



UNIVERSIDADE FEDERAL DE  
CAMPINA GRANDE

CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE  
UNIDADE ACADÊMICA DE EDUCAÇÃO  
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS MESOPOROSOS MCM-41 A  
PARTIR DE DIFERENTES TENSOATIVOS**

CUITÉ-PB

2013

FRANCISCO DE ASSIS DA SILVA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS MESOPOROSOS MCM-41 A  
PARTIR DE DIFERENTES TENSOATIVOS**

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

Orientador: Prof. Dr. Marciano Henrique de Lucena Neto

CUITÉ-PB

2013

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

S586o Silva, Francisco de Assis da.

Obtenção e caracterização de materiais mesoporosos MCM – 41 a partir de diferentes tensoativos. / Francisco de Assis da Silva – Cuité: CES, 2013.

61 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Química) – Centro de Educação e Saúde / UFCG, 2013.

Orientador: Dr. Marciano Henrique de Lucena Neto.

1. MCM - 41. 2. Peneira molecular. 3. Tensoativos. I.  
Título.

CDU 54

FRANCISCO DE ASSIS DA SILVA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS MESOPOROSOS MCM-41 A  
PARTIR DE DIFERENTES TENSOATIVOS**

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

Aprovada em \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_\_

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Marciano de Henrique de Lucena Neto (Orientador)

---

Prof<sup>ª</sup>. Dra. Ana Regina Nascimento Campos

---

Prof<sup>ª</sup>. Dra. Jaqueline do Carmo Barreto

*Dedico,*

*“Aos meus familiares que sempre me incentivaram”.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por todas as graças realizadas em minha vida, pela força de vontade, força de espírito, vontade de vencer e a inspiração para melhorar a cada instante.

Aos meus pais, Maria do Céu Lima e Paulo Bernardo da Silva, pelo apoio e orientação em todos os momentos de minha vida.

Ao meu irmão César pelo o apoio durante a minha formação.

A minha irmã Simone e ao meu cunhado Edilson por toda a boa vontade de me acolher em sua casa durante boa parte da minha graduação.

Ao professor Marciano pela a orientação e paciência durante o tempo de trabalho.

A todos os meus professores pelos ensinamentos, orientações, tempo e paciência dedicados a mim durante os anos de estudos.

A todos os amigos que estiveram comigo durante as incontáveis horas de estudos.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para minha formação.

*“Quem tem o poder é você, então persiga os seus sonhos insistentemente, vá atrás,  
nunca desista”.*

*Francisco de Assis.*

## RESUMO

O MCM-41 é uma peneira molecular mesoporosa, que possui um sistema de poros ordenados de tamanho ajustável entre 15 e 100 Å, e área superficial muito alta (700 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). A construção de um sistema de poros ordenados permite a utilização de tensoativos de cadeias diversas. Por definição os tensoativos são moléculas anfifílicas constituídas de duas regiões com características diferentes: uma polar ou hidrofílica e outra apolar ou hidrofóbica, sendo essa dupla natureza química responsável por suas estruturas e propriedades. O tensoativo por interação entre a parte polar e sílica permite construir poros de diversos tamanhos do MCM-41. O estudo do MCM-41 se faz importante por causa das possíveis aplicações como catalisador, principalmente na petroquímica. Este trabalho teve como objetivo aplicação de diferentes tensoativos para ordenação dos poros na construção da superfície mesoporosa do MCM-41. O método utilizado para a síntese da peneira molecular foi o hidrotérmico. Os resultados obtidos mostram que a síntese foi realizada com sucesso com os dois tensoativos utilizados: Cloreto de Dodecilamina e Brometo de Cetiltrimetilamônio. A mudança do tensoativo na síntese MCM-41 determinou algumas variações na estrutura da peneira molecular. Propriedades como área superficial específica, diâmetro de poro e espessura da parede de sílica apresentaram variações com a mudança do direcionador de estrutura.

**Palavras-chave:** MCM-41, Peneira Molecular, Tensoativos.



## ABSTRACT

The MCM-41 is a mesoporous molecular sieve, which has an ordered pore system of adjustable size between 15 and 100 Å, and very high surface area (700 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). The construction of an ordered pore system allows use of various surfactants chains. By definition the surfactants are amphiphilic molecules consisting of two regions with different characteristics: one hydrophilic or polar and nonpolar or hydrophobic, and this dual nature it's responsible for the chemical structures and properties. The surfactant by interaction between the polar part and lets build silica pores of various sizes of MCM-41. The study of MCM-41 becomes important because of possible applications as catalyst, especially in the petrochemical industry. This study aimed to apply different surfactants for ordering the construction of the pore surface of mesoporous MCM-41. The method used for the synthesis of molecular sieve was hydrothermally. The results show that the synthesis was performed successfully with the two surfactants used: dodecylamine chloride and cetyltrimethylammonium bromide. Changing the surfactant in the synthesis MCM-41 determined some variations in the structure of the molecular sieve. Properties such as specific surface area, pore diameter and wall thickness variations presented silica with the change of director structure.

Keywords: MCM-41, Molecular Sieve, Surfactants.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Representação esquemática de uma molécula de tensoativo.....	19
Figura 2:	Representação esquemática dos tipos de tensoativos.....	20
Figura 3:	Formação do agregado micelar.....	21
Figura 4:	Representação de micelas diretas (a) e inversas (b).....	22
Figura 5:	Mesofases da família M41S: fase hexagonal (a), fase cúbica (b) e fase lamelar (c).....	25
Figura 6:	Interação entre tensoativo catiônico com a sílica em meio básico (a) e ácido (b).....	26
Figura 7:	Interação entre tensoativo aniônico com a sílica em meio básico (a) e ácido (b).....	27
Figura 8:	Duas formas de interação entre tensoativo não iônico com a sílica em meio neutro. Através de pontes de hidrogênio (a) ou por pares de íons.....	27
Figura 9:	Etapas de formação do MCM-41.....	28
Figura 10:	Características do difratograma de raios-X do MCM-41.....	33
Figura 11:	Isoterma de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio Típicas do MCM-41.....	34
Figura 12:	Esquema reacional para a síntese do cloreto de dodecilamina.....	37
Figura 13:	Fluxograma das etapas de síntese dos materiais MCM-41.....	39
Figura 14:	Diagrama esquemático do sistema utilizado para a calcinação do MCM-41. Onde 1 e 2 são cilindros de N <sub>2</sub> e ar sintético, respectivamente, 3 é a válvula de seleção, 4 é o adsorvente para a retenção de umidade, 5 é a válvula de ajuste da vazão, 6 é o forno e 7 é a amostra.....	41
Figura 15:	Precipitação do Cloreto de Dodecilamina.....	45

Figura 16:	Cloreto de dodecilamina obtido pós-filtração.....	46
Figura 17:	Tensão superficial versus composição de dodecilamina em meio aquoso a pressão e temperatura ambiente.....	46
Figura 18:	Etapas da tentativa de síntese do Cloreto de N,N-Dimetilanilina. Observa-se que não há formação de sal.....	47
Figura 19:	Difração de Raios-X realizada com MCM-41 pós-remoção do direcionador de estrutura DDACl.....	49
Figura 20:	Espectros de infravermelho da amostra MCM-41/DDACl antes (MCM-41) e depois (MCM-41 C) da calcinação.....	50
Figura 21:	Isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K da amostra MCM-41/DDACl calcinada.....	52
Figura 22:	Difratograma de raios-X da amostra de MCM-41 pós a remoção do direcionador de estrutura CTMABr.....	53
Figura 23:	Espectros de infravermelho da amostra MCM-41/CTMABr depois da calcinação.....	54
Figura 24:	Isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K da amostra MCM-41/CTMABr calcinada.....	56

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos poros segundo a IUPAC.....	23
Tabela 2: Reagentes utilizados na síntese do MCM-41.....	40
Tabela 3: Parâmetros relativos à difração de raios-X.....	49
Tabela 4: Atribuições feitas para os espectros na região do infravermelho do material MCM-41/DDACl não calcinado.....	51
Tabela 5: Propriedades estruturais da amostra MCM-41/DDACl.....	52
Tabela 6: Parâmetros relativos à difração de raios-X.....	54
Tabela 7: Atribuições feitas para os espectros na região do infravermelho do material MCM-41/DDACl calcinado.....	55
Tabela 8: Propriedades estruturais da amostra MCM-41/CTMABr.....	56

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

BET – Isoterma de Adsorção (Brunauer-Emmett-Teller)

BJH – Barret-Joiyner-Halenda

CMC – Concentração Micelar Crítica

CTMABr – Brometo de Cetitrimetilamônio

DDACl – Cloreto de Dodecilamina

DRX – Difração de Raios-X

FTIR – Fourier Transform Infrared

IUPAC – International Union o Pure and Applied Chemistry

LCT – Liquid Crystal Templating

M41S – Mobil 41: Synthesis

MCM – Mobil Composition of Matter

MCM-41 – Peneira Molecular Mesoporosa Componente da Família M41S

MCM-41/CTMABr – Peneira Molecular sintetizada usando como direcionador de estrutura o Brometo de Cetiltrimetilamônio

MCM-41/DDACl – Peneira Molecular sintetizada usando como direcionador de estrutura o Cloreto de Dodecilamina

$2\theta$  - Ângulo de Reflexão

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: Introdução e Objetivos.....	14
1.1. Introdução.....	15
1.2. Objetivos.....	17
1.2.1. Objetivo Geral.....	17
1.2.2. Objetivos Específicos.....	17
CAPÍTULO 2: Revisão da Literatura.....	18
2.1. Tensoativos.....	19
2.1.1 Classificação dos Tensoativos.....	19
2.1.2. Formação de Micelas e CMC.....	20
2.2. Peneiras Moleculares.....	23
2.2.1. Mecanismo de Formação da Família M41S.....	25
2.2.2. Fatores que Influencia na Síntese do MCM-41.....	29
2.2.2.1. Influência do Tensoativo.....	29
2.2.2.2. Influência da Temperatura.....	30
2.2.2.3. Influência do pH.....	30
2.2.3. Aplicações.....	31
2.2.4. Caracterização Físico-Química do MCM-41.....	32
2.2.4.1 Difração de Raios-X.....	32
2.2.4.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	33
2.2.4.3. Adsorção de Nitrogênio (Método de BET).....	33
CAPÍTULO 3: Materiais e Métodos.....	35
3.1. Obtenção dos Tensoativos.....	36
3.1.1. Cloreto de Dodecilamina (DDACl).....	36
3.1.2. Cloreto de N,N-Dimetilanilina.....	37
3.1.3. Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTMABr).....	37
3.2. Síntese das Peneiras Moleculares MCM-41.....	38
3.2.1. Síntese do MCM-41 Utilizando como Direcionador de Estrutura o Cloreto de Dodecilamina.....	38

3.2.2. Síntese do MCM-41 Utilizando como Direcionador de Estrutura o Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTMABr).....	38
3.3. Materiais Precusores Utilizados na Síntese da Peneira Molecular MCM-41.....	40
3.4. Calcinação da Peneira Molecular MCM-41.....	41
3.5. Caracterização das Peneiras Mesoporosas.....	42
3.5.1. Difração de Raios-X (DRX).....	42
3.5.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	43
3.5.3. Adsorção Física de Nitrogênio (Método de BET).....	43
CAPÍTULO 4: Resultados e Discussão.....	44
4.1. Características das Sínteses dos Tensoativos.....	45
4.1.1. Cloreto de Dodecilamina (DDACl).....	45
4.1.2. Cloreto de N,N-Dimetilanilina.....	47
4.2. Caracterização dos Materiais Mesoporosos MCM-41.....	48
4.2.1. MCM-41 Obtido Utilizando como Direcionador de Estrutura o Cloreto de Dodecilamina (DDACl).....	48
4.2.1.1. Difração de Raios-X.....	48
4.2.1.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	50
4.2.1.3. Adsorção Física de Nitrogênio.....	51
4.2.2. MCM-41 Obtido Utilizando como Direcionador de Estrutura o Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTMABr).....	53
4.2.2.1. Difração de Raios-X.....	53
4.2.2.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	54
4.2.2.3. Adsorção Física de Nitrogênio.....	55
CAPÍTULO 5: Conclusões.....	57
CAPÍTULO 6: Referências.....	59

# CAPÍTULO 1: Introdução e Objetivos

---



## 1.1. Introdução

Peneiras moleculares são sólidos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada nos canais. Esses materiais são classificados de acordo com o tamanho de seus poros e podem ser divididos em três classes: microporosos (< 2 nm), mesoporosos (2 - 50 nm) e macroporosos (> 50 nm). As zeólitas são classificadas como microporosas com excelentes propriedades catalíticas, seja para o refino de óleo, petroquímica ou síntese orgânica. Entretanto, pelo tamanho de seus poros elas apresentam algumas limitações.

