

XVIII

CIC

XI ENPOS  
I MOSTRA CIENTÍFICA



Evoluir sem extinguir:  
por uma ciência do devir



## INFLUÊNCIA DO SURFACTANTE E DA CONCENTRAÇÃO DE ALUMÍNIO NA SÍNTESE DE ALUMINOSSILICATOS ANÁLOGOS À MCM-41 E MCM-48

**ULLMANN, Marcius Andrei<sup>1</sup>; WALLAU, Wilhelm Martin<sup>2</sup>; MACIEL, Juliana Villela<sup>1</sup>; CÂNDIA, Isabel<sup>1</sup>.**

<sup>1,2</sup>Deptº de Química Analítica e Inorgânica – IQG/UFPel

Campus Universitário – Caixa Postal 354 – CEP 96010-900. maullmann@hotmail.com.br

### 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, vários materiais semelhantes (em sua forma ou função) a Zeólitas vêm sendo estudadas como precursores catalíticos de processos petroquímicos, tais como polimerizações que produzem hidrocarbonetos de pesos moleculares diferenciados (Ribeiro e Guisnet, 2004). As peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 e MCM-48 vêm despertando interesse em função da perspectiva de utilizá-la em processos de adsorção e catálise – os quais poderão requerer materiais de alta resistência térmica e hidrotérmica (Melo, 2000).

Os catalisadores citados são todos peneiras moleculares contendo interstícios ociosos, cujas cavidades podem servir de suporte a metais, como o alumínio ou potássio, que dão características ácidas aos sólidos, ativando seu potencial de converter o gás de síntese em hidrocarbonetos ou outras moléculas orgânicas em produtos diversos (Ribeiro e Guisnet, 2004).

Vislumbrando a perspectiva de que os mesoporos desses materiais facilitam o acesso de substratos volumosos aos sítios ativos, espera-se que aluminossilicatos mesoporosos possam substituir catalisadores básicos ou ácidos homogêneos, facilitando a separação do produto do catalisador e diminuindo a produção de rejeitos, resultando em processos mais econômicos e ecologicamente corretos (Xie et. al., 2007).

Através de um adequado ajuste no procedimento de preparação e da seleção do direcionador orgânico, cuja extensão da cadeia alquil tem efeito sobre a estrutura de mesoporos regulares (Melo, 2000), é possível aprimorar a eficiência da síntese de hidrocarbonetos líquidos e melhorar seu rendimento.

As peneiras moleculares MCM-41 e MCM-48 são polímeros inorgânicos unidos por átomos de oxigênio, formando uma rede tridimensional de tetraedros TO<sub>4</sub> (SiO<sub>4</sub>

ou  $\text{AlO}_4^-$ ), que cresce gerando subunidades e, culminando com enormes blocos idênticos, que possuem mesoporos regulares (Ribeiro e Guisnet, 2004).

Objetivando verificar a influência do direcionador orgânico no diâmetro e disposição estrutural das Al-MCM-41 e Al-MCM-48, variou-se a cadeia do surfactante e a quantidade de sulfato de alumínio adicionada à mistura reacional. Pôde-se, com isso, modificar a relação de silício (na forma de dióxido de silício –  $\text{SiO}_2$ ) e alumínio (na forma de óxido de alumínio –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) contidos nos aluminossilicatos sintetizados.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

As sílicas mesoporosas com estrutura hexagonal (Al-MCM-41) e com estrutura cúbica (Al-MCM-48) foram sintetizadas pela dispersão coloidal de micelas surfactantes, que conta com uma fase líquida contendo sílica amorfa ou monomérica (TEOS) e um íon amônio ligado à uma extensa cadeia: o surfactante. Além de um agente mineralizante, hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), que possui a finalidade de auxiliar na dissolução dos precursores da síntese no início do processo (Melo, 2000; Ferreira, 2004). O mecanismo de formação dos sólidos segue sucessivas condensações de alcóxidos e sais inorgânicos (Ferreira, 2004). A quantidade calculada de alumínio fora adicionada ao gel de síntese através da dissolução de sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2\text{SO}_3$ ) logo no princípio da reação. O processo finaliza com calcinação a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  para eliminação do tensoativo orgânico que serviu de precursor na formação dos mesoporos.

As caracterizações das partículas mesoporosas se processaram através de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX), Granulometria em Fase Úmida, Fisissorção de Nitrogênio e Difractometria de Raios-X.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A efetiva incorporação de alumina nos sólidos fora verificada com análise de fluorescência de Raios-X e percebeu-se que houve efetiva incorporação de  $\text{Al}^{3+}$  nas estruturas e que, em grande número de amostras de Al-MCM-48, a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  experimental fora inferior à esperada indicando que a quantidade de Alumínio introduzido foi superior àquela calculada. Para as amostras de Al-MCM-41, percebeu-se uma incorporação de quantidade menor de alumínio, pois a forma tetraédrica desses sólidos permite a hidrólise do alumínio estrutural provocado pelo vapor de água decorrente da combustão do surfactante ocasionado pelas altas temperaturas durante o processo de calcinação (Melo, 2000).

