

## **AVALIAÇÃO DE DIFERENTES SISTEMAS DE REMOÇÃO DE SURFACTANTE EM PENEIRAS MOLECULARES MESOPOROSAS TIPO SiMCM-41 e AlMCM-41.**

A. J. Schwanke<sup>1\*</sup>; M. Costa<sup>2</sup>; S. B. C Pergher<sup>2</sup>

1-Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Avenida Senador Salgado Filho, 3000 - Lagoa Nova, Natal - RN, 59078-970.

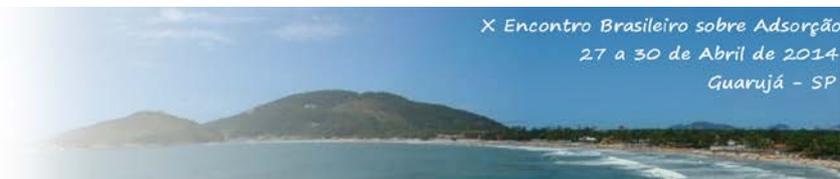
2 – Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Avenida Senador Salgado Filho, 3000 - Lagoa Nova, Natal - RN, 59078-970. [Email: \\*anderson-js@live.com](mailto:*anderson-js@live.com)

**RESUMO:** Três metodologias diferentes de calcinação e uma metodologia de extração por solvente ( $E_r$ ) foram utilizadas para avaliar a remoção do surfactante em materiais mesoporosos do tipo SiMCM-41 e AlMCM-41. Duas metodologias de calcinação empregaram o uso de nitrogênio e ar sintético, uma em forno tubular vertical com reator de borosilicato ( $CRN_2$ ), outra em forno tipo mufla ( $CMN_2$ ). A terceira metodologia emprega somente o uso de mufla (CM). Pelas técnicas de caracterização observou-se que os tratamentos influenciam na ordenação dos materiais. A calcinação por reator tubular ( $CRN_2$ ) demonstrou ser a metodologia mais adequada. Já a calcinação em mufla (CM) se mostrou promissora para futuros estudos, já que não utiliza fluxo de gases. A extração por solvente, por sua vez, alterou e destruiu a morfologia dos materiais sintetizados.

**PALAVRAS-CHAVE:** remoção de surfactante, MCM-41, calcinação

**ABSTRACT:** Three different methods of calcination and one solvent extraction method ( $E_r$ ) were used to evaluate the surfactant removal on SiMCM-41 and AlMCM-41 mesoporous materials. Two calcination routes were used nitrogen and synthetic air a vertical tube furnace with borosilicate reactor ( $CRN_2$ ) and the other one a muffle furnace ( $CMN_2$ ). The third calcination method only employs muffle furnace (CM). For characterization techniques, it was observed that the treatment influence the ordering of materials. The tubular reactor calcination ( $CRN_2$ ) proved to be the best methodology. The calcination in muffle furnace (CM) was promising for future studies, as no uses gas flow. In the other hand, the solvent extraction changed and destroyed the morphology of the synthesized materials.