Em 1992 foi criado o MCM-41 por um grupo de pesquisadores da Mobil Oil Co. Uma peneira molecular mesoporosa, que possui um sistema de poros ordenados de tamanho ajustável entre 15 e 100 Å, elevada área superficial ( $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), alta porosidade, elevada capacidade de adsorção e alta estabilidade hidrotérmica tornam esses sólidos altamente aplicáveis como suporte para catalizadores, em cromatografia, tecnologia de sensor, armazenamento de gás e dispositivos para liberação controlada de fármacos.

A descoberta dessa peneira molecular gerou muita expectativa com relação as suas aplicações na indústria petroquímica, principalmente no processo de resíduos pesados. O MCM-41 contendo metais tem desempenhado papéis fundamentais na atividade e tempo de vida de catalizadores de reforma a seco do metano (SOUZA, 2012).

A construção de um sistema de poros ordenados permite a utilização de tensoativos de cadeias longas ou curtas. Por definição os tensoativos são moléculas anfifílicas constituídas de duas regiões com características diferentes: uma polar ou hidrofílica e outra apolar ou hidrofóbica. A presença na mesma molécula de duas partes com afinidades diferentes caracteriza o termo anfifílico, sendo esta dupla natureza química responsável pela sua estrutura e propriedades. Essas moléculas acima de uma determinada concentração permitem que elas se organizem na forma de micelas, seja inversa ou direta, que podem variar de tamanho de acordo com a cauda do tensoativos.

O processo de síntese do MCM-41 ocorre pela interação entre o tensoativo e a sílica que permite construir poros de diversos tamanhos formando um excelente material catalítico, sendo necessário apenas conferir ao material uma acidez de Bronsted, Lewis ou propriedade redox. Para que isso aconteça podem ser utilizados

íons metálicos, como níquel, titânio, platina, ferro, cobalto, boro, vanádio e nióbio, impregnando na estrutura da peneira molecular MCM-41 (ARAÚJO, 2011).

As aplicações dessa estrutura mesoporosa estão diretamente condicionadas ao diâmetro dos seus poros. De acordo com a necessidade, pode-se aumentar ou diminuir o tamanho. Isso pode ser alcançado com a variação do tensoativo utilizado como direcionador de estrutura dos canais formados durante a síntese do MCM-41.

## **1.2. Objetivos**

### **1.2.1. Objetivo Geral**

Este trabalho tem como objetivo geral sintetizar a peneira molecular tipo MCM-41, utilizando diferentes tensoativos como direcionadores de estruturas, a fim de variar o tamanho dos poros da peneira molecular.

### **1.2.2. Objetivos específicos**

- Sintetizar o Cloreto de Dodecilamina;
- Sintetizar o Cloreto de N,N-Dimetilanilina;
- Sintetizar e caracterizar o suporte catalítico MCM-41, utilizando como direcionador de estrutura o Cloreto de Dodecilamina;
- Sintetizar e caracterizar o suporte catalítico MCM-41, utilizando como direcionador de estrutura o Cloreto de N,N-Dimetilanilina;
- Sintetizar e caracterizar o suporte catalítico MCM-41, utilizando como direcionador de estrutura o Brometo de Cetiltrimetilamônio.

## **CAPÍTULO 2: Revisão da Literatura**

---

## 2.1. Tensoativos

Tensoativos são moléculas anfifílicas capazes de modificar as propriedades da superfície dos sistemas dos quais participam. Por serem compostos anfifílicos, apresentam uma porção hidrofílica ou polar e outra hidrofóbica ou apolar, conforme apresentado na figura 1.

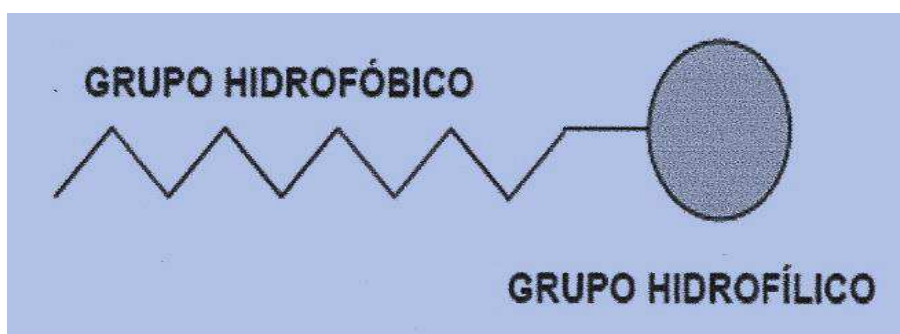


Figura 1: Representação esquemática de uma molécula de tensoativo.

Como resultado dessa estrutura dual os compostos anfifílicos são responsáveis pela adsorção de moléculas nas interfaces, líquido-líquido, líquido-gás, sólido-gás ou sólido-líquido. Principalmente nos sistemas líquido-líquido o efeito da adsorção do tensoativo é reduzir a tensão superficial e aumentar a área de contato entre as fases (GURGEL, 2004).

### 2.1.1 Classificação dos Tensoativos

De acordo com a carga existente na cabeça polar, os tensoativos podem ser classificados em:

- *Tensoativos Catiônicos*: são os tensoativos que quando em solução aquosa se ionizam produzindo uma carga positiva. Dentre os tensoativos catiônicos estão o Cloreto de Dodecilamina e o Brometo de Cetiltrimetilamônio.
- *Tensoativos Aniônicos*: são os tensoativos que possuem como grupo hidrofílico um radical com carga negativa. Dentre os tensoativos aniônicos estão os sabões, compostos sulfonados e sulfatados (CASTRO et al., 2004).

- *Tensoativos Não Iônicos*: são os que quando em solução aquosa não formam íons, a solubilidade é promovida devido à presença de grupos funcionais de grande afinidade por água em sua estrutura, tal como uma cadeia de grupos de óxidos de etileno. Um dos exemplos mais comuns são as espécies polietoxiladas, os ésteres de carboidratos, as amidas de álcoois graxos e os óxidos de amidas graxas (ARAÚJO, 2011).
- *Tensoativos Anfóteros*: são tensoativos que quando em solução aquosa apresentam cargas positivas e negativas, dependendo do pH da solução. Em pH ácido atuam como tensoativos catiônicos, enquanto em pH alcalino atuam como tensoativos aniônicos. Um dos exemplos mais comuns são as betaínas e os fosfolipídios (ARAÚJO, 2011).

As classificações dos tensoativos, de acordo com as cargas existentes na cabeça polar dos compostos, estão representadas na figura 2.

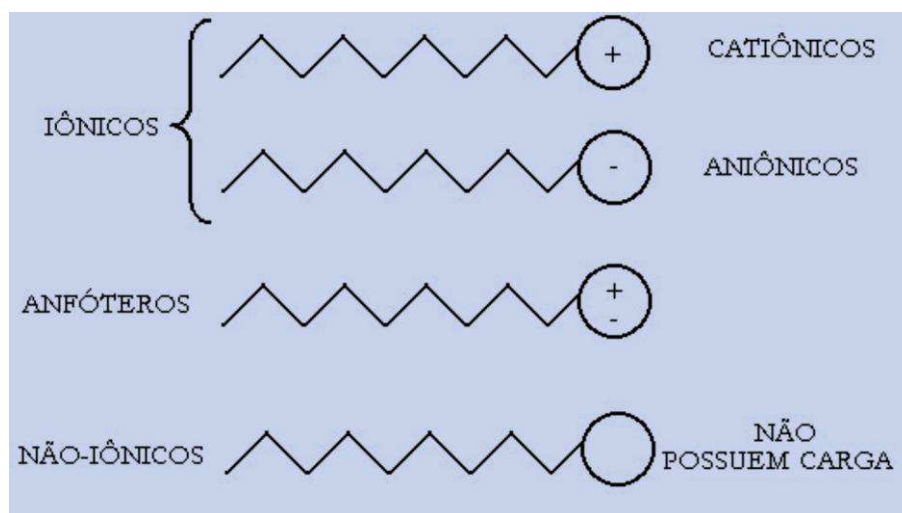


Figura 2: Representação esquemática dos tipos de tensoativos.

### 2.1.2. Formação de Micelas e CMC

Micelas são agregados moleculares, possuindo ambas as regiões estruturais (hidrofílica e hidrofóbica). Dinamicamente e espontaneamente se associam em solução aquosa a partir de certa concentração crítica. Abaixo da CMC, o tensoativo está predominantemente na forma de monômeros; quando a concentração está

acima, porém próxima da CMC, existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas (figura 3) (WEEST e HARWELL, 1992).

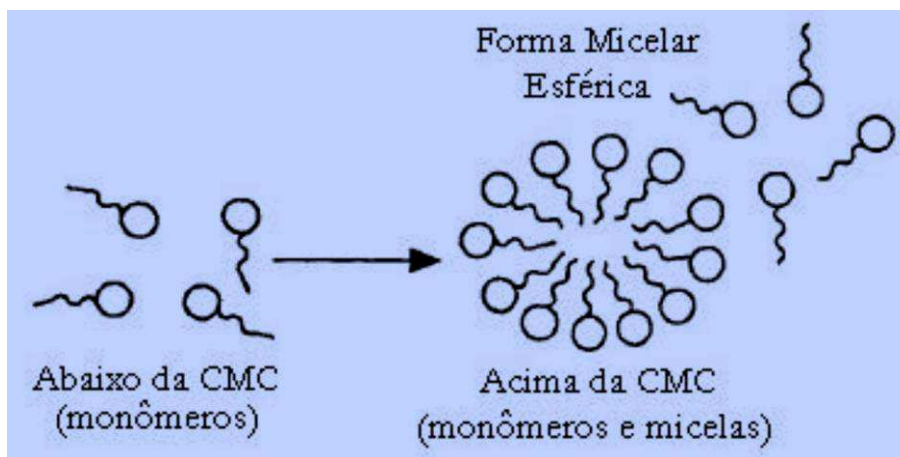


Figura 3: Formação do agregado micelar.

A combinação das propriedades hidrofóbica e hidrofílica na mesma molécula confere à substância características únicas na dissolução aquosa. Em concentrações acima da CMC, as micelas possuem um diâmetro entre 3-6 nm o que representa de 30-200 monômeros. A CMC depende da estrutura do tensoativo (tamanho da cadeia do hidrocarboneto) e das condições experimentais (força iônica, contra-íons, temperatura, etc) (LOPES, 2003).

As micelas são termodinamicamente estáveis e facilmente reproduzíveis, são destruídas pela diluição com água quando a concentração do tensoativo ficar abaixo da CMC (SILVA, 2000).

A ocorrência da CMC é resultados de dois fatores competitivos: a transferências das cadeias de hidrocarbonetos para longe da fase aquosa para dentro da micela, levando a micelização e, por outro lado, a repulsão entre as cadeias que a ela se opõe (MANIASSO, 2001).

As micelas não são estáticas, elas existem dentro de uma dinâmica de equilíbrio, simplesmente como um agregado dinâmico. Cada micela é composta por

certo número de moléculas de tensoativo, chamado de número de agregação, que geralmente rege o tamanho e a geometria do sistema micelar (ARAÚJO, 2011).

Existem dois tipos de micelas que são formadas de acordo com o solvente utilizado. Quando o solvente é polar são formadas micelas diretas, onde o grupo hidrofílico está direcionado para o solvente e o grupo hidrofóbico está voltado para o interior da micela (figura 4 a). Quando o solvente é apolar ocorre justamente o oposto e são formadas micelas inversas (figura 4 b).

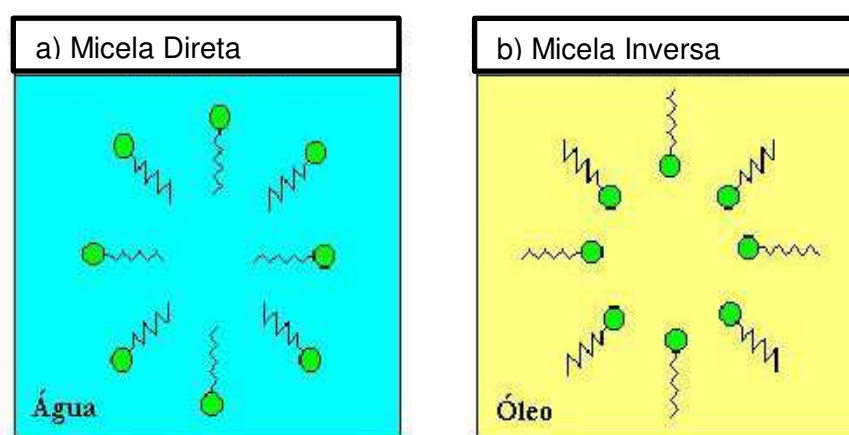


Figura 4: Representação de micelas diretas (a) e inversas (b).

