



Programa de Pós-Graduação em  
**PPgCEM**  
Ciência e Engenharia de Materiais

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

## **DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

### **Síntese e Impregnação de Peneiras Moleculares Fe MCM-41 derivada de Sílica da Casca do Arroz**

**Auristela Carla de Miranda**

Orientador:  
Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo

Dissertação nº 86 /PPGCEM

Novembro/2011  
Natal - RN

Auristela Carla de Miranda

**Síntese e Impregnação de Peneiras Moleculares Fe MCM-41  
derivada de Sílica da Casca do Arroz**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Novembro – 2011  
Natal – RN

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / SISBI / Biblioteca Setorial  
Especializada do Centro de Ciências Exatas e da Terra – CCET.

Miranda, Auristela Carla de.

Síntese e impregnação de peneiras moleculares FeMCM-41 derivada de sílica da casca de arroz / Auristela Carla de Miranda. – Natal, RN, 2011.

84 f. : il.

Orientador : Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

1. Cerâmica – Dissertação. 2. Catálise – Peneira molecular mesoporosa (FeMCM-41) - Dissertação. 3. Síntese hidrotermal - Dissertação. 4. Sílica – Dissertação. 5. Ferro – Dissertação. I. Melo, Marcus Antônio de Freitas. II. Título.

RN/UF/BSE-CCET

CDU 666.3



Portal do  
Coordenador Stricto

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
SISTEMA INTEGRADO DE GESTÃO DE ATIVIDADES ACADÊMICAS

EMITIDO EM 05/12/2011 11:55



## DECLARAÇÃO

Declaramos, para os devidos fins, que o aluno **AURISTELA CARLA DE MIRANDA** foi aprovado(a) na DEFESA de DISSERTAÇÃO em PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS/PPGCEM/CCET - NATAL - MESTRADO ACADEMICO do Curso de MESTRADO, no dia 28/11/2011, no(a) Auditório do NUPPRAR, UFRN, cuja banca examinadora fora constituída pelos professores:

Doutor (a) MARCUS ANTONIO DE FREITAS MELO  
(Presidente)

Doutor (a) DULCE MARIA DE ARAUJO MELO  
(Interno)

Doutor (a) IÊDA MARIA GARCIA DOS SANTOS  
(Externo à Instituição)

Doutor (a) JOAO MARCONI DE ANDRADE  
(Externo à Instituição)

A sua DISSERTAÇÃO intitulou-se:

**Síntese e Impregnação de Peneiras Moleculares Fe MCM-41 derivada de Sílica da Casca do Arroz**

*Esta declaração não exclui o aluno de efetuar as mudanças sugeridas pela banca nem vale como outorga de grau de MESTRADO, de acordo com o definido na Resolução 072/2004-CONSEPE.*

Natal, 5 de Dezembro de 2011.

RUBENS MARIBONDO DO NASCIMENTO  
COORDENADOR(A) PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

## RESUMO

As peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e FeMCM-41, são consideradas promissoras como suporte para metais, usadas como catalisadores em processos de refino de materiais a base de petróleo e como adsorventes com o propósito de proteção ambiental. Neste trabalho MCM-41 e FeMCM-41 foram sintetizadas utilizando a cinza da casca de arroz – CCA, como alternativa para a fonte de sílica. O método escolhido foi a síntese hidrotermal para o preparo dos materiais, a temperatura de 100 °C por 168 horas em estufa, posteriormente foi calcinado a 550 °C por 2 horas sob fluxo de nitrogênio e ar. As peneiras moleculares contendo diferentes proporções de ferro foram produzidas por duas rotas: introdução do sal de ferro no gel de síntese e impregnação de 1% e 5% de ferro no MCM-41 sintetizado. As peneiras moleculares foram caracterizadas por difração de raios X – DRX, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier transform infrared spectroscopy – FT-IR*), espectroscopia de fluorescência de raios X – FRX, microscopia eletrônica de varredura – MEV, área superficial específica através do método BET e Termogravimetria – TG. O modelo cinético de Flynn Wall foi utilizado com o objetivo de determinar a energia de ativação aparente da remoção do surfactante (CTMABr) nos poros do MCM-41. As análises possibilitaram a caracterização morfológica, identificando a presença da estrutura hexagonal típica dos materiais mesoporosos, assim como das bandas características do MCM41 e do ferro.

Palavras-chave: Cerâmica, Catálise, Síntese hidrotermal, Peneira Molecular Fe MCM-41, Sílica (CCA), Ferro.

## ABSTRACT

The mesoporous molecular sieves of the MCM-41 and FeMCM-41 type are considered promissory as support for metals used as catalysts in oil-based materials' refine processes and as adsorbents for environmental protection proposes. In this work MCM-41 and FeMCM41 were synthesized using rice husk ash - RHA as alternative to the conventional silica source. Hydrothermal synthesis was the method chosen to prepare the materials. Pre-defined synthesis parameters were 100°C for 168 hours, later the precursor was calcinated at 550°C for 2 hours under nitrogen and air flow. The sieves containing different proportions of iron were produced by two routes: introduction of iron salt direct synthesis; and a modification post synthesis consisting in iron salt 1 % and 5% impregnation in the material followed by thermal decomposition. The molecular sieves were characterized by X ray diffraction – XRD, Fourier transform infrared spectroscopy – FT-IR, X ray fluorescence spectroscopy – XFR, scanning electronic microscopy – SEM, specific surface area using the BET method, Termogravimetry – TG. The kinetic model of Flynn Wall was used with the aim of determining the apparent activation energy of the surfactant remove (CTMABr) in the MCM-41 porous. The analysis made possible the morphology characterization, identifying the presence of hexagonal structure typical for mesoporous materials, as well as observation of the MCM41 and iron of characteristic bands.

Keywords: Ceramics, Catalysis, Hydrothermal Synthesis, Molecular Sieve Fe MCM-41, Silica (RHA), Iron.

## DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, Lúcia e Canindé, por todo amor e dedicação.  
Aos meus irmãos, Fábio e Flávio, por serem amigos constantes.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Marcus Melo, meu orientador acadêmico, pelos ensinamentos, crédito e toda contribuição direta e indireta para o meu crescimento.

A Prof<sup>a</sup> Dulce Maria, por permitir atuar em seu grupo de pesquisa desde a graduação até os dias atuais além de todos os ensinamentos.

Ao Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - UFRN, pelas contribuições, ensinamentos, orientações, valiosos conhecimentos e oportunidades. Assim como a CAPES, pelo apoio financeiro por meio da concessão de bolsa de estudos.

Em especial a Beatriz Cela Greven por sempre ter dado muita força para conclusão deste trabalho, principalmente nos momentos de finalização. A Renata Braga por toda paciência dedicada e também por ter contribuído bastante em todos os momentos deste trabalho e aos meus amigos que operam os equipamentos os quais realizei as análises de caracterização dos meus materiais: Rodolfo; Alexandre; Pedro Paulo; Tiago Potato; José Antônio; Elânia, Rodrigo Melo e Marquinhos. A secretaria Gabriela por atender-me sempre que precisei.

A Flávia Aquino pela valiosa ajuda na produção das pastilhas de KBr , juntamente com Olívia Morena. Não posso esquecer-me de agradecer a Najara por sempre estar disponível a ajudar em qualquer circunstância. A todos que contribuíram com este trabalho.

A Joana Maria e a João Marconi por todas as vezes que conversamos e eles opinaram para melhoria desse trabalho.

Ao professor Rubens Maribondo, que ofereceu total apoio durante todos os momentos que eu precisei. Ao Professor Maurício Bomio e ao Raimison, que dedicaram seu tempo para realizar as análises do MEV/EDS com muita atenção e ao Professor Ito e ao Hugo Mozer por terem agilizado o agendamento das minhas análises.