O efeito do tamanho da cadeia alquilada do direcionador catiônico alquiltrimetilamônio ( $\text{C}_n\text{TMA}^+$ ; onde “n” é a quantidade de carbonos da cadeia) no diâmetro poroso das sílicas estudadas está mostrado na Figura 1.

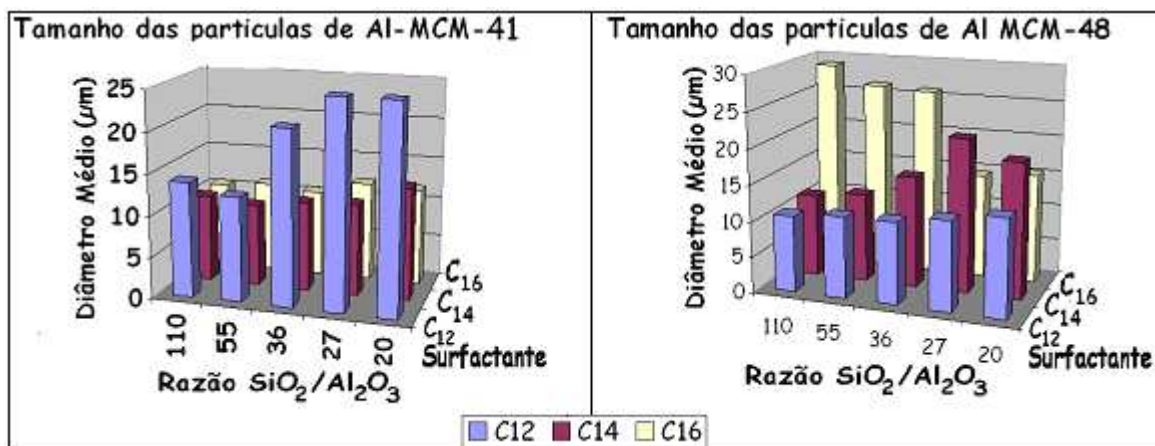


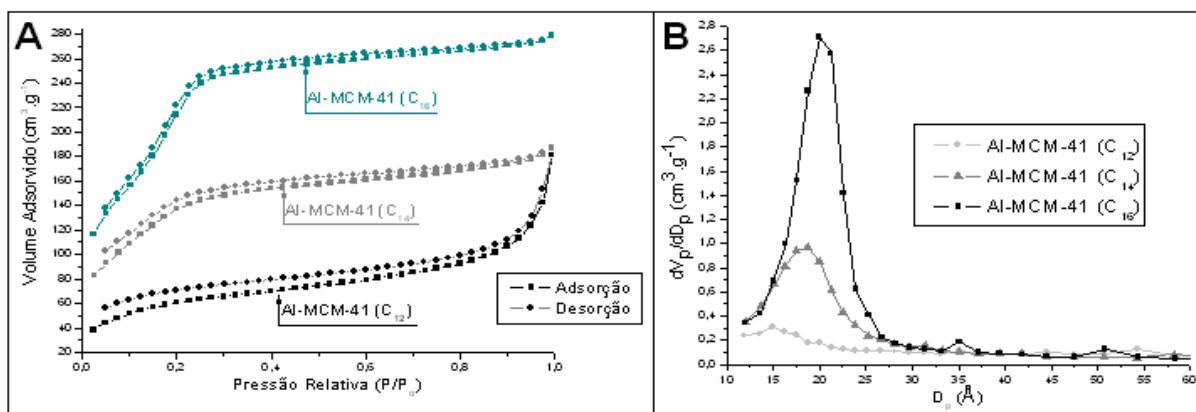
Figura 1. Tamanho das partículas em A) Al-MCM-41 e B) Al-MCM-48.

A Figura 1. A mostra os resultados obtidos com as amostras de MCM-41, onde se observa que o diâmetro dos poros aumenta com a inclusão de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas estruturas e que tanto maior será o diâmetro do mesoporo quanto menor é a cadeia carbônica, para as amostras processadas com cadeias carbônicas de C<sub>12</sub> e C<sub>16</sub>. As amostras sintetizadas com surfactante de cadeia carbônica C<sub>14</sub> permaneceram com diâmetro variável, sendo todas as amostras de razões SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diâmetro menor que o surfactante com 12 carbonos; porém, comparando-se com o surfactante de 16 carbonos as medidas foram um tanto caóticas, sendo que a maior razão silício/alumínio rendeu partículas com o maior diâmetro. Isto pode ser um reflexo de um melhor arranjo espacial conseguido pelo material cuja estrutura partiu de um surfactante de cadeia carbônica menor. A interação dos aglomerados silicato-micelares pode explicar a formação de partículas maiores com surfactantes de menor cadeia. O colapso estrutura esperado para sólidos zeolíticos muito grandes (Melo, 2000) é, em parte o responsável pela interação supracitada diminuir o diâmetro particular enquanto aumenta a cadeia do surfactante. Já a repulsão causada pela incorporação do Al parece aumentar o diâmetro das partículas de Al-MCM-41.