As micelas possuem a propriedade de catalisar as reações químicas e para que a catálise ocorra é necessário que cumpram duas condições: o substrato deve se solubilizar no agregado micelar e o centro da solubilização não deve impedir que o centro reativo do substrato seja acessível ao reativo atacante (LOPES, 2003).

As interações eletrostáticas podem influir na etapa de transição e/ou na concentração dos reativos nas proximidades do centro da reação. Assim, uma micela catiônica pode catalisar a reação entre um ânion nucleofílico e um substrato neutro, mediante o deslocamento da carga negativa que se gera na etapa de transição e, como consequência, diminuir a energia de ativação da mesma. Pode também catalisar esta reação aumentando a concentração do ânion nucleófilo na interface micela-água, perto do centro reativo do substrato. Por outro lado, as interações do tipo hidrofóbicas são especialmente importantes já que determinam a



localização do substrato ao solubilizar na micela, assim como o grau de incorporação do mesmo (MANIASSO, 2001).

Deve-se levar em conta que, se o substrato contém grandes grupos hidrofóbicos em sua estrutura, isto pode levar à formação de micelas mistas com o tensoativo. Este fenômeno também afeta em grande extensão a velocidade e a estereoquímica da reação na qual o substrato participa (MANIASSO, 2001).

Os mecanismos que envolvem esta modificação no meio reacional são complexos, e não totalmente estabelecidos, sendo que várias teorias descrevem o que pode ocorrer durante este processo (LOPES, 2003).

## 2.2. Peneiras Moleculares

Peneiras moleculares são sólidos porosos que possuem elevada capacidade de adsorção e troca iônica. O termo peneira molecular foi introduzido por Mc Bain em 1932, para definir sólidos que atuavam como verdadeiras “peneiras” em nível molecular, sendo capazes de separar os componentes de uma mistura com base em diferenças de tamanho e forma das moléculas (FASOLO, 2006).

De acordo com a IUPAC, as peneiras moleculares podem ser classificadas em função do diâmetro de seus poros, sendo microporosas as com diâmetro de poros menores de dois nanômetros, mesoporosas as com diâmetro de poro que varia entre dois e cinquenta nanômetros e macroporosas as com diâmetro de poros maiores que cinquenta nanômetros. A tabela 1 apresenta a classificação dos poros das peneiras moleculares, segundo a IUPAC.

Tabela 1: Classificação dos poros segundo a IUPAC.

<b>Tipo de Poro</b>	<b>Diâmetro</b>
Macroporo	Maior que 50 nm
Mesoporo	De 2 a 50 nm
Microporo	Menor que 2 nm

Entre a família dos materiais microporosos, temos as zeólitas, que são sólidos cristalinos, compostos por aluminossilicatos hidratados de elementos dos grupos I e II da tabela periódica, em particular, sódio, potássio, magnésio, cálcio e estrôncio. Estão estruturados em redes cristalinas tridimensionais compostas de tetraedros do tipo  $TO_4$  ( $T = Si, Al, B, Ge, Fe, P \dots$ ) unidos nos vértices através de átomos de oxigênio. Esses aluminossilicatos, obtidos na forma natural ou sintética, possuem sistemas de microporos abertos com elevada área superficial, estabilidade térmica, alto grau de hidratação, propriedades de troca catiônica, propriedades catalíticas que lhes conferem uma variedade de aplicações, tais como na adsorção e catálise. Porém sua utilização torna-se restrita a alguns processos devido ao tamanho de poro desse material ser pequeno para moléculas maiores que 16 Å.

A síntese das primeiras peneiras moleculares mesoporosas ocorreu no início da década de 90, pela necessidade de gerar estruturas com poros maiores (COSTA, 2008).

Em 1990, Yanagisawa e colaboradores sintetizaram a Na-Kanemita, e submetem-na à troca iônica com tensoativos catiônicos do tipo alquiltrimetilamônio. Após um tratamento térmico as camadas de silicato condensaram-se parcialmente e formaram uma estrutura hexagonal de canais monodimensionais com tamanho uniforme. Os poros tinham diâmetros variáveis e podiam atingir até 4,2 nm; eles eram gerados quando a fase orgânica era removida por calcinação.

Descoberta em 1992 por um grupo de pesquisadores da Mobil Oil Co, a família de peneiras moleculares mesoporosas M41S, assim denominada por eles, apresentam um sistema de poros de tamanho bem definido com arranjo espacial regular. Esses materiais são silicatos e aluminossilicatos com diferentes arranjos de poros, entre os quais se destaca o MCM-41 de fase hexagonal pela sua vasta utilização em processos catalíticos. Completam a família o MCM-48 de fase cúbica e o MCM-50 de fase lamelar (BECK *et al.*, 1992)

A figura 5 mostra a representação esquemática das mesofases da família M41S.

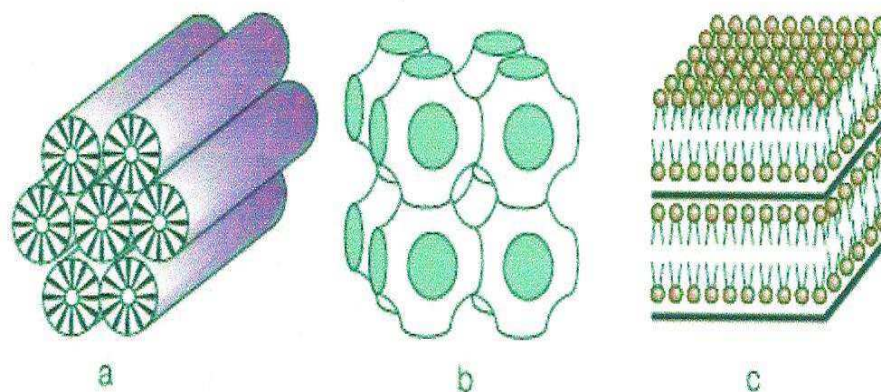


Figura 5: Mesofases da família M41S: fase hexagonal (a), fase cúbica (b) e fase lamelar (c).

As estruturas da família M41S são muito importantes no cenário do mundo catalítico, visto que apresentam diâmetro de poros excepcionalmente largos que permite o acesso de substâncias de grande peso molecular (KRESGE *et al.*, 1992). O diâmetro de poro desses materiais é condicionada ao tamanho da cadeia de átomos do direcionador de estrutura (tensoativo), ou seja, podemos variar o tamanho dos poros conforme variamos o tamanho da cadeia do tensoativo utilizado.

O MCM-41 é o membro mais importante da família M41S, que consiste em uma fase ordenada possuindo uma matriz hexagonal formada por poros uniformes e unidimensionais de diâmetros que variam de 2 a 10 nm. Esses poros são constituídos por uma matriz de sílica. Além disso, o MCM-41 possui uma área superficial superior a  $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , alta porosidade e elevada capacidade de adsorção que, aliada a alta estabilidade hidrotérmica, tornam esses sólidos suportes e catalizadores potenciais para várias aplicações. A incorporação de heteroátomos nas paredes do MCM-41 permite o controle de suas características, viabilizando a obtenção de materiais com propriedades pré-estabelecidas (SOUZA, 2005).

### 2.2.1. Mecanismo de Formação da Família M41S

Para a síntese dos integrantes da família M41S ocorrer é necessário que haja uma interação entre o agente direcionador de estrutura (tensoativo) e o precursor de

sílica (SILVA, 2011). De acordo com Huo e colaboradores (1994) as interações podem ser de natureza eletrostática, como segue:

- ❖ Tensoativo catiônico e precursor de sílica: se a interação ocorre em condições de síntese básicas às espécies de sílica atuam como ânions e as espécies de tensoativo como cátions (Figura 6 a). Sob condições de síntese ácidas às espécies de sílica são protonadas atuando como cátions, e para promover a interação entre de sílica e o tensoativo é adicionado um ânion mediador, geralmente um halogênio (Figura 6 b).

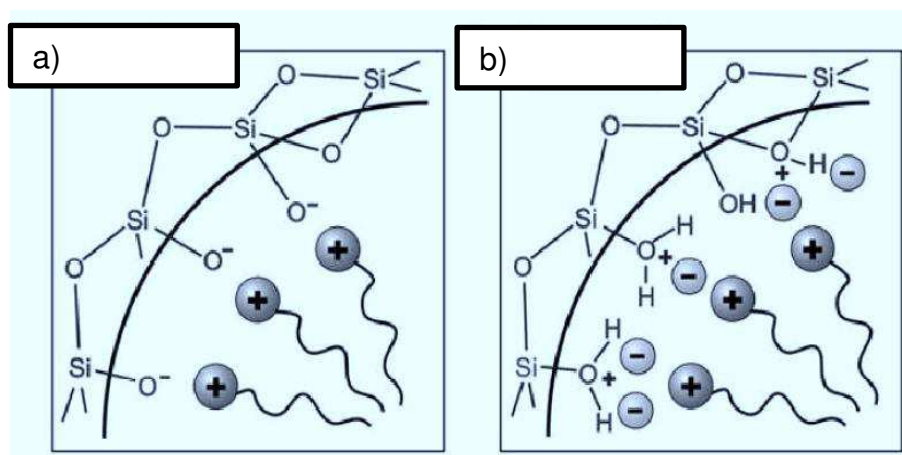


Figura 6: Interação entre tensoativo catiônico com a sílica em meio básico (a) e ácido (b).

- ❖ Tensoativo Aniônico e Precursor de Sílica: sob condições de síntese básicas a sílica está carregada negativamente e para que as interações ocorram entre a sílica e o tensoativo é necessário à presença de um cátion mediador (Figura 7 a). Sob condições de síntese ácidas às espécies de sílica são protonadas, atuando como cátions, e às espécies de tensoativo atuam como ânions (Figura 7 b).

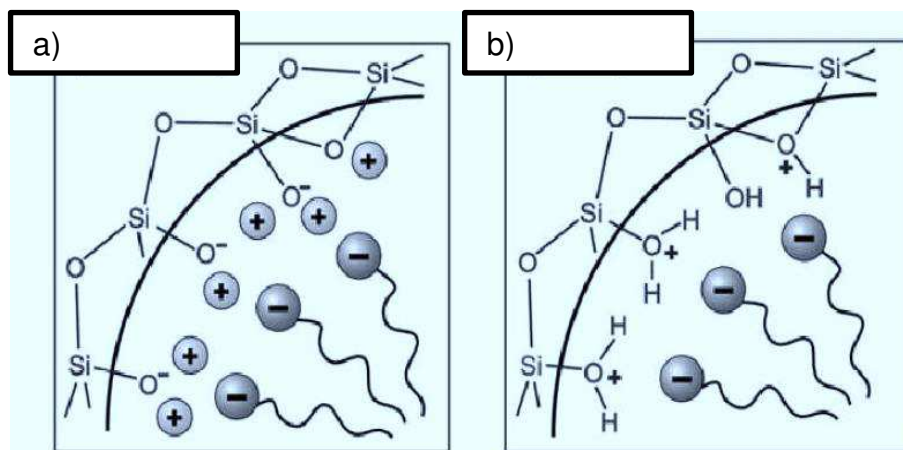


Figura 7: Interação entre tensoativo aniônico com a sílica em meio básico (a) e ácido (b).

- ❖ Tensoativo Não Iônico e Precursor de Sílica: em condições de síntese neutras as interações ocorrem através de pontes de hidrogênio (Figura 8 a) ou por pares de íons (Figura 8 b).

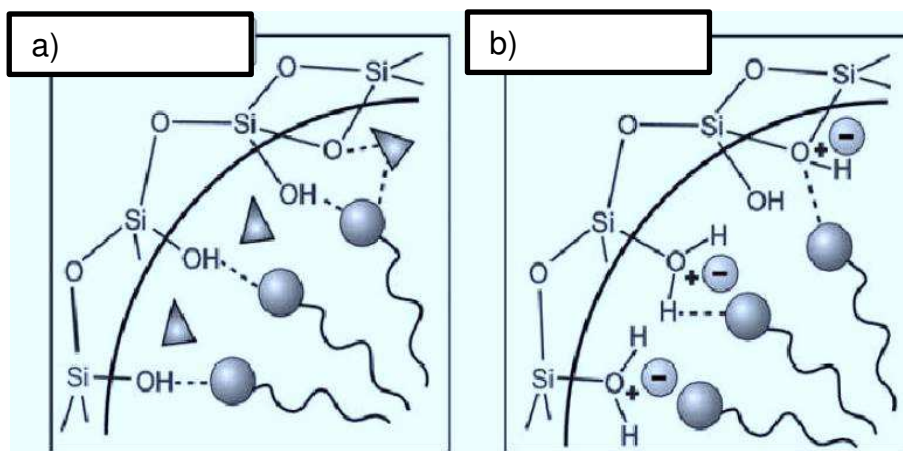


Figura 8: Duas formas de interação entre tensoativo não iônico com a sílica em meio neutro. Através de pontes de hidrogênio (a) ou por pares de íons (b).

