



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
FACULDADE DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Cristiane Teixeira Diniz

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE H_3PO_4 -MCM-41

**BELÉM – PARÁ
2007**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
FACULDADE DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Cristiane Teixeira Diniz

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE H₃PO₄-MCM-41

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química para obtenção do título de mestre em Química, área de concentração: Físico-Química, sub-área: Síntese de compostos inorgânicos.

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Zamian

**BELÉM – PARÁ
2007**



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
FACULDADE DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Cristiane Teixeira Diniz

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE H_3PO_4 -MCM-41

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em Química, área de concentração: Físico-Química, sub-área: Síntese de compostos inorgânicos.

Data da Apresentação: 03/12/2007

Conceito: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. José Roberto Zamian
Depto. de Química/UFPA – Orientador

Prof. Dr. Geraldo Narciso da Rocha Filho
Depto. de Química/UFPA – Membro

Prof. Dr. Carlos Emmerson Ferreira da Costa
Depto. de Química/UFPA – Membro

*Dedico este trabalho a pessoas
especiais em minha vida:
Meu noivo e amigo Rodrigo,
Meus avós Nazaré e Aluizio e
Minha querida mãe Cristina.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, todo poderoso, pelas bênçãos que me deu nesta vida.

As pessoas mais importantes na minha vida, meus avós, Maria de Nazaré Diniz e Aluizio Monteiro Diniz, que proporcionaram tanto carinho, dedicação e oportunidades para minha formação.

A minha mãe Maria Cristina Fulton, minhas irmãs Juliana Diniz, Bruna Mariana Fulton e Bárbara Luiza Fulton e meu padrasto Nelson Fulton, que mesmo distantes, me dedicaram muito carinho, e sempre estiveram torcendo pelo meu sucesso.

As minhas tias Maria Clara Diniz, Maria do Carmo Frederico, Maria Celeste Diniz, Mirelza Diniz e meus tios Luiz Diniz, Antônio Laureano Diniz, Aluizio Junior, Ronaldo Frederico e Marconi Ferreira que sempre estiveram me apoiando.

A uma pessoa muito especial, meu noivo e amigo Rodrigo de Moraes Maia, pela sua paciência, dedicação, estímulo, força e muito carinho que me destinou todo esse tempo em que estamos juntos.

Ao Professor Doutor José Roberto Zamian pela orientação neste trabalho.

Aos Professores membros da banca examinadora, Professores Doutores Geraldo Narciso da Rocha Filho e Carlos Emmerson Ferreira da Costa, pelo apoio e contribuições.

A professora Dr^a. Kelly das Graças Fernandes e ao professor Dr. José Pio Iúdice de Souza, pelas contribuições; ao meu amigo Victor Wagner Bechir Diniz um exemplo de dedicação e trabalho, pelo grande estímulo; e aos amigos Gláucia Maria e Kleber Márcio, pela força e torcida.

Aos meus amigos de Laboratório que contribuíram significativamente para este trabalho com valiosas ajudas técnicas e de incentivo: Alípio da Cruz Carmo Júnior, Jorge Dias, Márcio Cleber, Norberto, Melina Pinheiro, Renan Menezes, Brenda Kalif, Luiz Kleber, Juliana Pardauil, Viviane, Cleófas Neto e Wendy Lira.

Aos amigos do LAPAC, pelas grandes ajudas.

Ao centro de geociências da UFPA, pelas análises realizadas.

RESUMO

Este trabalho trata da síntese de um tipo de peneira molecular mesoporosa, da família M41S, chamada MCM-41 descoberta por cientistas da Mobil em 1992. Após a síntese foi realizada a impregnação de ácido fosfórico na MCM-41. As análises realizadas foram: difração de raio-X (DRX), análise de área superficial, volume de poros e diâmetro de poros pelo método BET e BJH através das isotermas de adsorção-dessorção física de nitrogênio, espectroscopia na região do infravermelho (IV), Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG/DTA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com análise química semi-quantitativa (EDS) e análise química de fósforo por espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES). As análises foram estudadas desde a MCM-41 sintetizada até a impregnação com ácido fosfórico, para confirmação da impregnação. Através das análises de difração de raio-X é confirmada a estrutura da MCM-41 e sua permanência após a impregnação. Obtiveram-se bons resultados de área superficial com esperada redução após a impregnação, devido à presença do fósforo adsorvido no sólido, presença esta confirmada pela análise química por ICP OES.

PALAVRAS-CHAVE: MCM-41, ácido fosfórico, impregnação, peneira molecular mesoporosa.

ABSTRACT

This work describes the synthesis of a type of mesoporous molecular sieve, of the family M41S, denominated MCM-41 discovered by scientists of the Mobil in 1992. After the synthesis the impregnation of phosphoric acid was accomplished in MCM-41. The accomplished analyses were: powder X-ray diffraction (XRD), analysis of surface area, volume of pores and diameter of pores for the BET and BJH methods through the isotherms of adsorption-desorption physics of nitrogen, infrared spectroscopy (IR), Thermal Analysis (TG/DTA), scanning electron microscopy (SEM) with semi-quantitative chemical analysis (EDS) and chemical analysis of phosphorous for spectroscopy of optic emission with inductively coupled plasmas (ICP OES). The analyses were studied from MCM-41 synthesized to the impregnation with phosphoric acid, for confirmation of the impregnation. Through the analyses of X-ray diffraction it is confirmed the structure of MCM-41 and her permanence after the impregnation. It was obtained good results of surface area with expected decrease after the impregnation, thanks to presence of the phosphorous adsorbed into the solid , presence confirms by analysis chemistry for ICP OES.

KEY-WORD: MCM-41, phosphoric acid, impregnation, mesoporous molecular sieves.

LISTA DE FIGURAS

	TÍTULO	Pág
FIGURA 1	Unidade formadora da estrutura da MCM-41	11
FIGURA 2	Mecanismo direcionador de cristal líquido	12
FIGURA 3	Esquema representativo da calcinação	19
FIGURA 4	Fluxograma de síntese da MCM-41	19
FIGURA 5	Fluxograma de imobilização do H_3PO_4 em MCM-41	20
FIGURA 6	Difratograma comparativo	26
FIGURA 7	Difratograma comparativo da reflexão do plano (100)	27
FIGURA 8	Isoterma de MCM-41	30
FIGURA 9	Isoterma de H_3PO_4 -MCM-41 impregnada	30
FIGURA 10	Isoterma de H_3PO_4 -MCM-41 calcinada	30
FIGURA 11	Gráfico comparativo da distribuição de tamanho de poros dos três materiais	32
FIGURA 12	Espectro no infravermelho das amostras	33
FIGURA 13	TG/DTA de MCM-41 calcinada	35
FIGURA 14	TG/DTA de H_3PO_4 -MCM-41 não calcinada	35
FIGURA 15	TG/DTA de H_3PO_4 -MCM-41 calcinada	36
FIGURA 16	Imagem de MCM-41 obtida por microscopia eletrônica de varredura	37
FIGURA 17	Imagem de H_3PO_4 -MCM-41 calcinada obtida por microscopia eletrônica de varredura	38
FIGURA 18	MEV - imagem retro-espalhada da amostra MCM-41	39
FIGURA 19	MEV-imagem retro-espalhada da amostra H_3PO_4 -MCM-41	40
FIGURA 20	MEV-imagem retro-espalhada da amostra H_3PO_4 -MCM-41	40

LISTA DE TABELAS

	TÍTULO	Pág
TABELA 1	Condições operacionais do ICP OES para determinação de fósforo em amostras de sílica	23
TABELA 2	Programa de aquecimento em forno de microondas com cavidade e frascos fechados	24
TABELA 3	Comparação dos dados do DRX das amostras	28
TABELA 4	Comparação dos dados de DRX das amostras com as da literatura	28
TABELA 5	Propriedades de adsorção/dessorção de N ₂ das amostras	31
TABELA 6	Análise química por EDS da imagem da figura 16	39
TABELA 7	Análise química por EDS da imagem da figura 17	40
TABELA 8	Análise química por EDS da imagem da figura 18	40

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	10
1.1 PENEIRAS MOLECULARES	10
1.2 MCM-41	11
1.3 IMPREGNAÇÃO COM ÁCIDO FOSFÓRICO	13
2 METODOLOGIA.....	18
2.1 SÍNTESE DA MCM-41	18
2.2 IMOBILIZAÇÃO DO ÁCIDO FOSFÓRICO EM MCM-41.	20
2.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	21
2.3.2 Isotermas de adsorção-dessorção física com N ₂	22
2.3.3 Infravermelho (IV)	22
2.3.4 Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG/DTA).....	22
2.3.5 Determinação de fósforo por ICP OES	23
2.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	24
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	25
3.1 CARACTERIZAÇÃO DA MCM-41	25
3.1.1 Difração de raio-X	25
3.1.2 Isotermas de adsorção-dessorção física com N ₂	29
3.1.3 Infravermelho	32
3.1.4 Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG/DTA).....	34
3.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	36
3.1.6 Determinação de fósforo por ICP-OES	41
REFERÊNCIAS	43

1 INTRODUÇÃO

1.1 PENEIRAS MOLECULARES

Duas classes de materiais tem sido de grande utilidade na área química, devido suas microestruturas que permitem o acesso de moléculas de grande peso molecular por possuírem cavidades que melhoram a atividade catalítica e capacidade de adsorção, são esses os sólidos inorgânicos microporosos (diâmetro de poros $< \sim 20\text{Å}$) e mesoporosos (diâmetro de poros $\sim 20 - 500\text{Å}$). Uma subclasse desses materiais são as chamadas **peneiras moleculares** (BECK, J.S. et al, 1992).

O conceito de peneira molecular foi criado em 1932 por McBain, e foi aplicado aos sólidos porosos capazes de separar seletivamente as moléculas de tamanhos diferentes (LUNA, F., 2001). Através dos canais podem absorver moléculas pequenas e excluir moléculas maiores (CIOLA, R.,1981). São utilizadas para vários fins, como exemplos temos a catálise, separação, biomedicina e encapsulação (CAI, Q. et al, 1999).

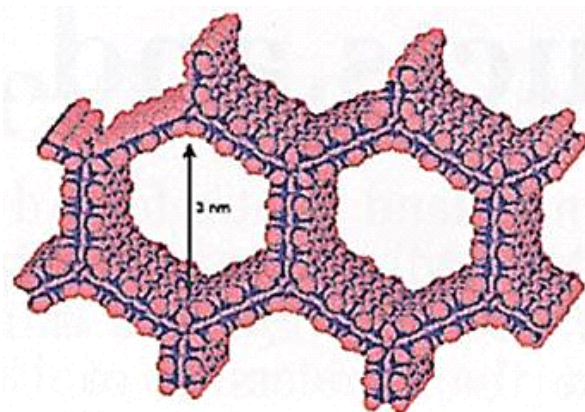
As Zeólitas são um exemplo destes tipos de sólidos. São aluminossilicatos que possuem microporos com arranjos regulares de canais com tamanhos uniformes. Devido as suas diversas características, como alta área superficial, capacidade de adsorção, tamanho de canais e sua seletividade de forma, são amplamente aplicados na indústria química e ganhou grande importância a partir de sua aplicação no craqueamento do petróleo (LUNA, F., 2001).