**KEYWORDS:** surfactant remotion, MCM-41, calcination



## 1. INTRODUÇÃO

Os materiais da família M41S, considerados peneiras moleculares mesoporosas, possuem uma grande importância devido aos seus tamanhos de poros maiores que as peneiras moleculares microporosas, em geral, as zeólitas. A família M41S é formada, basicamente, por três tipos de materiais: MCM-41 com arranjo hexagonal de poros, MCM-48 com formato cúbico e a MCM-50 de formato lamelar, que após a calcinação para a retirada do surfactante, suas lamelas se colapsam (Kresge et al. 1992), (Beck et al. 1992). A MCM-41 possui tamanhos de poros controláveis, 15 a 120 Å onde podem ser processadas moléculas de diferentes dimensões. Na preparação destes materiais são utilizados, basicamente, quatro tipos de reagentes: uma fonte de sílica, um agente mineralizante, um solvente e um surfactante. O surfactante é o que possui mais destaque pois mimetiza o tipo de poro a ser gerado. Geralmente, o surfactante é removido após a síntese do material, liberando os canais às moléculas volumosas. Estratégias alternativas à calcinação já foram reportadas, como exemplo a extração por ultrassom (Jabariyan e Zanjanchi, 2012), por fluido supercrítico (Kawi e Lai, 1998), ozônio (Keene et al, 1998), plasma (Liu et al, 2010), micro-ondas (Tian et al, 2002), e outras. Sabemos também que a técnica de calcinação empregando temperaturas ainda é a mais utilizada. Porém observamos que faltam informações na literatura sobre os procedimentos de calcinação, onde poucos detalhes técnicos, e que são de grande importância, são mostrados. Assim, esse trabalho tem por objetivo avaliar três sistemas de calcinação distintos e um método de extração, e indicar qual seria o mais adequado.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Foram sintetizadas duas amostras de material do tipo MCM-41, uma puramente silícica (Si41) e uma com alumínio na composição (Al41, relação Si/Al = 23). Conforme o método proposto na literatura (Villalba, 1997), foram preparadas duas soluções, A e B. Na solução A, 5,00g de brometo de hexadeciltrimetilamônio ( $C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+Br^-$ , Sigma Aldrich) são

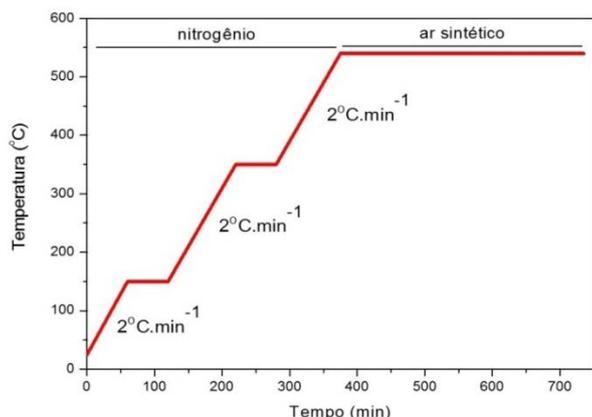
dissolvidas em 33,50g de água destilada. Para a solução B, sobre 8,65g de uma solução de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH 25%, Sigma Aldrich), se dispersam 0,96g de sílica (aerosil 200, Degussa). Adiciona-se a solução A sobre a solução B. São adicionados 4,52g de sílica em agitação por 1 hora. O gel resultante é posto em autoclaves, levado à estufa por 24 horas a 135 °C.

O material é lavado e seco em estufa a 80 °C. Para as calcinações em mufla foram utilizadas cápsulas de porcelana de 9x3 cm de diâmetro e profundidade, dispersas uniformemente em uma camada de 0,2 cm de espessura. O reator de borosilicato possui diâmetro interno de 2,20 cm. Para todos os tratamentos foram utilizados 1,50g de amostra. A Tabela 1 exemplifica os tratamentos utilizados.

**Tabela 1.** Diferentes sistemas de remoção do surfactante.

Nome	Tipo de tratamento
<b>RN<sub>2</sub></b>	Calcinação - Reator de borosilicato em um forno tubular vertical com fluxo de 1 mL.s <sup>-1</sup> de Nitrogênio e ar sintético.
<b>MN<sub>2</sub></b>	Calcinação - forno tipo Mufla em cápsula de porcelana com fluxo 1 mL.s <sup>-1</sup> de Nitrogênio e ar sintético.
<b>M</b>	Calcinação - forno tipo Mufla em cápsula de porcelana sem fluxo de nitrogênio e ar sintético.
<b>Er</b>	Extração por solvente com uma solução de etanol 95% (225mL) + cloreto de amônio (0,45g), em efluxo por 15 minutos a 70 °C, e filtrado a vácuo com 30 mL de etanol (Lang e Tuel, 2004). O "r" indica o número de repetições.

Para todas as amostras submetidas à calcinação foram realizados os mesmos patamares de temperatura, conforme a Figura 1 abaixo.



