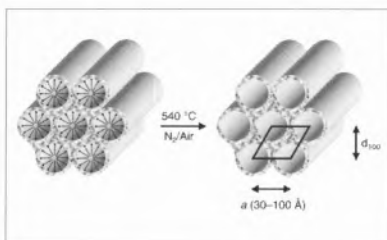


figura 1 MCM-41 antes e depois de calcinado.

Preparação do MCM-41

1 - (a) Pesar 10.0 g de uma solução de silicato de sódio (8% Na_2O ; 27% SiO_2 ; 44.5 mmol SiO_2 ; 12.8 mmol

Na_2O) [4] e diluir com 30 mL de água destilada.

(b) Pesar 7.5 g de agente estruturante [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$: *myristyltrimethylammonium bromide*, 99% - Aldrich] e dissolver em 80 mL de água destilada.

2 - Misturar as duas soluções (a) e (b), que originam um precipitado gelatinoso, e agitar ($\approx 5000 \text{ rpm}$) durante 30 minutos.

3 - Ajustar o valor do pH a 10 utilizando uma solução de ácido sulfúrico 2 M. Prolongar a agitação do gel por 30 minutos. A seguir, ajustar novamente o pH a 10.

4 - O gel, com a composição $\text{SiO}_2:0.29\text{Na}_2\text{O}:0.50\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{TMABr}:150\text{H}_2\text{O}$, é transferido para um autoclave revestido a teflon, o qual é cuidadosamente fechado e levado à estufa a 100° C durante 48 horas.

5 - Arrefecer o autoclave até à temperatura ambiente. Filtrar o sólido formado e lavar abundantemente com água destilada quente para remover o surfactante. Colocar o sólido obtido numa estufa a 60° C durante 24 horas.

6 - Moer o sólido num almofariz. Para calcinar o material, este é colocado num cadinho de porcelana, introduzido numa mufla onde é aquecido até 540° C ($1^\circ \text{ C min}^{-1}$) durante 6 horas e, finalmente, arrefecido até à temperatura ambiente ($1^\circ \text{ C min}^{-1}$).

* Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal
Email: igoncalves@dq.ua.pt

Nota: Os reagentes indicados neste protocolo experimental estão disponíveis no mercado a um preço muito acessível.

Caracterização do MCM-41

Difracção de raios-X de pós (DRX) [5]

Adquirir o DRX do material calcinado: estes resultados estão apresentados na figura 2. Confirma-se a integridade da estrutura através dos cinco picos no intervalo de valores de ângulo 2θ , 2-8°, sendo um forte indicador o pico a 2θ inferior ($d = 35.3 \text{ \AA}$) que pode ser indexado à reflexão 100 da célula unitária de simetria hexagonal ($a = 40.8 \text{ \AA}$). Complementarmente, é possível fazer um estudo comparativo dos DRX do MCM-41 antes e depois da calcinação. Após calcinação observam-se desvios dos picos para ângulos 2θ superiores que podem ser atribuídos a uma ligeira contracção da estrutura porosa.

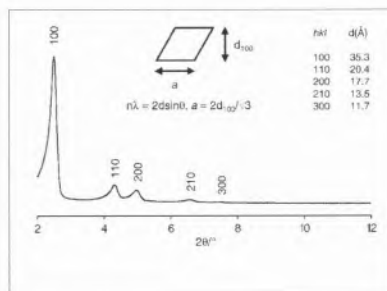


figura 2 Difractograma de raios-X de pós da amostra de MCM-41, obtido num difractómetro Philips X'Pert utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) e filtro de níquel.

Spectroscopia de FTIR

Esta técnica de caracterização permite estudar as propriedades ácidas dos catalisadores. O espectro de IV do MCM-41 apresenta uma banda pouco intensa a 3742 cm^{-1} correspondente à ν O-H dos grupos superficiais Si-OH isolados. Observa-se, também, uma banda larga a cerca de 3400 cm^{-1} correspondente a ν O-H dos silanos ligados por pontes de hidrogénio e que são menos reactivos (figura 3). As bandas a $1230, 1080, 954, 807$ e 570 cm^{-1} são atribuídas a vibrações Si-O-Si da rede do material. Os alunos podem fazer uma interpretação mais detalhada do espectro obtido recorrendo à literatura [6].

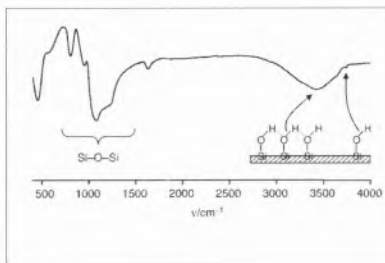


figura 3 Espectro de IV da amostra de MCM-41 traçado em pastilha de KBr, num espectrómetro com transformada de Fourier (FTIR).