Existem dois mecanismos propostos para a síntese do MCM-41, sendo que todos os dois estão baseados na habilidade das moléculas do tensoativo em formar micelas em solução aquosa devido serem compostos de dupla natureza química.

O direcionamento via cristal líquido foi primeiro proposto por Beck *et al.* (1992) para explicar a formação das estruturas dos materiais da família M41S. O comportamento é baseado naquele das soluções dispersas de moléculas orgânicas

formadas por uma base hidrofóbica e outra hidrofílica que, em solução aquosa, tendem a se auto-organizar e podem formar, dependendo das condições da solução, micelas esféricas ou cilíndricas (ALVES, 2010).

De acordo com esse mecanismo, o tensoativo (surfactante) forma micelas esféricas que evoluem para cilíndricas quando a concentração das moléculas do tensoativo aumenta. Conforme a síntese prossegue, os cilindros se organizam em um arranjo hexagonal. Os ânions silicato acumulam-se na região contínua entre os cilindros e polimerizam, criando então as paredes inorgânicas de MCM-41. Este mecanismo foi proposto devido à grande semelhança entre as estruturas finais que compõem a família M41S e as estruturas de fases de cristal líquido (mesofases) ocorrentes nos sistemas constituídos de tensoativos puros e água. Esse mecanismo é chamado de direcionamento por cristal líquido, ou LTC.

Todas as etapas de formação do MCM-41, a partir do mecanismo LTC, estão representadas na figura 9.

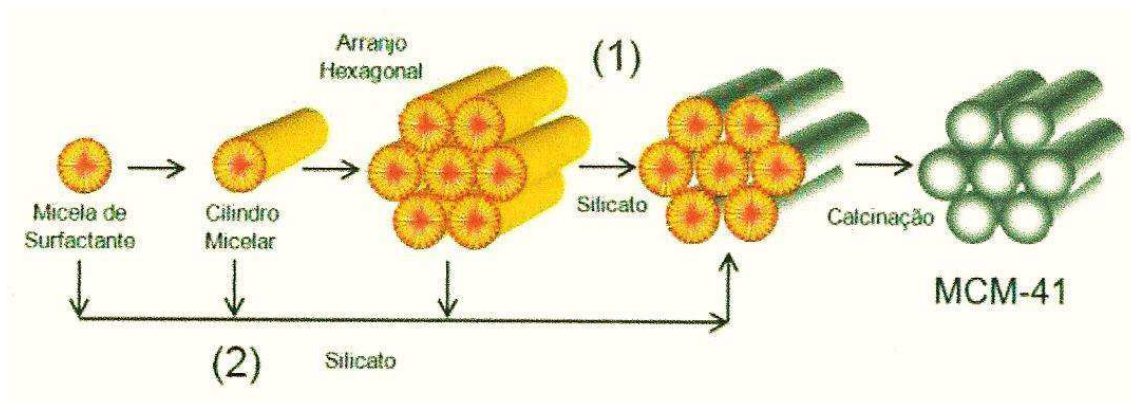


Figura 9: Etapas de formação do MCM-41.

Existe outro mecanismo proposto por Firouzi *et al.*, (1997), segundo o qual, a formação de micelas cilíndricas e seu rearranjo hexagonal ocorrem por influência dos ânions silicato. Esse mecanismo é chamado de mecanismo cooperativo. Os autores propõem que antes da adição dos precursores inorgânicos as moléculas do tensoativo estão em equilíbrio dinâmico com seus agregados micelares esféricos e/ou cilíndricos. Quando ocorre adição de fonte de sílica, os ânions silicatos deslocam os contra íons originais do tensoativo, gerando estruturas orgânico-

inorgânicas que se organizam em uma mesofase silicatrópica, a qual antecede a polimerização e a formação da sílica mesoporosa.

Os dois mecanismos propostos iniciam quando a concentração do tensoativo ultrapassa um valor limite. Nesse ponto é atingido um nível crítico denominado CMC1, onde ocorre a formação de micelas esféricas que têm do lado externo o grupo hidrofílico das moléculas de tensoativo, enquanto a cauda destes compostos é direcionada para o centro da micela. Logo após formação das micelas existe outra fase denominada CMC2, que corresponde a uma agregação adicional de micelas esféricas formando barras cilíndricas (SAYARI, 1996).

Três etapas estão envolvidas na formação do composto sílica-tensoativo. Primeiro a oligomerização dos silicatos polianiônicos que atuam como ligantes multidentados para os grupos de cabeça do tensoativo catiônico, resultando em uma forte interação na interface sílica-tensoativo com a fase lamelar. Na segunda etapa ocorre a polimerização da sílica, preferencialmente na região de interface, resultando na região de carga negativa. A terceira etapa consiste na mudança da densidade formada entre o tensoativo e a sílica que resulta em uma transformação de fase, formando o composto tensoativo-silicato hexagonal (MONNIER *et al.*, 1997).

## **2.2.2. Fatores que Influencia na Síntese do MCM-41**

A síntese do MCM-41 depende da fonte de silício utilizada, da natureza do tensoativo, da concentração dos reagentes, do pH da solução e da temperatura.

### **2.2.2.1. Influência do Tensoativo**

O diâmetro dos poros da peneira molecular MCM-41 está diretamente ligado às propriedades do tensoativo, como comprimento cadeia, a natureza do solvente, a solubilização de agentes orgânicos no interior da micela e das condições de síntese. Um dos aspectos mais importantes durante o mecanismo LTC para a obtenção está na capacidade de ajustamento dos poros entre 2 a 10 nm (BECK *et al.*, 1992). Isso pode ser atingido utilizando tensoativos catiônicos de diferentes tamanhos de

cadeia. De acordo com Souza (2012) estudos mostram que variando o comprimento de cadeia de 12 para 16 átomos de carbono, o diâmetro médio de poros aumentou de 22 para 37 Å para amostras puramente silíceas. Segundo Biz (1998) a estrutura dos materiais mesoporosos preparados pelo o método sol-gel pode ser também alterada variando a razão tensoativo/SiO<sub>2</sub>. A adição de agentes orgânicos, como o mesitileno, o diâmetro médio dos poros aumentou de 40 (razão Mesitileno/tensoativo = 0) para 65 Å (razão Mesitileno/tensoativo = 1,5).

Na síntese do MCM-41 geralmente são utilizados tensoativos catiônicos. Isso ocorre devido à interação entre as cargas positivas das cabeças dos tensoativos com as cargas negativas da fonte silício. Isso quando sistema reacional está em meio básico.

Muitos tipos de tensoativos catiônicos são utilizados para a síntese dos materiais mesoestruturados. Os mais utilizados são os hidróxidos ou haletos de alquiltrimetilamônio. Dependendo das condições de síntese podem ser formadas estruturas hexagonais, cúbicas ou lamelares (SAYARI, 1996).

#### **2.2.2.2. Influência da Temperatura**

Dependo das condições de síntese (fonte de sílica, pH, comprimento de cadeia do tensoativo, entre outras) a cristalização pode acontecer a temperatura ambiente. Entretanto, na maioria dos casos, a temperatura de cristalização fica em torno de 80 a 120°C. Em temperaturas baixas a condensação dos grupos silanóis também é baixa e a agregação das moléculas é dirigida por interações iônicas. Em temperaturas altas (>50°C) a termodinâmica e a cinética favorecem para a condensação e diminuição dos grupos inorgânicos (SAYARI, 1996).

#### **2.2.2.3. Influência do pH**

As condições de pH podem variar bastante no processo de síntese, desde extremamente ácidos, para neutros, ou muito básicos. A alcalinidade da mistura reacional controla o tipo de espécies de silicatos presentes na solução. Com o ajuste do pH torna-se possível a formação de uma determinada mesofase, variando a densidade de cargas e a geometria das espécies de silicatos que interagem com os



grupos hidrofílicos do tensoativo. Pesquisas realizadas mostram que modificações no tratamento hidrotérmico e o ajuste do pH para a faixa entre 9 e 10, utilizando o ácido acético, levam a produção do MCM-41 com uma melhor cristalização e um alto rendimento devido um deslocamento do equilíbrio (RYOO *et al.*, 1998).

### **2.2.3. Aplicações**

A maioria das aplicações catalíticas que usam materiais nanoestruturados está relacionada ao MCM-41, sendo utilizado para o craqueamento e hidrocrackeamento de hidrocarbonetos.

A utilização desse material como catalizador está condicionada a geração de sítios ácidos ou básicos. Os sítios ácidos podem ser gerados por substituição isomórfica de cátions trivalentes (Al ou B por Si) ou pela a adição de um componente ácido como, por exemplo, a zeólitas HY estabilizada (USY) e a H-ZSM-5. Assim, o MCM-41 com sítios ácidos, tem sido testado em vários processos de refino de petróleo.

Em termos de craqueamento gasóleo AL-MCM-41 produz uma quantidade elevada de combustíveis líquidos e quantidades pequenas de gases e coque comparando com a sílica/alumina amorfa. Entretanto comparando com a zeólita USY, o AL-MCM-41 mostrou uma maior seletividade à formação de diesel. Para o craqueamento de C16, este catalizador nanoporoso exhibe alta atividade catalítica e boa seletividade para a produção de olefinas leves. Este fato pode ser explicado pela a baixa atividade para reações de transferência de hidrogênio, devido a acidez baixa.

O material Ni, Mo-MCM-41 tem sido usados como catalizadores de hidrocrackeamento, mostrando-se mais eficiente em hidrodessulfurização e hidrogenitrogenação do que Ni, Mo-USY ou sílica amorfa (CHEN *et al.*, 1997).

#### **2.2.4. Caracterização Físico-Química do MCM-41**

A caracterização físico-química de qualquer material é de fundamental importância, pois a partir dos dados obtidos por esse processo é possível determinar diversas propriedades da matéria em estudo, como medidas de acidez, área de superfície, porosidade, dentre outras (SOUZA, 2012).

São muitas as técnicas de análise de materiais porosos. Para a caracterização do MCM-41, dentre as técnicas mais utilizadas, merecem destaques difração de raios-X (DRX), medidas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, espectroscopia no infravermelho, entre outras.

##### **2.2.4.1 Difração de Raios-X**

A difração de raios-X consiste em uma técnica analítica baseada no efeito causado pela radiação X através dos planos do retículo cristalino da amostra (SCHWANKE *et al.*, 2010). O difratograma de raios-X do MCM-41 possibilita obter informações sobre a arquitetura dos poros na estrutura mesoporosa, arranjo cristalino, simetria e pureza das fases (FASOLO, 2006).

O difratograma típico da peneira molecular MCM-41 apresenta de três a cinco picos característicos como representado na figura 10, onde um desses picos apresenta intensidade bastante elevada com índice de Miller igual a 100 em ângulo baixo, os demais picos em ângulos mais altos e respectivos índices iguais a 110, 200, 210, e 300 (SOUZA, 2012).

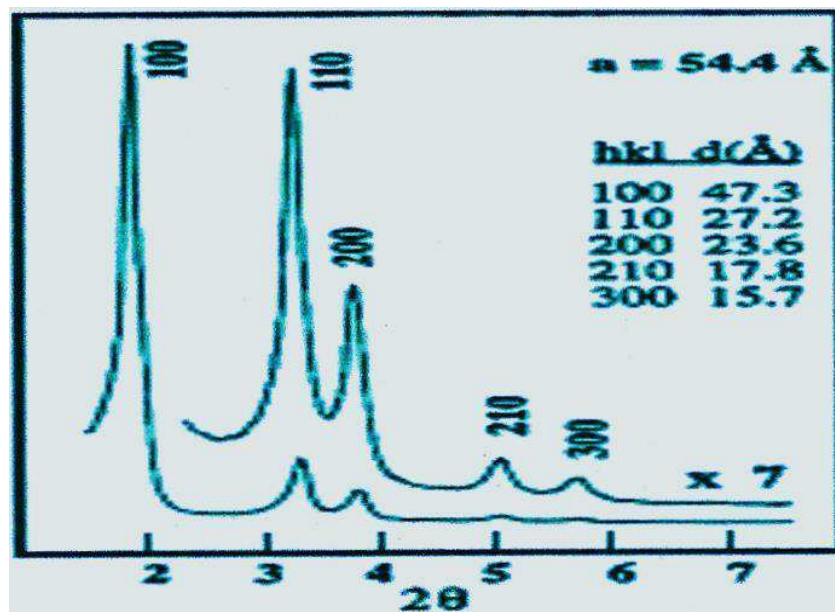


Figura 10: Características do difratograma de raios-X do MCM-41.