**Figura 1.** Rampa de aquecimento empregada para os três sistemas de calcinação.

## 2.1 Materiais e métodos.

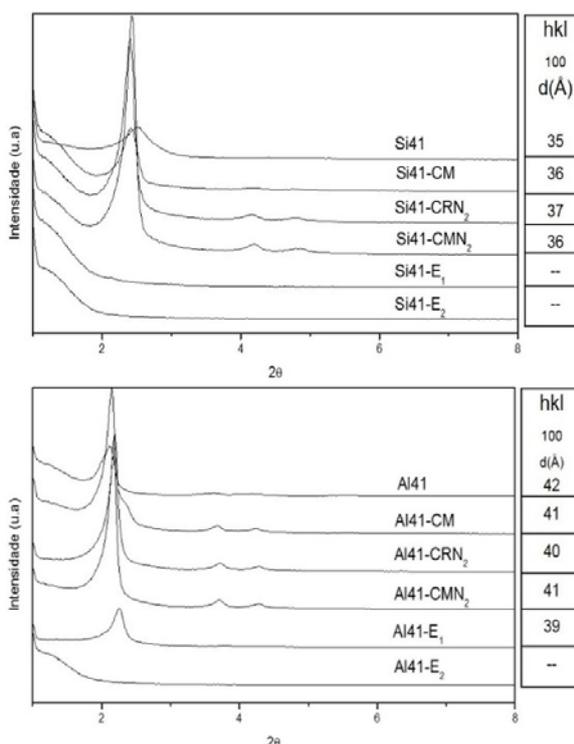
As análises de difratometria de raios-X foram realizadas em um difratômetro de bancada Bruker, modelo D2 Phaser, com filtro de Ni e radiação Cu- $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), voltagem de 30kV, utilizando um detector Lynxeye. A varredura foi realizada em ângulos  $2\theta = 1$  a  $8^\circ$ . As análises de adsorção e dessorção de  $N_2$  foram realizadas em um aparelho Micrometrics, modelo Tristar II 3020. O pré-tratamento das amostras foi realizado sob vácuo ( $10^{-1}$  bar) a uma temperatura de  $300^\circ\text{C}$  por 10 horas. A área específica das amostras foi calculada pelo método BET (Brunnauer et al. 1938) utilizando regiões de pressão relativa  $P/P_0 = 0,05$  a  $0,20$ . As análises de FTIR foram realizadas em um aparelho Varian modelo 640-IR através de pastilhas auto suportadas de 40-50 mg de amostra e os resultados obtidos com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , acumulação de 32 varreduras num intervalo de comprimento de onda de  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ . As análises termogravimétricas foram realizadas sob fluxo de  $N_2$  em um aparelho TA Instruments SDT Q600, com razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $900^\circ\text{C}$  utilizando um porta amostra de alumínio. Para as análises de MEV foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss, modelo EVO50, operando em modo de pressão variável com tensão de aceleração de 5 kV. As amostras foram sobrepostas em fita de carbono sem recobrimento de ouro nas amostras. Foi utilizado detector de elétrons secundários em diferentes magnificações. Para as análises de MET foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão JEOL modelo JEM 2010 operando

com tensão de aceleração de 200 kV. Para preparação da amostra, foi diluída uma quantidade do sólido em acetona, submetendo ao banho de ultrassom por três minutos. Após uma gota da solução foi sobreposta no *grid* de cobre e analisada.

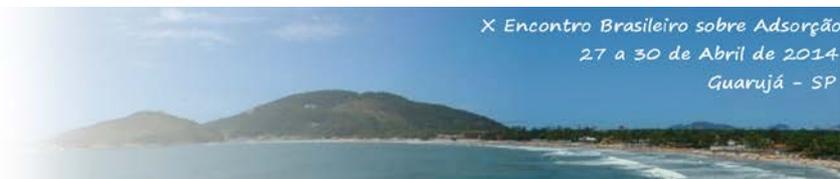
## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Difratoograma de raios-X.