Agradeço aos amigos dos laboratórios (NUPPRAR/LABCIM,) que acompanharam de perto toda trajetória desse trabalho; aos amigos das Olimpíadas Entre Amigos (OEA) por terem proporcionado diversão em diversas tardes em especial aos organizadores Álvaro Borges e Isabelle Lima; e a todos os meus amigos pela presença em todos os momentos da minha vida: Joana Sales, Isabelle Lima, Eugênia Andrade, Lílian Noêmia, Liliane Noêmia, Beatriz Tittoto, Jaquelígia Brito, Carmem Brito, Fernanda Torres, Manuella Carvalho, Elisângela Dantas, Joca Pereira, Daniel Macedo, João José, Iury, Jânio, Mário, Zé Filho e a Prof<sup>a</sup> Gercina e todos os meus amigos do SENAC.

Aos meus pais, Maria Lúcia Miranda e Francisco Canindé de Miranda que sempre deram total apoio em todos os momentos da minha vida. Também foi de fundamental importância o apoio dos meus irmãos Fábio Henrique e Flávio Eugênio. Ao meu, querido, sobrinho Henrique Gabriel e a todos os meus familiares que torcem por mim.

Agradeço, imensamente, a Deus por tudo que me proporcionou durante a minha vida em especial por essa dissertação de mestrado, sem Ele jamais havia conseguido chegar até o fim.

*Há um tempo em que é preciso abandonar as roupas usadas, que já têm a forma do nosso corpo, e esquecer os nossos caminhos, que nos levam sempre aos mesmos lugares. É o tempo da travessia: e, se não ousarmos fazê-la, teremos ficado, para sempre, à margem de nós mesmos.*

**Fernando Pessoa**

## Sumário

<b>Capítulo 1: Introdução.....</b>	<b>16</b>
<b>Capítulo 2: Estado da arte.....</b>	<b>19</b>
2.1 SÓLIDOS POROSOS E PENEIRAS MOLECULARES.....	19
2.1.1 ZEÓLITAS.....	20
2.1.2 PENEIRAS MESOPOROSAS.....	22
2.2 MATERIAIS MESOPOROSOS DA FAMÍLIA M41S .....	22
<b>Capítulo 3: Materiais e Métodos.....</b>	<b>32</b>
3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS PENEIRAS MOLECULARES .....	36
3.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	36
3.2.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FT-IR).....	38
3.2.3 DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL (MÉTODO BET) .....	39
<b>Capítulo 4: Resultados e discussões.....</b>	<b>45</b>
4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TG .....	46
4.2 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X .....	54
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	55
4.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FT-IR).....	59
4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV.....	62
4.5.1 SISTEMA DE ENERGIA DISPERSIVA - EDS.....	65
4.6 DETERMINAÇÃO DA ÁREA ESPECÍFICA SUPERFICIAL - BET.....	70
<b>Capítulo 5: Conclusão.....</b>	<b>76</b>
<b>Sugestões para trabalhos futuros.....</b>	<b>78</b>
<b>Referências .....</b>	<b>80</b>

---

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Peneiras moleculares e seus tamanhos de poros. ....	20
Figura 2.2. Diagrama esquemático de uma zeólita. À esquerda: unidades de construção. À direita: estrutura faujasita (Martins e Cardoso, 2006). ....	21
Figura 2.3. Sólido mesoporos MCM-41(Martins e Cardoso, 2006).....	23
Figura 2.4. Representação esquemática das estruturas encontradas: Hexagonal, cúbica e lamelar (Corma, 1997).....	23
Figura 2.5. Padrão de difratograma de raios X do material poroso de alta qualidade com estrutura do tipo MCM-41(Souza, 2005). ....	24
Figura 2.6 Organização das moléculas orgânicas em soluções aquosas com diferentes concentrações de surfactante. (a) em baixas concentrações, micelas; (b) em concentrações mais altas, micelas cilíndricas (Sayari, 1996). ....	25
Figura 2.7. Possível mecanismos de formação de MCM-41: (1) cristal líquido inicial e (2) anion silicato inicial (Beck et al., 1992). ....	26
Figura 3.1. Fluxograma esquemático de síntese dos materiais.....	33
Figura 3.2 Fluxograma do método de impregnação do ferro no CCA MCM41. ....	34
A temperatura utilizada para decomposição do Nitrato férrico foi observada através da análise de TG/DTG presente na literatura (Wieczorek-Ciurowa,at al: 1999) como mostra a Figura 3.3. Assim como o difratograma de raios X representado na Figura 3.4 (Elmasry et al. 1998) foi utilizado para mostrar os picos do ferro obtidos após a calcinação na literatura. A determinação da temperatura de decomposição é importante para o tratamento térmico da peneira molecular CCA FeMCM-41. ....	35
Figura 3.3. Curvas de Tg/DTG da decomposição do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ (Wieczorek-Ciurowa,at al: 1999). ....	35
Figura 3.4 Difratograma padrão para nitratos de Ni(II) e Fe(III) misto calcinados (aquecidos a $500^\circ\text{C}$ com taxa de aquecimento de $1^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ) (Elmasry et al. 1998).....	35
Figura 3.5 Rampa de tratamento térmico utilizada para calcinar os materiais. ....	36
Figura 4.1. Curva termogravimétrica da amostra CCA MCM-41 a $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . ....	47
Figura 4.2. Curvas termogravimétricas da CCA MCM-41 nas taxas de aquecimento de 5, 10 e $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .....	47
Figura 4.3. Curvas de análise termogravimetrica diferencial da CCA MCM-41 para as taxas de 5, 10 e $20^\circ \text{C}/\text{min}$ . ....	48
Figura 4.4 Analise da TG e DTG da amostra CCA Fe MCM41 Sí/Fe = 100 .....	48
Figura 4.5 Perda de massa da amostra de CCA FeMCM41 Sí/Fe = 100 .....	49

Figura 4.6 DTG da amostra CCA FeMCM41 Sí/Fe = 100 .....	49
Figura 4.7 Representação dos parâmetros de conversão. ....	50
Figura 4.8. Curvas de conversão em função da temperatura para a amostra CCA MCM-41. ....	51
Figura 4.9 Log das taxas de aquecimento (5, 10 e 20°C min <sup>-1</sup> ) versus o inverso da temperatura para os níveis de conversão de 5 a 90 % pelo modelo cinético de Flynn-Wall para CCA MCM41.....	51
Figura 4.10 Curvas de conversão em função da temperatura para a amostra CCA Fe MCM-41 razão Sí/Fe igual a 100. ....	52
Figura 4.11 Log das taxas de aquecimento (5, 10 e 20°C min <sup>-1</sup> ) versus o inverso da temperatura para os níveis de conversão de 5 a 90 % pelo modelo de Flynn-Wall para CCA FeMCM41 SM100 ....	52
Figura 4.12 Difratoograma de raios X da cinza da casca de arroz (CCA); .....	56
Figura 4.13. (a) Difratoograma de raios X do MCM-41 sintetizado com sílica gel (Merck) (BRAGA, 2011) (b) Difratoograma de raios X do CCA MCM-41.....	56
Figura 4.14 Difratoograma de raios X do CCA Fe MCM-41 com razão sílica/metal igual a 100, calcinada e não calcinada em diferentes escalas. ....	57
Figura 4.15 Difratoograma de raios X das amostras impregnadas com 1% e 5% de Ferro não calcinadas, em diferentes escalas.....	57
Figura 4.16 (a) e (b) Difratoograma de raios X das amostras impregnadas com 1% e 5% de Ferro calcinadas, em diferentes escalas.....	58
Figura 4.17 Espectros de infravermelho do MCM - 41 calcinado e não calcinado.....	60
Figura 4.18 Espectros de infravermelho do CCA MCM - 41 não calcinado e calcinado. ....	60
Figura 4.19 Espectros de infravermelho do CCA FeMCM41 não calcinado e calcinado.....	61
Sílica/Metal igual a 100.....	61
Figura 4.20 Espectros de Infravermelho do 1%Fe CCA MCM41 e 5%Fe CCA MCM41 calcinado, razão Sílica/Metal igual a 100. ....	62
Figura 4.21 Morfologia da amostra de CCA MCM41 com barramento de 30 µm. ....	63
Figura 4.22 Morfologia da amostra de CCA MCM41 com barramento de 30 µm. ....	63
Figura 4.23 Morfologia da amostra de CCA MCM41 com barramento de 10 µm. ....	64
Figura 4.24 Morfologia da amostra de CCA Fe MCM41 com barramento de 20 µm. ....	64
Figura 4.25 Morfologia da amostra de CCA Fe MCM41 com barramento de 30 µm. ....	65
Figura 4.26 Picos dos elementos presente na amostra CCA Fe MCM41 obtidos através do EDS... 65	65
Figura 4.27 EDS da amostra CCA Fe MCM 41 .....	66
Figura 4.28 Picos dos elementos presente na amostra CCA MCM41 da área região selecionada, obtidos através do EDS.....	66
Figura 4.29 EDS de uma região da amostra de CCA MCM41. ....	67