#### 2.2.4.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho é uma das técnicas utilizadas para se obter informações a respeito de outros elementos presentes nas estruturas orgânicas ou inorgânicas como metais por exemplo. Todas as moléculas com exceção de algumas poucas homonucleares adsorvem radiação no infravermelho e, além disso, cada molécula apresenta espectro único o que facilita a comparação entre o espectro de uma espécie química conhecida com o de outra espécie que se queira analisar (SKOOG, 2008).

Os espectrômetros mais utilizados atualmente são os de transformada de Fourier que oferece uma melhor relação sinal/ruído para uma dada resolução, uma exatidão de valores de frequência muito melhor, rapidez na aquisição de dados, alta sensibilidade e melhores condições para manipulação de dados, o que permite uma maior rapidez e precisão para a análise realizada.

#### 2.2.4.3. Adsorção de Nitrogênio (Método de BET)

Esse método de análise fornece informações sobre a área de superfície, classificação quanto à porosidade, volume, entre outras. Vários modelos podem ser

utilizados para se calcular os tamanhos dos poros de material. Porém o nitrogênio é comumente utilizado como adsorbato a uma temperatura de 77 K (FASOLO, 2006).

Os materiais mesoporosos MCM-41 apresentam isotermas de adsorção quando se utiliza o nitrogênio como adsorbato, em que ocorre adsorção em monocamadas em baixas pressões seguidas de adsorção em multicamadas com o aparecimento do ponto de inflexão a partir de  $P/P_0$  na faixa de 0,25-0,50 (figura 10) (SILVA, 2009). É típico da estrutura MCM-41 que nesse intervalo de pressão relativa ocorra uma adsorção máxima de nitrogênio devido à condensação capilar dos mesoporos, ficando estes rapidamente preenchidos (SCHWANKE *et al.*, 2010).

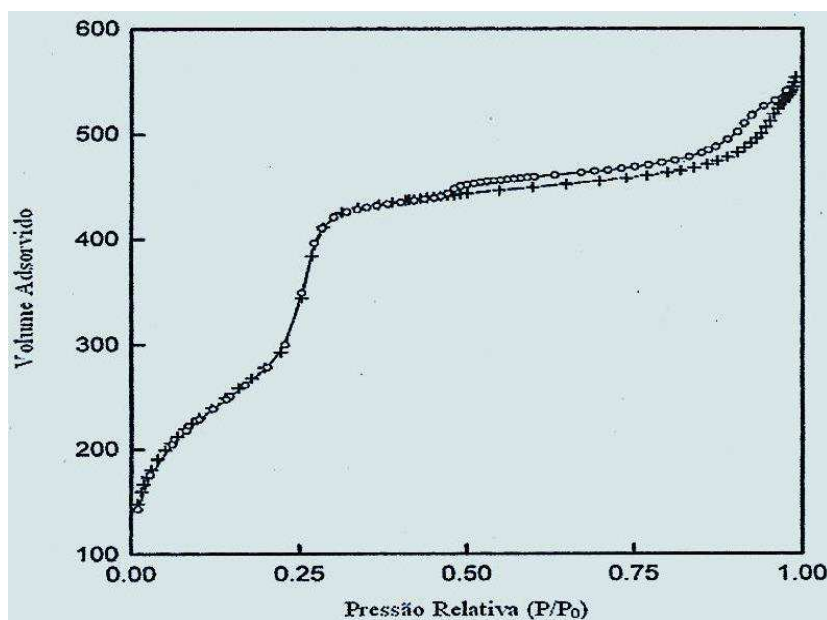


Figura 11: Isotherma de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio Típicas do MCM-41.

# **CAPÍTULO 3: Materiais e Métodos**

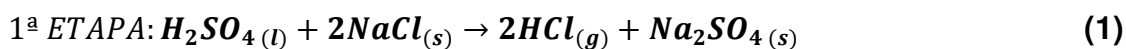
---

### 3.1. Obtenção dos Tensoativos

Todos os experimentos foram realizados no laboratório de pesquisa Marie Curie do Centro de Educação e Saúde da Universidade Federal de Campina Grande.

#### 3.1.1. Cloreto de Dodecilamina (DDACl)

O Cloreto de Dodecilamina foi sintetizado de acordo com o esquema reacional, mostrado nas equações 1 e 2:



De acordo com as equações 1 e 2, o ácido sulfúrico concentrado foi gotejado no cloreto de sódio, para a produção do ácido clorídrico gasoso (equação 1). O gás produzido na equação 1 é conduzido a um kitassato de segurança (C), utilizado para a uma melhor homogeneização do gás e evitar refluxo. No terceiro kitassato (D), o ácido clorídrico é borbulhado numa solução de éter etílico e dodecilamina numa razão de quatro para um, para a produção do cloreto de dodecilamina. O precipitado formado (equação 2) é filtrado a vácuo e lavado com éter em excesso. Todo o processo está ilustrado na figura 12.

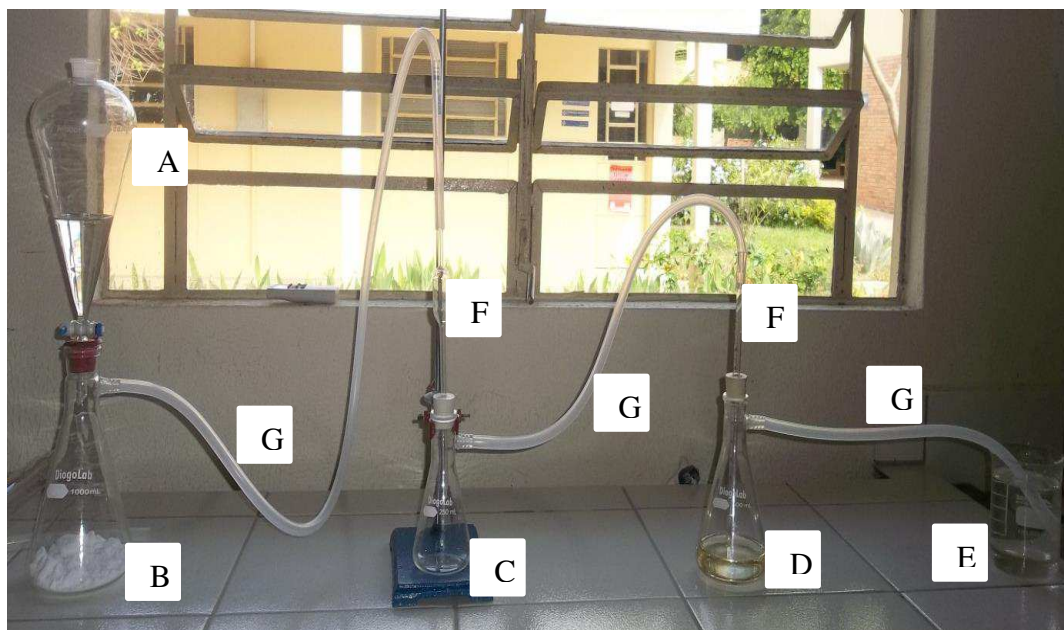


Figura 12: Esquema reacional para a síntese do cloreto de dodecilamina. A – Funil de separação contendo o ácido sulfúrico; B – kitassato contendo o cloreto de sódio; C – kitassato redutor de pressão; D - kitassato com a mistura de dodecilamina e éter etílico; E – Becker contendo água destilada para retenção dos vapores de ácido clorídrico em excesso; F – mangueira de látex; G – pipeta.

### 3.1.2. Cloreto de N,N-Dimetilanilina

A síntese do Cloreto de N,N-Dimetilanilina foi realizada com o mesmo esquema reacional do Cloreto de Dodecilamina.

### 3.1.3. Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTMABr)

O Brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) foi obtido comercialmente de marca Sigma, com grau de pureza em torno de 98%.

## **3.2. Síntese das Peneiras Moleculares MCM-41**

### **3.2.1. Síntese do MCM-41 Utilizando como Direcionador de Estrutura o Cloreto de Dodecilamina**

O MCM-41 foi sintetizado através do método hidrotérmico usando sílica gel, silicato de sódio, cloreto de dodecilamina e água destilada como solvente. Estes reagentes foram adicionados em proporção estequiométrica para a obtenção de um gel com composição molar: 1,00 C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>NCl; 4,00 SiO<sub>2</sub>; 1,00 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>; 200,00 H<sub>2</sub>O.

Para a obtenção do gel o dióxido de silício foi adicionado ao silicato de sódio e à metade da água requerida para a síntese. O sistema foi submetido à agitação por duas horas a 50°C.

Em seguida uma solução composta de cloreto de dodecilamina e o restante da água foi adicionada à mistura que permaneceu sob agitação por mais uma 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 uma estufa a 90°C por 120 horas. A cada 24 horas foi feita a correção do pH da mistura reacional para a faixa entre 9,5 e 10 com uma solução de ácido acético 30%.

Após 120 horas, com o pH estável, a autoclave foi retirada da estufa e resfriada até a temperatura ambiente. O seu conteúdo foi filtrado e lavado com solução de ácido clorídrico a 2% em etanol (para a remoção de parte do surfactante) e lavado com água destilada. Após a filtração o sólido obtido foi colocado na estufa a 100°C durante 12 horas e posteriormente calcinado.

### **3.2.2. Síntese do MCM-41 Utilizando como Direcionador de Estrutura o Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTMABr)**

Foi utilizado o mesmo procedimento descrito anteriormente para a síntese do MCM-41. A única diferença foi à mudança do direcionador de estrutura. A figura 13 representa o procedimento experimental de síntese do MCM-41.



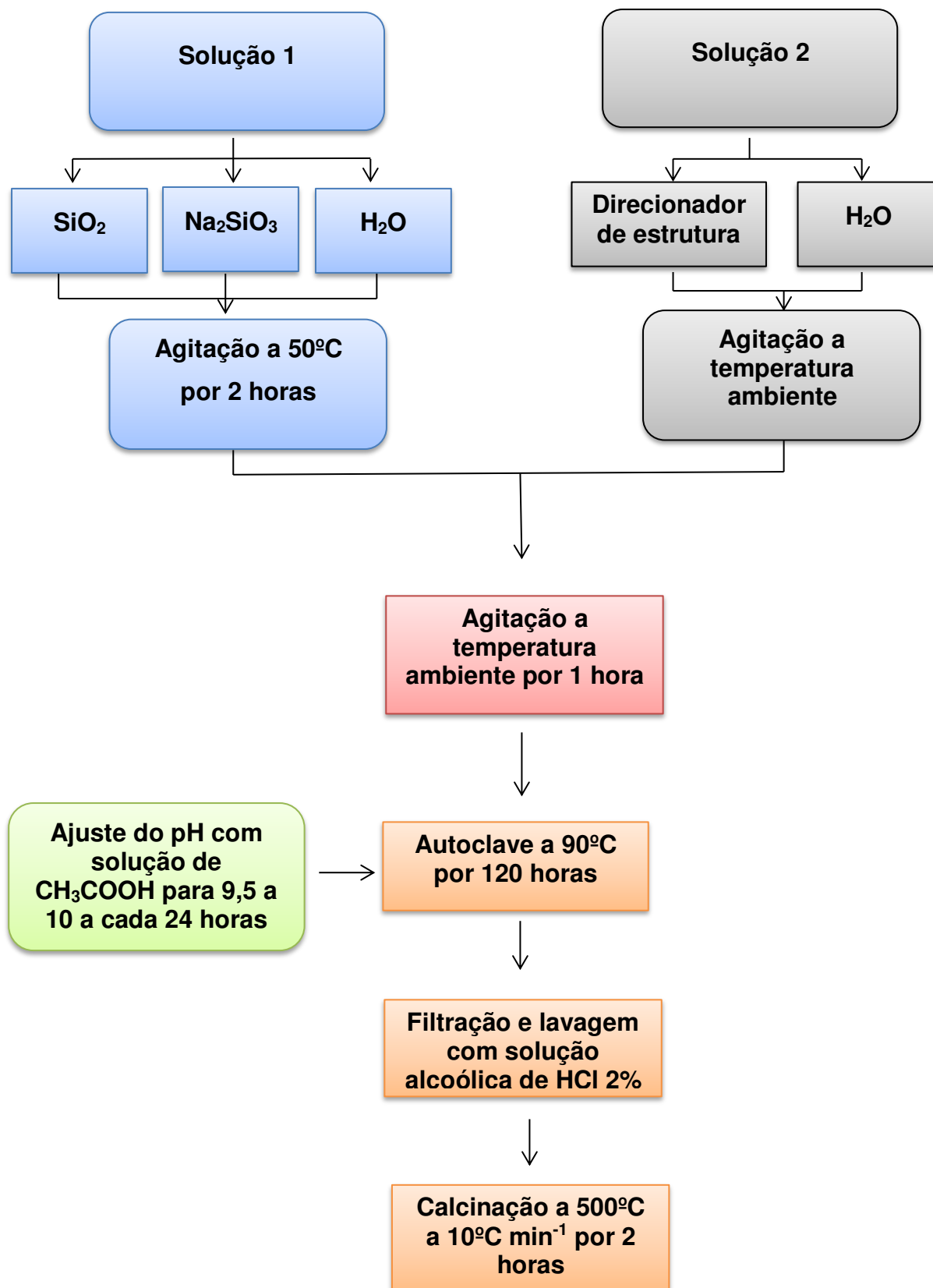


Figura 13: Fluxograma das etapas de síntese dos materiais MCM-41.