Pelo difratograma de raios-X da Figura 2 observamos as três reflexões características (dos planos  $d_{100}$ ,  $d_{110}$  e  $d_{200}$ ) de materiais mesoporosos do tipo MCM-41 com alto ordenamento hexagonal para as amostras calcinadas em fluxo de nitrogênio e ar sintético ( $Si41-CRN_2$ ,  $Al41-CRN_2$ ,  $Al41-CMN_2$ ). A amostra  $Al41-CM$  apresentou as três reflexões características, porém, com sua primeira reflexão  $d_{100}$  alargada e menos intensa se comparada às amostras discutidas anteriormente. Podemos observar que a extração com solvente destrutura os materiais, devido à ausência das reflexões características. É observada apenas uma pequena reflexão em  $2\theta = 2,25$  na amostra  $Al41-E_1$ , sem uma expressiva contração do parâmetro de célula unitária, e o desaparecimento das demais reflexões, indicando que o material apresenta uma baixo ordenamento, e quando a extração é repetida ( $Al41-E_2$ ), ocorre a destruição total do material.



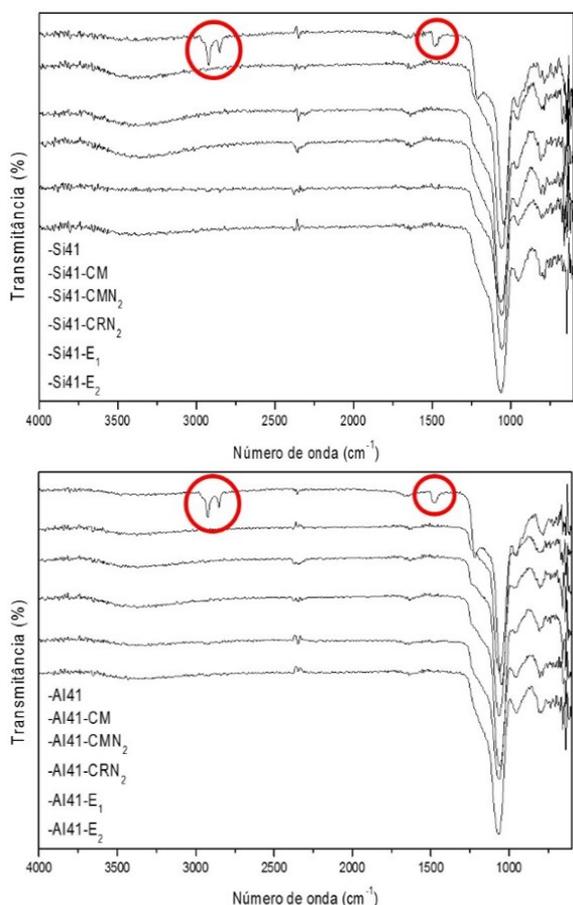
**Figura 2.** DRX dos materiais antes e após os tratamentos de remoção do surfactante.



### 3.2 Espectroscopia de infravermelho.

Pelas análises de infravermelho da Figura 3, observamos o aparecimento das bandas em 2921, 2850 e 1480  $\text{cm}^{-1}$  características, atribuídas ao surfactante de cadeia alquílica, identificadas em vermelho. Para todas as amostras, após os processos de calcinação e extração, essas bandas desaparecem, indicando que o surfactante foi removido da estrutura.

Esperava-se a presença das bandas entre 1400 e 1450  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas aos sinais dos íons  $\text{NH}_4^+$  das amostras extraídas (Al41-E<sub>1</sub> e E<sub>2</sub>), isto porque estes íons substituiriam a carga positiva do surfactante que neutraliza a carga negativa do alumínio tetraédrico  $\text{AlO}_4$  (Lang e Tuel, 2004). Nas amostras não foram observadas estas bandas, o que complementam os resultados de difratometria de raios-X anteriormente discutidos, já que o material teve sua estrutura destruída, sem ordenamento. O mesmo efeito do íon  $\text{NH}_4^+$  não seria esperado nas amostras puramente silícicas devido ao estado de oxidação +4 do  $\text{SiO}_4$  e que não possui nenhuma deficiência de carga na rede formada.