Esforços têm sido desenvolvidos para síntese de estruturas com diâmetro de poros nas dimensões de mesoporos (BECK, J.S. et al, 1992).

1.2 MCM-41

Em 1992 foi descoberta, por pesquisadores da Mobil, uma família de materiais chamada de M41S. São peneiras moleculares mesoporosas e que após sua descoberta várias pesquisas têm sido realizadas com o intuito de explorar sua atividade catalítica e outras aplicações como adsorção (CAI, Q. et al, 1999). Pertencem a esta família a MCM-41 de estrutura hexagonal de poros, MCM-48 com estrutura cúbica e a MCM-50 de estrutura lamelar (BECK, J.S. et al, 1992). Neste trabalho será realizado um estudo referente a MCM-41.

A estrutura da MCM-41 é composta de elementos de silício ligados tetraedricamente com elementos de oxigênio, que de acordo com seu mecanismo direcionador de cristal líquido forma uma estrutura de canais arranjados hexagonalmente (GHIACI, M. et al, 2007).

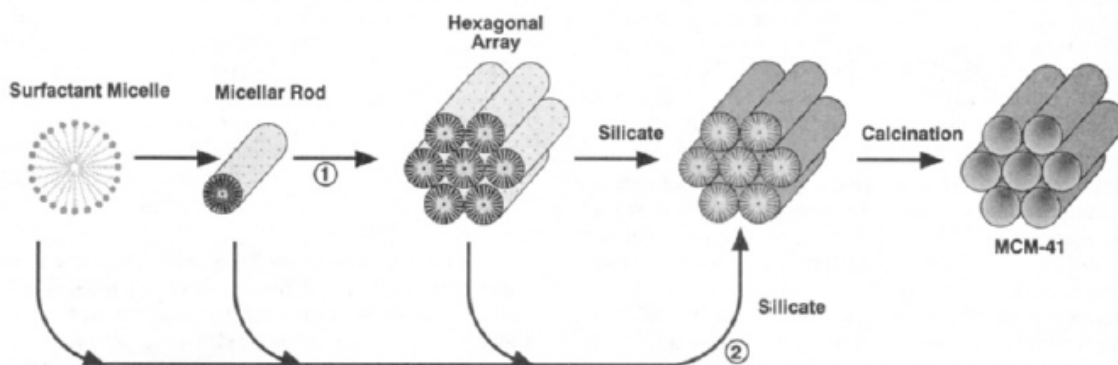


<http://www.irishscientist.ie/2000/contents.asp?contentxml=165as.xml&contentxsl=insight3.xsl>

Figura 1: Unidade formadora da estrutura da MCM-41.

A MCM-41 é relatada por KRESGE et al (1992) como sendo um silicato mesoporoso moderno com poros de uma dimensão de melhor área uniforme. O mecanismo proposto pela Mobil para a formação da MCM-41 é o chamado

mecanismo de direcionador de cristal líquido (LCT – líquido crystal templating). Para sua síntese se fazem necessários basicamente um solvente, um direcionador e uma fonte de sílica. O mecanismo mencionado encontra-se ilustrado abaixo:



BECK, J.S. et al, 1992.

Figura 2: Mecanismo direcionador de cristal líquido

Alguns trabalhos tratam do estudo da substituição de elementos de silício por outros elementos, mantendo sua estrutura hexagonal, tais elementos são: o Alumínio e o Gálio, dentre outros. A mais estudada é a substituição com Alumínio, dessa forma os sólidos passam a ser chamados de aluminossilicatos, semelhantes às zeólitas, porém com diâmetro de poros maior. Esta modificação com alumínio tem por objetivo aumentar sua acidez e por conseqüência aumentar sua atividade catalítica (GHIACI, M. et al, 2007).

Devido ao seu elevado diâmetro de poros, a MCM-41 tem ganhado grande importância na conversão de moléculas grandes, possibilitando, entre outras coisas, o aumento da atividade catalítica (WANG, S. et al, 2004). Sua atividade já foi testada em várias reações, tais como: esterificação, hidrogenação, eterificação, hidratação, hidrólise, alquilação, isomerização (LILJA, J. et al, 2005).

A MCM-41 pode ser utilizada como suporte de fases ativas, como ácidos ou básicos, devido a sua capacidade de adsorção (BECK, J.S. et al, 1992)

Para um sólido desempenhar a função de suporte faz-se necessárias algumas características (CIOLA, R., 1981):

- Alta área superficial;
- Aumentar a estabilidade do catalisador;
- Deve possuir afinidade química com a fase ativa, complexando-a quimicamente;
- Aumentar a acessibilidade da fase ativa que se encontram nos poros do substrato.

Neste trabalho será realizado o estudo referente à MCM-41, sua síntese e impregnação com ácido fosfórico. Esta possui elevada estabilidade térmica, distribuição regular e unidirecional de poros hexagonais (BASTOS, F.S. et al, 2002).

1.3 IMPREGNAÇÃO COM ÁCIDO FOSFÓRICO

O ácido fosfórico é muito utilizado em vários catalisadores industriais heterogêneos com o objetivo, muitas vezes, de aumentar a acidez do catalisador. Sílica impregnada com ácido fosfórico é chamada de “ácido fosfórico sólido” e é um exemplo típico de catalisador heterogêneo ácido, muito usado na indústria por vários anos para hidratação de olefinas, oligomerização de propileno e desproporcionamento de CCl_2F_2 . Alguns trabalhos estudam a incorporação de ácido fosfórico em suporte e sua atividade catalítica, tais como a incorporação de íon fosfato em TiO_2 por SAMANTARAY, S. et al (2001), que mostra uma melhora importante nas propriedades catalíticas deste sólido em reações de desidratação/desidrogenação de 2-propanol e craqueamento/desidrogenação de cumeno. Observou-se, em tal trabalho, que com o aumento do conteúdo de fosfato, até 7,5% em massa, aumenta

a área superficial do sólido, quantidades acima disso diminui a área. Contudo a acidez e atividade catalítica aumentam com o aumento de 10% em massa do conteúdo de fosfato. O trabalho também faz uma pesquisa da atividade do catalisador a diferentes temperaturas de ativação (300, 500, 700 e 900°C), concluindo que a máxima atividade foi observada quando a ativação realizou-se a 300°C. Outro trabalho que também utilizou a impregnação de ácido fosfórico foi de ARAÚJO, L. et al (2006). Tal trabalho realizou a impregnação em Al_2O_3 e analisou a atividade deste sólido com e sem a impregnação, na reação de conversão de ácido oléico em biocombustível e biolubrificante. Os resultados mostraram que a impregnação de ácido fosfórico melhora a atividade de descarboxilação da alumina. O melhor resultado alcançado foi com a alumina de maior área superficial impregnada com 12% em massa de H_3PO_4 , pois associou a maior atividade, a qual foi devido à presença do ácido fosfórico, com uma maior quantidade de mesoporos. Heteropoliácidos suportados, também têm sido estudados em substituição aos catalisadores homogêneos de difícil remoção e que produzem subprodutos indesejáveis em reações de esterificação para produção de ésteres orgânicos, que são importantes intermediários em várias sínteses da química fina, drogas, pesticidas, conservantes de alimentos, farmacêuticos e cosméticos. NANDHINI, et al (2006) realizou tal estudo suportando ácido fosfotungstíco ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) na peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41, com alto conteúdo de alumínio, buscando aumentar a acidez, sendo a razão de Si/Al igual a 20. O catalisador foi preparado com diferentes cargas de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (PW) (10, 20 e 40% em massa). A incorporação do ácido foi realizada mediante agitação de 1,0g de Al-MCM-41 em 10mL de metanol contendo 0,1g, 0,2g, 0,4g de PW a temperatura ambiente por 22 horas. A mistura resultante foi seca a 80°C e calcinada 200°C por 2

horas. Tal catalisador foi testado na reação de esterificação do anidrido succínico com etanol em uma razão de 1:2 a diferentes temperatura (60, 80, 100 e 120°C). Em tal reação são obtidos dois produtos, o monoetil succinato (MES) e o dietil succinato (DES), no caso da monoesterificação os dados mostraram que esta reação é rápida e independente do catalisador, já para o DES a reação é lenta e dependente do catalisador. Os resultados mostraram que a Al-MCM-41 com 20% em massa do ácido obteve maior rendimento de DES do que com 40 e 10% ao final de 12 horas de reação. O baixo rendimento com 40% em massa de PW pode ser atribuído à restrição difusional de MES dentro dos poros devido ao tamanho da fase Keggin formada pelo PW. A baixa atividade de PW/Al-MCM-41 com 40% em massa é devido à formação de camada uniforme de PW nos mesoporos, os quais mascaram os sítios ativos da reação. Já o baixo rendimento de PW/Al-MCM-41 com 10% é devido a uma menor quantidade de fase Keggin.

Existem estudos relacionados com a síntese de peneiras moleculares mesoporosas como a MCM-41 com diferentes razões de Si e Al (SOUZA, M. et al, 2006) ou ainda sem Al e mudando alguns parâmetros de síntese (CAI, Q. et al, 1999) (GAYDHANKAR, T. et al, 2007) e também estudos referentes as suas propriedades catalíticas depois de tratada com H_3PO_4 . Esta modificação da MCM-41 com este ácido tem sido uma alternativa de substituição de catalisadores homogêneos ácidos de Lewis e de Brønsted, mais comumente utilizados e de difícil separação do meio reacional (GHIACI, M. et al, 2007) (NANDHINI, K. et al, 2006).

Um estudo referente à incorporação de H_3PO_4 em aluminossilicato Al-MCM-41 é relatado por GUIACI, M. et al (2007). O método de incorporação do ácido foi realizado por impregnação variando de 5 em 5% entre 0 e 30% o conteúdo de ácido dissolvido em água. Após a impregnação o sólido foi seco a 110°C por 12 horas e

então calcinado em ar a 600°C por 4 horas. Tal sólido foi testado como catalisador na reação de alquilação Friedel-Crafts de tolueno com álcool benzílico, esta reação é tradicionalmente realizada utilizando catalisadores homogêneos ácidos de Lewis como AlCl_3 ou com ácidos de Brønsted como H_2SO_4 , porém como tais catalisadores homogêneos são de difícil remoção do meio reacional e também causam grandes quantidades de resíduos ácidos, tem-se buscado, em diversas pesquisas como esta, a substituição por catalisadores heterogêneos. Antes do teste catalítico o catalisador foi ativado por 1 hora a 400°C sob fluxo de N_2 . Observou-se que com o aumento do conteúdo de fosfato aumenta a conversão, porém tal reação apresenta sub-produto e dessa forma a máxima conversão, com menor quantidade de sub-produto formado, foi com a MCM-41 impregnada com 25% em massa de H_3PO_4 .