---

Figura 4.30 Mapeamento da amostra CCA Fe MCM41 (a), (b) (c) e (d) .....	68
Figura 4.31 Mapeamento da amostra CCA Fe MCM41 (a), (b) (c) e (d) .....	68
Figura 4.32 Mapeamento da amostra 1% Fe CCA MCM41 (a), (b) e (c).....	69
Figura 4.33 Mapeamento da amostra 5% Fe CCA MCM41 (a), (b) e (c).....	70
Figura 4.34 Esquema ilustrativo do arranjo hexagonal do MCM-41 antes e após a calcinação .....	71
Figura 4.35 Representação esquemática da isoterma de equilíbrio gás-sólido do tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC .....	72
Figura 4.36 Isotherma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> do CCA Fe MCM-41 SM =100.....	73
Figura 4.37 Isotherma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> do CCA MCM-41.....	73
Figura 4.38. Isotherma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> do 1% Fe CCA MCM-41 .....	74
Figura 4.39. Isotherma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> do 5% Fe CCA MCM-41 .....	74

---

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Estrutura obtida em função da razão surfactante/SiO <sub>2</sub> .....	27
Tabela 3.1 Reagentes utilizados nas sínteses das peneiras moleculares.....	32
Tabela 3.2 Composição Molar do gel de síntese .....	33
Tabela 4.1 Energia de ativação do CCA MCM41 e do CCA FeMCM41 SM 100 .....	54
Tabela 4.2 Composição química da fonte de sílica e dos materiais sintetizados .....	54
Tabela 4.3 Parâmetro de rede e distância interplanar relativa ao plano (100) calculados.....	58
Tabela 4.4 Atribuições aos respectivos comprimentos de onda.....	59
Tabela 4.5 Resultados das propriedades texturais dos materiais sintetizados neste trabalho.....	71

---

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- BET Brunauer, Emmet and Teller (método de análise de área superficial específica)
- BJH Barret, Joyer and Halenda
- CCA Cinza de Casca de Arroz
- CMC1 First Critical Micelle Concentration
- CMC2 Second Critical Micelle Concentration
- DRX Difractometria de Raios X
- DTA Differential thermal analysis (análise térmica diferencial)
- FT-IR Fourier transform infrared spectroscopy (espectroscopia de infravermelho)
- IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry
- MCM-41 Mobil Composition of Matter
- MET Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV Microscopia Eletrônica de Varredura
- RHA Rice husk ash
- SEM Scanning electronic microscopy
- XRD X Ray Diffraction
- XFR X Ray fluorescence spectroscopy
- ZSM Zeolite Socony Mobil

---

## **Introdução**

---

## Capítulo 1: Introdução

O termo peneiras moleculares foi criado a partir de McBain, em 1932, quando ele descobriu a chabacita, um mineral que tinha propriedades de adsorção seletiva de moléculas menores que 5 Å em diâmetro (McBain, 1932; Zhao et al., 1996). O sucesso dos aluminosilicatos cristalinos sintéticos tornou o conceito das zeólitas e peneiras moleculares muito próximos. Em amplo senso as zeólitas são peneiras moleculares. Rigidamente falando, as zeólitas são aluminossilicatos cristalinos com propriedades de peneiras moleculares. Consequentemente, MCM-41 é chamado de peneira molecular. De acordo com a IUPAC, materiais mesoporosos são aqueles que têm diâmetros de poros entre 2 e 50 nm (IUPAC, 1972; Zhao et al., 1996). Peneiras moleculares microporosas como as zeólitas são amplamente usadas em reações de catálise ácida para produção de combustíveis, petroquímica e química fina (Tanabe e Hoelderich, 1999). Entretanto suas aplicações são limitadas, devido às restrições de tamanho de poro (menor que 15 Å).

A síntese dos materiais mesoporosos característicos de MCM-41 foram reportados em 1990 por Yanagisawa (Yanagisawa et al., 1990). Em 1992, pesquisadores da Mobil Corporation descobriram a família M41S de peneiras moleculares mesoporosas de silicatos com estrutura de poros uniformemente distribuídos (Beck et al., 1992; Kresge et al., 1992), a qual resultou em uma resurgência mundial nesta área. A descoberta proporcionou um novo potencial de aplicabilidade em catálise e adsorção devido a sua elevada área superficial e sua harmoniosa uniformidade de mesoporos (Grisdanurak et al., 2003; Chiarakorn et al., 2007).

MCM-41, um membro da família M41S, possui estrutura regular hexagonal de aberturas de poros uniformes com ampla faixa de diâmetro de poros entre 15 e 100 Å (Beck et al., 1992; Kresge et al., 1992).

O método mais utilizado para a síntese desse tipo de material é o hidrotérmico (Wantala et al., 2010), apesar de já terem sido empregados outros métodos, como microondas, e cristalização à temperatura ambiente (Voegtlin et al., 1997). Medidas de adsorção mostraram que silicatos nano estruturados apresentam alta porosidade ( $0,7-1,2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) e área superficial pelo método do BET da ordem de  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . As isotermas de adsorção e dessorção de MCM-41 são do tipo IV, na classificação da IUPAC (IUPAC, 1972).

A cinza da casca de arroz, CCA, é uma fonte atrativa de material para preparação de compostos de silício devido a sua alta taxa de sílica. A casca de arroz é um subproduto da

moagem do arroz e poderia ser considerado um resíduo da agricultura (Huang et al., 2001). Seus principais componentes são compostos orgânicos como a celulose e lignina e sílica amorfa. Sílica de alta pureza pode ser obtida da casca de arroz através de lixiviação com ácido mineral seguido de calcinação (krishnarao et al., 2001). A sílica da casca de arroz pode ser usada como fonte de sílica para síntese de materiais porosos como as zeólitas X e Y e MCM-41 (Chumee et al., 2009).

Utilizando a sílica da casca de arroz, o MCM-41 foi sintetizado em condições de atmosfera ambiente, com agitação por 48h. O produto resultante mostrou paredes de espessura de 11.5 Å (Chiarakorn et al., 2007). A técnica de síntese hidrotermal também foi utilizada para sintetizar MCM-41 utilizando CCA como fonte de sílica. O produto obteve significativo aumento de espessura das paredes, para 15.1 Å (Chuncee et al., 2009). O material sintetizado em condição ambiente podem não suportar condições severas adequadamente. Entretanto, o método hidrotermal de produção de gel pode melhorar a resistência da estrutura do MCM-41 (Wantala et al., 2010).

Neste trabalho, a técnica de síntese hidrotermal foi escolhida para preparo de MCM-41 e suas variações utilizando a CCA como fonte de sílica, buscando a obtenção de estrutura hexagonal com boa espessura de parede. Objetivou-se sintetizar peneiras moleculares do tipo CCA MCM-41 e CCA Fe MCM41, além de produzir através de impregnação as peneiras com 1% e 5% de ferro no CCA MCM-41. A comparação do material CCA MCM-41 com e sem ferro obtido através dos dois métodos foi feita e as vantagens que os métodos utilizados oferecem para as propriedades dos materiais obtidos foram investigadas. Os materiais foram caracterizados pelas técnicas de TG/DTA, FRX, DRX, FTIR, BET e MEV; Além de estudar a influência da razão de aquecimento e de atmosfera do forno para obtenção da estrutura desejada e, finalmente, utilizar os dados das curvas termogravimétricas empregando o modelo cinético de *Flynn Wall* para o estudo cinético da decomposição da matéria orgânica dos sistemas (AQUINO, 2010).