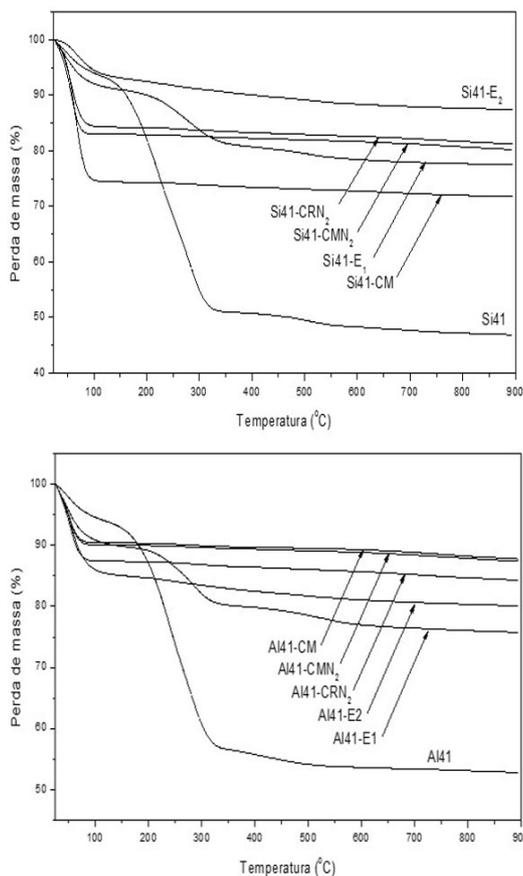


**Figura 3.** Espectros de infravermelho dos materiais.

Já as bandas de maior intensidade, em 1080  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas aos modos de estiramento Si-O-Si assimétricos. As bandas em 810  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações simétricas das ligações Si-O-Si enquanto que as em 460  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas às deformações das ligações Si-O-Si (Bachari e Guerroudj, 2012).

### 3.3 Análise termogravimétrica.

A Figura 4 mostra as curvas termogravimétricas das amostras sintetizadas. Observamos que nas amostras de partida com surfactante (Si41 e Al41) ocorrem três eventos de perda de massa distintos. O primeiro evento, de 25 a 150°C, ocorre a perda de massa característica da água fisicamente adsorvida. Em temperaturas de 150 a 350°C o surfactante é degradado. Observamos também, que na primeira etapa do processos de lixiviação das amostras Si41-E1 e Al41-E1 uma quantidade remanescente de surfactante permanece, cerca de 10%. Em todas as amostras calcinadas, não observamos o evento de perda de massa característico da decomposição da matéria orgânica do surfactante (150 a 350°C) indicando que os tratamentos obtiveram sucesso. As amostras (Si41-CM e Al41-CM), ao final do processo de calcinação sem fluxo de nitrogênio e ar sintético, não apresentaram coloração escura como esperado, devido a combustão do surfactante, gerando  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Sabe-se que as interações entre o surfactante/precursor inorgânico na MCM-41 ( $\text{S}^+\text{T}$ ) são fortes (Huo et al. 1994) e diferem das interações fracas não iônicas, já conhecidas em materiais mesoporosos do tipo SBA-15 ( $\text{S}^0\text{H}^+\text{X}^+$ ) onde o polímero é parcialmente protonado devido as condições fortemente ácidas, levando a uma interação das ligações de hidrogênio. Por esta justificativa estes materiais podem ser comumente calcinados em sistemas sem fluxo de nitrogênio (Wan e Zhao, 2006)