HERRERA, J.M. et al (2005) também nos apresenta um estudo referente ao efeito da incorporação de fósforo nas características da MCM-41. Além da incorporação de fósforo, tal trabalho realizou a incorporação de Ni e Mo de modo a comparar a atividade catalítica com o já utilizado catalisador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em reação de hidrodessulfurização de dibenzotiofeno (DBT) e 4,6 – dimetildibenzotiofeno (4,6 – DMDBT). Primeiramente HERRERA, J.M. et al (2005) realizou a impregnação úmida de fósforo, usando solução aquosa de H_3PO_4 , tal conteúdo variou de 0 a 5% em massa de P_2O_5 , após a impregnação o suporte foi seco a 100°C por 24 horas e calcinado a 500°C por 4,5 horas. O conteúdo de NiMo foi incorporado por impregnação úmida, tendo como fonte destes elementos nitrato de níquel e heptamolibdato de amônio. Após a impregnação dos metais o catalisador foi seco a 100°C por 24 horas e calcinado a 400°C por 2 horas. Dentre as análises realizadas no catalisador tem-se a temperatura programada de dessorção com amônia (TPD), temperatura programada de redução (TPR) as quais são análises importantes no

estudo de atividade catalítica, pois com a análise de TPD concluiu-se que a densidade dos sítios ácidos tende a aumentar com o aumento do conteúdo de fósforo. Tal trabalho também concluiu que com o aumento do conteúdo de fosfato, há um aumento na atividade catalítica, apesar de haver uma deterioração nas propriedades estruturais, como a diminuição da área superficial, do diâmetro e volume de poros.

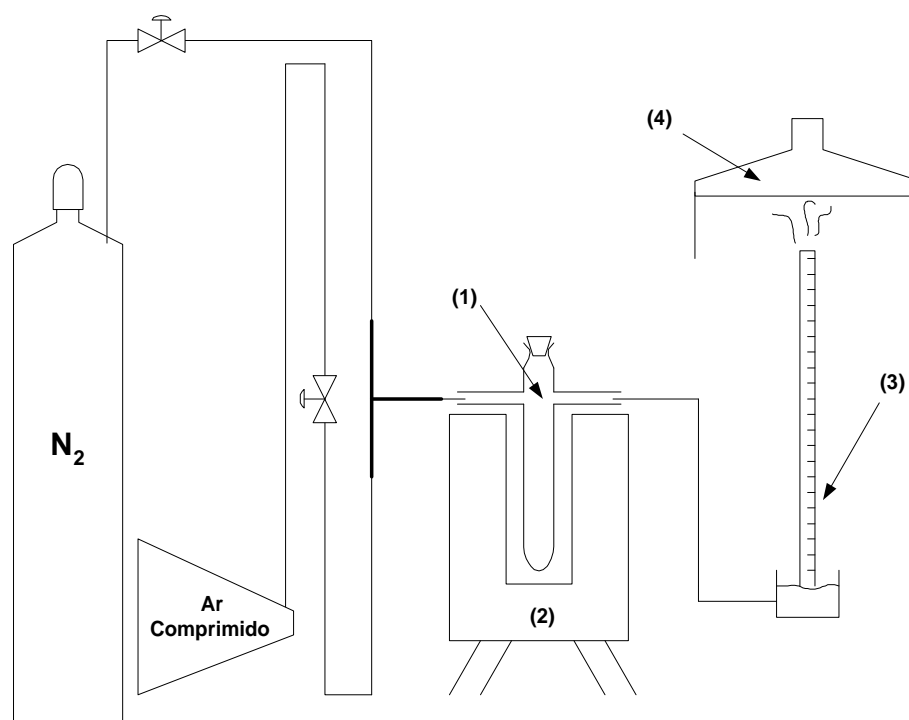
Com o objetivo de pesquisar o efeito nas propriedades da estrutura da MCM-41 pela presença do fosfato, foi realizada a impregnação úmida da MCM-41 com H_3PO_4 e posteriores análises de DRX, BET/BJH, IV, TG/DTA, ICP OES, MEV e EDS.

2 METODOLOGIA

2.1 SÍNTESE DA MCM-41

A síntese de MCM-41 foi realizada segundo o método descrito por Cai, Q. et al. (1999). Foi utilizado hidróxido de sódio (NaOH, 97%, SYNTH); água destilada; como fonte de silício o tetraetilortosilicato $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$, 98%, ALDRICH], e como direcionador estrutural brometo de hexadeciltrimetilamônio $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}]$, ALDRICH].

A síntese foi realizada adicionando-se aproximadamente 0,572g de hidróxido de sódio (NaOH) em 500mL de água destilada em um becker de 1000mL, mantendo-se sob agitação constante e temperatura ambiente até completa dissolução da base. Em seguida adicionou-se 2,033g de brometo de hexadeciltrimetilamônio, formando uma mistura homogênea de cor branca. Após dez minutos foi acrescentado 10mL de tetraetilortosilicato lentamente à solução, permanecendo em agitação constante por 2h. Depois de duas horas o material resultante foi filtrado a vácuo, lavado com água destilada e seco em estufa por um dia (MCM-41 não calcinada). O produto obtido foi calcinado em um forno tubular acoplado a um controlador de temperatura MARKARE modelo M40000, a 550°C, uma hora sob fluxo de nitrogênio e quatro horas em ar comprimido, ambos a vazão de 200mL/min (MCM-41), como mostra o esquema na figura 3. Na figura 4 tem-se um fluxograma do processo de síntese da MCM-41. Após a síntese foi realizada a caracterização.



1 – tubo reservatório de amostras, 2 – forno, 3 – sistema medidor de vazões, 4 - exaustor

Figura 3: Esquema representativo da calcinação

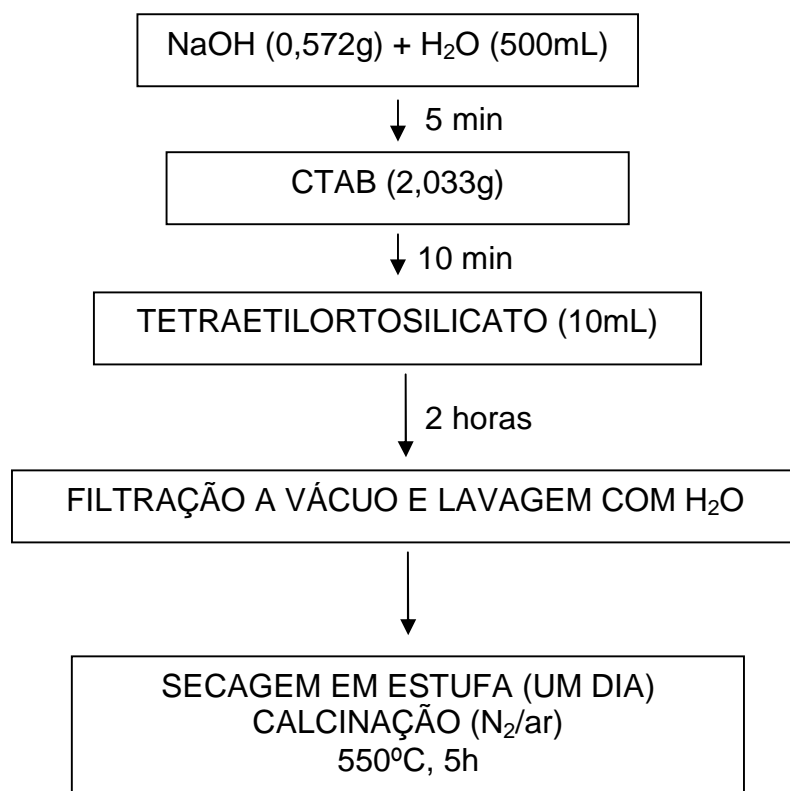


Figura 4: Fluxograma de síntese da MCM-41

2.2 IMOBILIZAÇÃO DO ÁCIDO FOSFÓRICO EM MCM-41.

Após a síntese do suporte foi realizada a impregnação com ácido fosfórico através de método obtido por comunicação oral pelo Instituto Militar de Engenharia (IME). A incorporação do ácido foi realizada pelo método do ponto úmido, com concentração do ácido igual a 12% (% m/m), diluído em água destilada, acrescentado gota a gota à MCM-41 sob agitação. Posteriormente a MCM-41 foi deixada em estufa para secar à 110°C por 24 horas (H_3PO_4 -MCM-41 impregnada), seguida de calcinação em mufla da marca QUIMIS modelo Q.318.21 a uma temperatura de 350°C por 2 horas (H_3PO_4 -MCM-41 calcinada). Na figura 5 é demonstrado o fluxograma de impregnação.

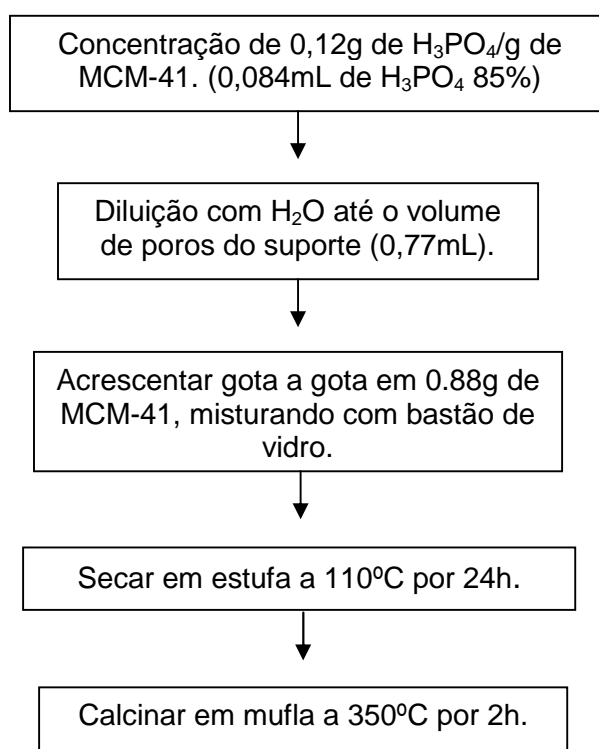


Figura 5: Fluxograma de imobilização do H_3PO_4 em MCM-41

2.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

2.3.1 Difração de raio-X

As análises foram realizadas em Difratorômetro de raios-x modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta) e com tubo de raios-x cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha_1$ 1,540598 Å), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60kv. O detector utilizado é do tipo RTMS, X'Celerator. Foram utilizadas as seguintes condições:

Anode material: Cu

Voltage (kV): 40

Current (mA): 40

Scan range ($^{\circ} 2\theta$): 2-10

Step size ($^{\circ} 2\theta$): 0,02

No. of points: 3890

Scan mode: Continuous

Counting time (s): 5

Divergence slit: Slit Fixed $1/2^{\circ}$

Mask Fixed 10 mm

Anti-scatter slit Name: Slit Fixed 1°

Sample movement type: Spinning

Rotation time (s): 1,0

A aquisição de dados foi feita com o software *X'Pert Data Collector*, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o software *X'Pert HighScore* versão 2.1b, também da PANalytical.

Todos os equipamentos e softwares pertencem ao Laboratório de Raios-X do Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará.

2.3.2 Isotermas de adsorção-dessorção física com N₂.

A área superficial, volume de poros e diâmetro de poros do material foram determinados a partir de experimentos de adsorção de nitrogênio a temperatura de 77K (-196°C), em analisador por adsorção gasosa da marca QUANTACHROME modelo NOVA 1200, utilizando as isotermas de BET (Brunauer-Emmett-Teller) e BJH (Barrett-Joyner-Halenda). Antes das medidas realizou-se degaseificação das amostras a 300°C por duas horas para a MCM-41 e H₃PO₄-MCM-41 calcinada e a 110°C por duas horas para a H₃PO₄-MCM-41 não calcinada.