### 3.3. Materiais Precusores Utilizados na Síntese da Peneira Molecular MCM-41

Os materiais utilizados nas sínteses das peneiras moleculares MCM-41 estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2: Reagentes utilizados na síntese do MCM-41.

Reagente	Marca	Pureza
Sílica Gel	Merk	95% SiO <sub>2</sub> e 5% H <sub>2</sub> O
Silicato de Sódio	Riedel de Haen	63% e 18% Na <sub>2</sub> O
Brometo de Cetiltrimetilamônio	Vetec	98%
Cloreto de Dodecilamina	—	—
Ácido Clorídrico	Merk	37%
Etanol	Quimex	95%
Ácido Acético	Vetec	99,7%

Equipamentos utilizados na síntese do MCM-41:

- Autoclave de inox;
- Balança analítica;
- Bastão de vidro;
- Vidro de relógio;
- Vaso de teflon;
- Agitador com aquecimento;
- Agitador magnético;
- Béquer de polietileno;
- Espátula;
- Estufa;
- Termômetro;
- Boba de filtração a vácuo;
- Papel de filtro;
- Funil de porcelana;
- Erlenmeyer;
- Béquer;
- Balão de fundo chato;
- Conta gotas;
- Papel indicador de pH.

### 3.4. Calcinação da Peneira Molecular MCM-41

Os direcionadores de estrutura cloreto de dodecilamina e brometo de cetiltrimetilamônio contido nos poros das peneiras moleculares foram retirados por calcinação. A calcinação ocorreu em duas etapas. Na primeira etapa o sistema foi submetido em uma rampa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , partindo da temperatura ambiente até  $500^{\circ}\text{C}$ . O aquecimento ocorreu em atmosfera inerte de gás nitrogênio com uma vazão de  $100 \text{ mL min}^{-1}$ . Após ter atingido a temperatura de  $500^{\circ}\text{C}$ , o sistema permaneceu por 1 hora com a mesma vazão de nitrogênio.

Na segunda etapa o aquecimento do sistema ocorreu em atmosfera de ar sintético com vazão de  $100 \text{ mL min}^{-1}$ , permanecendo por 1 hora na temperatura de  $500^{\circ}\text{C}$ . O resfriamento ocorreu sobre fluxo de ar sintético. Todo o processo de calcinação está representado na figura 14.

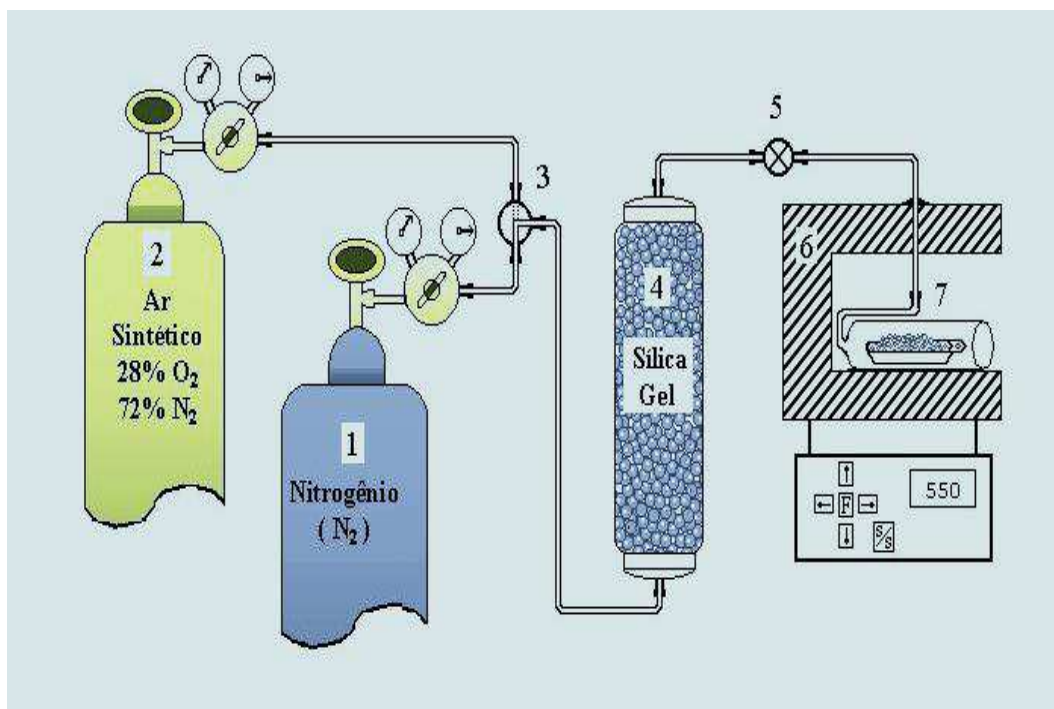


Figura 14: Diagrama esquemático do sistema utilizado para a calcinação do MCM-41. Onde 1 e 2 são cilindros de N<sub>2</sub> e ar sintético, respectivamente, 3 é a válvula de seleção, 4 é o adsorvente para a retenção de umidade, 5 é a válvula de ajuste da vazão, 6 é o forno e 7 é a amostra.

### 3.5. Caracterização das Peneiras Mesoporosas

#### 3.5.1. Difração de Raios-X (DRX)

Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X em um equipamento da Shimadzu modelo XRD-6000 utilizando como fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$ , com voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA e filtro de níquel. Os dados foram coletados na faixa de  $2\Theta$  de 1 a 10 graus com velocidade de goniômetro de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$  com um passo de 0,02 graus.

Esta técnica foi utilizada com a finalidade de confirmar a formação da estrutura dos materiais sintetizados. O parâmetro do arranjo hexagonal mesoporoso  $a_0$  (parâmetro de rede) da estrutura MCM-41 é obtido através do pico de reflexão para o plano (100), o qual é o mais característico no difratograma de raios X, sendo calculado pelas equações de (3) a (6).

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4h^2 + hk + 1^2}{3a_0^2} + \frac{1^2}{c} \quad (3)$$

Para o plano (100) teremos:

$$\frac{1}{d_{(100)}^2} = \frac{4}{3a_0^2} \quad (4)$$

$$a_0 = \frac{2d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad (5)$$

Onde:  $d_{(hkl)}$  é a distância Inter planar relativa ao plano (100);  $a_0$  é o parâmetro de arranjo hexagonal da estrutura mesoporosa MCM-41.

À distância Inter planar para o plano (100) pode ser obtida pela a equação:

$$\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 2d_{(100)} \text{sen}\theta \quad (6)$$

Onde:  $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$  é o comprimento de onda. Para o CuK $\alpha$  igual a 1,5418 Å.

### **3.5.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho**

A Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para caracterizar os grupos funcionais existente na peneira molecular.

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 pastilha de KBr como agente dispersante. As pastilhas foram preparadas pela a 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 o empastilhador e submetida a uma pressão de 8 ton cm<sup>-2</sup> formando uma pastilha fina e translúcida. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

### **3.5.3. Adsorção Física de Nitrogênio (Método de BET)**

As áreas superficiais específicas das amostras foram obtidas por adsorção física de nitrogênio sobre o material, pelo o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Este método baseia-se na determinação do volume de N<sub>2</sub> adsorvido a diversas pressões relativas, na temperatura do nitrogênio líquido, a pressões de até 2 atm e pressões relativas (P/P<sub>0</sub>) inferiores a 1. Para a realização dos ensaios foi utilizado o medidor de área específica Quanta Chrome NOVA-1200E Sufarce and Poro Análise, equipado com o software para esse fim. As amostras foram degaseificadas por 1 hora a 300°C para que todo o material que pudesse está fisissorvido fosse removido no interior dos poros e da superfície do material.

# CAPÍTULO 4: Resultados e Discussão

---

Neste capítulo são apresentados os resultados das sínteses dos tensoativos propostos na metodologia, bem como os resultados das caracterizações dos suportes mesoporosos MCM-41 sintetizados com os tensoativos obtidos através de síntese e comercialmente. Os suportes foram caracterizados por difratograma de raios-X, espectroscopia na região do infravermelho e adsorção física de nitrogênio.

## 4.2. Características das Sínteses dos Tensoativos

### 4.2.1. Cloreto de Dodecilamina (DDACl)

De acordo com os resultados obtidos o cloreto de dodecilamina sintetizado apresentou rendimento em torno de 85% e esse processo mostrou particularidades bastante interessantes. A primeira foi que o sal da amina só começa a ser formado quando a concentração do ácido clorídrico gasoso está bem alta. A segunda observação é que a síntese tem que ser interrompida após a formação máxima de sal, pois a partir de determinada concentração o sistema começa dissolver o sal. A figura 15 mostra a precipitação do Cloreto de Dodecilamina.



Figura 15: Precipitação do Cloreto de Dodecilamina.

Toda substância produzida foi filtrada a vácuo com elevado grau de pureza. A figura 16 mostra o Cloreto de Dodecilamina obtido após a filtração.



Figura 16: Cloreto de dodecilamina obtido pós-filtração.

O estudo da tensão superficial do cloreto de dodecilamina feito para o cálculo de sua concentração micelar crítica (CMC) está representado na figura 17 que mostra esse procedimento, obtendo-se o valor para a CMC igual a  $1,0599 \times 10^{-2}\%$ .

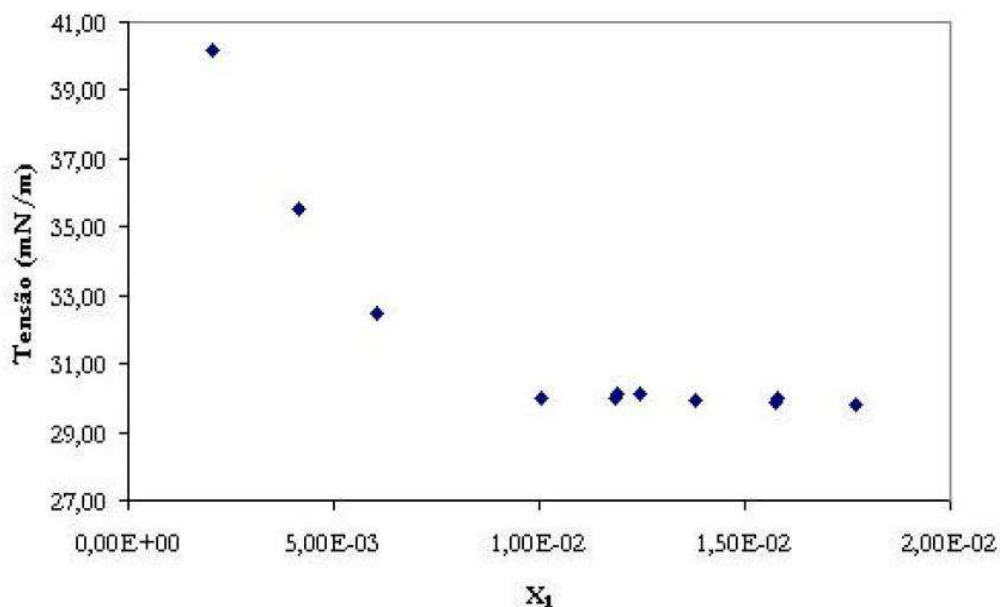


Figura 17: Tensão superficial versus composição de dodecilamina em meio aquoso a pressão e temperatura ambiente.

Analisando a figura 17 pode-se dizer que o DDACI é um tensoativo que reduz bem a tensão superficial e que sua CMC é baixa, na ordem de  $10^{-3}\%$ , que é um indicativo de que este composto tem suas propriedades tensoativas a pequenas



concentrações, o que é favorável para o bom desempenho do processo de síntese do MCM-41.

#### 4.2.2. Cloreto de N,N-Dimetilanilina

A síntese do Cloreto de N,N-Dimetilanilina não foi realizada com sucesso. Obtemos um rendimento muito baixo para a formação do sal, inviabilizando a sua produção.