**Figura 4.** Curvas termogravimétricas das amostras com diversos tratamentos.

### 3.4 Adsorção e dessorção de nitrogênio.

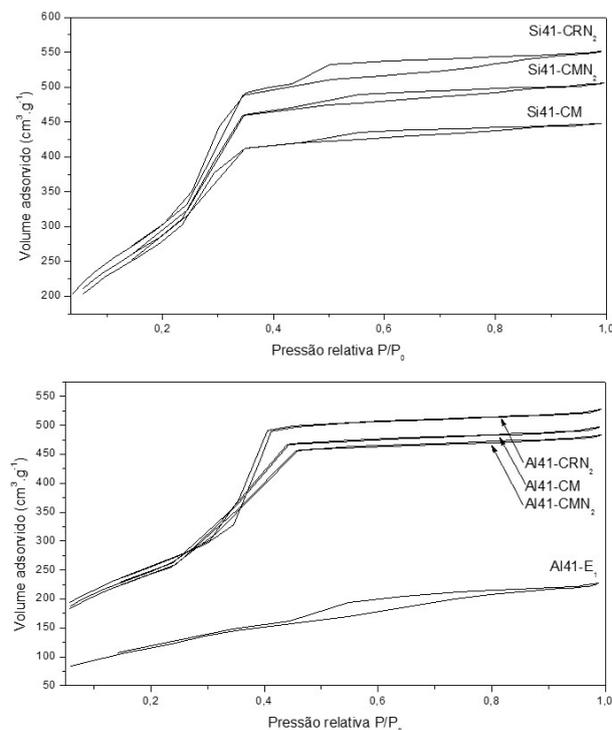
Pelos valores de área específica, calculadas pelo método BET (Brunnauer et al. 1938) podemos observar que para as amostras puramente silícicas, os melhores resultados são obtidos com a calcinação em reator tubular (CRN<sub>2</sub>), empregando fluxo de nitrogênio e ar sintético. O diferencial neste tipo de calcinação é a ação da gravidade. Podemos observar que em temperaturas acima de 150°C o surfactante torna-se líquido é expulso do sistema de poros, o qual escorre pelas paredes do reator de borosilicato. Esperávamos que as amostras calcinadas em mufla (CM), sem fluxo de ar, obtivessem valores menores de área, indicando que a combustão do surfactante poderia obstruir os poros dos materiais de maneira mais expressiva, mas isto não ocorreu para as amostras. Um bom indício de que a calcinação por mufla pode ser aprimorada, possivelmente

sem a necessidade do uso de gases e fornos específicos, convencionalmente utilizados.

**Tabela 2.** Área específica BET dos materiais.

Amostra	$a_{BET}$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
Si41-CRN <sub>2</sub>	1102
Si41-CMN <sub>2</sub>	1050
Si41-CM	1019
Al41-CRN <sub>2</sub>	930
Al41-CMN <sub>2</sub>	880
Al41-CM	900
Al41-E <sub>1</sub>	453

Todos os materiais apresentaram isotermas do tipo IV irreversíveis, atribuídas a materiais mesoporosos de elevada área específica, bem como histereses do tipo H1, característica de materiais com geometria de poro cilíndrico (Jaroniec e Kruk, 2001), como observado na Figura 5. A amostra submetida à extração por solvente (Al41-E<sub>1</sub>) apresenta somente histerese H4 e valores pouco expressivos de área específica, comprovando que o tratamento por extração alterou a estrutura do material.

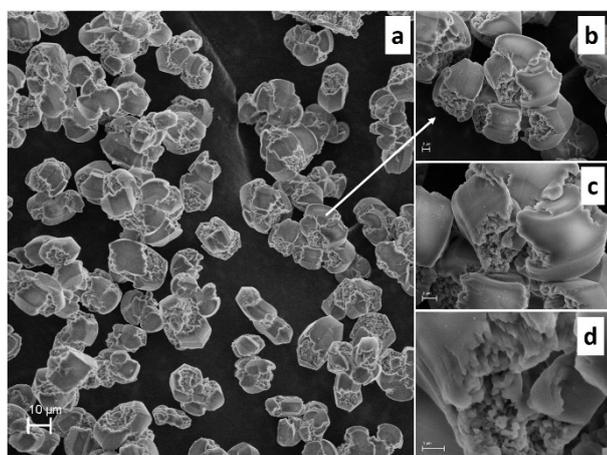


**Figura 5.** Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> das amostras.



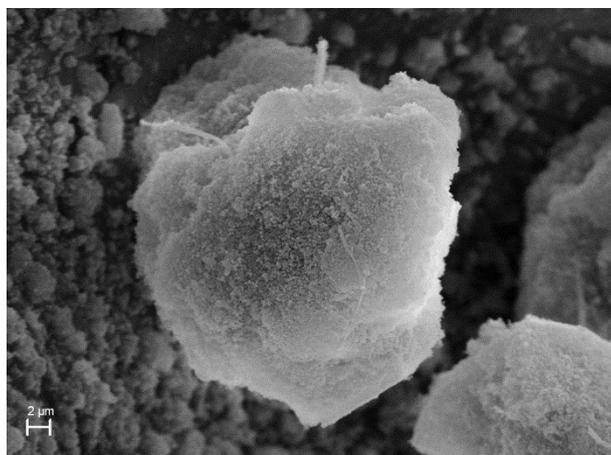
### 3.5 Análise microscópica (MEV e MET).