2.3.3 Infravermelho (IV)

As análises no infravermelho foram realizadas em espectrofotômetro de infravermelho THERMO ELECTRON CORPORATION modelo IR 100 utilizando uma faixa de varredura de 500-4000 cm⁻¹.

2.3.4 Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG/DTA)

A análise termogravimétrica acoplada a análise térmica diferencial (TG/DTA) foi realizada em um equipamento da marca THERMAL SCIENCES modelo PL-STA com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto, sem fluxo de gás, num espaço de temperatura que variou de ambiente até 1100°C.

2.3.5 Determinação de fósforo por ICP OES

Um espectrômetro de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) com configuração axial (Varian Expert AX-CCD, Mulgrave, Austrália) foi usado na quantificação de fósforo em amostras de sílica. O comprimento de onda para medida do analito foi escolhido analisando as linhas livres de interferentes espectrais para o elemento em estudo. As condições ótimas para determinação multielementar foram estabelecidas para o elemento Mn, conforme recomendação do fabricante. Os parâmetros instrumentais e o comprimento de onda utilizado na determinação de P são apresentados na Tabela 1.

Parâmetros	Instrumento
Frequência	40 MHz
Radiofrequência	1,3 kW
Vazão do gás do Plasma	15,0 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar	1,5 L min ⁻¹
Vazão do gás no nebulizador	0,9 L min ⁻¹
Vazão da amostra	0,9 mL min ⁻¹
Nebulizador	V-groove
Câmara de nebulização	Sturman-Masters
Elemento / λ	P: 177.434 (I)

I: Linha atômica

Tabela 1: Condições operacionais do ICP OES para determinação de fósforo em amostras de sílica.

2.3.5.1 Digestão total das Amostras MCM-41 e H₃PO₄-MCM-41

Uma massa de aproximadamente 0,1 ± 0,001g foi pesada para cada amostra em duplicata (n=2), acrescido de uma mistura composta de 2 mL de água régia e 1 mL de H₂O₂. A decomposição foi efetuada em frascos fechados com aquecimento assistido por radiação microondas. O programa de aquecimento foi implementado

em 40 min (tabela 2). Após completar o programa, as amostras foram levadas para resfriar na geladeira por 30 minutos, aliviando, em seguida, a pressão dos vasos na capela para que os frascos sejam abertos com segurança.

A mistura resultante nos frascos de decomposição foi transferida quantitativamente para frascos graduados com volume de 15 mL, sendo o volume ajustado para 10 mL e os compostos silicatados não digeridos separados após centrifugação (5 min, 2.000 rpm). O precipitado foi dissolvido em temperatura ambiente, adicionando-se 1 mL de HF concentrado, e, após dissolução, foram adicionados 500 mg de H_3BO_3 para complexação dos fluoretos remanescentes. A mistura resultante foi acrescentada ao sobrenadante recolhido anteriormente (fase líquida do digerido), e o volume foi ajustado para 10 mL com água ultrapura.

Etapa	Potência (W)	Tempo (min)	Descrição
1	400	5	Pré-aquecimento
2	550	10	Aquecimento
3	650	10	Aquecimento
4	00	15	Resfriamento

Tabela 2: Programa de aquecimento em forno de microondas com cavidade e frascos fechados.

2.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura – LABMEV do Centro de Geociências da UFPA. O equipamento utilizado foi um MEV modelo LEO-1430. As condições de análises para as imagens de **elétrons retro-espalhados** foram: corrente do feixe de elétrons = 90 μ A, voltagem de aceleração constante = 20 kv, distância de trabalho = 15 mm.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA MCM-41

3.1.1 Difração de raio-X

A figura 6 mostra os difratogramas de raio-X das amostras, de forma a comparar o processo de síntese e incorporação do ácido fosfórico a estrutura da MCM-41. Pode-se observar os picos presentes nas regiões de 2θ entre 2 e 5, associados a forma hexagonal da MCM-41, um pico mais intenso referente a reflexão do plano (100) e outros dois de menor intensidade, referentes as reflexões dos planos (110) e (200), tratados em trabalhos anteriores (BECK, J. et al, 1992) (CIESLA, U. et al, 1998). O pico referente ao plano (100) é o pico que mais caracteriza a estrutura deste tipo de material como a MCM-41, e ele deve aparecer na região em torno de $2\theta = 2$, e a tabela 4 compara o valor de 2θ deste plano da MCM-41 sintetizada neste trabalho com outros trabalhos da literatura. A tabela 3 compara os valores de 2θ para as reflexões dos três planos e a distância (d) do plano (100) dos quatro produtos obtidos. A intensidade e o alargamento dos picos revelam o grau de cristalinidade ou, no caso das amostras de MCM-41, a uniformidade no arranjo dos poros do sólido. Dessa forma, analisando o difratograma das 4 amostras observa-se que os picos são largos, o que implica dizer que esta estrutura não é cristalina, porém através da intensidade do pico podemos analisar o quão uniforme é o arranjo hexagonal dos poros. No difratograma da MCM-41 antes de ser calcinada, observa-se que o pico referente ao plano (100) apresenta uma baixa intensidade, concluindo

que a estrutura ainda não está bem formada, pois existem moléculas de surfactantes no interior dos poros. Após esta ser calcinada obteve-se a MCM-41, e tem-se um pico de maior intensidade, caracterizando uma maior uniformidade da estrutura de poros, devido à saída do surfactante, o qual ajuda a formar a estrutura hexagonal dos poros. Após a impregnação do ácido fosfórico sem tratamento térmico, houve somente uma leve diminuição da intensidade do pico, caracterizando uma pequena diminuição na uniformidade da estrutura, provocada possivelmente pela presença de moléculas de água e fosfato adsorvidas na superfície e no interior dos poros, mas que ainda não estão fortemente ligadas ao sólido, pode-se dizer que neste caso a adsorção pode ser caracterizada somente como uma adsorção física, e após a calcinação desta observou-se uma queda mais acentuada na intensidade do pico, associada a uma não uniformidade ainda maior no arranjo dos poros, já que houve a incorporação de ácido, através de uma adsorção química de íons fosfatos na superfície do sólido, mas mantendo-se a forma hexagonal.

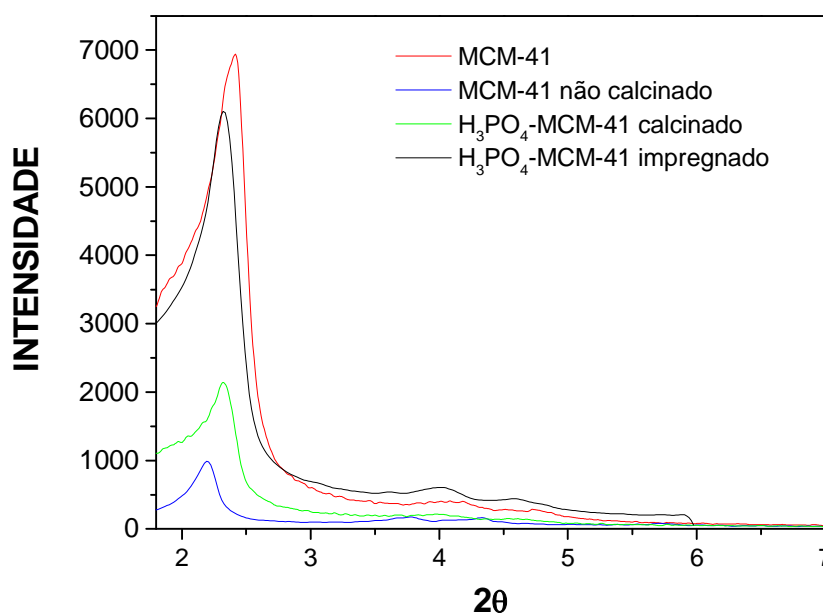


Figura 6: Difratograma comparativo.

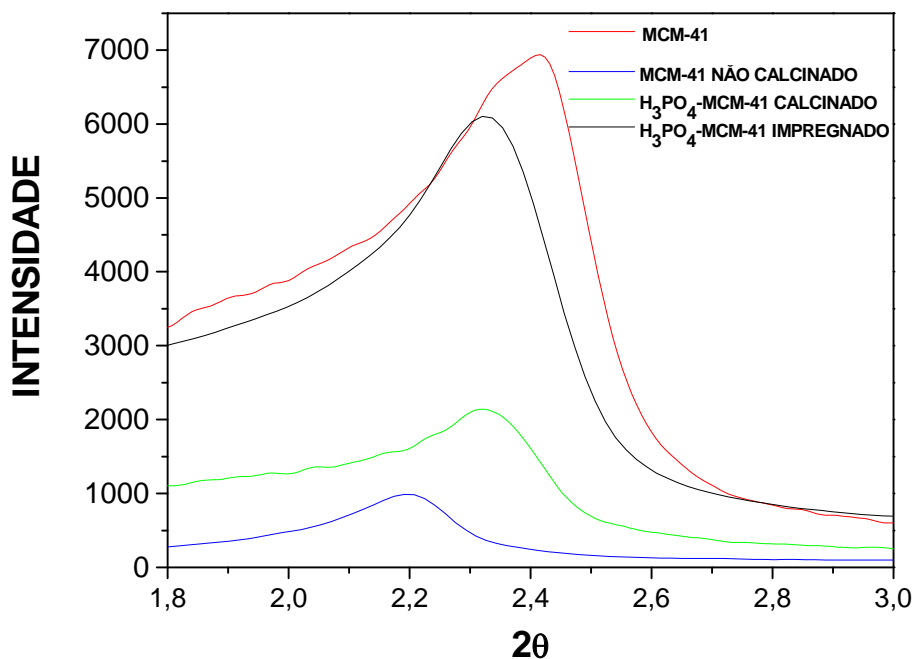


Figura 7: Difratograma comparativo da reflexão do plano (100)

A figura 7 ilustra os picos da reflexão do plano (100) de forma a analisar o deslocamento durante o processo de síntese. Através da lei de Bragg estes deslocamentos refletem os valores de $d_{100}(\text{Å})$, que é a distância interplanar dos planos (100) (SMITH, W. 1998), estes valores estão na tabela 3. Observa-se no difratograma que cada fase do processo tem um deslocamento do pico da reflexão (100), conseqüentemente valores diferentes para a distância $d_{100}(\text{Å})$. O pico da amostra MCM-41 possui um valor de $2\theta(100)$ maior do que o da amostra MCM-41 não calcinada, este deslocamento é referente a uma contração na estrutura, pois após a calcinação deste material pode-se dizer que há um encolhimento da cela de unidade como resultado da remoção das moléculas do surfactante (LIMA, A. 2000) (JERMY, B., 2005) (GAYDHANKAN, T., 2007). O pico da H_3PO_4 -MCM-41 impregnada foi deslocado para valores de 2θ menores, o que indica que com a

adição do ácido houve um aumento da distância interplanar, após a calcinação ocorreu um leve deslocamento do pico, para valores maiores de 2θ , porém o valor da distância interplanar aumentou, isto é observado porque esse deslocamento é acompanhado por um alargamento do pico o qual interfere no cálculo desta distância, este alargamento reflete a não uniformidade da estrutura ocasionada pela presença de íons fosfatos adsorvidos na superfície.