---

---

**Estado da arte**

---

---

---

## Capítulo 2: Estado da arte

O material mesoporoso cristalino MCM-41 tem sido de grande interesse para os pesquisadores, devido as propriedades e aplicações. MCM-41 é o nome coletivo de uma família de sólidos com poros entre 16 e 100 Å, os quais possuem arranjo hexagonal com mesoporos uniformes. A história deste material, com propriedades catalíticas seletivas a nível molecular, está relacionada diretamente com a descoberta e desenvolvimento das zeólitas e outros sólidos porosos e peneiras moleculares.

### 2.1 SÓLIDOS POROSOS E PENEIRAS MOLECULARES

Sólidos porosos são usados como adsorventes catalisadores e suportes de catalisadores, devido a suas grandes áreas superficiais. De acordo com a definição da IUPAC (Sing et al., 1985; IUPAC, 1972), os materiais porosos são divididos em três classes: microporosos (< 2 nm), mesoporosos (2-50 nm) e macroporos (> 50 nm). As zeólitas são os membros mais conhecidos da classe dos sólidos microporosos, que provem excelentes propriedades catalíticas em virtude da sua rede cristalina de aluminossilicato (Ciesla e Schueth, 1999). Entretanto, suas aplicações são limitadas pelo pequeno tamanho da abertura dos poros, por isso o aumento de tamanho de poro foi o principal fator nas pesquisas e desenvolvimento de zeólitas. Poros maiores estão presentes em vidros e géis porosos, conhecidos como materiais mesoporosos no tempo em que o MCM-41 foi descoberto (Kresge et al., 1992). Outros sólidos mesoporosos foram sintetizados por intercalação de camadas de materiais, como dupla hidroxilas, fosfatos metálicos (titânio e zircônia) e argilas (Ciesla e Schueth, 1999).

O termo peneiras moleculares surgiu apenas em 1932, quando McBain descobriu um mineral com propriedade de adsorção seletiva de moléculas menores que 5 Å em diâmetro (McBain, 1932; Zhao et al., 1996). Os aluminofosfatos microporosos (AIPO) foram descobertos em 1982 formando uma nova classe de materiais cristalinos (Biz e Occelli, 1982). Os mesmos pesquisadores mais tarde sintetizaram o VPI-5, uma peneira molecular pertencente à classe AIPO, com maior diâmetro de poro. Nos últimos vinte anos os aluminossilicatos mesoporosos com distribuição uniforme de tamanho de poros têm sido

desenvolvidos e pesquisados. Diversas peneiras moleculares com diferentes diâmetros de poros foram desenvolvidas, algumas delas podem ser vistas na Figura 2.1 (Sayari, 1996).

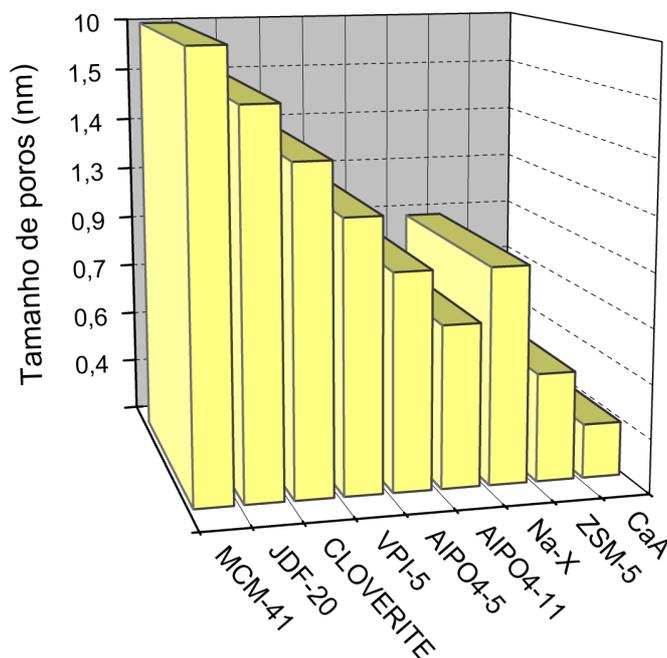


Figura 2.1. Peneiras moleculares e seus tamanhos de poros.

### 2.1.1 ZEÓLITAS

A identificação das zeólitas como um mineral remete a 1756, quando o sueco mineralista Alex Fredrik Cronstedt coletou alguns cristais de uma mina de cobre na Suécia (Davis e Lobo, 1992; Ramesh et al., 2010). A descoberta foi chamada de estilbita. Ele observou que com o seu rápido aquecimento era obtida uma grande quantidade de vapor. Por isso, o material foi chamado de zeólita, do grego clássico onde *zeo* significa ferver e *lithos*, pedra. Zeólitas naturais são formadas pelo resultado de reações químicas de cinzas vulcânicas com água alcalina a alguns milhões de anos atrás. (Giannetto, 1989; Breck, 1964; Davis e Lobo, 1992; Ramesh et al., 2010 ).

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos que contém poros e cavidades de dimensões moleculares. Os cristais de zeólitas são porosos em escala molecular. Suas estruturas revelam arranjos regulares de canais e cavidades com cerca de 3-15 Å, criando um labirinto de escala nano que pode ser preenchido com água ou outra molécula a ser recebida (Cundy e Cox, 2003). Aproximadamente 40 tipos de zeólitas naturais já foram descobertas. A estrutura de um zeólito do tipo faujasita pode ser vista na Figura 2.2.

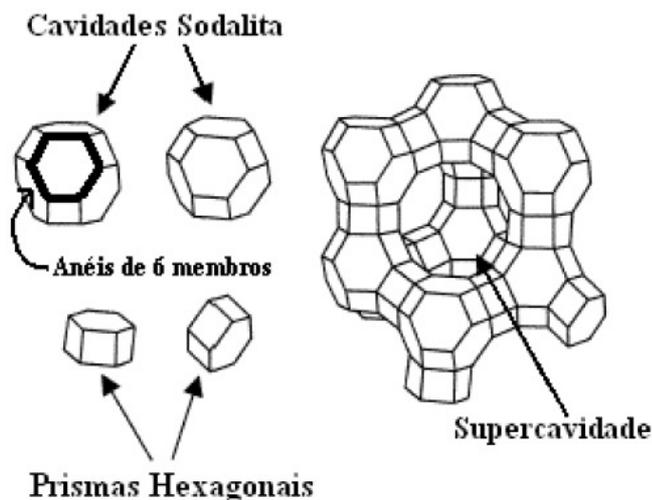


Figura 2.2. Diagrama esquemático de uma zeólita. À esquerda: unidades de construção. À direita: estrutura faujasita (Martins e Cardoso, 2006).

A estrutura das zeólitas consiste de uma rede tridimensional de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  com cada oxigênio dividido com outro tetraedro formando uma estrutura com uma razão de  $\text{O}/(\text{Al} + \text{Si}) = 2$  (Breck et al., 1956; Davis e Lobo, 1992). A neutralidade eletrônica nas zeólitas naturais é alcançada pela inclusão de elementos alcalinos ou alcalinos terrosos, como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$  nas lacunas intersticiais contendo moléculas de água as quais podem ser removidas reversivelmente e substituídas por outras espécies. Além dos minerais naturais existem as zeólitas sintéticas análogas às naturais e as sintéticas que não são homólogas às naturais (Breck et al., 1956). Diferentemente das zeólitas naturais, as sintéticas podem conter tanto cátions orgânicos como inorgânicos, por exemplo,  $\text{Na}^+$ , íons de aminas quartenárias e prótons (Meier e Olson, 1987).