Pela análise de microscopia eletrônica de varredura da amostra Si41-CRN<sub>2</sub>, observamos que a amostra possui agregados de partículas homogêneas de tamanhos entre 10 e 40 μm com uma certa repetição de hábitos, como observado na imagem (a). Os *insets* ao lado mostram uma partícula em suas diferentes magnificações.



**Figura 6.** MEV da Si41-CRN<sub>2</sub> (a) 1 kx, (b) 5 kx, (c) 10 kx e (d) 30 kX.

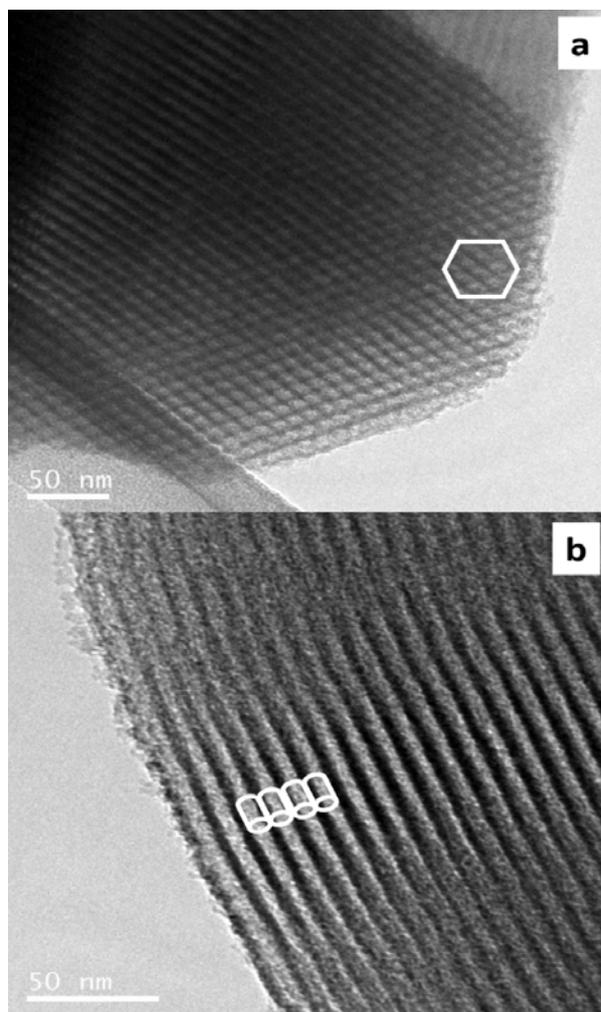
Este agregado de partículas não é encontrado nas amostras com alumínio na composição empregando a mesma metodologia de calcinação (Al41-CRN<sub>2</sub>), como observado na Figura 7.



**Figura 7.** MEV da Al41-CRN<sub>2</sub>. Ampliada 5 kx.

Pela microscopia eletrônica de transmissão mostrada na Figura 8 podemos comprovar a boa formação da estrutural da

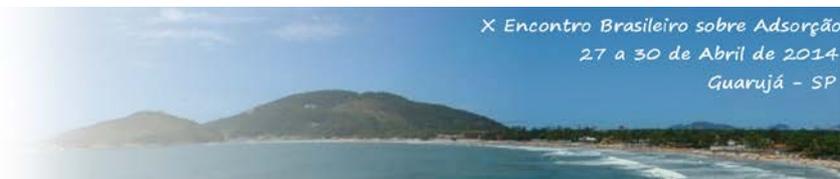
Si41-CRN<sub>2</sub>. Observamos o arranjo hexagonal de poros muito bem organizado ao longo do eixo [100] (a) e o crescimento unidirecional tubular ao longo do eixo [010] (b).