AMOSTRA	2θ (100)	2θ (110)	2θ (200)	$d_{100}(\text{Å})$	FWHM [$^{\circ}2\theta$.]
MCM-41 não calcificada	2,2084	3,7715	4,3262	40,00547	0,0836
MCM-41 H_3PO_4 - impregnada	2,4268	4,1466	4,7613	36,40528	0,0394
MCM-41 H_3PO_4 - calcificada	2,3445	4,016	4,6176	37,68295	0,1673
MCM-41 calcificada	2,3223	4,0272	4,6304	38,04335	0,1417

Tabela 3: Comparação dos dados do DRX das amostras.

AMOSTRA	2θ (100)
MCM-41	2,43
H_3PO_4 -MCM-41 calcificada	2,32
LIMA (2000)	2,5
CORMA et al (1994)	2,5
CAI et al (1999)	2,26

Tabela 4: Comparação dos dados de DRX das amostras com as da literatura

3.1.2 Isotermas de adsorção-dessorção física com N₂.

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, que estão ilustradas nas figuras 8, 9 e 10 são do tipo IV, característica típica de materiais mesoporosos como a MCM-41. As isotermas dos materiais demonstraram um aumento íngreme de volume iniciado em valores de p/p_0 entre 0,2-0,3 devido à condensação capilar do nitrogênio nos mesoporos (NANDHINI, K. et al, 2006). Na isoterma da MCM-41 observa-se que os pontos de adsorção e dessorção coincidem, caracterizando um bom ordenamento e uniformidade dos poros. Após a impregnação do ácido fosfórico na estrutura da MCM-41 verifica-se uma nítida histerese, que pode ser classificada como sendo do tipo H3, típica das classes de zeólitas e carvões ativados, onde normalmente o sólido consiste de agregados ou aglomerados de partículas formando fendas, isto pode indicar uma não uniformidade dos poros, causado pela presença de íons fosfato e moléculas de água adsorvidas na superfície e nas paredes internas dos poros. Na isoterma da H₃PO₄-MCM-41 calcinada não se verifica histerese, indicando um melhor ordenamento dos íons fosfatos no interior dos poros, pois com a calcinação os íons fosfatos estão mais fortemente adsorvidos e distribuídos dentro dos mesoporos (LEOFANTI, G. et al, 1998) (SING, K., 2001).

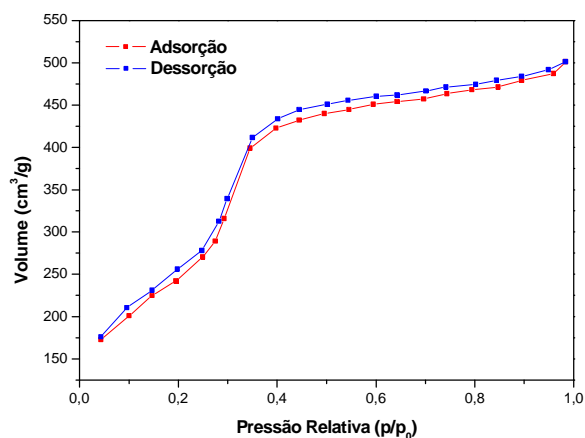
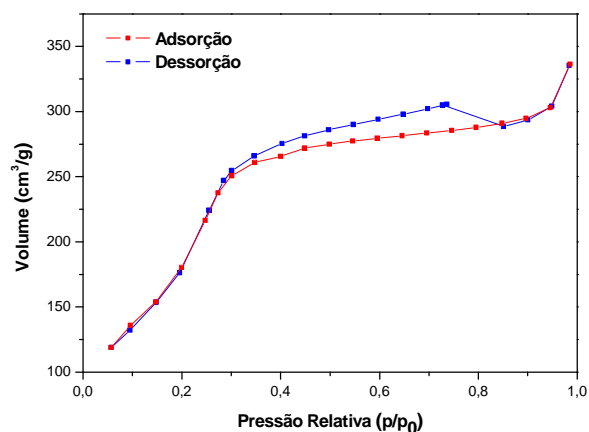
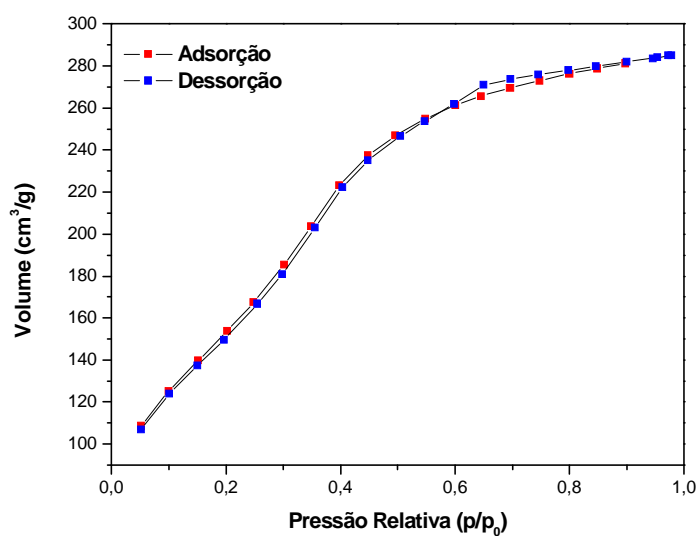


Figura 8: Isoterma de MCM-41.

Figura 9: Isoterma de H₃PO₄-MCM-41 impregnada.Figura 10: Isoterma de H₃PO₄-MCM-41 calcinada.

As áreas específicas, os volumes e diâmetros de poros, calculados pelo método BET/BJH são apresentados na tabela 5. A partir dos dados obtidos, verifica-se uma redução no valor das áreas superficiais específicas, devido à incorporação do ácido à estrutura do suporte e sendo assim um possível bloqueio parcial dos poros. Os dados mostram também uma diminuição no volume e no diâmetro dos poros,

indicando que o ácido fosfórico pode estar localizado na superfície interna destes (ARAUJO, L. et al, 2006).

amostra	Área superficial específica (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Diâmetro de poros Å
MCM-41	903	0,77	33,9
H ₃ PO ₄ -MCM-41 impregnada	769	0,52	26,9
H ₃ PO ₄ -MCM-41 calcinada	606	0,46	33,8

Tabela 5: Propriedades de adsorção/dessorção de N₂ das amostras.

A figura 11 mostra o gráfico da distribuição do raio de poros para as três amostras, que foi obtido a partir dos dados das isotermas e pelo método BJH. Para as amostras MCM-41, H₃PO₄-MCM-41 impregnada e H₃PO₄-MCM-41 calcinada verifica-se que os raios estão centrados em um único ponto, respectivamente em torno de 1,35 nm, 1,20 nm e 1,75nm, atribuído ao ordenamento, com estrutura de poros uniforme, ou seja, a maioria dos poros possuem estes valores para seus raios (AJAIKUMAR, S. et al, 2007). Observa-se uma pequena diminuição dos valores médios de raio para as amostras impregnadas, resultado da possível presença de fosfato adsorvido em seu interior (ARAÚJO, L. et al, 2006).

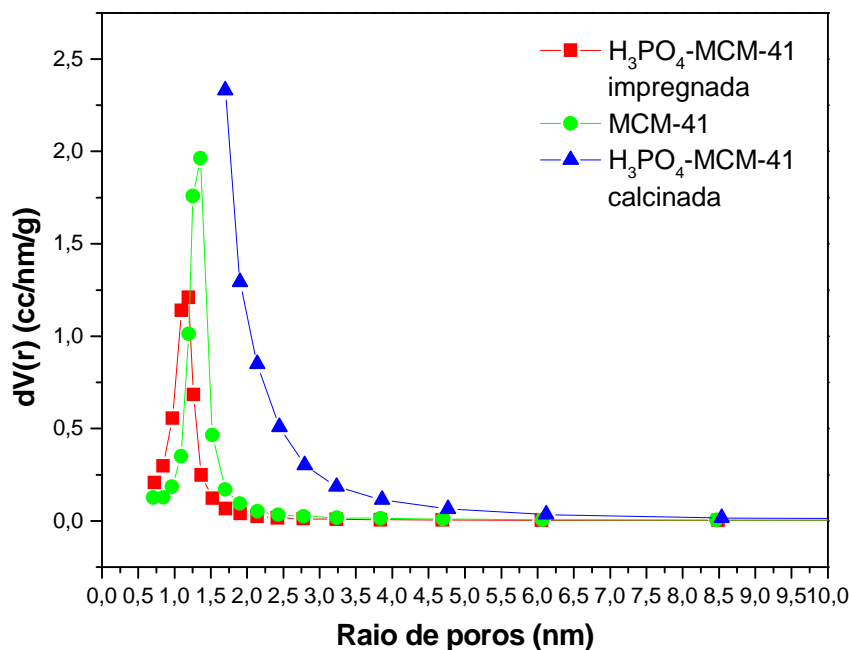


Figura 11: Gráfico comparativo da distribuição de tamanho de poros de dois materiais

3.1.3 Infravermelho

A figura 12 mostra os espectros no infravermelho das amostras de forma a comparar as modificações ocorrentes após a calcinação e impregnação do ácido fosfórico. No espectro da amostra MCM-41 não calcinada observa-se as bandas de absorção em torno de $2922,69$ e $2852,78\text{cm}^{-1}$, que correspondem as vibrações simétricas e assimétricas das ligações C – H de CH_2 e as bandas em torno de 1470cm^{-1} também correspondem as vibrações C – H, porém de grupos CH_3 , as quais são referentes as moléculas de surfactantes ainda presentes no interior dos poros (JERMY, B. et al, 2005) (KAMALA, P. et al, 2006), e que já não são percebidas nos espectros das outras amostras, caracterizando a remoção das moléculas de surfactantes após a

calcinação. As bandas verificadas em todas as amostras na região de 1040 e em torno de 800 cm^{-1} são características da estrutura das sílicas, que correspondem ao estiramento assimétrico e simétrico das ligações Si – O – Si (RYCZKOWSKI, J. et al, 2005), e além de caracterizar as ligações de Si – O também se referem à frequência característica de PO_4^{3-} (SAMANTARAY, S. et al, 2001) podendo indicar a presença destes íons nas amostras impregnadas. As bandas na região entre 500 e 1200 cm^{-1} são referentes às vibrações da estrutura. Nos espectros das amostras H_3PO_4 -MCM-41 impregnada e calcinada observa-se uma banda mais larga de menor intensidade em torno de 3300 cm^{-1} que correspondem ao estiramento O – H de grupos hidroxila de superfície, grupos hidroxila em ponte e de moléculas de água adsorvidas, e as vibrações de deformação de moléculas adsorvidas originam bandas de absorção em torno de 1640 cm^{-1} (GOKULAKRISHNAN, N. et al, 2006), o que pode significar a incorporação do ácido à estrutura.