Estudos de Adsorção [7,8]

A grande maioria dos suportes que são importantes do ponto de vista industrial são porosos e possuem elevada área superficial por unidade de massa de sólido, *i.e.*, área específica (S). Geralmente, quanto maior o valor de S, maior é a capacidade de adsorção do material. O tamanho e a forma dos poros podem controlar o transporte dos reagentes e produtos da reacção química e influenciar o mecanismo reaccional. Logo, é importante conhecer a natureza da estrutura porosa dos materiais. Um dos métodos mais utilizados para determinar a área superficial e a porosidade consiste na adsorção física (envolve forças de dispersão de London) de gases no sólido (adsorvente), a uma temperatura constante (T). Desta forma, obtém-se uma isotérmica de equilíbrio de adsorção (IEA), que é geralmente uma função do tipo:

$$n = f(p/p_0)^T \quad (\text{mol/g})$$

em que n é o número de moles de adsorvido por grama de sólido, p é a pressão de equilíbrio e p_0 é a pressão de saturação do adsorvido à temperatura T. É possível classificar as IEA em cinco tipos de acordo com Brunauer, Deming e Teller (B.E.T.) e tirar conclusões sobre a textura porosa do sólido [7a].

As IEA podem ser determinadas experimentalmente por dois métodos estáticos: o volumétrico que depende da medição da quantidade de vapor removido da fase gasosa, ou o gravimétrico que envolve a medição directa da quantidade de vapor adsorvido no sólido. Actualmente, existem equipamentos automáti-

cos com software específico que determinam as IEA pelo método volumétrico. Através de uma montagem experimental idêntica àquela apresentada na figura 4 é possível medir as IEA pelo método gravimétrico, permitindo visualizar e compreender melhor os princípios desta técnica.

Procedimento experimental [9]. A amostra de MCM-41 é desgasificada previamente por aquecimento até 573 K com evacuação, após o que deve ser registado o valor da massa da amostra. A zona

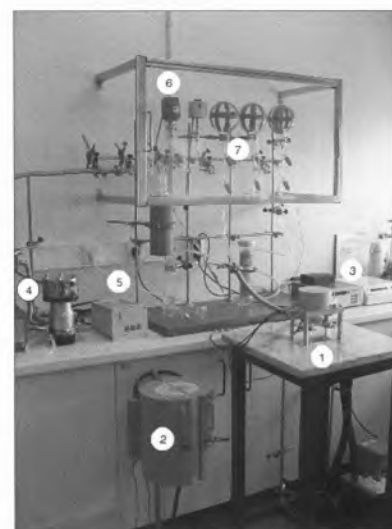


figura 4 Montagem experimental para a medição das isotérmicas de adsorção: 1 - Microbalança; 2 - Forno; 3 - Controladores de pressão e massa; 4 - Bombas rotativa e turbomolecular; 5 - Controlador da bomba turbomolecular; 6 - Sensores de pressão; 7 - Linha de vácuo.

onde é colocada a amostra é arrefecida até 77 K . Admitem-se quantidades sucessivas de azoto sobre a amostra e determina-se gravimetricamente a quantidade de N_2 adsorvido no sólido. Em cada etapa é adsorvida uma fracção do N_2 adicionado, provocando um aumento da massa da amostra e uma diminuição da pressão. Após algum tempo é atingido o equilíbrio em que a pressão (p) e a massa não variam significativamente. Obtém-se, assim, vários pontos ($n;p$), com $p \in [0;p_0]$.

Algumas questões: Representar graficamente a IEA e classificá-la de acordo com B.E.T.; Calcular a área específica

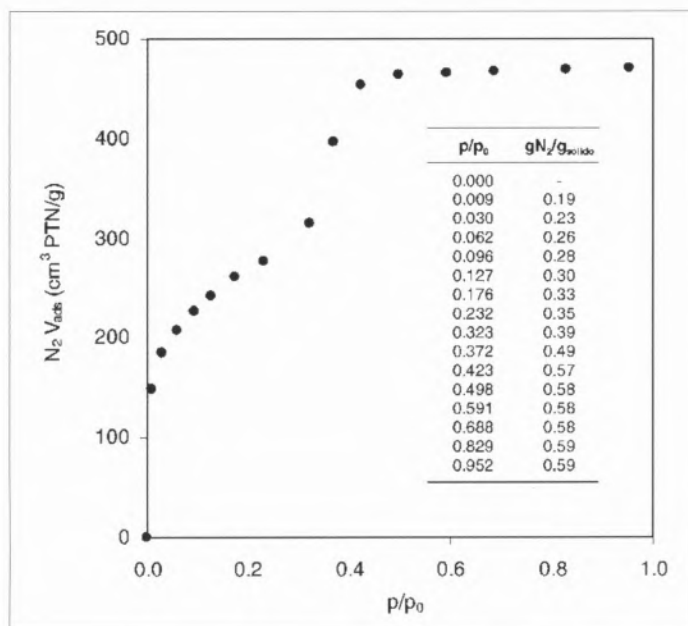


figura 5 Isotérmica de adsorção de azoto no MCM-41 a 77 K.