Sua microestrutura apresenta canais e cavidades interconectados de dimensões moleculares com diâmetros de poro variando de 0,3 nm para poros pequenos, até 0,9 nm para classificação de zeólitas de poros grandes, gerando uma superfície interna muito grande quando comparada com a externa (Grisdanurak et al., 2003; Chiarakorn et al., 2007). Esta estrutura confere às zeólitas propriedades tais como baixa densidade e grande volume de espaços vazios; alto grau de hidratação, propriedades de troca iônica; adsorção de gases e vapores, e propriedades catalíticas. Os tamanhos de poros permitem a passagem de espécies orgânicas dentro do intervalo 0,3-0,9 nm de diâmetro (Davis e Lobo, 1992). Dependendo do tamanho dos poros intersticiais, espécies moleculares poderão ser prontamente adsorvidas, parcialmente adsorvidas, ou completamente excluídas (Breck et al., 1956). Este efeito de

seletividade geométrica originou a denominação de peneira molecular dada por McBain em 1932 (Giannetto, 1989).

### **2.1.2 PENEIRAS MESOPOROSAS**

Como resultado de algumas tentativas para aumentar o tamanho dos poros das zeólitas surgiu o aluminofosfato, VPI-5 (*Virgínia Polytechnic Institute number 5*), com diâmetro de poro de 1,3 nm, ainda na região de microporosidade. Este material apresentava desvantagens: sua baixa resistência térmica e pouca acidez (Biz e Ocelli, 1998). Segundo (Chumee et al., 2009) foi sintetizada a MCM-41 utilizando sílica da casca de arroz sendo modificada para aumentar a acidez através da adição de Al utilizando a razão Si / Al com a proporção de 75 e 25. Os materiais mesoporosos vieram em seguida, derivados da kanemita (Biz e Ocelli, 1998; Corma, 1997).

A Na-Kanemita foi sintetizada por Yanagisawa e colaboradores que submeteram-na à troca iônica com surfactante catiônico do tipo alquiltrimetilamônio. Com um tratamento térmico as camadas de silicato condensaram-se parcialmente e formaram uma estrutura hexagonal de canais monodimensionais com tamanho uniforme (Yanagisawa et al., 1990). Os poros tinham diâmetros variáveis e podiam atingir até 4,2 nm; eles eram gerados quando a fase orgânica era removida por calcinação (Corma, 1997). Estes materiais hexagonais, apesar de sua larga distribuição de poros, podem ser considerados precursores dos materiais mesoporos.

Peneiras moleculares mesoporosas têm sido muito pesquisadas devido a suas importantes aplicações, apresentando um desafio em suas sínteses. O design racional de complexos inorgânicos estruturados com poros com abertura grande o suficiente para serem usados em aplicações catalíticas dependem de uma abordagem apropriada da síntese. Há muito anos atrás, tal abordagem foi descoberta, resultando na síntese dos primeiros membros da extensa família das peneiras moleculares mesoporosas de silicatos chamada de M41S (Beck et al., 1992).

## **2.2 MATERIAIS MESOPOROSOS DA FAMÍLIA M41S**

A descoberta recente de materiais com mesoporos altamente ordenados, ou seja, com diâmetro entre 2 e 50 nm, e alta área superficial de até 1600 m<sup>2</sup>/g<sup>-1</sup>, introduziu novas

perspectivas no desenvolvimento de catalisadores mais eficientes. Diferentemente das zeólitas, esses materiais apresentam paredes amorfas, já que os átomos que constituem o esqueleto inorgânico não possuem uma distribuição espacial regular. (Martins e Cardoso, 2006). Além de possuírem elevada capacidade de troca iônica, apresentam sítios de troca que permite funcionalizar a superfície destes materiais para aplicações específicas.

No contexto atual das peneiras moleculares mesoporosas, um dos tipos de materiais obtidos por diferentes métodos de síntese, que vem sendo preferencialmente estudado, faz parte da família de peneiras moleculares denominadas M41S, tendo sido descoberto pela empresa Mobil Oil, e composto basicamente por silício ou silício e alumínio. Esta família inclui a peneira molecular com simetria hexagonal  $P6mn$  MCM-41, mostrada na Figura 2.3 (Martins e Cardoso, 2006), a MCM- 48, que possui simetria cúbica  $Ia3d$ , e a lamelar MCM-50 que sofre colapso quando é calcinada para remoção do tensoativo (Ciesla & Schuth, 1999), (Corma, 1997; Biz & Occeci, 1998). As estruturas estão apresentadas na Figura 2.4.

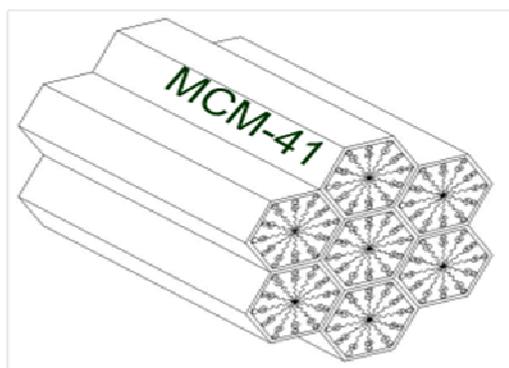


Figura 2.3. Sólido mesoporos MCM-41(Martins e Cardoso, 2006)



Figura 2.4. Representação esquemática das estruturas encontradas: Hexagonal, cúbica e lamelar (Corma, 1997).

Dentre os membros da família M41S, a peneira molecular MCM-41 (*Mobil Composition of Matter*) é a mais pesquisada (Kresge et al, 1992; Beck et al, 1992). Estes materiais apresentam distribuição uniforme de tamanho de poros, na faixa de mesoporos, variando de 2 a 10 nm, originando um grande potencial na síntese orgânica, especialmente quando são envolvidas moléculas apresentando elevados diâmetros.

A unidade básica estrutural da MCM-41 caracterizada pela difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão é o empacotamento hexagonal de poros cilíndricos (Schuth, 1995). As paredes entre os poros, com espessura de aproximadamente 1 nm, são estruturalmente similares às da sílica amorfa, e as reflexões apresentadas nos difratogramas de raios X estão abaixo de  $2\theta$  igual a 7. Os planos cristalográficos são (100), (110), (200), (210) e (300) segundo os índices de Miller ( $hkl$ ) mostrado na Figura 2.5 (Souza, 2005).

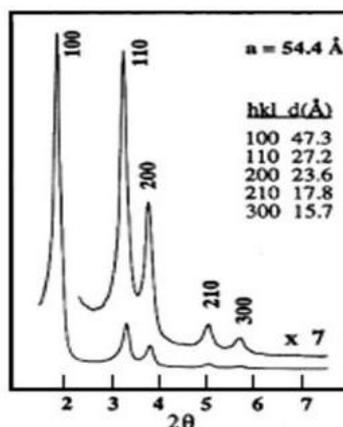


Figura 2.5. Padrão de difratograma de raios X do material poroso de alta qualidade com estrutura do tipo MCM-41(Souza, 2005).

### 2.3 SÍNTESE DE MATERIAIS MESOPOROSOS

A primeira síntese de materiais mesoporosos feita pela Mobil Oil inovou ao utilizar moléculas orgânicas auto-organizadas como agentes direcionadores da estrutura, inicialmente chamado mecanismo de direcionamento via cristal líquido (LCT – Liquid Crystal Templating), diferente da síntese de zeólitas que se utiliza de espécies catiônicas mais simples (Beck et al, 1992). A formação das estruturas por direcionamento via cristal líquido foi o primeiro mecanismo proposto para explicar a formação das estruturas da família M41S. O comportamento é baseado naquele das soluções monodispersas de moléculas orgânicas formadas por uma parte hidrofóbica, que consiste de compostos alifáticos ou hidrocarbonetos

aromáticos, e outra parte hidrofílica, polar, que interage fortemente com a água e são constituídos geralmente por grupos hidroxila, carboxílicos e iônicos (Corma, 1997).