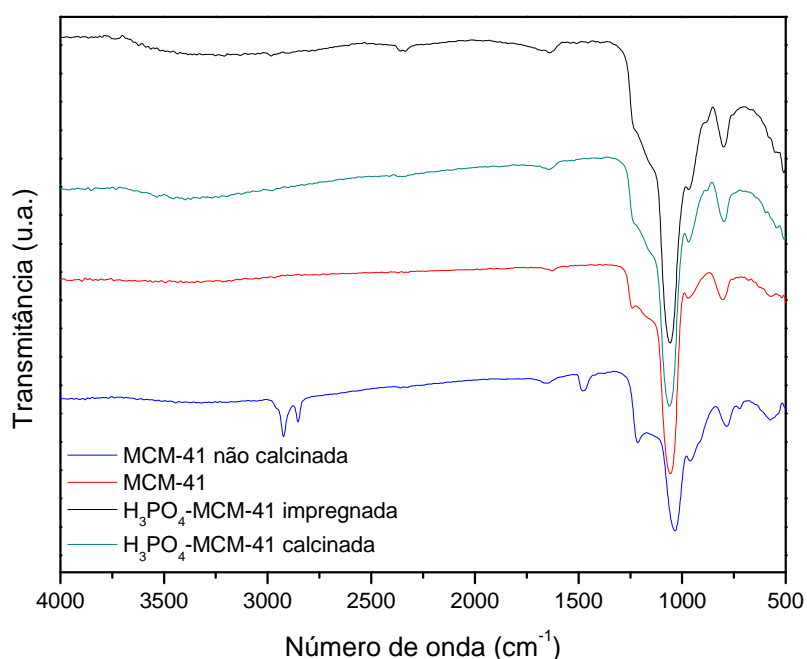


Figura 12: Espectro no infravermelho das amostras.

3.1.4 Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG/DTA)

As curvas da análise térmica (TG/DTA) estão mostradas nas figuras 13, 14 e 15, para as amostras MCM-41, H₃PO₄-MCM-41 impregnada e H₃PO₄-MCM-41 calcinada, respectivamente. Observa-se nas três curvas de DTG picos endotérmicos em torno de 100°C, que são referentes à remoção de moléculas de água fisissorvidas. Observa-se que a diferença nas curvas está no percentual de massa perdida durante o tratamento térmico. Para a amostra MCM-41 essa perda foi de 10%, na amostra H₃PO₄-MCM-41 impregnada houve uma perda maior, de 30%, isso se deve a presença de uma quantidade maior de água fisissorvida, devido ao processo de impregnação com solução aquosa de ácido, verificada por uma maior intensidade do pico de dessorção da água na curva de DTA desta amostra. Após a calcinação esta perda se torna bem menor, cerca de 15%, resultado já esperado devido à incorporação do ácido a estrutura.

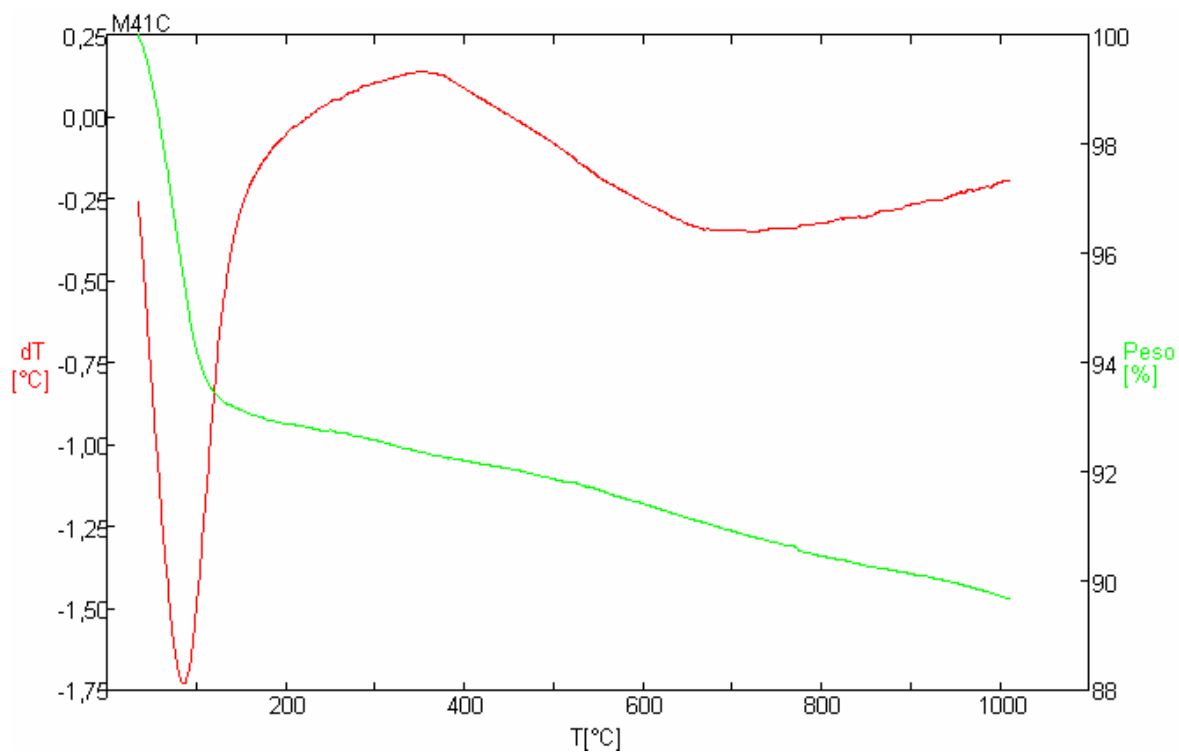
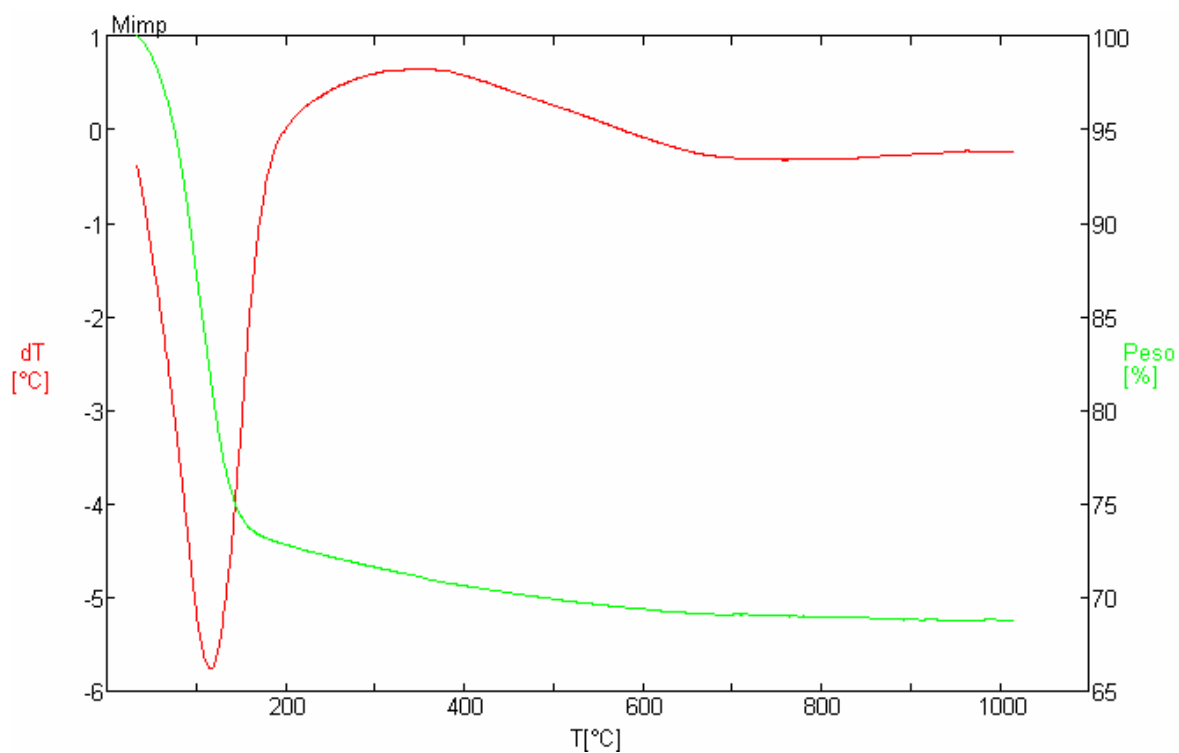


Figura 13: TG/DTA de MCM-41 calcinada

Figura 14: TG/DTA de H₃PO₄-MCM-41 não calcinada

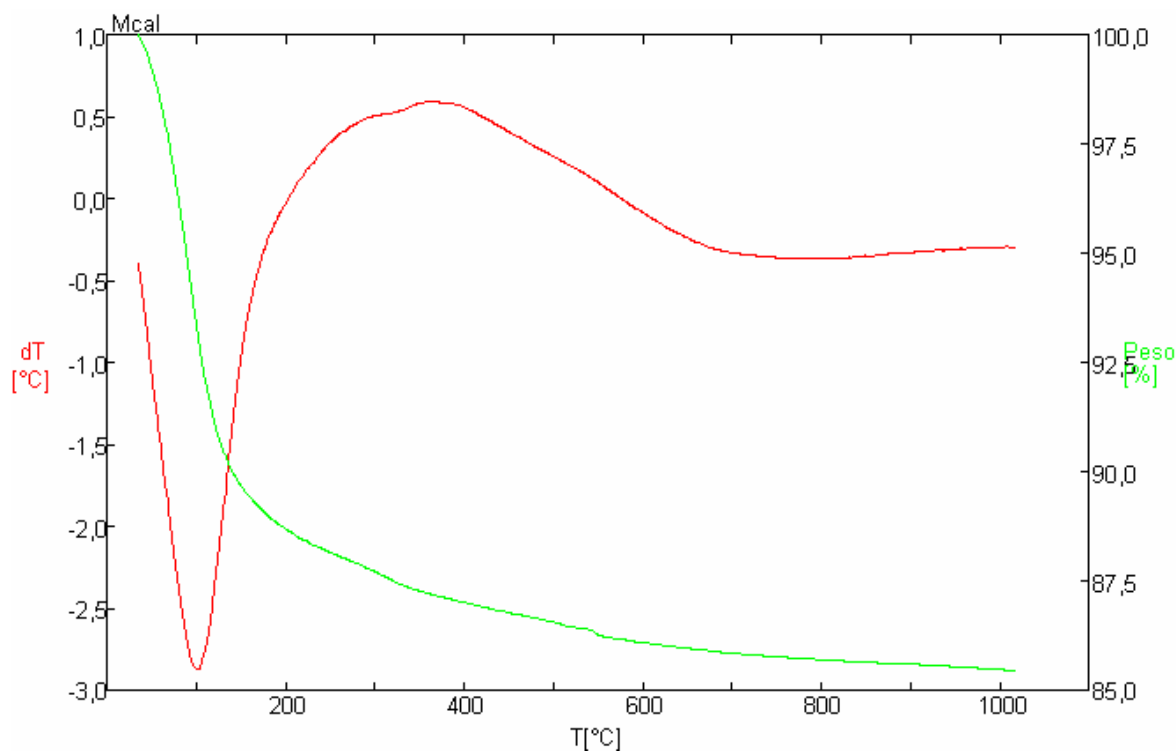


Figura 15: TG/DTA de H₃PO₄-MCM-41 calcinada

3.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A figura 16 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra MCM-41 a diferentes aproximações. Observa-se formação de placas que são características da morfologia destes tipos de materiais em camadas como a MCM-41 (WANG, Y. et al, 2005) (MISRAN, H. et al, 2007).