total do sólido utilizando a equação de B.E.T.; Calcular o volume total de poros por grama de sólido. (vide ref. [7a, 10] para alguns dados adicionais)

Resultados encontrados para o MCM-41 preparado. Obtém-se, para o MCM-41, uma IEA do tipo IV, em que o patamar a pressões relativas altas resulta da condensação capilar nos mesoporos. A área específica pode ser determinada a partir da IEA do azoto a 77 K, utilizando a equação de B.E.T. na forma linearizada:

$$\frac{p}{n \times (p_0 - p)} = \frac{1}{n_m \times c} + \frac{c-1}{n_m \times c} \times \frac{p}{p_0}$$

($p/p_0 \in [0.05; 0.30]$)

em que os parâmetros da equação são a capacidade da monocamada por grama de sólido, n_m (mol g^{-1}), e c uma constante que está relacionada com a forma da isotérmica na região de validade.

A regressão linear conduz a: (a) Coeficiente de correlação = 0.9993; (b) Declive = 101.6 mol g^{-1} ; (c) Ordenada na origem = 0.7 g mol $^{-1}$; (d) $n_m = 9.8 \times 10^{-3}$ mol g^{-1} .

Conhecendo n_m , a área específica é calculada utilizando a equação:

$$S = n_m \times N_0 \times a_m \quad (m^2 g^{-1})$$

em que a_m é a área média ocupada por uma molécula de adsorvido (m^2). Obtém-se para esta amostra de MCM-

41, $S = 954 m^2 g^{-1}$. O volume total de poros (VTP) pode ser estimado pela regra de Gurvitsch:

$$VTP = n_{sat} \times V_M^L \quad (cm^3 g^{-1})$$

em que n_{sat} é a quantidade máxima adsorvida, lida no patamar da IEA, e V_M^L é o volume molar do adsorvido na fase líquida ($V_M^L = M/p^L$, em que M é a massa molecular relativa do adsorvido e p^L é a massa volúmica do adsorvido no estado líquido). Obtém-se, para esta amostra de MCM-41, $VTP = 0.73 cm^3 g^{-1}$.

Sugestão

A preparação do MCM-41 pode realizar-se seguindo o protocolo apresentado ou variando o surfactante [$CH_3(CH_2)_nN(CH_3)_3Br$, $n = 9, 11, 13, 15, 17$]]. Esta simples alteração introduz alguma novidade na experiência, dado que, utilizando agentes estruturais com diferentes comprimentos de cadeia, permite-nos isolar estruturas mesoporosas ou até microporosas, *i.e.*, podemos variar o diâmetro dos poros dependendo das condições de síntese. Todas estas características tornam este tipo de suportes extremamente atractivos e impares no contexto dos materiais com potencialidades industriais.

Bibliografia

[1] T. Maschmeyer, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **3** (1998) 71.

[2] (a) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **359** (1992) 710. (b) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. -W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10834.

[3] (a) U. Ciesla, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* **27** (1999) 131. (b) C. D. Nunes, M. Pillinger, A. A. Valente, I. S. Gonçalves, J. Rocha, P. Ferreira, F. E. Kühn, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002) 1100.

[4] Solução de silicato de sódio (Merck, extra puro).

[5] R. Jeukins, R. L. Snyder, in *Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications*, Vol. 138, Wiley-Interscience, 1996.

[6] X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Miller, H. Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 6525.

[7] (a) S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, New York, 1982. (b) J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH Publishers Inc., New York, 1997.

[8] J. L. Figueiredo, F. Ramoa Ribeiro, *Catalise Heterogénea*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.

[9] O docente poderá, eventualmente, fazer uma breve introdução sobre a técnica, explicar o funcionamento do equipamento e alertar para cuidados de segurança.

[10] $V_M^G = 22.4 PTN mol^{-1}$; $a_m(N_2) = 16.2 \text{ \AA}^2$. Dados para N_2 a 77 K: $p_0 = 1050 \text{ mbar}$; $V_M^L = 34.6 cm^3 mol^{-1}$; $p^L = 0.8081 g cm^{-3}$.