Dessa forma, propõe-se a seguinte explicação para o baixo rendimento: embora também seja uma amina, a N,N-Dimetilanilina possui um anel benzeno em sua estrutura. Este constitui um sítio reativo que concorre diretamente com o sítio reativo presente no nitrogênio da molécula. Assim, no processo de síntese, provavelmente, ocorre à substituição no anel ao invés da formação do sal.



Figura 18: Etapas da tentativa de síntese do Cloreto de N,N-Dimetilanilina. Não ocorre formação do sal.

Como a produção do tensoativo foi inexistente não teve-se como aplicá-lo na síntese do MCM-41. Além disso, para a produção do MCM-41 precisa-se de um tensoativo com alto grau de pureza e a reação feita para a formação do Cloreto de N,N-Dimetilanilina produziu uma mistura de produtos.

### 4.3. Caracterização dos Materiais Mesoporosos MCM-41

#### 4.3.1. MCM-41 Obtido Utilizando como Direcionador de Estrutura o Cloreto de Dodecilamina (DDACl)

##### 4.3.1.1. Difração de Raios-X

O padrão de DRX da amostra apresenta três picos típicos, um com 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. A presença destes picos nos difratogramas das amostras indica que o procedimento de síntese foi eficiente obtendo-se um material com estrutura de mesoporos ordenada. O difratograma obtido está representado a figura 18.

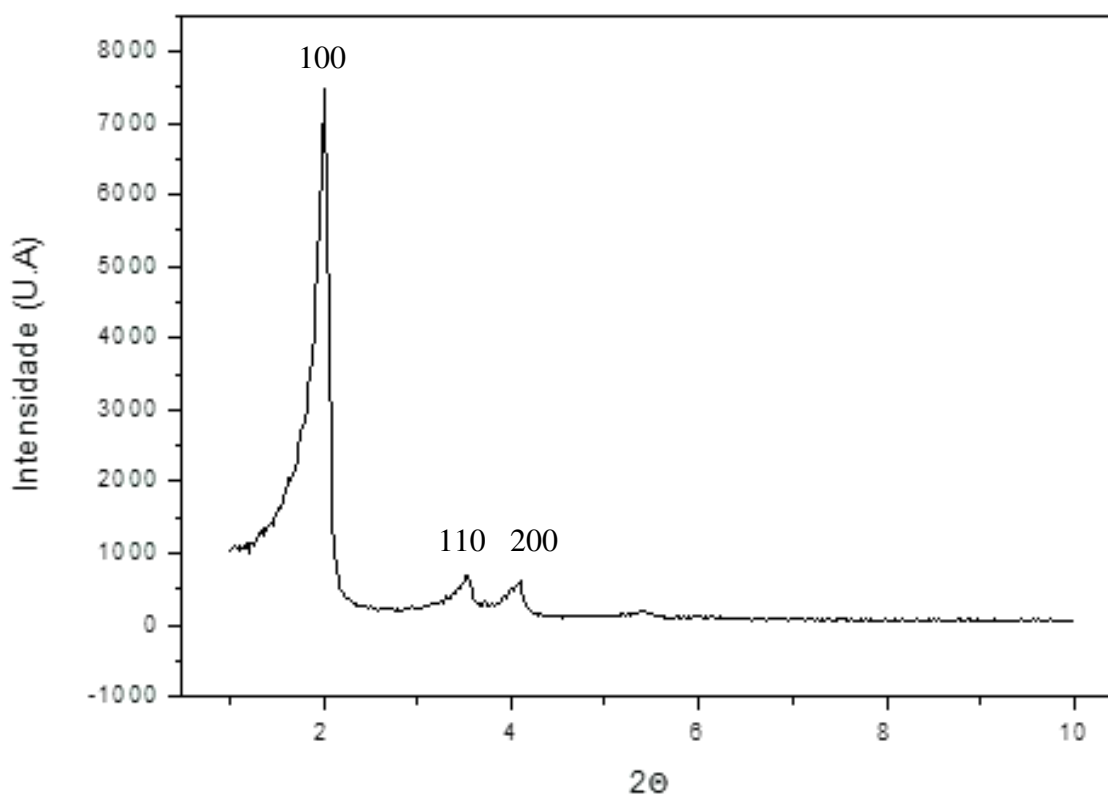


Figura 19: Difração de Raios-X realizada com MCM-41 pós-remoção do direcionador de estrutura DDACl.

Um pico em  $2\Theta = 2,11$ , correspondente à reflexão (100) na amostra MCM-41, fornece, de acordo com a regra de Bragg, a dimensão do parâmetro de rede hexagonal ( $a_0$ ) para o MCM-41 de 4,61nm. Este resultado está apresentado na tabela 3 e indica a obtenção da fase ordenada MCM-41.

Tabela 3: Parâmetros relativos à difração de raios X.

Amostra	$2\Theta$	hkl	$d_{(100)}(\text{nm})$	$a_0(\text{nm})$
MCM-41	2,11	(100)	4,13	4,61

#### 4.3.1.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho

O espectro de absorção na região do infravermelho da estrutura mesoporosa MCM-41/DDACl obtido na região espectral entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  está representado na figura 20.

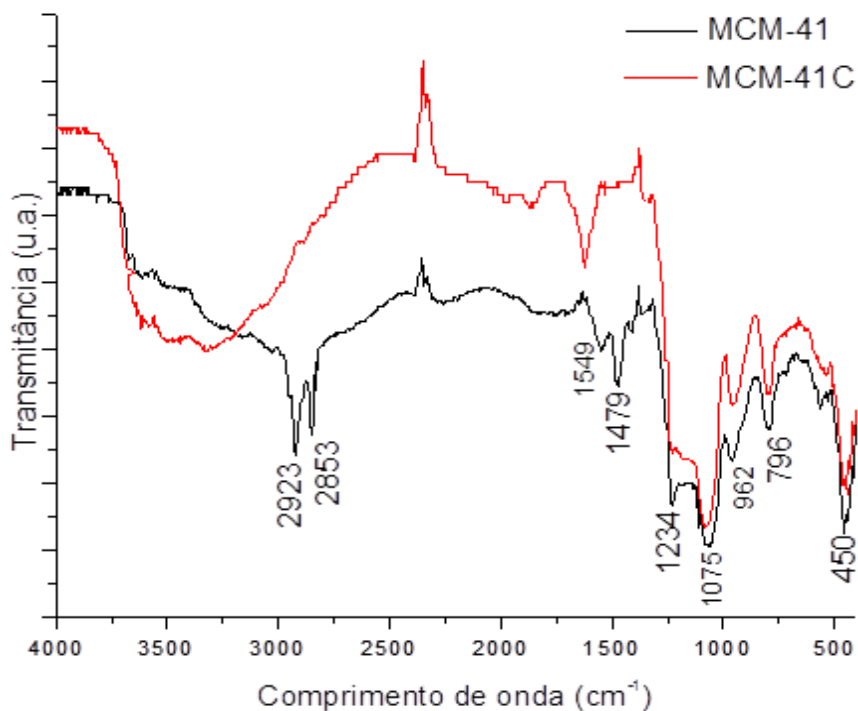


Figura 20: Espectros de infravermelho da amostra MCM-41/DDACl antes (MCM-41) e depois (MCM-41 C) da calcinação.

Os espectros da amostra MCM-41/DDACI antes da calcinação apresentam uma banda de absorção entre 2853 a 2923  $\text{cm}^{-1}$  correspondente as moléculas de tensoativo (material orgânico). A ausência dessa banda no espectro da amostra calcinada evidencia a completa remoção do tensoativo da estrutura original. O estiramento assimétrico entre 1075 a 1234, presente nos dois espectros, é atribuído à ligação Si-O-Si contida na estrutura hexagonal. Outro estiramento característico da estrutura do MCM-41 ocorre entre 750 a 800  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente à ligação Si-O. A tabela 4 apresenta as atribuições feitas para os espectros.

Tabela 4: Atribuições feitas para os espectros na região do infravermelho do material MCM-41/DDACI não calcinado.

Amostra	Nº de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
MCM-41/DDACI	2853-2923	Moléculas do tensoativo
	796	Estiramento simétrico Si-O
	1075-1234	Estiramento Assimétrico Si-O-Si
	962	Vibração $\equiv\text{Si-OH}$ ou $\equiv\text{Si-O}^-$

#### 4.3.1.3. Adsorção Física de Nitrogênio

Dentre os fatores que identificam a qualidade dos materiais mesoporosos do tipo MCM-41 podemos citar o parâmetro mesoporoso ( $a_0$ ), o diâmetro de poro ( $d_p$ ) e a espessura da parede de sílica ( $w_t$ ).

A figura 21 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  a 77 K. A amostra apresenta 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 determina a área superficial específica pelo método de BET, o diâmetro médio dos poros através método BJH e a espessura da parede de sílica de acordo com a equação 7. Estes dados estão representados na tabela 5.

$$w_t = a_0 - d_p \quad (7)$$

Onde:  $w_t$  é a espessura da parede de sílica;  $a_0$  é o parâmetro de rede;  $d_p$  é o diâmetro de poro.

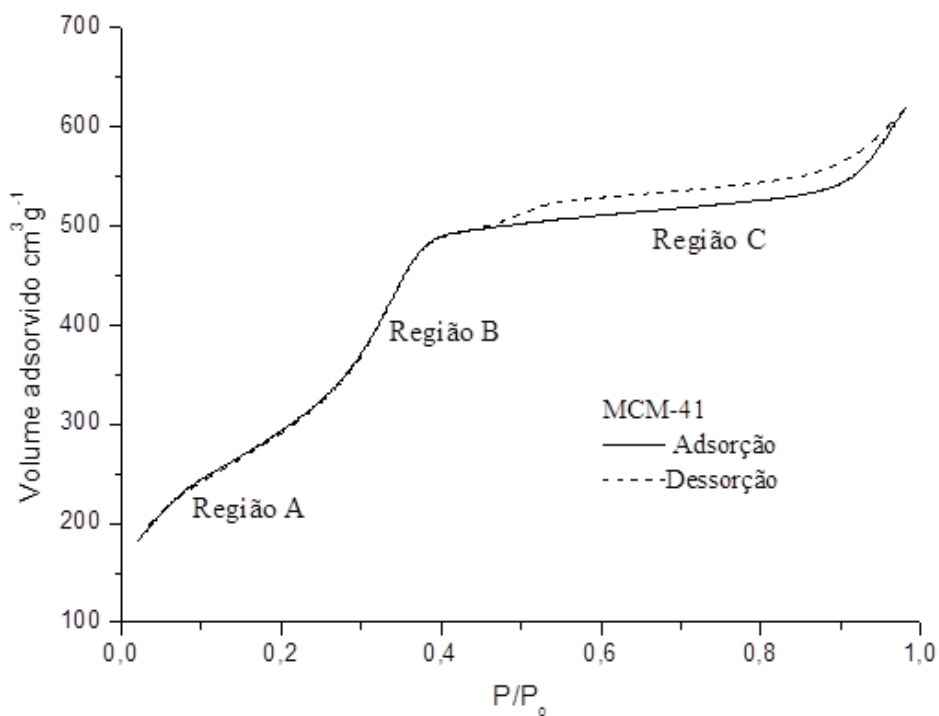


Figura 21: Isotherma de adsorção/dessorção de  $N_2$  a 77 K da amostra MCM-41/DDACI calcinada.

Tabela 5: Propriedades estruturais da amostra MCM-41/DDACI.

Amostra	Área superficial específica ( $m^2 g^{-1}$ )	Diâmetro médio dos poros (nm)	Espessura da parede de Sílica (nm)
MCM-41/DDACI	668	3,07	1,54

### 4.3.2. MCM-41 Obtido Utilizando como Direcionador de Estrutura o Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTMABr)

#### 4.3.2.1. Difração de Raios-X

Os resultados desta análise estão representados na figura 22. O padrão de DRX da amostra apresenta três picos típicos, um com 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.