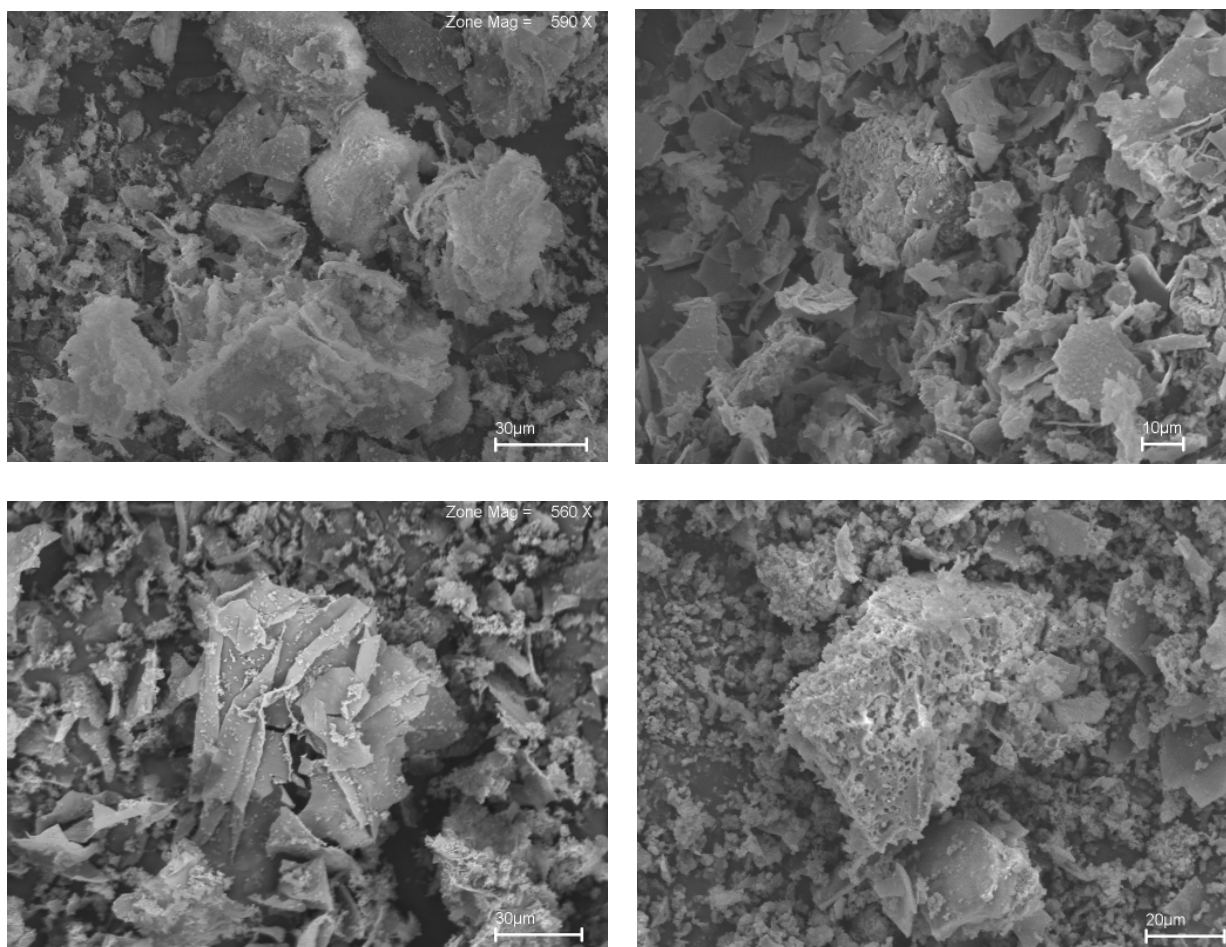


Figura 16: Imagem de MCM-41 obtida por microscopia eletrônica de varredura

A figura 17 ilustra a microscopia eletrônica de varredura da amostra $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-MCM-41}$ calcinada. Observa-se a presença de placas da morfologia da MCM-41, porém numa aproximação maior pode-se observar a formação de estruturas em forma de pequenas cápsulas, que podem estar relacionadas à presença do fosfato (SAMANTARAY, S. et al, 2001).

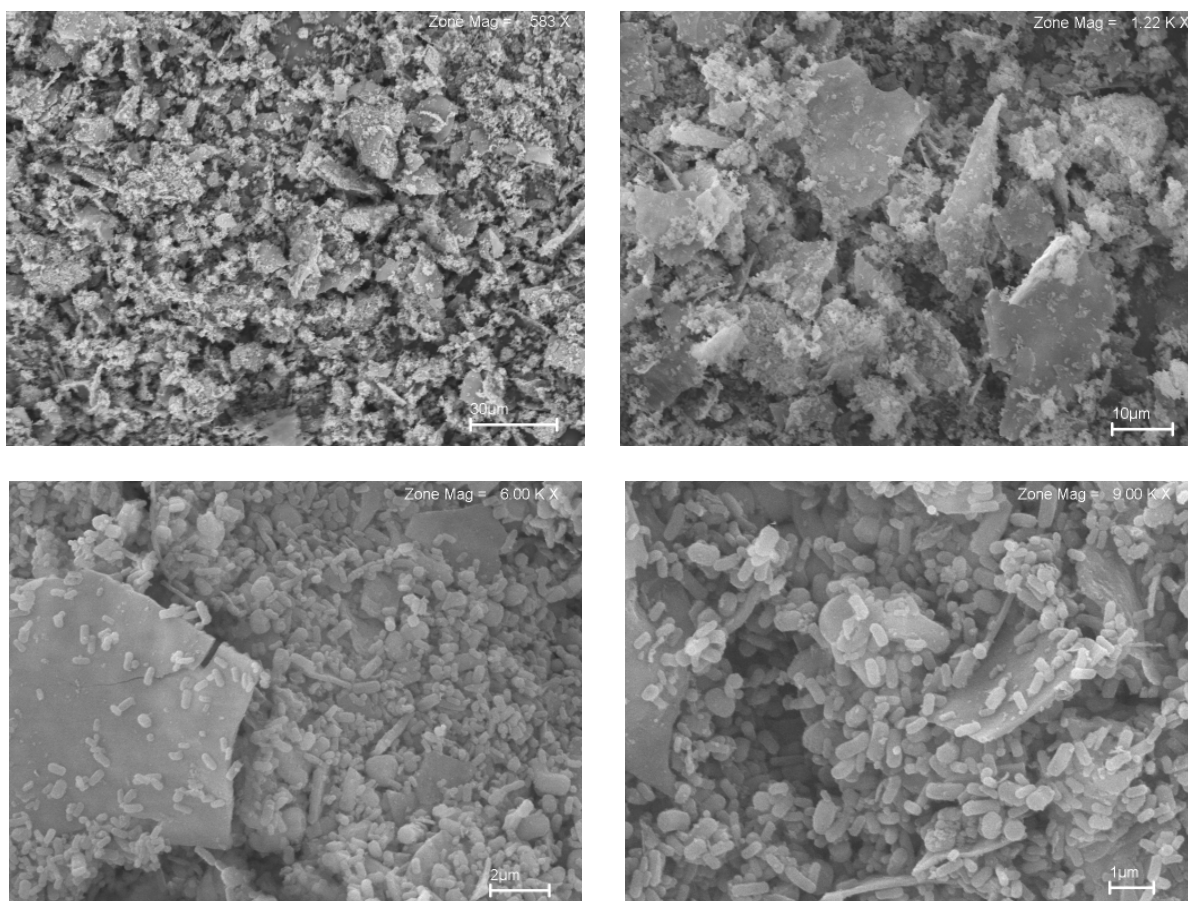


Figura 17: Imagem de H₃PO₄-MCM-41 calcinada obtida por microscopia eletrônica de varredura

A figura 18, juntamente com a tabela 6 mostra a análise química semi-quantitativa em vários pontos da imagem para os elementos Si, O e P da amostra MCM-41. Observa-se a predominância em percentual do elemento Si na estrutura, resultado coerente com a composição do sólido, observa-se também quantidades muito baixas de P, uma média em torno de 2,2%, porém este elemento não se faz presente, desta forma esta análise não pode ser considerada de precisão, mas são valores coerentes, tal resultado da quantidade de fósforo pode-se referir ao branco, considerando este valor uma margem de erro, comparando com a análise da amostra impregnada com o elemento fósforo.

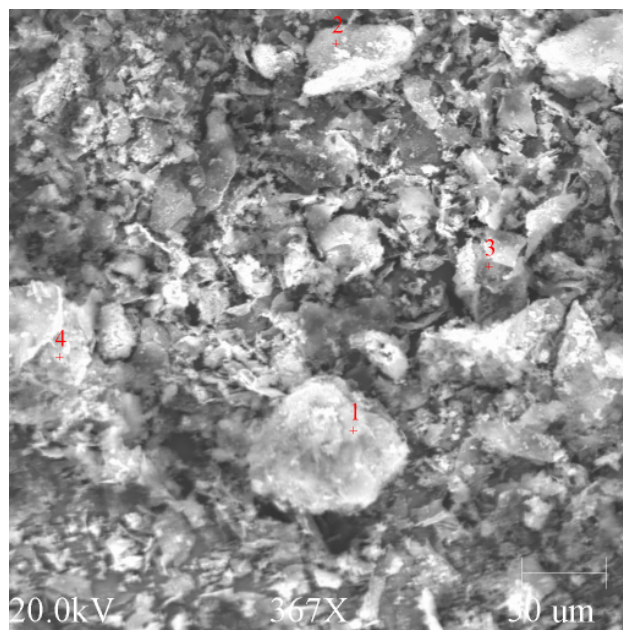


Figura 18: MEV - imagem retro-espalhada da amostra MCM-41

Ponto 1				Ponto 3			
Elt.	Line	Conc	Error 2-sig	Elt.	Line	Conc	Error 2-sig
O	Ka	5,303	0,671	O	Ka	6,594	0,818
Si	Ka	91,384	0,786	Si	Ka	91,834	0,871
P	Ka	3,313	0,252	P	Ka	1,572	0,192
		100	Total			100	Total
Ponto 2				Ponto 4			
Elt.	Line	Conc	Error 2-sig	Elt.	Line	Conc	Error 2-sig
O	Ka	3,224	0,611	O	Ka	10,311	0,923
Si	Ka	93,925	0,919	Si	Ka	88,632	0,792
P	Ka	2,852	0,273	P	Ka	1,057	0,143
		100	Total			100	Total

Tabela 6: Análise química por EDS da imagem da figura 16

As figuras 19 e 20 são imagens retro-espalhadas da amostra H_3PO_4 -MCM-41 calcinada, que juntamente com as tabelas 7 e 8 mostram análise química semi-quantitativa por EDS para os elementos Si, O e P. Observa-se que o percentual de P aumentou significativamente para 21,2% o que pode nos confirmar a presença do P na amostra, porém não a quantidade real, considerando que a análise da amostra sem este elemento seja o branco, pode-se dizer que o percentual de fósforo da amostra impregnada é aproximadamente 19%.