As partículas de Al-MCM-48 tiveram distribuições uniformes (Figura 1. B), semelhantes às da Al-MCM-41. Observa-se, no entanto, um padrão de crescimento da partícula inverso ao da geometria hexagonal. Aqui se verifica que quanto maior o tamanho da cadeia alquilada do surfactante, maior o diâmetro da partícula. A distribuição observada deve-se, principalmente, ao tamanho do surfactante que, neste caso, gera uma micela maior dependendo do número de carbonos presente na cadeia alquilada. Outro padrão interessante observado é de que com a inclusão de alumínio há um crescimento da partícula, provavelmente ocasionado por uma repulsão do íon Al<sup>3+</sup> incorporado. É curioso que as partículas maiores foram geradas pela menor quantidade de alumínio incorporada e com a maior cadeia alquilada de surfactante. O tamanho acentuado destas partículas pode ser explicado pela estabilidade que estes sólidos adquirem com alumínio em menor quantidade, mas colapsando no caso de uma cadeia de surfactante muito grande e bastante alumínio incorporado (Melo, 2000).

As isotermas de Fisissorção de Nitrogênio (Figura 2. A) são características das Al-MCM-41 e mostram a existência de mesoporos rasos e cônicos, motivo pela qual a histerese não se manifesta (Melo, 2000; Teixeira et. al., 2001). Os mesoporos sintetizados com surfactante de cadeias C<sub>14</sub> e C<sub>16</sub> apresentam-se uniformes quanto a distribuição de poros (obtidos pelo método BJH) (Figura 2. B). Já a amostra de Al-

MCM-41 sintetizada com agente direcionados C<sub>12</sub> mostrou-se pouco homogênea em sua distribuição porosa.



**Figura 2.** A) Isotermas de fissorção de N<sub>2</sub> para amostras com baixa quantidade de alumínio. B) Distribuição de poros BJH, onde V<sub>p</sub> é o volume e D<sub>p</sub>, o diâmetro de poros.

A isoterma da Al-MCM-41 obtida com surfactante C<sub>12</sub> mostra poros com fendas estreitas e a existência de microporos, que não permitem ao N<sub>2</sub> condensado no interior destes, ser dessorvido de forma eficiente; isto explica a pequena dimensão dos poros observados na distribuição BJH. Este fenômeno pode ser atribuído a formação de poros pequenos pelas angulações menores das ligações T-O-T (onde T são átomos de Si ou Al) formadas utilizando um surfactante de curta cadeia alquilada. Estes resultados se referem à grupos com baixa quantidade de alumínio incorporada. O padrão estabelecido para este grupo difere quando as quantidades de alumínio incorporado aumentam, e os poros nas Al-MCM-48 são menores, como se verifica na Tabela 1, sendo que a homogeneidade destes se mantém – o que pode ser resultado do arranjo estrutural cúbico (Melo, 2000), menos estável que o hexagonal, pois sua rede é interconectada em mais de uma direção.

**Tabela 1.** Propriedades físicas das Al-MCM-41 e Al-MCM-48.

Estrutura	Surfactante	Razão SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ajustada	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>tot</sub> (mL/g)	d <sub>poro</sub> (Å)
Al-MCM-41	DDTMABr (C <sub>12</sub> )	110	2750,1	1,608	23,8
		20	202,6	0,2808	15,0
	TDTMABr (C <sub>14</sub> )	110	308,5	0,1805	18,8
		27	465,6	0,2907	18,7
CTMABr (C <sub>16</sub> )	110	662,6	0,3754	20,0	
	27	816,1	0,4333	20,0	
Al-MCM-48	DDTMABr (C <sub>12</sub> )	55	398,0	0,2159	17,6
		20	322,2	0,2747	16,3
	TDTMABr (C <sub>14</sub> )	20	328,2	0,1934	17,6

S<sub>BET</sub> = Área superficial total. V<sub>tot</sub> = Volume total. d<sub>poro</sub> = diâmetro do poro na adsorção.

#### 4. CONCLUSÕES

Percebeu-se que existe uma relação direta entre o diâmetro de poro e o tamanho da cadeia de surfactante utilizado como agente direcionador na síntese das Al-MCM-41, quando se trata de amostras com baixas quantidades de alumínio e razões SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não muito distantes. Esta relação modifica com a inclusão de alumínio e se mantém praticamente constante nas Al-MCM-48.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- FERREIRA, Y. K. **Nanoesferas de sílica: Otimização das condições de síntese e estudo de propriedades**. São Carlos, 2004. 104 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2004.
- GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise**. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 2004. 221 p.
- MELO, R. A. A. **Síntese e propriedades da peneira molecular mesoporosa MCM-41**. São Carlos, 2000. 196 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2000.
- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, 2001, 24, p. 808-818.
- XIE, W.; HUANG, X.; LI, H. Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, 2007, 98, p. 936-939.