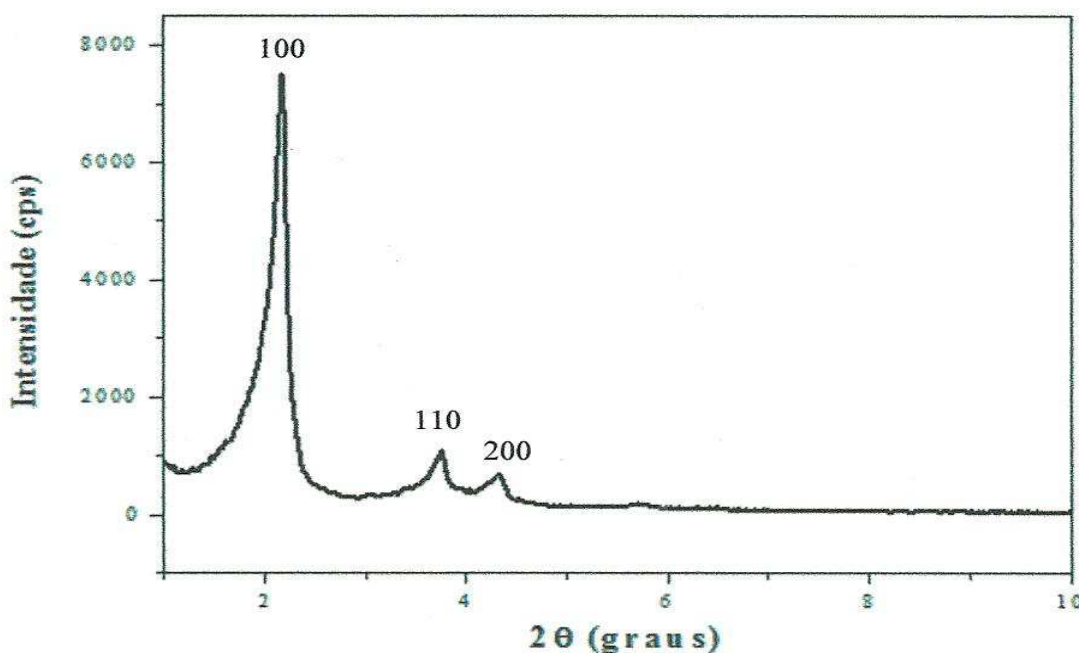


Figura 22: Difratograma de raios-X da amostra de MCM-41 pós a remoção do direcionador de estrutura CTMABr.

Um pico em  $2\theta = 2,19$ , correspondente à reflexão (100) na amostra MCM-41/CTMABr, fornece, de acordo com a regra de Begg, a dimensão do parâmetro de rede hexagonal ( $a_0$ ) para o MCM-41 de 4,65 nm. Este resultado está apresentado na Tabela 6 e indica a obtenção da fase ordenada MCM-41.

Tabela 6: Parâmetros relativos à difração de raios-X.

Amostra	$2\theta$	hkl	$d_{(100)}$ (nm)	$a_0$ (nm)
MCM-41	2,19	(100)	4,03	4,65

#### 4.3.2.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho

O espectro de absorção na região do infravermelho da estrutura mesoporosa MCM-41/CTMABr obtido na região espectral entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  está representado na figura 23.

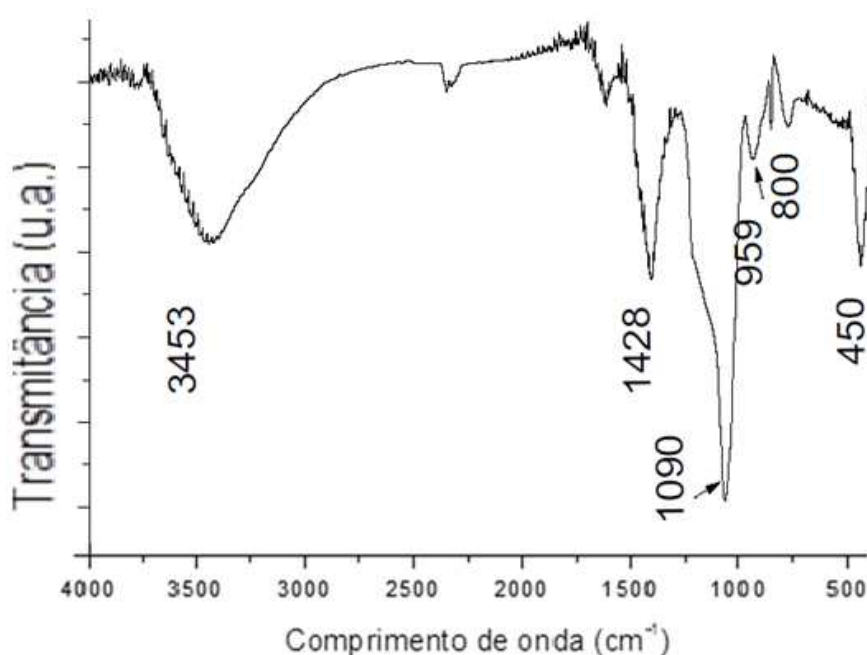


Figura 23: Espectros de infravermelho da amostra MCM-41/CTMABr depois da calcinação.

O espectro da amostra de MCM-41 mostra a ausência de bandas de absorção entre 2750 e 3000  $\text{cm}^{-1}$ . A ausência destas bandas no espectro do material calcinado evidencia a completa remoção do tensoativo da estrutura. A tabela 7 apresenta as atribuições feitas para o espectro na região do infravermelho.

Tabela 7: Atribuições feitas para os espectros na região do infravermelho do material MCM-41/CTMABr calcinado.

Amostra	Nº de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
MCM-41/CTMABr	3453	Moléculas silanóis superficiais e água adsorvidas
	800	Estiramento simétrico Si-O
	1090	Estiramento Assimétrico Si-O-Si
	959	Vibração ≡Si-OH ou ≡Si-O <sup>-</sup>

#### 4.3.2.3. Adsorção Física de Nitrogênio

A figura 24 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K. A amostra apresenta 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 7. Estes dados estão representados na tabela 8.

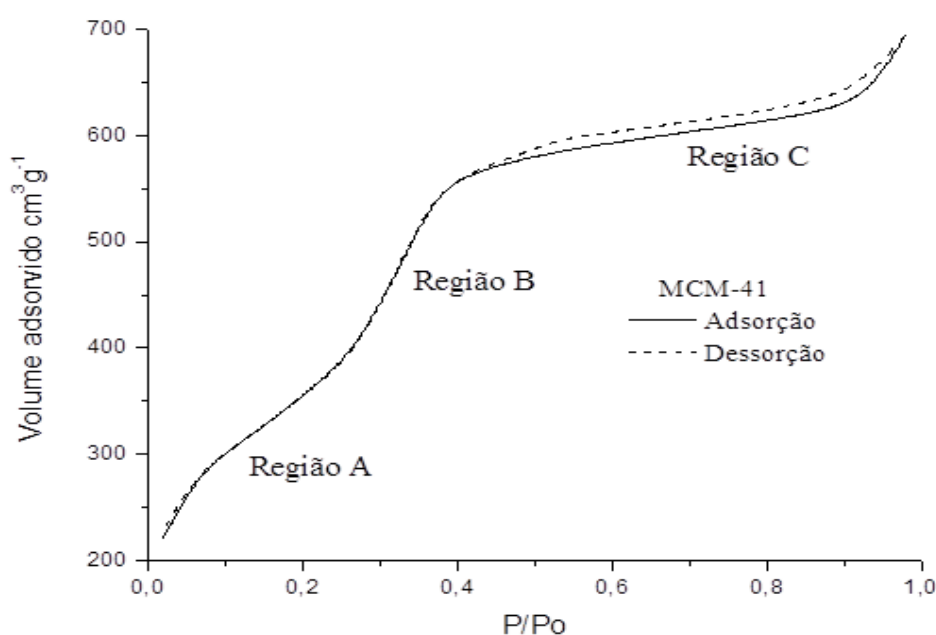


Figura 24: Isotherma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K da amostra MCM-41/CTMABr calcinada.



Tabela 8: Propriedades estruturais da amostra MCM-41/CTMABr.

<b>Amostra</b>	<b>Área superficial específica (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Diâmetro médio dos poros (nm)</b>	<b>Espessura da parede de Sílica (nm)</b>
MCM-41/CTMABr	1153	3,427	1,223

## **CAPÍTULO 5: Conclusões**

---

A partir dos resultados das sínteses, caracterização do tensoativo e das diversas análises físico-químicas realizadas com as amostras da peneira molecular mesoporosa MCM-41 pode-se chegar as seguintes conclusões:

Obteve-se sucesso na síntese do Cloreto de Dodecilamina. De acordo com os testes feitos para determinar a concentração micelar crítica do tensoativo (CMC), este apresenta CMC em baixas concentrações, o que é favorável para o bom desempenho do processo de síntese do MCM-41.

Não se teve êxito na síntese do Cloreto de N,N-Dimetilanilina. Isso impossibilitou sua utilização na síntese do MCM-41.

As sínteses do MCM-41 feitas utilizando com direcionador de estrutura o DDACl e CTMABr foram realizadas com eficácia. De acordo com os resultados dos difratogramas de raios-X das duas amostras apresentam três picos típicos da estrutura hexagonal do MCM-41. Os espectros de infravermelho mostram bandas de absorção características das ligações existentes na estrutura de rede do MCM-41.

A mudança de tensoativo na síntese do MCM-41 determinou algumas variações na estrutura da peneira molecular. Comparando os dados obtidos através das isotermas de adsorção de nitrogênio contata-se que houve variação em algumas características como diâmetro de poro, área superficial específica e espessura da parede de sílica.

## **CAPÍTULO 6: Referências**

---

ALVES, J. A. B. L. R. **Síntese e Caracterização da Peneira Molecular MCM-41 Contendo Terras Raras na Dessulfurização, Utilizando Tiofeno como Molécula Sonda.** Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2010.

ARAÚJO, L. L. S. **Utilização de Microemulsões na Impregnação de Metais Pesados em Superfícies Mesoporosas MCM-41 para o Desenvolvimento de Catalizadores.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Cuité-PB, 2011.

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.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. **Am. Chem. Soc.**, 1992.

BIZ, S.; OCELLI, M. L. **Catal. Rev. Eng.** 1998.

CASTRO, Dantas, T. N.; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, M. C. P. A. **Removal of Chromium From Aqueous Solutions by Diatomite Treated With Microemulsion.** Water Research, 2004.

CHEN, X. Y.; HUANG, L.M.; DING, G. Z.; LI, Q. Z. **Catal. Lett.** 1997.

COSTA, M. J. F. **Síntese e Caracterização de Materiais Nanoporosos para a Pirólise Catalítica de Óleos Pesados.** Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2008.

FALOSO, W. V. **Peneiras Moleculares MCM-41 Apresentando Propriedades Ácidas Obtidas por Várias Técnicas.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRJ, Rio de Janeiro-RJ, 2006.

FIROUZI, A.; ATEF, F.; OERTLI, A. G.; STUCKY, G.D.; CHMELKA, B. F. Alkaline lyotropic Silicate-Surfactant Liquid Crystals. **Journal American Chemical Society.** V.119, p. 3596-3610, 1997.

FLANIGEN, E. M., **Stud. Surf. Sci. Catal.**, 1991.

GURGEL, A. **Characterisation of Novel Self – Assembled Systems and Applications in Chemical Reactions**. 233 f. PhD Thesis, University of East. Anglia. Norwich. School of Chemical Sciences and Pharmacy, 2004.

HUO, Q., et al. Generalized Synthesis of Periodic Surfactant/Inorganic Composite Materials. **Nature**, v. 368, p. 317-321, 1994.

KRESGE, C.T.; LEONOWICZ, M.E.; ROTH, W.J.; VARTULI, J.C.; BECK J.S. **Nature**. 1992.

LOPES, F.W.B. **Dessulfurização de Gás Natural Utilizado Sistemas Microemulsionados**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN. 2003.

MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica, **Química Nova**, Vol. 24, No. 1, 87-93, 2001.

MONNIER, A.; SCHUTH, F.; HUO, Q.; KUMAR, D. **J. Phys. Chem. B**. 1997.

RYOO, R.; KIM, J. M.; KO, C.H. **Stud. Surf. Sci. Catal**. 1998.

SILVA, K. S. T. **Novos Sistemas Microemulsionados para Formação de Organogel e sua Aplicação na Imobilização de Enzimas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2000.

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 de Alumínio**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2009.

SILVA, S.C.G.S. **Avaliação do efeito das rotas sintéticas de materiais mesoporosos nas propriedades estruturais e morfológicas**. Dissertação

(Mestrado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão-SE. 2011.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CHOUGH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8ª Edição. São Paulo: Cengage Learning, p. 768-770, 2008.

SOUZA, B. L. **Síntese e Caracterização de Catalizadores de Níquel para a Reação de Reforma a Seco do Metano**. Trabalho de Conclusão (Graduação em Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Cuité-PB, 2012.

SOUZA, M. J. B. **Desenvolvimento de Catalizadores de Cobalto e Molibdênio Suportados em Materiais Tipo MCM-41 para a Hidrodessulfurização de Frações de Petróleo**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2005.

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.

SAYARI, A.; Stud. Surf. Sci. **Catal**. 1996.

WEEST, C. C.; HARWELL, J. H. **Environ. Sci. and Technol.** 1992.

## **Anexos**

1. Ficha catalográfica.