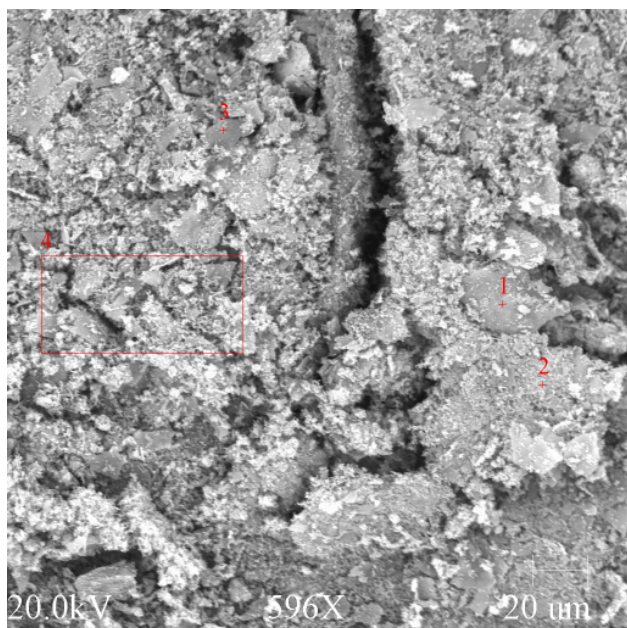


Figura 19: MEV-imagem retro-espalhada da amostra H_3PO_4 -MCM-41.

Ponto 1			
Elt.	Line	Conc	Error 2-sig
O	Ka	3,093	0,481
Si	Ka	76,498	0,652
P	Ka	20,41	0,534
		100	Total
Ponto 2			
Elt.	Line	Conc	Error 2-sig
O	Ka	3,777	0,512
Si	Ka	76,112	0,63
P	Ka	20,111	0,513
		100	Total
Ponto 3			
Elt.	Line	Conc	Error 2-sig
O	Ka	3,972	0,635
Si	Ka	74,398	0,752
P	Ka	21,631	0,637
		100	Total
Área 4			
Elt.	Line	Conc	Error 2-sig
O	Ka	4,494	0,636
Si	Ka	74,84	0,713
P	Ka	20,665	0,59
		100	Total

Tabela 7: Análise química por EDS da imagem da figura 17.

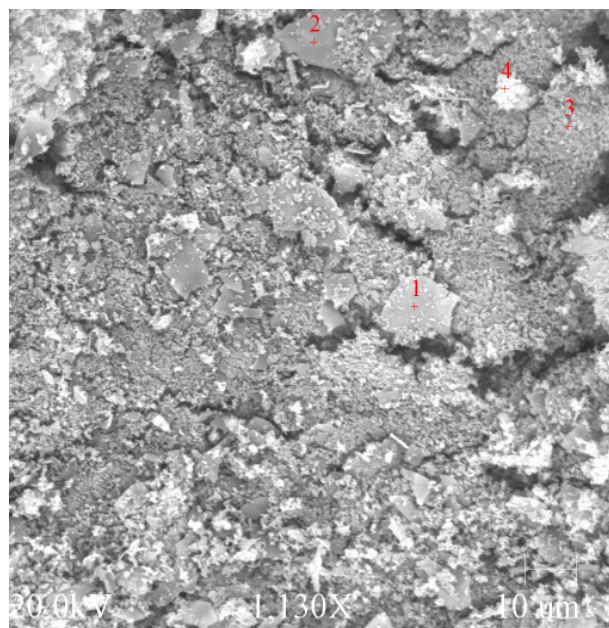


Figura 20: MEV-imagem retro-espalhada da amostra H_3PO_4 -MCM-41.

Ponto 1			
Elt.	Line	Conc	Error 2-sig
O	Ka	3,563	0,564
Si	Ka	74,643	0,704
P	Ka	21,794	0,599
		100	Total
Ponto 2			
Elt.	Line	Conc	Error 2-sig
O	Ka	4,054	0,749
Si	Ka	75,703	0,888
P	Ka	20,244	0,725
		100	Total
Ponto 3			
Elt.	Line	Conc	Error 2-sig
O	Ka	4,739	0,588
Si	Ka	71,633	0,628
P	Ka	23,628	0,559
		100	Total
Ponto 4			
Elt.	Line	Conc	Error 2-sig
O	Ka	4,531	0,591
Si	Ka	73,991	0,656
P	Ka	21,478	0,554
		100	Total

Tabela 8: Análise química por EDS da imagem da figura 18.

3.1.6 Determinação de fósforo por ICP-OES

As análises em duplicata de fósforo por ICP-OES tiveram como resultado uma média de 12,44% de fósforo em amostras de H_3PO_4 -MCM-41 calcinada e menos que 0,006% para amostras de MCM-41, pode-se dizer que este resultado é compatível com o resultado obtido pela análise elementar por EDS, considerando o erro desta análise por ser semi-quantitativa. O resultado obtido para H_3PO_4 -MCM-41 é incompatível com a quantidade de ácido fosfórico acrescida no suporte na impregnação, pois para uma impregnação de 12% de ácido fosfórico no suporte o resultado deveria ser de aproximadamente 4% do elemento fósforo na MCM-41, porém observa-se que na análise térmica da amostra não calcinada há uma perda de massa de cerca de 30% em torno de 100°C, considerando que esta perda é atribuída à massa de água, pode-se dizer que houve um aumento da concentração de fósforo na amostra após ser calcinada, porém este aumento passaria a ser em torno de 5,4%. Análises referentes a este aumento de concentração de fósforo, incorporado a um suporte calcinado a várias temperaturas, são relatadas por SAMANTARAY, S. et al (2001). Tal erro pode ser atribuído a não utilização de aparatos de maior precisão na ocasião de acrescentar uma quantidade tão pequena de ácido no suporte, pois foi utilizada uma pipeta graduada, desta forma pode-se considerar o resultado em torno de 12% de fósforo o real, já que a análise por ICP-OES é considerada uma análise de precisão.

4 CONCLUSÕES

- No processo de síntese do suporte MCM-41, realizado a temperatura ambiente e com baixa concentração do surfactante, pode-se obter um produto com uma estrutura de poros bem ordenada, com características similares às encontradas para esta estrutura na literatura.
- O valor de área superficial do suporte foi de $903 \text{ m}^2/\text{g}$, volume de poros de $0,77 \text{ cm}^3/\text{g}$ e de diâmetro de poros de $33,9 \text{ \AA}$, considerados valores bons para fins de suporte.
- A estrutura da MCM-41 foi mantida após a impregnação com ácido fosfórico, confirmada com análises de difração de raio-X.
- Os resultados de análise de área superficial, volume e diâmetro de poros das amostras impregnadas não calcinada e calcinada, indicaram uma diminuição, considerada coerente devido à adsorção na superfície do sólido de íons fosfato e um possível bloqueio parcial dos poros atribuído também a estes íons.
- A presença do elemento fósforo na MCM-41 foi confirmada através de análise por ICP OES, obtendo um valor em torno de 12,44%, e ainda análises por EDS que apresentou valores em torno de 19% em massa.

REFERÊNCIAS

AJAIKUMAR, S., PANDURANGAN, A. Esterification of alkyl acids with alkanols over MCM-41 molecular sieves: Influence of hydrophobic surface on condensation reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 266, p. 1–10, 2007

ARAUJO, L. et al. H_3PO_4/Al_2O_3 Catalysts: Characterization and catalytic evaluation of oleic acid conversion to biofuels and biolubricant. **Materials Research**, vol. 9, p. 181 – 184, 2006.

BASTOS, F.S. et al. Síntese de peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 em meio fluorídrico. **Revista Universidade Rural, série Ciências Exatas e da Terra**, vol.21, 13-22, 2002.

BECK, J.S. et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **American Chemical Society**, vol.114, 10834-10843, 1992.

CAI, Q. et al. The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol.32, 1-15, 1999.

CIESLA, U.; SCHÜTH, F. Ordered mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 27, p. 131 – 149, 1999.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Ed. Moderna, 1981. 376p.

GAYDHANKAR, T. et al. Room temperature synthesis of Si-MCM-41 using polymeric version of ethyl silicate as a source of silica. **Materials Research Bulletin**, 2007.

GHIACI, M. et al. Vapor-phase alkylation of toluene by benzyl alcohol on H_3PO_4 -modified MCM-41 mesoporous silicas. **Catalysis communications**, vol.8, p. 49 – 56, 2007.

GOKULAKRISHNAN, N. et al. Esterification of acetic acid with propanol isomers under autogeneous pressure: A catalytic activity study of Al-MCM-41 molecular sieves. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 263, p. 55 – 61, 2006.

HERRERA, J. *et al.* New hydrotreating NiMo catalysts supported on MCM-41 modified with phosphorus. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 83, p. 283 – 291, 2005.

JERMY, B. R. & PANDURANGAN, A. Catalytic application of Al-MCM-41 in the esterification of acetic acid with various alcohols. **Applied Catalysis A: General**, vol. 288, p. 25 – 33, 2005.

KAMALA, P. & PANDURANGAN, A. Mesoporous molecular sieves: alkylation of anisole using tert-butylalcohol. **Catalysis Letters**, vol. 110, p. 39–45, 2006.

KRESGE, C. T. *et al.* Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Letters to Nature**. vol. 359, p. 710 – 711, 1992.

LEOFANTI, G. *et al.* Surface area and pore texture of catalysis. **Catalysis Today**. vol. 41, p. 207 – 219, 1998.

LIMA, A.R.C. **Reação de esterificação do ácido palmítico com glicerol utilizando a MCM-41 como catalisador**. 2000,75f. Dissertação (Mestrado em Química de catálises) - Centro de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, Belém.

LILJA, J. *et al.* Esterification of propanoic acid with ethanol, 1-propanol and butanol over a heterogeneous fiber catalyst. **Chemical Engineering Journal**, vol. 115, p. 1 – 12, 2005.

LUNA, F. & SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**. Vol. 24, nº 6, p. 885 – 892, 2001.

MISRAN, H. *et al.* Processing of mesoporous silica materials (MCM-41) from coal fly ash. **Journal of Materials Processing Technology**, vol. 186, p. 8 – 13, 2007.

NANDHINI, K. *et al.* Al-MCM-41 supported phosphotungstic acid: Application to symmetrical and unsymmetrical ring opening of succinic anhydride. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 243, p. 183 – 193, 2006

RYCZKOWSKI, J. *et al.* Temperature removal of templating agent from MCM-41 silica materials. **Thermochimica Acta**, vol. 434, p. 2–8, 2005.

SAMANTARAY, S.; PARIDA, K. Studies on anion-promoted titania 3. Effect of concentration and source of phosphate ion, method of preparation, and activation temperature on redox, acid-base, textural and catalytic properties of titania. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 176, p. 151 – 163, 2001

SING, K, The use of nitrogen adsorption for the characterization of porous materials. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect**, vol. 187-188, 3-9. 2001

SMITH, W. **Princípios de ciência e engenharia dos materiais**. Alfradige: Ed. McGRAW-HILL de Portugal, 1998. 892p.

SOUZA, M. et al. Textural features of highly ordered Al-MCM-41 molecular sieve studied by X-ray diffraction, nitrogen adsorption and transmission electron microscopy. **Materials letters**, 2006. In press.

WANG, S. et al. Synthesis, characterization, and catalytic properties of stable mesoporous molecular sieve MCM-41 prepared from zeolite mordenite. **Journal of Solid State Chemistry**, vol.177, 4800-4805, 2004.

WANG, Y. et al. Micro- and mesoporous silicas synthesized in acidic water – ethanol solution of equimolar cationic surfactant. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 351, 346 – 350, 2005.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)