**Figura 8.** MET da Si41-CRN<sub>2</sub>. (a) imagem ao longo do eixo [100] e (b) imagem ao longo do eixo [010].

## 4. CONCLUSÕES

O tipo de remoção de surfactante nos materiais do tipo MCM-41 influencia no ordenamento dos materiais. Por difratometria de raios-X foi observado uma melhor organização estrutural para os materiais calcinados em fluxo de nitrogênio e ar sintético (CRN<sub>2</sub> e CMN<sub>2</sub>). Já o emprego da extração por solvente desestrutura os materiais sintetizados, comprovado também pelas isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e pelos valores de área específica. A análise de



infravermelho aponta ser uma técnica rápida para verificar a remoção do surfactante presente nos materiais, mas deve ser utilizadas com técnicas análises complementares, como as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio que nos dão informações sobre a acessibilidade aos poros bem como a sua geometria. O sistema de calcinação em mufla (CM), apresentou bons resultados, que podem ser melhores estudados a fim de tornar o processo de calcinação mais simplificado, sem o emprego de gases. Por MEV observamos diferenças morfológicas nas partículas dos materiais sintetizados e calcinados (CRN<sub>2</sub>) e pela análise de MET comprova-se o alto ordenamento destes materiais.

## 5. REFERÊNCIAS

- BACHARI K.; GUERROUDJ R. M. Catalytic Behavior of Galium-Containing Mesoporous Silicas (MCM-41) in the Acetylation Reaction. *Kinetics and Catalysis*, v. 53, n. 3, p. 395–403, 2012.
- BECK, J. S.; SCHMITT, K. D.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKERT, J. L. New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *J. Am. Chem. Soc.* n. 14, p. 10834-10843, 1992.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* v. 60, n. 1, p. 309–419, 1938.
- HUO, QISHENG; MARGOLESE, D. I.; CIESLA, U.; DEMUTH, D. G.; FENG, P.; GIER, I. T. E.; SIEGER, P.; FIROUZI, S. A.; CHMELKA, BRADLEY F.; SCHUTH, F.; J, G. D. S. Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Arrays. *Chem. Mater.* n. 8, p. 1176-1191, 1994.
- JABARIYAN, S.; ZANJANCHI, M. A. A simple and fast sonication procedure to remove surfactant templates from mesoporous MCM-
41. *Ultrasonic Sonochemistry* v. 19, n. 5, p. 1087–93, 2012.
- JARONIEC, M.; KRUK, M. Gas Adsorption Characterization of Ordered Organic-Inorganic Nanocomposite Materials. *Chem. Mater.* v. 13, p. 3169-3183, 2001.
- KAWI, S.; LAI, M. W. Supercritical fluid extraction of surfactant from Si-MCM-4. *Chem. Commun.* p. 1407–1408, 1998.
- KEENE, T. J.; DENOYEL, R.; LLEWELLYN, P. L. Ozone treatment for the removal of surfactant to form MCM-41 type materials. *Chem. Commun.* v. 20, p. 2203-2204, 1998.
- KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C.; BECK, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, v. 359, n. 6397, p. 710-712, 1992.
- LANG, N.; TUEL, A. A Fast and Efficient Ion-Exchange Procedure To Remove Surfactant Molecules from MCM-41 Materials. *Chem. Mater.*, v. 16, p. 1961-1966, 2004.
- LIU, Y.; PAN, Y.; WANG, Z. J.; KUAI, P.; LIU, C. J. Facile and fast template removal from mesoporous MCM-41 molecular sieve using dielectric-barrier discharge plasma. *Catalysis Commun.* v. 11 n.6, p. 551-554, 2010.
- TIAN, B.; LUI, X.; YU, C.; GAO, F.; LUO, Q. S.; XIE, B.; TU, ZHAO. Microwave assisted template removal of siliceous porous materials. *Chemical Commun.* v. 11, p.1186-7, 2002.
- VILLALBA, M. T. N. Tese Dr., ITQ, Valência, Espanha, 1995.
- WAN, Y; ZHAO, D. On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates. *Chem. Rev.* v. 107. n. 7, p. 2821-60, 2007.