Em solução aquosa, estas espécies tendem a se auto-organizar (agregação de moléculas) e podem formar, dependendo das condições da solução, micelas esféricas ou cilíndricas.

Quando a concentração do surfactante excede um valor limitante, atinge-se um nível crítico denominado CMC1 (First Critical Micelle Concentration), formando-se micelas esféricas, sendo que do lado externo da micela fica o grupo hidrofílico das moléculas surfactantes, enquanto que a cauda destas moléculas é direcionada para o centro da micela. Logo após a formação das micelas existe outra fase denominada CMC2 (Second Critical Micelle Concentration), que corresponde a uma agregação adicional das micelas esféricas formando barras cilíndricas (Sayari, 1996). Esta transformação é fortemente dependente da temperatura, do grau de dissociação do ânion, e do comprimento da cadeia do surfactante (Biz e Occelli, 1998). A Figura 2.6 apresenta as formas de organização das micelas (Sayari, 1996).

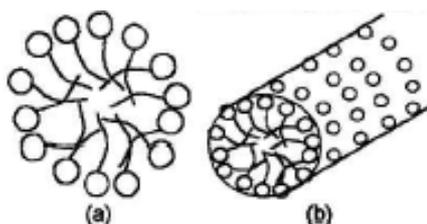


Figura 2.6 Organização das moléculas orgânicas em soluções aquosas com diferentes concentrações de surfactante. (a) em baixas concentrações, micelas; (b) em concentrações mais altas, micelas cilíndricas (Sayari, 1996).

O empacotamento das moléculas surfactantes é determinado pelo equilíbrio entre três forças: a tendência da cadeia alquílica de minimizar seu contato com a água e maximizar suas interações orgânicas; as interações coulombianas entre os grupos hidrofílicos; e as energias de solvatação.

Após a formação das micelas cilíndricas, as espécies inorgânicas, silicato ou aluminossilicato, interagem com o grupo polar do surfactante e polimerizam ao longo do cilindro. De acordo com o trabalho original, a mesofase formada depende da razão molar direcionador/sílica: se esta for menor que a unidade ( $<1$ ) a fase obtida é hexagonal, MCM-41; se estiver entre 1,0 e 1,5, a fase formada é a cúbica, MCM-48; com razão direcionador/sílica entre 1,2 e 2,0, os materiais são termicamente instáveis e a fase formada é lamelar, e na razão direcionador/sílica acima de 2,0, forma-se o octâmero cúbico ou silicato de

cetiltrimetilamônio, [(CTA)SiO<sub>2</sub>, 5]8 (Schuth, 1995). O possível mecanismo de formação do MCM-41 é esquematicamente explicado na Figura 2.7 (Beck et al., 1992).

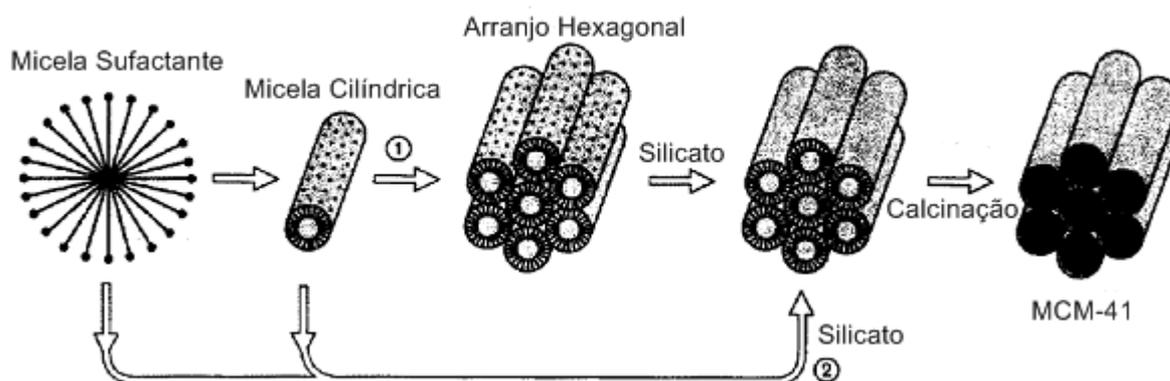


Figura 2.7. Possíveis mecanismos de formação de MCM-41: (1) cristal líquido inicial e (2) anion silicato inicial (Beck et al., 1992).

Este mecanismo, proposto pelos inventores da família M41S, considera que o direcionamento da estrutura é função do ordenamento das micelas mesmo antes da adição da fonte de silicato. No entanto, a solução do surfactante é muito sensível às alterações nas condições de reação e este arranjo pode ser gerado no momento da adição das espécies silicato como citado por Corma. Os autores do trabalho, Davis e colaboradores, mostraram que as micelas cilíndricas interagem com as espécies silicato produzindo monocamadas de sílica ao redor da superfície externa da micela, formando, espontaneamente, um ordenamento característico da MCM-41 (Corma, 1997).

## 2.4 EFEITO DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE

Os materiais mesoporosos do tipo M41S têm sido obtidos, portanto diversos fatores influenciam nesta obtenção. Os principais fatores que afetam a síntese dos materiais mesoporosos do tipo M41S são: fonte de silício; temperatura de cristalização; pH; utilização de cosolventes; tipos de surfactante; e razão surfactante / SiO<sub>2</sub>

Quanto à fonte de silício, normalmente utiliza-se silicato de sódio, TEOS (tetraetilortosilicato), TMA-silicato (tetrametilamônio silicato) e sílica amorfa. Dependendo das diferentes condições de síntese (fonte de sílica; pH; comprimento da cadeia do surfactante; entre outras) a cristalização pode acontecer à temperatura ambiente. Entretanto, na maioria dos casos, a temperatura de cristalização fica em torno de 80° - 120°C. A

temperaturas baixas, a condensação dos grupos silanóis também é baixa e a agregação das moléculas é então dirigida por interações iônicas. A altas temperaturas ( $> 50^{\circ}\text{C}$ ), a cinética da condensação dos grupos inorgânicos domina e ambos, a termodinâmica e a cinética, favorecem para a sua diminuição, inicializado pelo agrupamento dos silicatos (Sayari, 1996).

O efeito do pH na síntese da MCM-41 varia muito de acordo com a metodologia usada. O pH pode variar desde extremamente ácido até muito básico (Silva, 2009). Na síntese original, proposta pelos pesquisadores da Mobil Oil Corporation, o pH deve ser ajustado entre 9-10 com adição de um ácido ou uma base,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e  $\text{NaOH}$ , respectivamente. A alcalinidade da mistura reacional favorece a formação de espécies de silicatos altamente solubilizadas na forma de monômeros e dímeros, sendo essas espécies altamente reativas para o processo de cristalização e formação da MCM-41. Segundo Ryoo *et al.* (1998) modificações no tratamento hidrotérmico e o ajuste do pH utilizando ácido acético levam a uma melhor cristalização, e conseqüentemente a uma melhor formação da MCM-41, devido a um deslocamento do equilíbrio.

Alguns co-solventes podem ser utilizados provocando diferentes efeitos, o mais conhecido é o TMB (trimetilbenzeno), que se dissolve dentro da parte hidrofóbica da micela, agindo como um promotor de aumento de tamanho, para obter materiais com células unitárias mais largas (Biz e Occelli, 1998).

Obtenção das mesofases pertencentes à família M41S podem ser feitas variando a razão surfactante/ $\text{SiO}_2$ . Quando a razão molar for aumentada, os produtos obtidos podem ser agrupados dentro de quatro categorias (Biz e Occelli, 1998; Vartuli *et al.*, 1994), como mostra a Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Estrutura obtida em função da razão surfactante/ $\text{SiO}_2$

Surfactante/ $\text{SiO}_2$	Estrutura
$< 1,0$	Fase hexagonal (MCM-41)
1,0 – 1,5	Fase cúbica (MCM-48)
1,2 – 2,0	Materiais termicamente instáveis
2,0	Octâmero cúbico $[(\text{CTMA})\text{SiO}_{2,5}]_8$

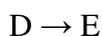
Fonte: Biz e Occelli, 1998.

O diâmetro dos poros, espessura das paredes e o tipo de estrutura resultante são largamente afetados por parâmetros como o tipo de agente direcionador, a razão molar sílica/agente direcionador, o pH e a temperatura do meio reacional e o uso de condições

hidrotérmicas. O aumento no tamanho dos poros com o pH e a concentração de sódio depende da conformação do agente direcionador e o arranjo das cadeias orgânicas na superfície da sílica (Molina *et al.*, 2004).

## 2.5 FUNDAMENTOS DE CINÉTICA POR ANÁLISE TÉRMICA

Devido à grande ênfase dada à cinética no estado gasoso ou mesmo no líquido, habituou-se a teorias, por tanto são consideradas as leis que envolvem a mudança de concentrações dos reagentes (líquidos ou gasosos) como expressa na equação a seguir:



que pode ser escrita da seguinte maneira (BROWN, 1980; OZAWA, 1965):

$$taxa = -\frac{d[D]}{dt} = \frac{d[E]}{dt} \quad (1)$$

onde [D] e [E] são as concentrações em função do tempo ou temperatura e *taxa* significa a velocidade de desaparecimento. Assim, se considerarmos que a reação é de primeira ordem (somente a molécula D desaparece para produzir a molécula E), a taxa de reação pode ser escrita como:

$$taxa = -\frac{d[D]}{dt} = k[D] \quad (2)$$

onde *k* é a constante de velocidade ou reação. Assim, se consideramos que *k* varia com a temperatura, e, portanto, segue o comportamento de Arrhenius (que expressa a relação entre a velocidade de reação e a temperatura), temos então:

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (3)$$

onde *A* é o fator pré-exponencial ou fator de frequência, *E<sub>a</sub>* é a energia de ativação e *T* é a temperatura (em K).

Na literatura, inúmeros trabalhos propuseram e ainda propõem modelos cinéticos e isto gera muita controvérsia (BROWN, 1998). Contudo, o atual estado do conhecimento em cinética de reações complexas ainda não produziu alternativa claramente melhor, e a expressão de Arrhenius mantém-se largamente utilizada.

Svante Arrhenius estabeleceu que somente aquelas moléculas possuindo energia maior que certa quantidade de  $E_a$  irá reagir quimicamente.

Define-se energia de ativação como sendo a energia necessária para que uma reação ocorra, isto é, a energia necessária para mover os reagentes através de uma “barreira energética” de forma que a reação possa iniciar (KUO, 1986).

Além da energia de ativação, outros parâmetros cinéticos são normalmente utilizados para se prever o comportamento térmico de um sistema reacional, tais como o fator pré-exponencial ( $A$ ) que representa a frequência das colisões efetivas entre as moléculas e  $K$ , a constante da taxa a uma determinada temperatura.

A energia de ativação ( $E_a$ ), fator pré-exponencial ( $A$ ) e a constante específica de taxa de reação ( $k$ ) podem ser obtidos a partir de ensaios experimentais, e a Análise Térmica apresenta-se como uma ferramenta útil possibilitando tais determinações.

Atualmente, muitos pesquisadores têm realizado estudos de reações de desidratação, decomposição ou cristalização no estado sólido utilizando o método não isotérmico, a partir de três ou mais curvas TG ou calorimétricas (DSC), visto que há mais facilidade na operação do aparelho nesta condição do que em método isotérmico. Além do mais, em condição isotérmica, é necessário um tempo maior da amostra sob este regime e, também, devido ao fato da necessidade de um tempo de reação da amostra em um intervalo muito curto, sendo, portanto, difícil de controlar o sistema (BROWN, 1980).

De maneira especial, a TG é uma técnica que vem sendo utilizada para o estudo da decomposição térmica de diversos tipos de amostras, mais especificamente para materiais sólidos. Assim, a partir das curvas TG, propõem-se o estudo das amostras sólidas deste trabalho, fornecendo informações sobre a desidratação e decomposição térmica para a determinação dos parâmetros cinéticos (AQUINO,2010).

## 2.6 MODELO CINÉTICO DE FLYNN WALL

Energia de ativação através do método de *Flynn Wall* usa o método dos mínimos quadrados (regressão linear) para determinar o coeficiente angular,  $\Delta(\log\beta)/\Delta(1/T)$ . Portanto, a energia de ativação estimada ( $E_{ae}$ ) pode ser calculada através da Equação 4, utilizando o

valor da inclinação,  $\Delta(\log\beta)/\Delta(1/T)$ , e estimando um valor de  $b$  de 0,457 na primeira iteração. Este é um método iterativo, usando valores tabelados para iterações de  $b$ . Estes valores foram determinados e tabelados por Doyle [12, 13] e compreendem uma faixa de  $7 \leq E/RT \leq 60$  (AQUINO, 2011).

$$E_{ae} = - \left( \frac{R}{b} \right) \times \left( \frac{\Delta \log \beta}{\Delta (1/T)} \right) \quad (4)$$

---

---

---

## **Conclusão**

---

---

---

## Capítulo 5: Conclusão

- O uso da fonte de sílica CCA, de acordo com as caracterizações é de fundamental importância tanto na formação da estrutura do MCM41 quanto ao custo, pois o mesmo possui um valor significativamente menor que a sílica comercial.

- As peneiras moleculares sintetizadas com o CCA possuem a estrutura do MCM41 definida com mais precisão, de acordo com os picos vistos na análise de DRX.

- De acordo com as análises de DRX os materiais possuem o ferro na estrutura; Os resultados, de difração de raios X, confirmam que é possível obter a estrutura hexagonal, característica do MCM-41, através da síntese utilizando a sílica da casca de arroz natural.

- O Ferro foi capaz de modificar a morfologia do material deixando-o visualmente mais denso e menos poroso.

- As análises realizadas no MEV e no EDS foram muito importantes para diferenciar o maior acúmulo do ferro na morfologia do material.

- O estudo cinético de remoção das espécies CTMA<sup>+</sup>, provenientes do surfactante utilizado como direcionador da estrutura do MCM-41, comprova que a fonte de sílica natural possui características similares às sílicas convencionais. A energia de ativação necessária para remoção das espécies do surfactante, inserido nos poros do CCA MCM-41, foi superior a  $E_a$  para remoção do mesmo surfactante inserido nos poros do MCM-41 sintetizado com a sílica gel comercial.

---

---

**Sugestões para  
trabalho futuros**

---

---

## **Sugestões para trabalhos futuros**

- Utilizar outros métodos de caracterização para investigar Fe-MCM41 produzido por diversos métodos de sínteses, com diferentes materiais precursores;
- Análise catalítica dos materiais sintetizados;
- Avaliação do potencial dos materiais produzidos para o processo de dessulfurização na indústria de combustíveis;
- Comparação dos materiais produzidos e definição do método mais eficiente de se produzir Fe-MCM41;

---

---

## **Referências**

---

---

## 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 de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2010.
- AQUINO, F. M. *et al.* thermal decomposition kinetics of  $\text{prmo}_3$  ( $m = \text{ni}$  or  $\text{co}$ ) ceramic materials via thermogravimetry, *J Therm Anal Calorim* 104 (2011) 701–705.
- ARAUJO, A. S.; VALTER J. F. Jr; SOUZA M. J. B.; SILVA A. O. S.; AQUINO J. M. F.B.; Model free-kinetics applied to CTMA+ removed of AIMCM-41 molecular sieves, *Termochimica Acta* **413** (2004) 235 – 240
- BARRER, R. M. et al, Hydrothermal Chemistry of the Silicates. Part VIII.\* Low temperature Crystal Growth of Aluminosilicates, and of Some Gallium and Germanium Analogues, *J. Chem. Soc.*, (1959), 195-208
- BARRER, R. M.; DENNY, P. J., Hydrothermal chemistry of the silicates. Part IX. Nitrogenous aluminosilicates, *J. Chem. Soc.*, (1961), 971-982
- BARRER, R. M.; MCCALLUM, N., Hydrothermal Chemistry of Silicates. Part IV.\* Rubidium and Cesium Aluminosilicates, *J. of Chem. Soc.*, (1953). 4029-4035
- BARRER, R. M.; WHITE, E. A. D., The Hydrothermal Chemistry of Silicates. Part 1. Synthetic Crystalline Sodium Aluminosilicates, *J. Chem. Soc.*, (1952)1561-1570
- BARROS, J. M. F. Síntese caracterização do material nanoestruturado MCM-41 contendo terras raras. Tese de Doutorado. PPCEM, UFRN. Brasil, 2005.
- BECK, J. S.; SOCHA, R. F.; SHIHABI, D. S.; VARTULI, J. C. Selective Catalytic Reduction (SCR) of Nitrogen Oxides. U.S. Patent, 5,143,707, 1992.

- 
- BECK, J. S. et al., A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992), 10834-10843
- BIZ, S.; OCCELLI, M. L., Synthesis and characterization of mesostructured materials, *Catalysis reviews Science and engineering*, **40** (3) (1998), 329-407
- BRAGA, R. M. *et al*, Síntese e caracterização da peneira molecular mesoporosa do tipo MCM-41 utilizando a cinza da casca do arroz como fonte alternativa de sílica. CICAT, 2010.
- BRAGA, R. M. Síntese da peneira molecular MCM-41 derivada da sílica da casca do arroz: estudo cinético da decomposição do CTMA<sup>+</sup>, 2011.UFRN, EQ, 2011.
- BRANTON, P.J.; HALL, P.G.; SING, K.S.W.; REICHERT, H.; SCHUTH, F.; UNGER, K.K., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90** (1994) 2956
- BRECK, D. W. Crystalline molecular sieve, *Journal of Chemical Education*, **41** (12) (1964), 678
- BRECK, D. W. et al, Crystalline Zeolites. I. The properties of a new synthetic Zeolite, Type A, *Journal of the American chemical society*, **78** (23) (1956), 5963-5972
- CHIARAKORN, S.; AREEROB, T.; GRIDANURAK, N., Influence of functional silanes on hydrophobicity of MCM-41 synthesized from rice husk, *Science and Technology of Advanced Materials*, **8** (2007), 110–115
- CHUMEE, J. ET al, Characterization of platinum-iron catalyst supported on MCM-41 synthesized with rice husk silica and their performance for phenol hydroxylation, *Science and Technology of Advanced Materials*, **10** (2009), 15006
- CHUMEE, J. ET al, Characterization of AlMCM-41 synthesized with rice husk silica and utilization as supports for platinumiron catalysts, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **26** (02) (2009), 367 – 373

- 
- CIESLA, U.; SCHUETH, F., Ordered mesoporous materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, **27** (1999), 131-149
- CORMA, A., From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis, *Chem. Rev.*, **97** (1997), 2373-2419
- D HOTZA, V.P Della, J. A Junkes, A.P.N Oliveira. *Química Nova*, **29** (6) (2006), 1175-1179.
- DAVIS, M. E.; LOBO, R. F., Zeolite and Molecular Sieve Synthesis, *Chem Mater*, **4** (1992), 756-768
- ELMASRY, M. A. A.; GABER A.; KHATER E. M. H. Thermal Decomposition of Ni(II) and Fe(III), *Journal of Termal Analysis*, v. 52 (1998) 489 - 495
- FLEWITT, P. E. J. and WILD, R. K. *Physical methods for materials characterization*. London: Institute os Physisc Publishing Ltda, 1994.
- FLYNN, J. H. *Thermal analysis kinetics – past, present and future*. *Thermochimica Acta*, v.203, p. 519-526, 1992.
- KOKOTAILO. G. T.; CIRIC, J., Synthesis and Structural Features of Zeolite ZSM-3. *Molecular Sieve Zeolites-I* Chapter 8, pp 109–121. *Advances in Chemistry*, 1974. V. 101.
- KERR, G. T.; KOKOTAILO, G. T., Sodium Zeolite Zk-4, a New Synthetic Crystalline Aluminosilicate, *J. Am. Chem. Soc.*, **83** (22) (1961), 4675–4675
- GIANNETTO, G. Zeolitas. Características, propiedades y aplicaciones industriales. Caracas: Editorial Innovación Tecnológica, 1989.
- GRISDANURAK, N.; CHAIRAKORN, S.; WITTAYAKUN, J. Utilization of mesoporous molecular sieves synthesized from natural source rice husk silica to chlorinated volatile organic compounds (CVOCs) adsorption., *Korean Journal of Chemical Engineering*, **20** (5) (2003)., 950–955

- 
- HUANG, S. et al, Silica white obtained from rice husk in fluidized bed, *Powder Technology*, **117** (2001), 232
- IUPAC classification: SING, K. S. W. et al., *Pure and Appl. Chem.* **57** (1985), 603-619
- IUPAC, Manual of Symbols and Terminology Pure, Appl. Chem. **31** (1972), 578
- KERR, G. T., Zeolite ZK-5: A New Molecular Sieve, *Science*, **140** (3574) ( 1963), 1412
- KRUK, M.; SAYARI, A.; JARONIEC, M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 129 (2000) 567
- KRESGE, C. T. et al, Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesisd by a Liquid-Crystal Template Mechanism,. *Nature*, **359** (1992), 710- 712
- KRISHNARAO, R. V.; SUBRAHMANYAM, J.; KUMAR, T. J., Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash, *Journal of the European Ceramic Society*, **21** (2001), 99
- MARTINS, L.; CARDOSO, D, Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas, *Quim. Nova*, **29** (2006), 358-364
- MCBAIN, J. W. *The Sorption of Gases and Vapors by Solids*. London: Routledge and Sons, 1932.
- MEIER, W. M.; KOKOTAILO, G. T, The crystal structure of synthetic zeolite ZK-5, *Zeitschrift für kristallographie*, 121 (1965), 211-219
- MEIER, W.M.; OLSON, D. H. *Atlas of Zeolite Structure Types*. London: Butterworth, 1987.
- RAMESH, K. et al, Nanoporous zeolites in farming: current status and issues ahead, *Current Science*, **99** (6) (2010), 760-764
- NAKAMOTO, K. *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*. New York: John Wiley and Sons, 1970.

- 
- REED, T. B.; BRECK, D. W, Crystalline Zeolites. II. Crystal structure of synthetic Zeolite Type A, *Journal of the American Chemical Society*, **78**, (23) (1956), 5972-5977
- SILVERSTEIN, R. M. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Ed 7, 2006.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, J. C. *Spectrometric identification of organic compounds*. New York: John Wiley and Sons, 5<sup>th</sup> ed., 1991
- S. ENDUD, K.L. Wong, *Micropor. Mesopor. Mater.* 101 (2007) 256–263
- SILVA, M. L. P. Síntese e caracterização de peneiras moleculares do tipo MCM-41 e AIMCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e de alumínio. Tese de Doutorado. PPCEM, UFRN. Brasil. 2009.
- TANABE, K.; HOELDERICH, W. F, Industrial application of solid acid-base catalysts, *Applied Catalysis A: General*, **181** (1999), 399-434
- VOEGTLIN, A. C. et al, L. Room-temperature synthesis of silicate mesoporous MCM-41-type materials: influence of the synthesis pH on the porosity of the materials obtained, *Microporous Materials IO*, (1997) 137-147
- WANTALA, K. et al, Synthesis and characterization of Fe-MCM-41 from rice husk silica by hydrothermal technique for arsenate adsorption, *Environ Geochem Health*, **32** (2010), 261–266
- WIECZOREK-CIUROWA K.; KOZAK A. J. The Thermal Decomposition of  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.**58** (1999) 647 - 651
- YANAGISAWA, T. et al, The Preparation of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and their Conversion to Mesoporous Materials, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63** (1990), 988-992
- ZHAO, X. S. et al., Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41, *Ind. Eng. Chem.*, **35** (1996), 2075-2090.